



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

**SAIONARA LUNA**

**REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO UTILIZANDO  
EXTRATO VEGETAL DE UMA ESPÉCIE DA FAMÍLIA DAS *ARACEAE***

Salvador  
2015

SAIONARA LUNA

**REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO UTILIZANDO  
EXTRATO VEGETAL DE UMA ESPÉCIE DA FAMÍLIA DAS *ARACEAE***

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 do Petróleo e Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira  
Co-Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Cristina Maria A. L. T. M. H. Quintella

Salvador  
2015

SAIONARA LUNA

**REMEDIÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO UTILIZANDO  
EXTRATO VEGETAL DE UMA ESPÉCIE DA FAMÍLIA DAS *ARACEAE***

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: 28/10/2015

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. Ícaro Thiago Andrade Moreira (IGEO/UFBA)

.....  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marilena Meira (IFBA)

Dedico este trabalho à minha família, a qual sempre me incentivou a estudar e sempre me apoiou na realização dos meus sonhos.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, a Deus, pela fé e me fazer acreditar que sou capaz. À minha mãe, pelo seu amor incondicional, por sua compreensão e sacrifícios ao longo da minha vida. Aos meus irmãos pelo apoio constante.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Olívia M. Cordeiro de Oliveira e à Prof<sup>a</sup> Gisele Mara Hadlich pelo apoio, pelas orientações, por suas sugestões enriquecedoras, correções, mas também, principalmente, pela disponibilidade sempre presente.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristina M. Quintella pela co-orientação, apoio, disponibilidade de espaço no Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (Lablaser), sob sua coordenação o que facilitou sobre maneira o desenvolvimento do trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marilena Meira pelo apoio, amizade e esclarecimentos, e por sempre estar disponível a colaborar com meu trabalho.

À secretaria do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, em atenção à Sra. Nadja Maria da Hora Fontes, pelo auxílio administrativo durante o período de curso do Mestrado.

Aos colegas do Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO)/IGEO/UFBA pelo apoio, amizade e suporte técnico-operacional nas análises realizadas.

Aos professores e colegas adquiridos durante o Curso, pelo desenvolvimento e compartilhamento de conhecimento recebido.

Aos colegas e amigos de Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (Lablaser) pelo apoio, amizade e companheirismo por todos esses anos que estivemos trabalhando juntos.

À Mari, amiga que ganhei nessa fase da minha vida, por ter se tornado tão importante pra mim e por me incentivar a continuar e nunca desistir; à Arlete por toda ajuda dada; à Pati e Gabi por estarem sempre presentes.

Ao meu amigo Lau (Landson) por ser uma pessoa especial e por ter me apoiado no ingresso do Mestrado e também pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia e a Petrobras pela concessão de bolsa de Mestrado.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”

*Albert Einstein*

LUNA, S. **Remediação de solo contaminado com petróleo utilizando extrato vegetal de uma espécie da família das *Araceae***. 2015. 106f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2015.

## RESUMO

A importância de estudar e desenvolver pesquisas na área de remediação de solos contaminados por petróleo está associada ao crescente número de descobertas de casos de vazamentos e acidentes desde a sua exploração até seu armazenamento e distribuição. Os hidrocarbonetos podem penetrar no solo, contaminando os lençóis freáticos, o que torna a água cada vez mais escassa e imprópria para o consumo humano. O extrato vegetal estimula a quebra das grandes cadeias carbônicas presentes no petróleo, viabilizando o processo de recuperação da área afetada. O monitoramento das espécies químicas presentes no solo contaminado é feito de acordo com a norma específica do CONAMA nº 420, que dispõe sobre critérios e valores orientadores da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental das áreas em decorrência de atividades antrópicas. Para tanto, foi feito um estudo de anterioridade sobre a técnica empregada para sopesar sua utilização e eficácia. Ademais, foi verificada e avaliada a aplicação do extrato vegetal de uma espécie da família *Araceae* e a presença geoquímica dos contaminantes no sedimento. A caracterização do solo e do extrato vegetal foi realizada por meio de técnicas analíticas tradicionais, como Espectrofluorimetria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectrofluorimetria de Fluorescência de Raio-X, Espectrofotômetro de Absorção Molecular na Região do UV-Vis e Fluorescência Induzida por LED (FIL). Em seguida, foram aplicados tratamentos estatísticos de Análise Covariante (Quimiometria) ou Análise Multivariada como a Análise das Componentes Principais (PCA). Foi realizado ensaios de Cromatografia Gasosa (CG) para determinar a quantidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), antes e após a remediação, no qual observou-se que o solo remediado apresentou uma remoção de 89,88% de HPA e 87,60% de HTP. Com os resultados obtidos, foi possível avaliar o quão eficiente foi o método proposto para remediar o solo contaminado.

Palavras chave: Remediação; solo; petróleo; contaminação; extrato vegetal; Flotação.

LUNA, S. **Remediation of soil contaminated with petrol using plant extract a species the family the *Araceae***. 2015. 106f. Dissertation (MSc in Geochemistry: Oil and the Environment) - Institute of Geosciences, Federal University of Bahia, 2015.

### ABSTRACT

The importance of studying and conducting research in the area of remediation of contaminated soils by oils is associated with the growing number of discovered cases of leaks and accidents from their explorations until storages and distributions. The hydrocarbons may penetrate the soil, contaminating groundwater, which makes water increasingly scarce and unfit for human consumption. Plant extracts stimulate the breakdown of large carbonated chains present in the oil, making possible the recovery process of the affected area. The monitoring of chemical species present in the contaminated soils are made according to specific norm of CONAMA number 420, which establishes criteria and guiding values of soil quality for the presence of chemical substances and establishes guidelines for environmental management areas as a result of human activities. Thus, a prior study on the technique used was made to weigh their use and efficacy. Moreover, it was verified and evaluated of the application of plant extracts a species from Araceae family and geochemical presence of contaminants in the sediment. The characterization of the soil and plant extracts were accomplished by traditional analytical techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), spectrofluorimetry fluorescence X-ray, molecular absorption spectrophotometer in the UV-Vis region and fluorescence induced LED (FIL). Then, statistical treatments were applied, using covariant analysis (chemometrics) or multivariate analysis as the Analysis of Principal Components (PCA). It were performed Gas Chromatography tests (GC) to determine the amount of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and total petroleum hydrocarbons (TPH) before and after remediation, wich observed that the remedied soil showed removal of HPA about 89,88% and 87,60% of TPH. Whith the results obtained, it was possible to assess how efficient is the proposed method to remediate contaminated soil.

Keywords: Remediation; soil; petrol; contamination; plant extract; flotation.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata	(%)
Au	Ouro	(%)
Al	Alumínio	(%)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	
Br	Bromo	(%)
Ca	Cálcio	(%)
CG	Cromatografia Gasosa	
Cr	Cromo	(%)
Cu	Cobre	(%)
EDXRF	Fluorescência de Raio - X por Dispersão em Energia	
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	
EPO	European Patent Office	
Er	Érbio	(%)
Fe	Ferro	(%)
FIL	Fluorescência Induzida por LED	
g	Grama	
Ge	Germânio	(%)
HA	Horizonte A	
HC	Horizonte C	
HCA	Análise de Grupamentos Hierárquicos	
Hg	Mercúrio	(%)
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	
IGEO	Instituto de Geociências	
LEPETRO	Laboratório de Estudos do Petróleo	
K	Potássio	(%)
Mn	Manganês	
MO	Matéria Orgânica	(%)
Na	Sódio	
NAPL	Non Aqueous Phase Liquid	
PCA	Análise de Componentes Principais	
pH	Potencial Hidrogeniônico	
Si	Silício	(%)

Sm	Samário	(%)
Sn	Estanho	(%)
Sr	Estrôncio	(%)
Ti	Titânio	(%)
U	Urânio	(%)
UFBA	Universidade Federal da Bahia	
Zn	Zinco	(%)
Zr	Zircônio	(%)
Φ	Porosidade	(%)

## APRESENTAÇÃO

A dissertação é composta de 8 capítulos, organizados de forma sistemática com o objetivo de se obter uma melhor compreensão do estudo desenvolvido:

- o capítulo 1 apresenta a introdução onde está definida a relevância e a justificativa da pesquisa. Neste capítulo também são apresentados os conceitos preliminares;
- o capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos;
- no capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos e os resultados obtidos pelos procedimentos e ensaios experimentais, bem como as análises e discussões dos resultados;
- o capítulo 4 consiste no artigo elaborado a partir de um mapeamento de patentes;
- no capítulo 5 consiste no artigo elaborado a partir dos resultados obtidos nas análises de fluorescência;
- o capítulo 6 consiste no artigo elaborado a partir dos resultados obtidos nas análises de cromatografia;
- o capítulo 7 apresenta as conclusões;
- no capítulo 8 são apresentadas as sugestões para as pesquisas futuras.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	13
2	OBJETIVOS .....	16
	OBJETIVO GERAL.....	16
	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE COLETA DO SOLO .....	17
	TÉCNICAS ANALÍTICAS E FÍSICO-QUÍMICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	21
	Porosidade.....	21
	Granulometria .....	21
	Permeabilidade.....	22
	Potencial hidrogeniônico .....	22
	Espectrofluorimetria.....	23
	Espectroscopia no Infravermelho.....	24
	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.....	25
	Cromatografia Gasosa (CG) .....	26
	Espectroscopia de Absorção Molecular .....	26
	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE.....	27
	Procedimentos de contaminação artificial do solo dos horizontes A e C.....	28
	Petróleo/Contaminante .....	28
	Procedimentos para preparação da água salina.....	29
4	CENÁRIO TECNOLÓGICO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS AFETADAS COM PETRÓLEO UTILIZANDO EXTRATO VEGETAL.....	30
5	IDENTIFICATION OF THE REMEDIATION OF CONTAMINATED SOIL WITH OIL THROUGH THE FLOTATION WITH SURFACTANT BY MOLECULAR FLUORESCENCE RELATED TO THE ANALYSIS OF MULTIVARIATE DATA. 45	
6	ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLOTAÇÃO COM SURFACTANTE UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM) .....	57

7	CONCLUSÃO .....	74
8	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	76
	REFERÊNCIAS .....	77
	APÊNDICE A.....	86
	APÊNDICE B.....	87
	APÊNDICE C.....	90
	APÊNDICE D.....	90
	APÊNDICE E.....	96
	APÊNDICE F .....	97

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil, destaca-se o uso de fontes renováveis de energia e, no entanto, encontra-se em expansão as técnicas e produções científicas e tecnológicas desenvolvidas que facilitem a remediação dos solos contaminados. Por outro lado, no exterior, muitos protocolos encontram-se em estudos mais avançados para o desenvolvimento de processos de remediação principalmente no que se refere à aplicação *in situ*. Despertando, assim, a necessidade do aprimoramento das técnicas nacionais.

Os solos contaminados por hidrocarbonetos derivados do petróleo têm sido alvo de diversas pesquisas, devido ao crescente número de casos descobertos, a maioria de vazamentos em postos de combustíveis. O fato desafia os profissionais, que atuam no saneamento ambiental, em função da complexidade dos fenômenos geoquímicos e bioquímicos catalisados a partir de sua inserção no subsolo. Além disso, casos de derramamento tem sido motivo de preocupação e repercussão na sociedade, pois tais contaminações com substâncias tóxicas podem atingir as águas subterrâneas, que estão sendo ou serão usadas como fonte de abastecimento para o consumo humano (MARIANO, 2006; ROJAS, 2007; RAMOS, 2013).

Em função deste problema, crescem as iniciativas de programas de preservação e gerenciamento ambiental e também estudos de medidas para o controle e remediação de áreas contaminadas, além de estudos tecnológicos capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos resíduos industriais e a contaminação por petróleo e seus derivados.

Quando os hidrocarbonetos atingem o solo, seus componentes separam-se em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Portanto, uma vez estabelecida a contaminação, esta poderá atuar em três níveis diferentes: solo, água subterrânea e atmosfera. Percebe-se, então, que a tarefa de avaliação da extensão, dinâmica, concentração das contaminações, análise de riscos e possíveis estratégias de remediação são complexas (RAMOS, 2013; LIN; TJEERDEMA, 2008).

Com a existência de inúmeros processos de controle e remediação de solos contaminados, observa-se que dentre estes processos a maioria das soluções passa pela remoção dos mesmos, confinando o material em aterros de resíduos sólidos ou dispendo em *landfarmings*. No entanto, a remoção completa do solo contaminado ou do contaminante é impossível e/ou excessivamente cara (ROJAS, 2007).

Os estudos sobre remediação de áreas atingidas por hidrocarbonetos são realizados com a finalidade de restaurar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas (superficiais) contaminadas.

Vários métodos podem ser empregados para remover hidrocarbonetos das áreas afetadas, tais como extração de vapor do solo, bombeamento, remediação e biorremediação. Não há uma regra geral que determine o melhor tratamento de uma área contaminada específica. Cada caso deve ser analisado individualmente, avaliando suas particularidades (BHUPATHIRAJU et al., 2002). Um dos métodos mais utilizados é o tratamento físico.

Os tratamentos físicos separam os contaminantes do solo sem destruí-lo ou modificá-lo quimicamente, mas apresenta limitações, destacando-se o alto custo. Quando os hidrocarbonetos percolam o solo, grande quantidade permanece sorvida na matriz, diminuindo a eficiência de remoção. Os processos biológicos, por outro lado, apresentam uma tecnologia promissora para remover esses contaminantes, principalmente devido à simplicidade, à alta eficiência e baixo custo quando comparado a alternativas (ALEXANDER, 1994).

O método proposto no presente trabalho para a realização da remediação utiliza-se extrato vegetal juntamente com outro surfactante (glicerina), a água salina e água de produção para auxiliar na separação das fases solo, óleo e água. Esse extrato foi extraído da planta pertencente à família *Araceae*, que é uma espécie comestível com alto teor de vitaminas e minerais (ROCHA E SILVA et al., 2014). Sua cultura pode ser praticada em todas as regiões do Brasil principalmente em clima Tropical, necessitando de temperaturas quentes (SANTOS, 2011).

A família *Araceae* encontra-se distribuída em climas tropicais e subtropicais da América, África e sudoeste da Ásia. As espécies dessa família são pouco frequentes em regiões frias, desenvolvendo-se melhor em temperaturas entre 16 e 30°C. Suas aplicações predominam no setor florístico, paisagístico, alimentício e medicinal (SANTOS, 2011).

O surfactante extraído pertencente a planta da família das *Araceae* constituem uma classe de compostos químicos importantes e que são muito utilizados em diversos setores industriais que se destacam pela utilização na remoção de poluentes oleosos (SANTOS et al., 2013). A preocupação ambiental com o uso de produtos com padrões ecologicamente corretos vem aumentando; dessa maneira, é necessária a procura por surfactantes de origem dessa linha, natura, sendo estes denominados de biossurfactantes (RUFINO et al., 2014).

Em meio aquoso, os surfactantes tendem a se dispersar nas interfaces entre os diferentes graus de polaridades óleo/água e água/óleo (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Os biosurfactantes diminuem a tensão superficial e aumentam a capacidade de emulsificação/desemulsificação (LUNA et al., 2013) e devido ao seu alto grau de degradabilidade e baixa toxicidade são considerados sustentáveis (ROCHA E SILVA et al., 2014). A sua utilização na remediação é fundamental para auxiliar na remoção da maior quantidade do petróleo presente no local afetado. Em contrapartida, existe a remediação por meio da técnica de Flotação, algumas vezes associadas à utilização de bactérias e outras como uma simples técnica de separação.

Para auxiliar no processo de separação das fases, o solo contaminado com petróleo, remediado com o biosurfactante juntamente com o surfactante, água salina e água de produção, é submetido ao tratamento Físico, a Flotação.

Em paralelo ao desenvolvimento da biorremediação através dos micro-organismos, o processo de separação por Flotação está sendo proposto e utilizado como uma técnica limpa e eficaz para remoção de óleos e graxas, sendo necessário apenas o uso de biosurfactante, glicerina, água salina juntamente com água de produção para formação de emulsões, promovendo a separação óleo/solo. O biosurfactante auxilia na remoção do óleo, deixando o solo livre de poluição (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

Para determinar a eficiência e a efetividade do método de remediação são necessárias as caracterizações do solo e do extrato vegetal (biosurfactante) utilizado. Os resultados obtidos, através das técnicas analíticas e físico-químicas, são parâmetros indicados no monitoramento da remoção dos contaminantes existentes, sendo evidenciados em documentos de patentes e pesquisas científicas divulgadas através da publicação de artigos científicos desenvolvidos em laboratórios de pesquisa.

O desenvolvimento desta pesquisa e a utilização da técnica de Flotação aplicada para remediação do solo contaminado justificam-se devido, principalmente, à presença de áreas contaminadas pelo resíduo industrial e acidentes na utilização, transporte e armazenamento do petróleo e a permanente poluição do solo. Além da dificuldade de retirada do contaminante do local, considerando-se também o alto custo energético envolvido no processo de incineração do mesmo e o risco potencial de poluição do ar, como por exemplo, a formação do gás metano.

## 2 OBJETIVOS

### OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método para remediar áreas impactadas com derrame de petróleo, através do monitoramento dos hidrocarbonetos por meio de ensaios analíticos através da Fluorescência e Cromatografia Gasosa, utilizando extrato vegetal como biosurfactante e a técnica de Flotação.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Mapear as técnicas de remediação mais estudadas com o intuito de auxiliar no processo de degradação do petróleo;
- avaliar a aplicação do extrato vegetal da planta pertencente à família *Araceae* em áreas contaminadas por derramamento de petróleo;
- monitorar espécies químicas marcadoras dos grupos químicos alifáticos e aromáticos de acordo com a norma específica (CONAMA nº 420, 28 de dezembro de 2009; BRASIL, 2009);
- determinar a eficiência do método proposto através da Fluorescência e da Cromatografia Gasosa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental utilizado teve como objetivo principal analisar e investigar a aplicação do método de remediação com a técnica de Flotação, nas propriedades físicas e químicas de um solo contaminado por petróleo. Para isso, foi desenvolvido um programa experimental que se baseou em quatro etapas:

- a primeira etapa contemplou a coleta de amostras de solo em uma área costeira na Baía de Todos os Santos localizada na cidade de Salvador-BA (descrita no item 3.1), e logo a realização de ensaios de caracterização física, tratamento inicial para separação de galhos e folhas da vegetação local e em seguida análises químicas do solo;
- na segunda etapa foram realizados ensaios para contaminação do solo com petróleo cedido pela Petrobras, Sergipe, Brasil e definição dos percentuais dos mesmos a serem utilizados nesse processo;
- a terceira etapa consistiu em ensaios para a análise e caracterização da classe do solo através de análises físicas, abrangendo ensaios de Granulometria e pH;
- na quarta etapa realizou-se o estudo do comportamento químico, englobando ensaios de porosidade, granulometria, pH e análises de Fluorescência e Cromatografia.

As etapas do programa experimental proposto são detalhadamente descritas neste capítulo, bem como a descrição dos materiais utilizados na pesquisa, os métodos utilizados na preparação das amostras, detalhes de execução de ensaios e equipamentos utilizados.

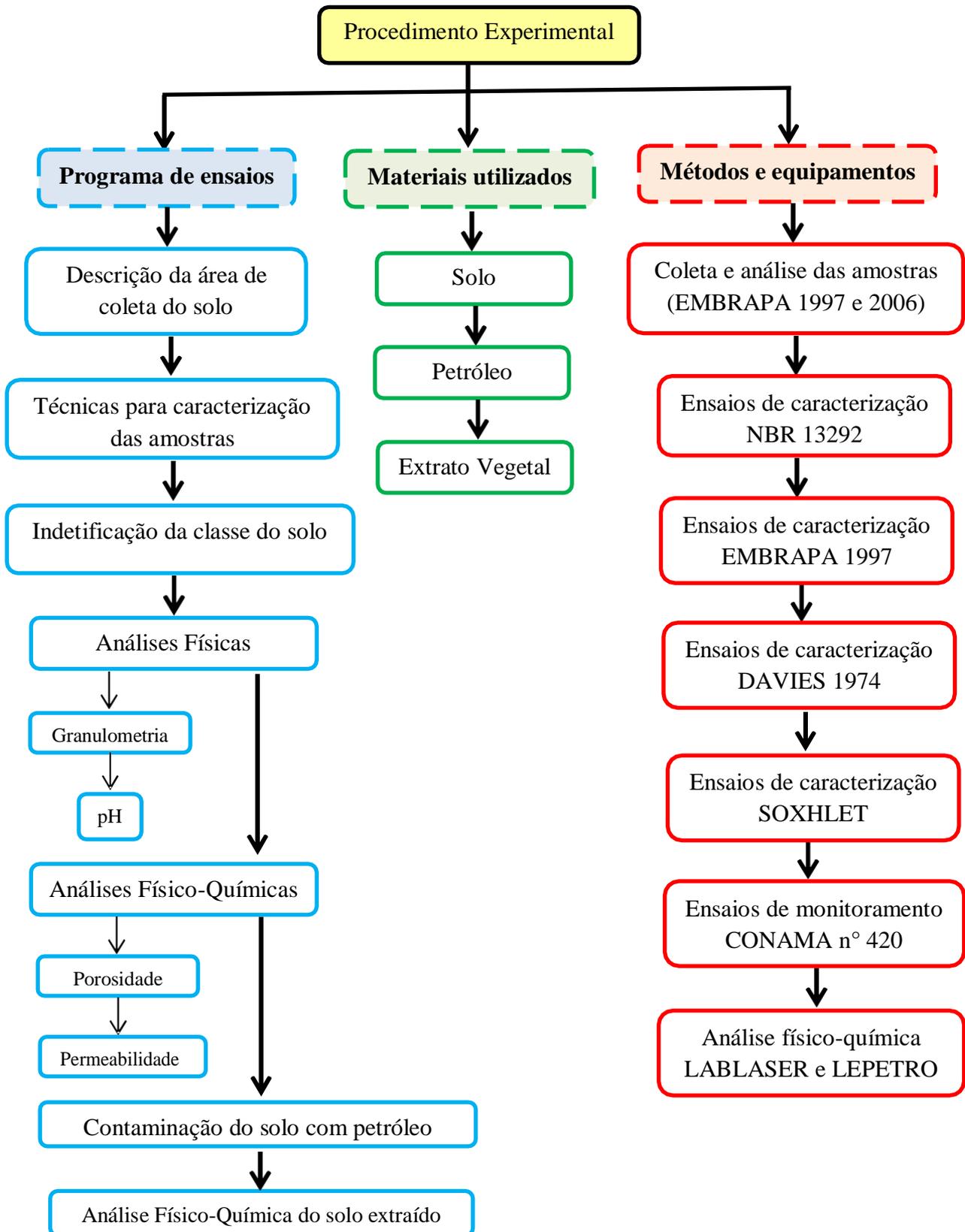
A Figura 3.1 apresenta resumidamente o fluxograma do procedimento experimental desta pesquisa.

#### DESCRIÇÃO DA ÁREA DE COLETA DO SOLO

Para a realização do experimento foi coletado solo caracterizado como Neossolo quartzarênico que foi utilizado nos experimentos coletado próximo à ilha de Itaparica-BA, região do Recôncavo Baiano (Figura 3.2). As coordenadas do local da coleta são 8562860 mS/521932 mE, com elevação de 46 m e a temperatura média anual da região é de 25°C (HATJE; ANDRADE, 2009).

Nas proximidades da área de coleta não existem atividades antrópicas no local

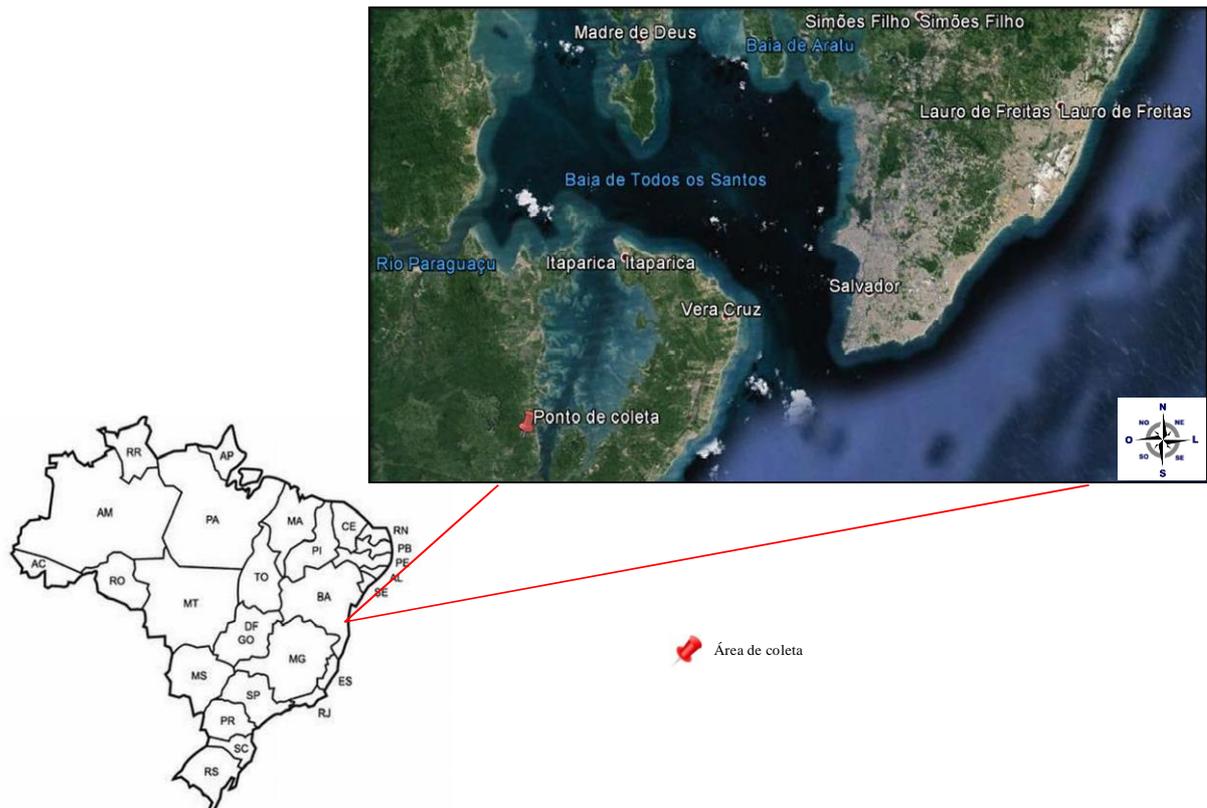
**Figura 3.1** - Delineamento do procedimento experimental utilizado na presente pesquisa



Fonte: Autoria própria, 2015.

como contaminação por petróleo e/ou seus derivados. Por ser um solo que possui características semelhantes a outros tipo de solo passíveis de contaminação (TORMENA et al., 2002).

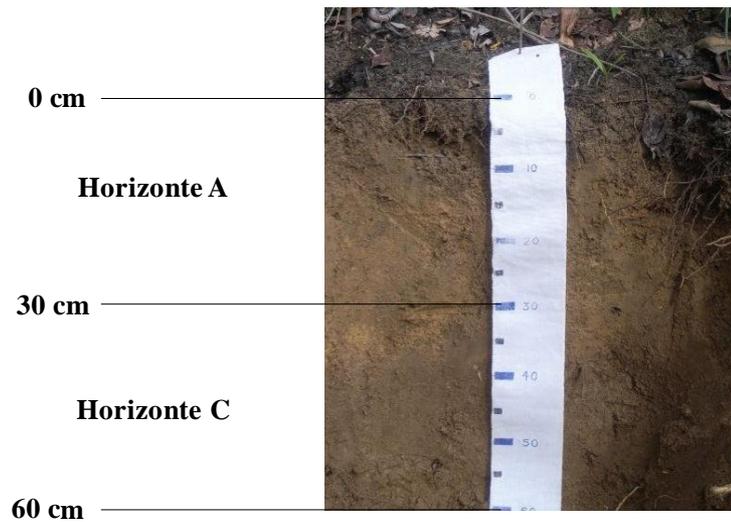
**Figura 3.2** - Localização da área de coleta



Fonte: Autoria própria, imagem do Google Earth, 2015.

Para análise do solo em estudo foram coletados o horizonte A (HA) e o horizonte C (HC), Figura 3.3. Cada horizonte foi coletado através de um trado manual e armazenado em uma caixa revestida com papel alumínio. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (Lablaser), localizado no Instituto de Química da UFBA, para serem caracterizadas.

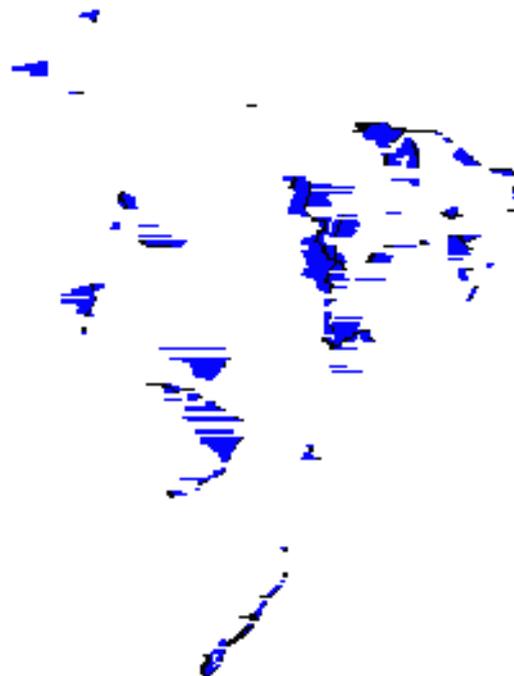
**Figura 3.3** - Perfil Geotécnico do Neossolo quartzarênico coletado



Fonte: Autoria própria, 2015, com base em fotografia de José Martin Ucha

O Neossolo quartzarênico é encontrado, em sua grande parte, no Nordeste e Centro-oeste do Brasil, no entanto está presente em quase todo o território nacional (Figura 3.4) (JACOMINE, 2008-2009; EMBRAPA, 2006).

**Figura 3.4** - Mapa esquemático da distribuição do Neossolo quartzarênico no Brasil



Fonte: **NEOSSOLO quartzarênico**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, s.d. Disponível em: <<http://www.dcs.ufla.br/Cerrados/Portugues/CNeossolo.htm>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

## TÉCNICAS ANALÍTICAS E FÍSICO-QUÍMICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Devido à relevância da necessidade de conhecer o comportamento das amostras em estudo, torna-se imprescindível a caracterização das mesmas diante de determinadas circunstâncias.

Deste modo, foram realizadas análises físico-químicas com o intuito de monitorar a eficiência da aplicação da técnica proposta (Remediação/Flotação) com a finalidade de remediar as áreas impactadas com derramamento de petróleo.

### **Porosidade**

A porosidade é a capacidade de uma rocha poder armazenar fluidos em seus espaços interiores (poros) (SCHLUMBERGER, 2012). A matéria é considerada descontínua quando existem espaços entre as partículas que formam qualquer tipo de matéria. Os espaços podem ser maiores ou menores, tornando a matéria mais ou menos densa, respectivamente.

Quando as propriedades físicas de um solo são alteradas, geralmente, ocorre a redução na porosidade e conseqüentemente a compactação do mesmo, causando assim, um baixo desenvolvimento radicular e pode também levar à redução na capacidade de retenção e no conteúdo de água disponível (TORMENA; ROLOFF; SÁ, 1998).

Os resultados das análises de porosidade do solo coletado a fim de identificar os espaços vazios entre as partículas são apresentados no Apêndice A.

### **Granulometria**

A granulometria ou análise granulométrica relaciona a distribuição, em percentagem, dos diferentes tamanhos de grãos, a determinação das dimensões das partículas do agregado e de suas respectivas porcentagens de ocorrência (RIBEIRO, 2014).

A análise granulométrica pode ser realizada: por peneiramento, quando temos amostras granulares como as areias e os pedregulhos; por sedimentação, no caso de amostras argilosas; pela combinação de ambos os processos; por filtração de laser que é a metodologia de interesse desse procedimento operacional padrão para o solo em estudo.

No método de difração a laser, as medições de tamanhos foram realizadas baseando-se na difração Fraunhofer numa faixa de 0.04 – 500.00  $\mu\text{m} \cdot 100^{-1}$  classes, pela detecção do ângulo de difração de um feixe de luz que atravessa uma população de amostras de solo (RIBEIRO, 2014).

Os resultados das análises de granulometria para identificar a classe textural do solo são apresentados no Apêndice A.

### **Permeabilidade**

O coeficiente de permeabilidade (k) é a grandeza que indica a facilidade com que os fluídos irão escoar através do solo. 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 (SCHLUMBERGER, 2014).

O coeficiente 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 (Equação 1) (SCHLUMBERGER, 2014).

$$k = V \times L \cdot A \times dT^{-1} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Os resultados das análises de permeabilidade são apresentados no Apêndice A.

### **Potencial hidrogeniônico**

As amostras podem ser caracterizadas com base na escala de pH, sendo que este é determinado pela concentração de íons de hidrogênio ( $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Quanto menor o pH de uma mistura, maior a concentração de íons  $\text{H}^+$  e menor a concentração de íons  $\text{OH}^-$  (FRAZÃO et al., 2008).

O potencial hidrogeniônico (pH) mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma determinada solução. Sua medida varia na escala de 0 a 14, sendo suas principais medidas interpretadas da seguinte forma: para o  $\text{pH}=0$ , tem-se a acidez máxima;  $\text{pH}=7$ , representa o valor neutro e o  $\text{pH}=14$  a alcalinidade máxima. Valores abaixo de zero ou superiores a 14 também podem ser verificados em algumas substâncias.

Os valores de pH podem ser medidos através de um aparelho chamado pHmetro ou através de um método de menor precisão como o uso de indicadores. Indicadores são substância que mudam de cor em função da concentração de  $H^+$  e de  $OH^-$  presentes em uma mistura.

### **Espectrofluorimetria**

A espectrofluorimetria ou espectrometria de fluorescência é uma técnica analítica bastante utilizada em função de suas diversas vantagens, tais como rapidez, simplicidade, sensibilidade e seletividade (DIVYA; MISHRA, 2007). Além disso, na análise de fluidos naturalmente fluorescentes (fluorescência intrínseca) pode ser dispensada a sequência de preparação da amostra através de aditivos fluorescentes. As mais usadas são a Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada e a Espectrofluorimetria Total ou Fluorescência de Matriz Excitação-Emissão. Na primeira técnica, simultaneamente ocorre escaneamento tanto da emissão quanto da excitação mantendo uma diferença de comprimento de onda fixo entre estas duas medidas. Na segunda, ocorre apenas escaneamento da emissão, enquanto a amostra sofre excitação em comprimento de onda fixo, sendo isto repetido para diversos comprimentos de excitação (MONYEM; VAN GERPEN, 2001; DIVYA; MISHRA, 2007).

Uma característica muito importante da técnica é que ela é não destrutiva. Sendo assim, pode-se utilizar a mesma amostra em outras análises, pois esta não teve nenhuma modificação química. No entanto, a restrição desta técnica na análise de misturas complexas é devido sobreposição dos sinais, entretanto esse impedimento é atualmente superado pelo uso da quimiometria associada à técnicas de espectrofluorimetria multidimensionais (MEIRA et al., 2011).

Essa é uma técnica adequada para caracterizar os poluentes orgânicos que conta com a presença de anel aromático nas suas moléculas. Por trabalhar com emissão e excitação de espectros de fluorescência, essa técnica se torna poderosa no que diz respeito ao monitoramento dos contaminantes provenientes do petróleo, seja a contaminação em água, solo ou em matrizes de sedimento (LITERATHY; QUINN, 2006).

## Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho 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 (CHIA, 1984).

Uma das vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, praticamente em todos os estados físicos, pode ser estudada, obtendo-se melhores resultados e, com isso, é possível escolher a técnica de preparação das amostras mais adequada para o objetivo da análise (DUTRA et al., 1995).

O espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem da radiação infravermelha por uma amostra, sendo determinada a fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. Quando a molécula absorve radiação, a mesma fica excitada (em estado de maior energia). Este processo é quantizado e apenas certas frequências são absorvidas, que corresponde a variações de energia na ordem de 8 a 40 KJ.(mol<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>.

O espectro costuma aparecer como uma série de bandas, ao invés de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais. As linhas se sobrepõem, dando lugar às bandas observadas, bandas de vibração-rotação. O comprimento da absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes das forças de ligações e da geometria dos átomos.

As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ ) ou número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e as intensidades das bandas em porcentagem de absorbância (%A) ou em transmitância (%T). Onde a transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é,  $A = \log_{10}(1/T)$ . As intensidades das bandas são apresentadas em termos semiquantitativos: F = forte; m = média; f = fraca (HAACK, 2010).

A interpretação dos espectros de infravermelho de substâncias orgânicas deve ser realizada com o máximo de cuidado e atenção, devido ao grande número de informações. Através disto é possível identificar correlações entre as absorções de estiramento e

deformação, em uma faixa de comprimento de onda, que auxiliam na identificação dos respectivos grupos funcionais ou ligações químicas de interesse (LOPES; FASCIO, 2004).

Os resultados das análises de FTIR para identificação dos grupos funcionais são apresentados no Apêndice B.

### **Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva**

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF) é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente às amostras sólidas, sem exigir preparações complexas (TEIXEIRA; QUINTELLA; KORN, 2012).

A técnica se dá por feixe de raios-X primário que incide sobre a superfície da amostra, excitando-a e, por conseguinte há formação de várias linhas espectrais ou comprimento de onda, as quais incidem juntas sobre o detector. Este, gera pulsos de corrente elétrica, sendo a altura de sinal destes pulsos proporcional à energia (concentração) (DUTRAS; TAKAHASHI; DINIZ, 1995). Estes pulsos são, então, separados eletronicamente através de um analisador de pulsos.

Alguns parâmetros devem ser levados em consideração, como por exemplo a facilidade de avaliação de qualquer estado da amostra a ser analisada (líquidos, polímeros, metais, vidros, etc), os limites de detecção. A EDXRF não é uma análise destrutiva e tem possibilidade de analisar 30 amostras por vez, tempo de análise, precisão (0,2- 0,5), entre outras são vantagens observadas nesta técnica (DUTRAS; TAKAHASHI; DINIZ, 1995).

Visando dinamizar as análises que sejam mais rápidas e de simples realização, a EDXRF destaca-se como uma alternativa, com crescente aplicação na identificação mineralógica de solos (ROCHA et al., 2007; SITKO et al., 2004; YU et al., 2002), rochas (ALBERS et al., 2002; FERREIRA et al., 2003), cerâmicas (BONA; SARKIS, 2003) e líquidos (PATACA; BORTOLETO; BUENO, 2001), pois permite a determinação simultânea ou sequencial da concentração de todos os elementos enquadrados entre o sódio (Na) e o urânio (U) sem necessidade de destruição da amostra, de modo instrumental e sem pré-tratamento químico, podendo atingir limites de detecção na ordem de 1 a 20 ppm (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; MAMANI, 2003).

Os resultados das análises de EDXRF para identificar os elementos das amostras em estudo são apresentados no Apêndice C.

## **Cromatografia Gasosa (CG)**

A Cromatografia Gasosa é um método de separação de compostos voláteis ou que possam ser volatilizados sem ter suas estruturas alteradas pelo aquecimento. Esta separação faz com que os componentes se dissociem em duas fases, a estacionária e a móvel. A fase estacionária é um líquido de elevado ponto de ebulição, depositado sobre as paredes internas de colunas capilares flexíveis de sílica fundida, extremamente fina e longa, e a fase móvel é um gás inerte, normalmente o hélio, o qual carrega cada componente até a saída da coluna, na qual está localizado um detector (FERREIRA et al., 2008).

O detector mais adequado para análises qualitativas e quantitativas de n-alcenos e isoprenóides presentes em amostras de óleo total, não fracionado por cromatografia líquida e para as frações de saturados, é o detector de ionização de chama *Flame Ionization Detector* (FID).

Os resultados das análises cromatográficas para identificação dos HTPs e HPAs são apresentados no Apêndice D.

## **Espectroscopia de Absorção Molecular**

A Espectroscopia de Absorção Molecular está baseada na transição eletrônica que ocorre por absorção de fótons. Em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas estão no estado vibracional de menor energia, ou estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de radiação excita as moléculas para um estado eletrônico de energia maior e para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção é, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada molécula (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

Esta técnica constitui um dos mais amplos caminhos usados pelos químicos analíticos para determinação de espécies moleculares em solução. A grande maioria dos elementos da tabela periódica pode ser determinada usando uma técnica apropriada de absorção molecular.

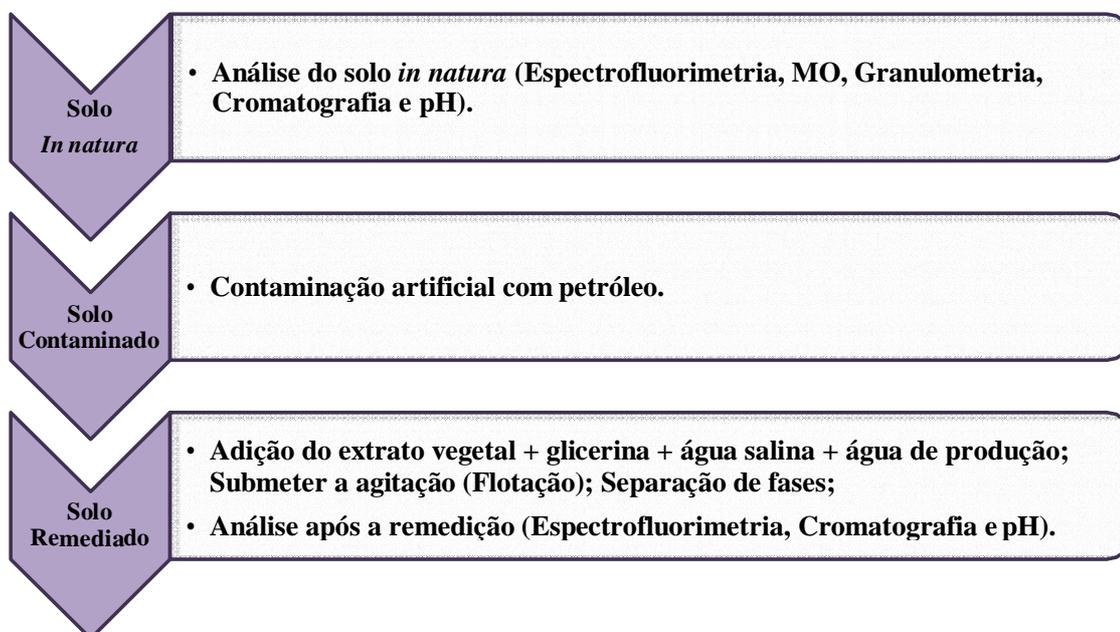
Os resultados das análises de Fluorescência de Absorção Molecular são apresentados no Apêndice E.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

O solo contaminado com petróleo passou por análises físico-químicas prévias (solo de referência) para futura comparação do solo após a remediação com a solução preparada com formulação de extrato vegetal (biosurfactante) da planta pertencente à família *Araceae*, glicerina (surfactante), água salina e água de produção. Essas serão adicionadas ao solo contaminado, depois submetido à Flotação, que tem como função acelerar a reação. Em seguida, observa-se a separação de fases solo, água e petróleo. O Apêndice F apresenta um estudo sobre solo e um mapeamento de artigos relacionados ao tema em estudo neste trabalho.

O processo de descontaminação foi realizado em triplicata, para os horizontes A e C. Foram coletadas amostras do solo contaminado e após a remediação foram realizadas análises físico-químicas (Espectrofluorimetria, Cromatografia e pH), com o objetivo de comparar a quantidade de HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) e HTPs (Hidrocarbonetos Totais do Petróleo) do solo antes (contaminado artificialmente) e após o tratamento (remediado). A Figura 3.5 mostra um fluxograma resumido do procedimento experimental e as análises realizadas.

**Figura 3.5** - Procedimento experimental de análise



Fonte: Autoria própria, 2015.

É importante conhecer as propriedades e características dos horizontes testados no experimento, pois as suas diferenças implicam em efeitos peculiares que conduzem o contaminante para diferentes distribuições e liberação no solo.

Foram realizadas análises de granulometria, porosidade, permeabilidade, Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, FTIR, Absorção Molecular e pH para reunir as principais informações sobre os horizontes A e C.

### **Procedimentos de contaminação artificial do solo dos horizontes A e C**

Após o solo ter sido caracterizado, uma massa de aproximadamente 21g de cada horizonte (A e C) foi contaminado com 7g, aproximadamente, de petróleo e foram colocados dentro de um becker e a contaminação aconteceu por um período de 3 a 5 dias. Após a contaminação, o solo foi disposto em uma manta de aquecimento com temperatura aproximada de 40°C e adicionado a ele a solução preparada com 1g de extrato vegetal (biosurfactante), 5g de glicerina (surfactante), 58g de água salina e 11g de água de produção.

Em seguida, a amostra foi submetida à Flotação utilizando um agitador mecânico eletrônico Q235 da Quimis, por 30 min a 40°C, no qual inicia o processo de remediação do solo. Finalmente, após 24 horas, aproximadamente, observou-se a separação de três fases o solo, a água e o petróleo.

### **Petróleo/Contaminante**

O petróleo utilizado no processo de contaminação artificial foi cedido pela Petrobras, Sergipe, Brasil, e suas propriedades, que também foram cedidas pela empresa, encontram-se disponíveis na Tabela 1.

Uma análise adicional de densidade foi feita no óleo a 60°C, utilizando o densímetro da Anto-Paar modelo DSA 5000, que segundo o fabricante atende a norma ASTM D 5002, a mesma utilizada pela Petrobras.

**Tabela 3.1** - Especificações do petróleo utilizado

<b>Ensaio</b>	<b>Resultado</b>	<b>Norma</b>
BSW	0,5 %(V)	NBR-14647
Densidade a 20 / 4° C	0,9055 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 5002
Densidade a 60° C	0,8987 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 5002
Grau API a 60° F	24,10	ASTM D 5002
Viscosidade 60° C	42,43 cP	ASTM D 445

Fonte: Petrobras.

### Procedimentos para preparação da água salina

O cloreto de sódio (NaCl), possui pureza igual a 99%, e o sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 99,0% puro, foram obtidos da Empresa Dinâmica Química Contemporânea LTDA.

Os agentes citados foram utilizados para o preparo da água salina sintética, os detalhes referente à formulação foi adaptado de Sharma et al (2014) e encontram-se descritos na Tabela 2.

As concentrações iônicas da água salina foram estimadas por um Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X por Energia Dispersiva da SHIMADZU, modelo EDX-900C, utilizando ar como atmosfera e colimador de 10mm, os resultados encontram-se listados na Tabela 3.

**Tabela 3.2** - Formulação para água salina

Fluído preparado	Agente	Concentração
Água Salina Sintética	Cloreto de sódio (NaCl)	74 000 ppm
	Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	13 000 ppm

Fonte: Adaptada Sharma et al. (2014, p-410).

**Tabela 3.3** - Composição iônica da água salina

Salinidade Total (ppm)	C cátion (ppm)		C ânion (ppm)	
	Na <sup>+</sup>		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
100 000	863.736,7		126.836,9	99.426,4

Fonte: Autoria própria, 2015.

## 4 CENÁRIO TECNOLÓGICO PARA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS AFETADAS COM PETRÓLEO UTILIZANDO EXTRATO VEGETAL

### RESUMO

A importância de estudar e desenvolver pesquisas na área de remediação de solos contaminados por petróleo está associada ao crescente número de descobertas de casos de vazamentos e acidentes desde a sua exploração até seu armazenamento. O petróleo e seus derivados penetram o solo e, nos lençóis freáticos, contaminando-os, tornando esses ambientes impróprios para atividades humanas. Existem diversas maneiras para remediar a área afetada, seja utilizando o cultivo de plantas que, absorve através da raiz, o contaminante presente no local, viabilizando o processo da recuperação. A busca foi feita na base de dados *Espacenet* relacionando palavras chave e um código relacionado à remediação de solo contaminado. Através dos resultados obtidos foram identificadas as principais técnicas, parâmetros, os contaminantes e os principais detentores da tecnologia na remediação de solo contaminando. A partir desses resultados foi realizado um estudo de anterioridade para sopesar a utilização dessas técnicas e sua eficácia no que diz respeito à recuperação da área contaminada, dando ênfase à aplicação do extrato vegetal.

Palavras chave: Remediação; solo; petróleo; contaminação; extrato vegetal.

### ABSTRACT

The importance of studying and conducting research in the oil contaminated soil remediation by area is associated with the growing number of discovered cases of leaks and accidents from its exploration to storage. The oil and oil products penetrate the soil and in the groundwater, contaminating them, making these unsuitable environments for human activities. There are several ways to remedy the affected area, either using the cultivation of plants that absorb through the roots, the contaminant present at the site, allowing the recovery process. The search was made in *Espacenet* database linking keywords and code related to contaminated soil remediation. The results obtained were identified the main techniques, parameters, contaminants and the main holders of technology in soil remediation contaminating. From these results it performed a prior study to weigh the use of these techniques and their effectiveness with regard to the recovery of the contaminated area, emphasizing the application of plant extract.

Keywords: Remediation; soil; petroleum; contamination; plant extract.

### INTRODUÇÃO

No Brasil, observa-se o crescimento do uso de fontes renováveis de energia, no entanto são pouco expressivas as produções científicas e tecnológicas desenvolvidas que facilitem a remediação dos solos contaminados pelo petróleo e seus derivados. No exterior, muitas técnicas são estudadas e estão em desenvolvimento para que a remediação seja aplicada com maior chance de sucesso, despertando, assim, a necessidade de um estudo

avanzado sobre as melhores técnicas de remediação (BARBOSA, 2012; MARQUES et al., 2014).

Os solos contaminados por petróleo e seus derivados, têm sido alvo de inúmeras pesquisas. O fato desafia os pesquisadores, em função da complexidade dos fenômenos geoquímicos e bioquímicos catalisados a partir de sua inserção no subsolo. Além disso, o derramamento tem sido motivo de preocupação e repercussão na sociedade, pois essas contaminações podem atingir as águas subterrâneas (MARIANO, 2006).

Quando o combustível atinge o solo, seus componentes separam-se em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Portanto, uma vez estabelecida a contaminação, poderemos atuar em três níveis diferentes: solo, água subterrânea e atmosfera. Desta forma, são complexas as tarefas de: avaliação da extensão, dinâmica e concentração das contaminações, análise de riscos e possíveis estratégias de remediação (RAMOS, 2013).

A remediação de áreas afetadas é realizada com a finalidade de restaurar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas contaminadas. Vários métodos podem ser empregados para remover os hidrocarbonetos, tais como extração de vapor do solo, bombeamento, remediação e biorremediação. Não há uma regra geral que determine o melhor tratamento de uma área contaminada específica. Cada caso deve ser analisado individualmente, de acordo com suas particularidades (BHUPATHIRAJU et al., 2002), sendo o tratamento físico, um dos métodos mais utilizados.

No tratamento físico são separados os contaminantes do solo, sem destruí-lo ou modificá-lo quimicamente. Entretanto, o método tem suas limitações e alto custo. As pesquisas têm mostrado que os hidrocarbonetos quando percolam o solo, uma de suas partes permanece sorvida na matriz (aproximadamente 50%), diminuindo a eficiência de remoção. Os processos biológicos, por outro lado, apresentam uma tecnologia promissora para remover esses contaminantes, devido à simplicidade, eficiência e baixo custo, quando comparados a outras alternativas (ALEXANDER, 1994).

O processo de remediação biológica é uma tarefa complexa e, na maioria das vezes, pode ser considerada uma técnica de baixo custo. Esta complexidade é devida a mistura de processos biológicos e/ou geoquímicos envolvidos a partir do momento em que o contaminante penetra no subsolo.

## METODOLOGIA

Nesta pesquisa, foram levantados os dados que constam em bancos de patentes sendo escolhida a base “*European Patent Office*” (EPO).

Os documentos de patente foram importados, sem a utilização de software, e depois processados utilizando buscas na internet, referências e procedimentos auxiliados por mineração de dados com o *software* Vantage Point®.

O mapeamento tecnológico tem como objetivo apresentar o cenário atual de patentes referente à remediação de solo contaminado com petróleo utilizando extrato vegetal e verificar se existe alguma aplicação direta na remediação de áreas impactadas por atividades petrolíferas.

Com o objetivo de escolher a melhor estratégia de busca, foi feita a combinação de diversas palavras chave e um código relacionado ao assunto, como mostra a Tabela 4.1. As áreas em verde indicam a estratégia de busca que melhor atende o objetivo da pesquisa. O código B09C1 utilizado no estudo está relacionado com os processos de remediação de solos contaminados.

**Tabela 4.1** - Escopo de pesquisa

Purified *	Waste *	Oil *	Remediation *	Petrol *	Soil *	Plant extract	Flotation *	B09C1 (IPC)	Resultad o
							x	x	81
						x		x	13
					x			x	9837
				x				x	665
			x					x	1863
		x						x	1875
	x							x	2573
x								x	411
				x	x			x	449
			x	x	x	x		x	0
			x	x	x			x	61
			x		x	x	x		0
			x		x		x		3
Total de patentes analisadas									607

Fonte: Autoria própria, 2015.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.1 mostra a evolução anual do depósito de patentes relacionados à remediação das áreas impactadas pelas atividades petrolíferas. Observa-se dois estágios de

evolução para o desenvolvimento da tecnologia de remediação de solo contaminado com petróleo ou por seus derivados.

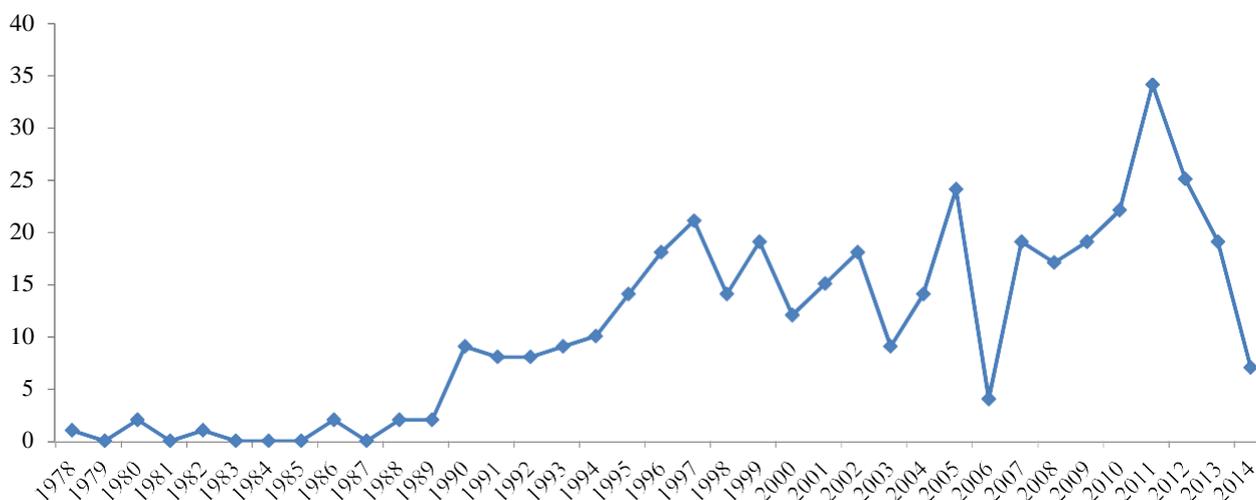
Os primeiros depósitos de patentes entre 1978 a 1988, referem-se ao desenvolvimento das técnicas e métodos para descontaminação do solo e água através de misturas líquidas, sólidas ou sólida/líquida com o mesmo solo ou processamento de resíduos de óleo por tratamento destas, contendo uma solução aquosa dispersante, separando o óleo do solo (US4392892; US2004129646; US4424081; DE4140845).

No primeiro estágio de evolução, que compreende o intervalo entre 1989 a 2005, observa-se o aumento do número de depósito de patentes que se referem à biodegradação dos contaminantes existentes no petróleo, a descontaminação do solo por meio de técnicas, como a Flotação, usa de material absorvente e adsorvente e também a remediação da água (SK277881; US5480558; US5213690; DE4022896).

E para o segundo estágio, de 2006 a 2014, verifica-se o crescente número de depósito de patentes referentes ao controle de contaminação para solo/água oriundos de atividades petrolíferas, utilizando diversas plantas para eliminação dos contaminantes (seja por cultivo da mesma ou através do seu extrato), pelo o uso da reação de oxidação do peróxido de hidrogênio e ferro para decompor o óleo rapidamente e também fazer a extração dos metais pesados utilizando biomassas, como exemplo o algodão (CN101322975; CN101433905; KR20100009704).

Observa-se também, uma diminuição a partir do ano de 2012 que pode ser justificada pelo período de sigilo de dezoito meses das patentes o que não necessariamente caracteriza a queda no número de apropriações.

**Figura 4.1** - Evolução anual referente à tecnologia da remediação da área contaminada com petróleo



Fonte: Autoria própria, 2015.

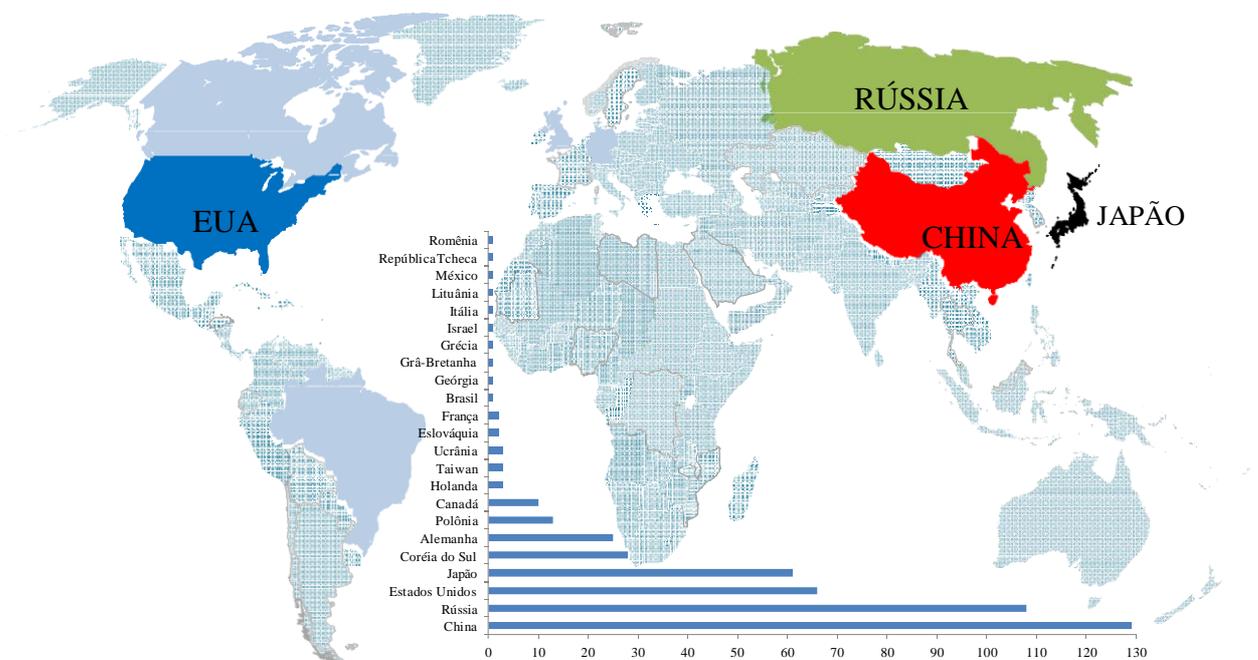
A Figura 4.2, elaborada a partir dos países extraídos do número de prioridade mais antigo do documento de patente, lista os países com mais de um documento depositado.

A China lidera com 124 patentes, seguida da Rússia com 108, dos Estados Unidos com 63 e o Japão com 60 documentos de patentes depositados.

A China detém a maioria das patentes relacionadas a remediação/biorremediação do solo contaminado com petróleo. Em geral, seus inventos utilizam bactérias, agrobactérias e cultivo de plantas com a finalidade de extrair o metal pesado oriundo da contaminação e degradar as grandes cadeias carbônicas presente na composição do petróleo. O segundo maior detentor é a Rússia com patentes referentes à remediação com o uso de bactérias e micro-organismos. Em terceiro vem os Estados Unidos que desenvolve pesquisas referentes à remediação e a biorremediação utilizando cultivares e bactérias. E por fim, o Japão também se destaca em relação ao tema trazendo patentes que se refere a remediação por meio de Flotação utilizando extrato vegetal, biodegradação e micro-organismos (CN20121284869; CN20121284868; CN2011125443; GR3015307; JPH1015529; JP2008289445).

É comum em diversos mapeamentos tecnológicos e científicos que os Estados Unidos apareça entre os maiores detentores ou inventores nos documentos de patentes por se tratar de um país alvo de pedidos de prioridade estrangeiro, dado ao seu mercado de pesquisa altamente competitivo.

**Figura 4.2 - Países detentores da tecnologia**



Fonte: Autoria própria, 2015.

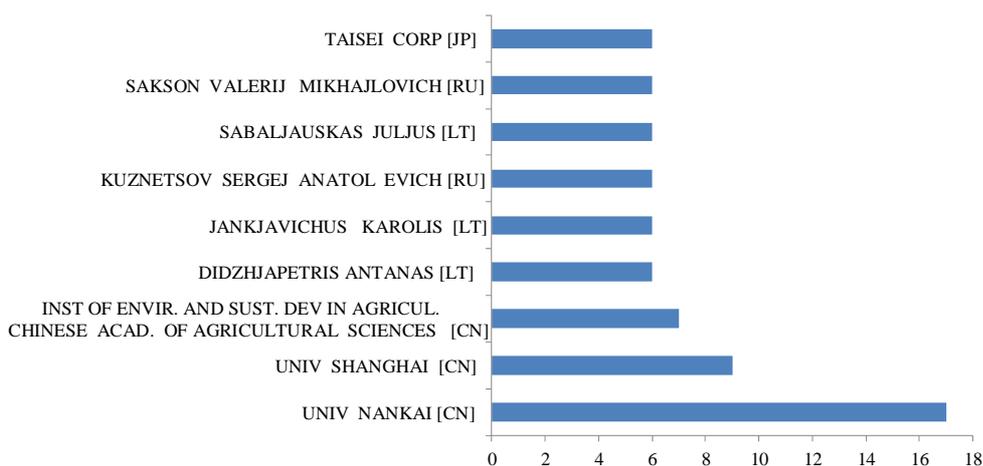
Na Figura 4.3 observa-se as principais organizações depositantes dos documentos patentários relacionado à remediação de solo contaminado com petróleo, no qual lista 3 instituições de ensino e 6 empresas, totalizando 9 organizações que se destacam nessa área de pesquisa.

A Universidade Nankai é a maior detentora da tecnologia pesquisada, com 18 documentos de patentes depositados. Sua área de concentração, no que diz respeito ao desenvolvimento das diferentes técnicas para remediar uma área afetada, está na utilização das bactérias e micro-organismos para auxiliar na degradação das grandes cadeias carbônicas presentes no petróleo. Em seguida vem a Universidade de Shanghai, com 9 documentos, a Institute of Environment and Sustainable Dev in Agriculture Chinese Academy of Agricultural Sciences com 7 e as demais organizações com 6 documentos de patentes depositadas para cada uma, conforme a Figura 4.3.

A Universidade Shanghai tem suas patentes referentes a utilização de plantas e micro-organismos no processo de recuperação do local contaminado. Suas pesquisas estão associadas à recuperação de ambientes contaminados com petróleo e seus derivados.

As três instituições que possuem o maior número de patentes depositadas estão localizadas na China e, são instituições de ensino, isto mostra que a área de pesquisa e desenvolvimento da tecnologia está em ascensão no país e ainda pode ser considerado um resultado de grande avanço em termo de tecnologia.

**Figura 4.3** - Organizações detentoras da tecnologia



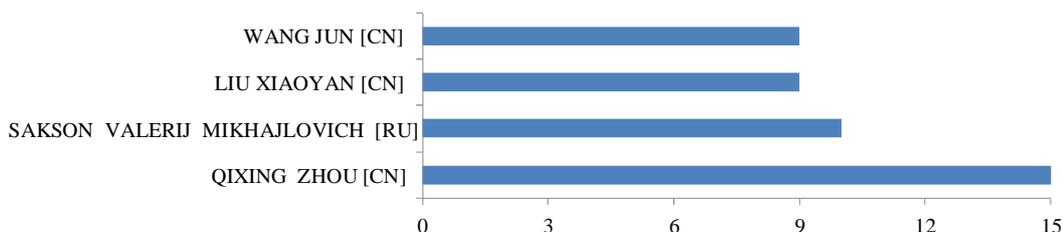
Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 4.4 mostra os quatro inventores que se destacam pelo número de patentes depositadas, sendo três deles são da China e um da Rússia. Tal constatação esta

coerente com o *ranking* das principais organizações depositantes, para as quais os pesquisadores trabalham.

Qixing Zhou (CN) é o maior depositante com 15 documentos de patentes depositados, seguido do Sakson Valeriu Mikhajlovich (RU) com 10 e Liu Xiaoyan (CN) juntamente com Wang Jun (CN) com 9 documentos de patentes depositados, respectivamente.

**Figura 4.4** - Principais inventores detentores da tecnologia



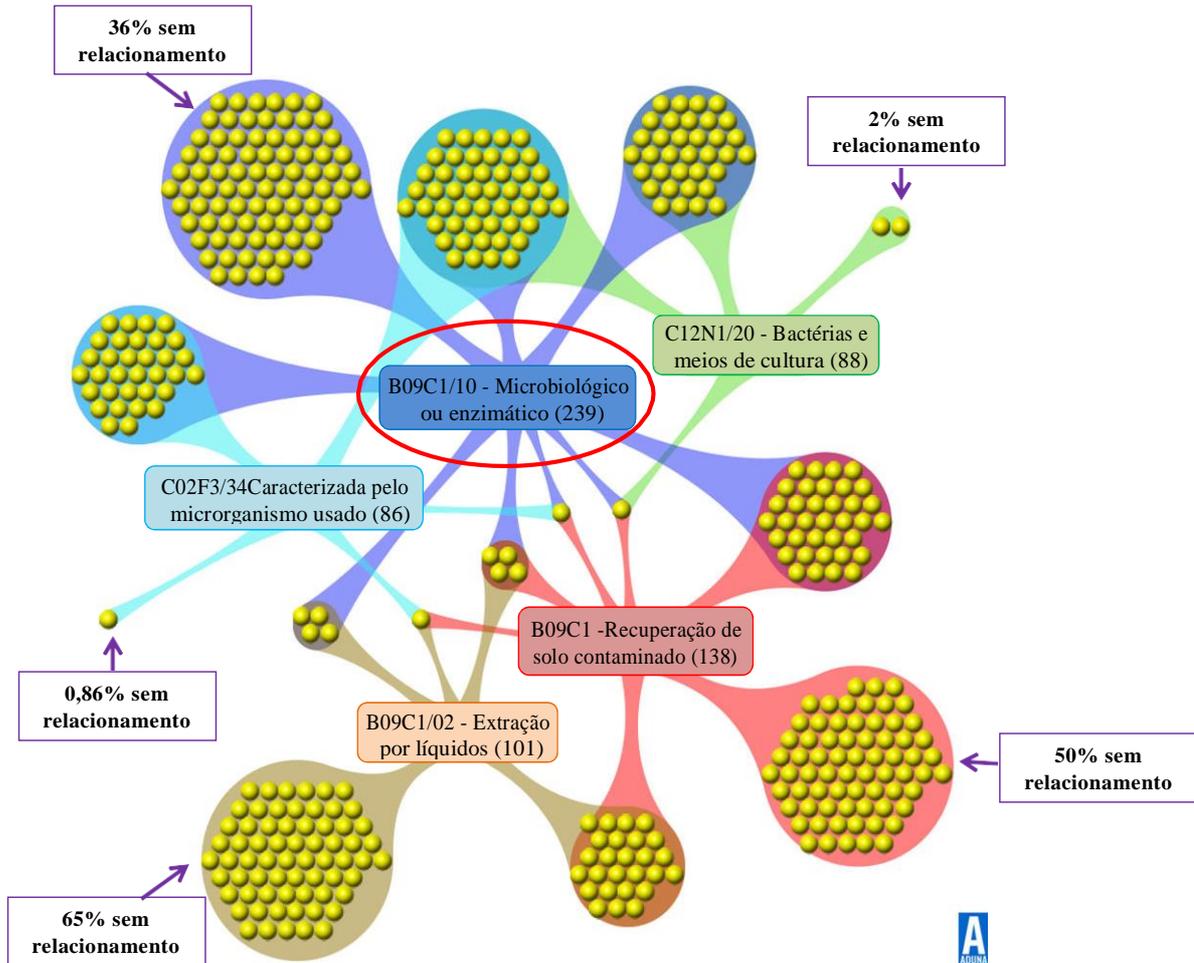
Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 4.5 apresenta a rede de relacionamento entre os códigos selecionados para pesquisa em documentos de patentes referidos a remediação de solo contaminado com petróleo ou por seus derivados. Observa-se que a maior parte das patentes referem-se à utilização de micro-organismos ou enzimas em seu processo de tratamento (B09C1/10), seguidos de recuperação do solo contaminado (B09C1), extração por líquidos (B09C1/02), bactérias e meios de cultura (C12N1/20) e caracterização pelo micro-organismo usado (C08G).

O código mais utilizado na classificação de patentes relacionado ao tema em estudo é o B09C1/10 que se refere ao tratamento das áreas contaminadas utilizando processos microbiológico e enzimático. Observa-se que 36% das patentes depositadas não têm relacionamento com os outros códigos recorrentes e ainda apresenta 14% de relacionamento primário com C12N21/20, 2% com C02F3/34, 15% com B09C1/02, 13% com C02F3/34. O código B09C1 se refere à recuperação de solo contaminado e 50% das patentes não possui relacionamento.

Vale salientar, que a maior parte dos documentos envolve a recuperação das áreas afetadas por derramamento de petróleo e/ou seus derivados associados com as diferentes técnicas desenvolvidas. Para esse fim, pode ser atribuído à descoberta dos inúmeros casos de acidentes ambientais ocorridos durante a exploração, conservação ou transporte destes contaminantes.

**Figura 4.5** - Rede de relacionamento entre os códigos com mais frequência



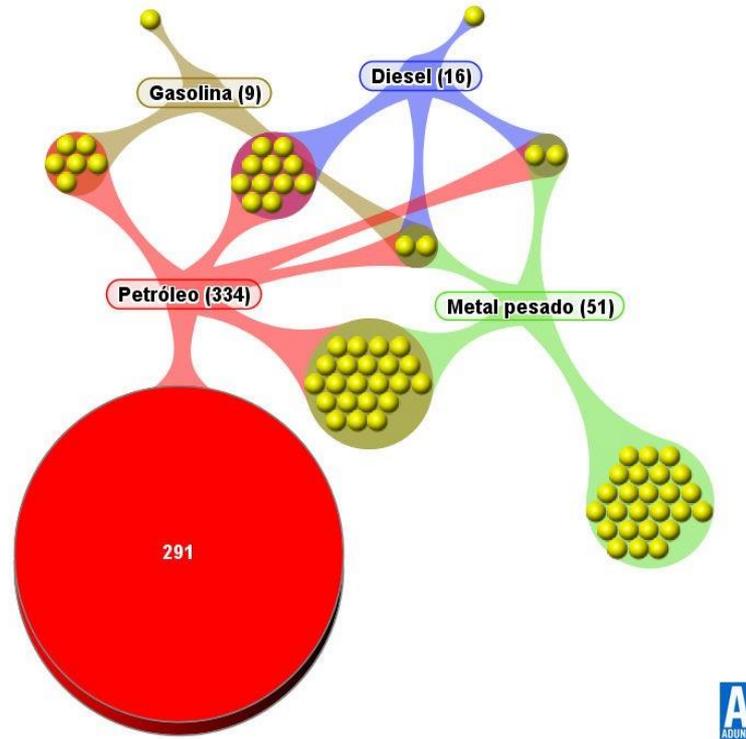
Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 4.6 apresenta a rede de relacionamento entre os principais contaminantes do meio ambiente resultantes da pesquisa realizada nos documentos de patentes referidos a remediação de solo contaminado com petróleo. Observa-se que a maior parte das patentes refere-se ao petróleo, seguidos dos metais pesados, diesel e gasolina.

Observa-se também que, o número de relações entre o petróleo e os metais pesados tem relação com o maior número de patentes depositadas.

O principal contaminante, o petróleo, apresenta 17% de relacionamento com a gasolina, 37% de relacionamento com diesel e 73% de relacionamento com metal pesado e 87% sem relacionamento com contaminantes. É notório o destaque para o petróleo como o principal contaminante do meio ambiente seguido dos seus derivados que pode ser justificado pelos benefícios proporcionados pela sua utilização nas indústrias e transportadoras.

**Figura 4.6** - Rede de relacionamento entes os principais contaminantes



Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 4.7 mostra a rede de relacionamento entre as técnicas desenvolvidas para remediar uma área contaminada com petróleo e seus derivados.

Percebe-se que a remediação está interligada às demais técnicas como a maior em questão do número de documentos de patentes depositados, sendo 16 documentos de patentes entre biorremediação e degradação associados, 9 documentos na relação entre remediação e biorremediação e 16 documentos para remediação e degradação. Também pode-se observar a relação das demais técnicas como a Flotação, Filtração, Fermentação e Fitorremediação com a remediação mesmo em menor quantidade de documentos depositados.

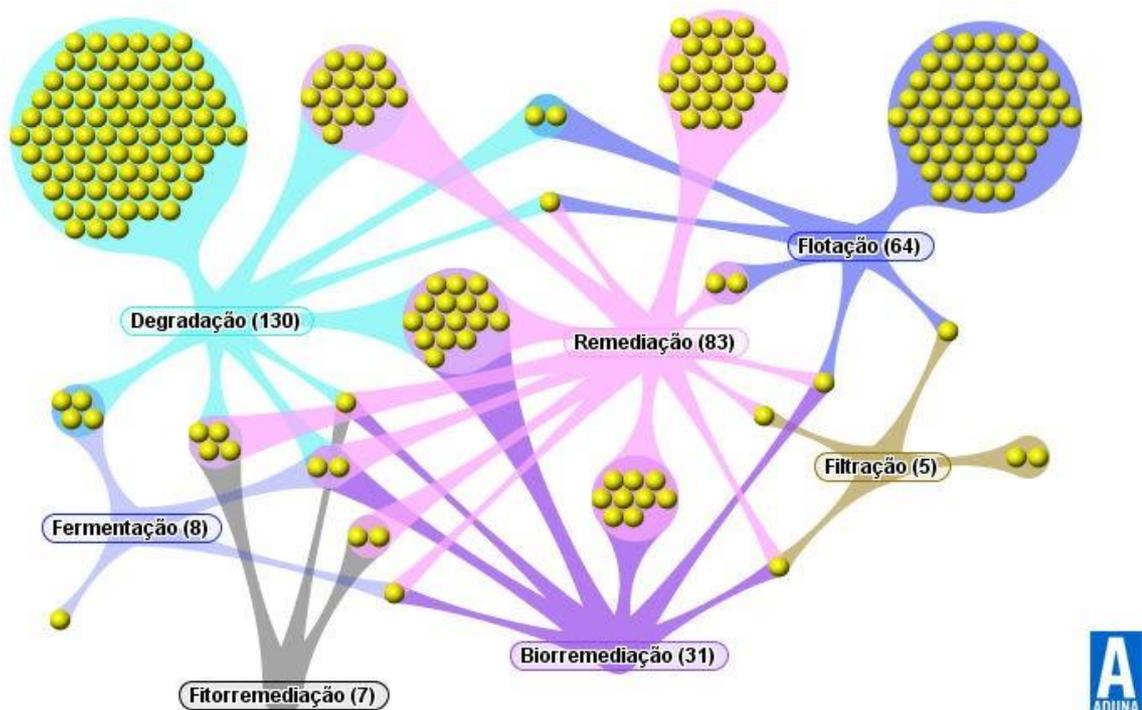
Existe, ainda, a relação de 2 patentes que desenvolve a Remediação e a Flotação que refere-se às tecnologias desenvolvidas para recuperação do solo contaminado utilizando a fitorremediação para auxiliar no tratamento, onde esse método utiliza sistema de raiz da planta *Emilia javanica* (*Asteraceae*) para absorver o cádmio no solo contaminado em grande quantidade e transferir o cádmio para o exterior da planta (CN101456028; CN101456029).

Quando a planta cresce a sua flor se abre e a mesma é integralmente removida e tratada adequadamente, de modo a absorver e remover uma grande quantidade de cádmio no solo, este processo é repetido de modo continuamente, e então o cádmio é extraído do solo contaminado até que seu teor cumpra a norma de segurança ambiental (CN101456028; CN101456029). E a outra patente refere-se à tecnologia desenvolvida para remediar o solo

contaminado através do uso de peneiras para grãos grossos e finos, com o objetivo de separar poluentes fortes em tamanhos diferentes de grãos, sendo assim separados por Flotação e passados para um reator de suspensão, e assim aplicar o tratamento biológico (DE4333490).

Por fim, o uso das diferentes técnicas associadas entre si, mostra que a descontaminação de uma área afetada requer cada vez mais a eficiência da recuperação das propriedades individuais e do uso das suas funções vitais, tanto para o seu próprio ecossistema como também para os benefícios oferecidos ao consumo humano.

**Figura 4.7** - Rede de relacionamento entre as técnicas desenvolvidas para remediar a área afetada



Fonte: Autoria própria, 2015.

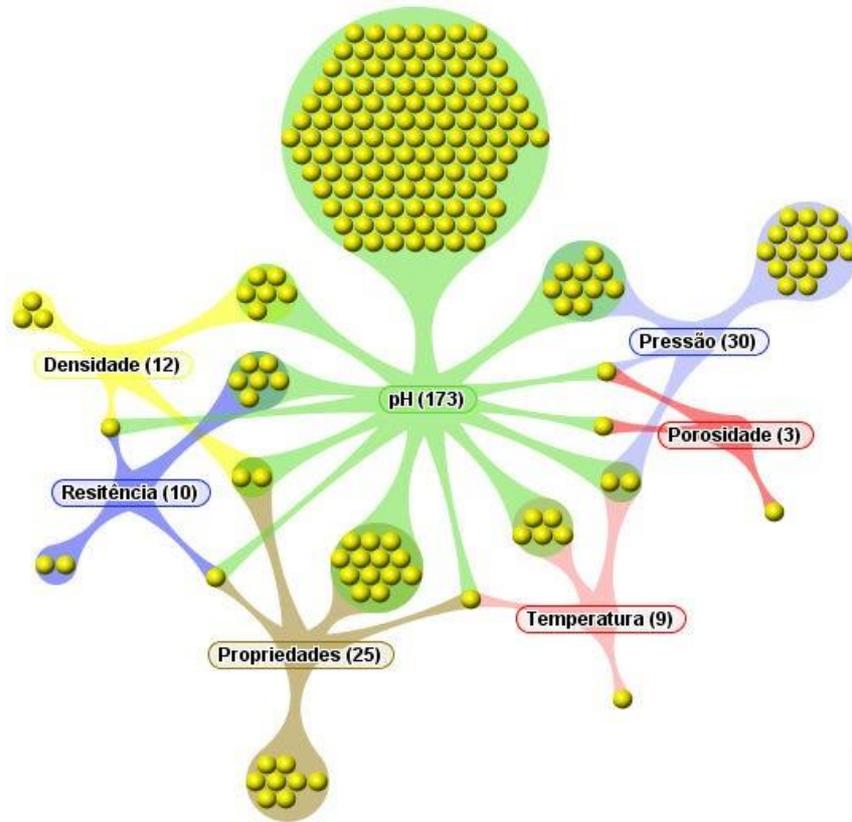
A Figura 4.8 mostra a rede de relacionamento entre os materiais utilizados para remediar o solo contaminado que foram selecionados durante a busca nos documentos de patentes referidos a remediação das áreas contaminadas com petróleo. Observa-se que a maior parte das patentes refere-se a utilização de micro-organismos e bactérias durante o processo de tratamento, seguidos de cultivo de plantas, extrato vegetal, biomassa, raízes, folhas e caules.

Além disso, observa-se que o número de relações entre os micro-organismos e bactérias tem relação com maior número de patentes depositadas.

Vale salientar que a remediação utiliza-se das técnicas já desenvolvidas e associam material consorciados ou combinações de técnicas para obter maior eficiência na recuperação da área afetada. Pode-se citar o uso das bactérias, micro-organismos, cultivo de

plantas, extrato vegetal, biomassa, raízes, folhas e caules, sendo preciso verificar a particularidade do local contaminado para melhor definir aplicação do tratamento adequado.

**Figura 4.8** - Rede de relacionamento entre os parâmetros físico-químicos



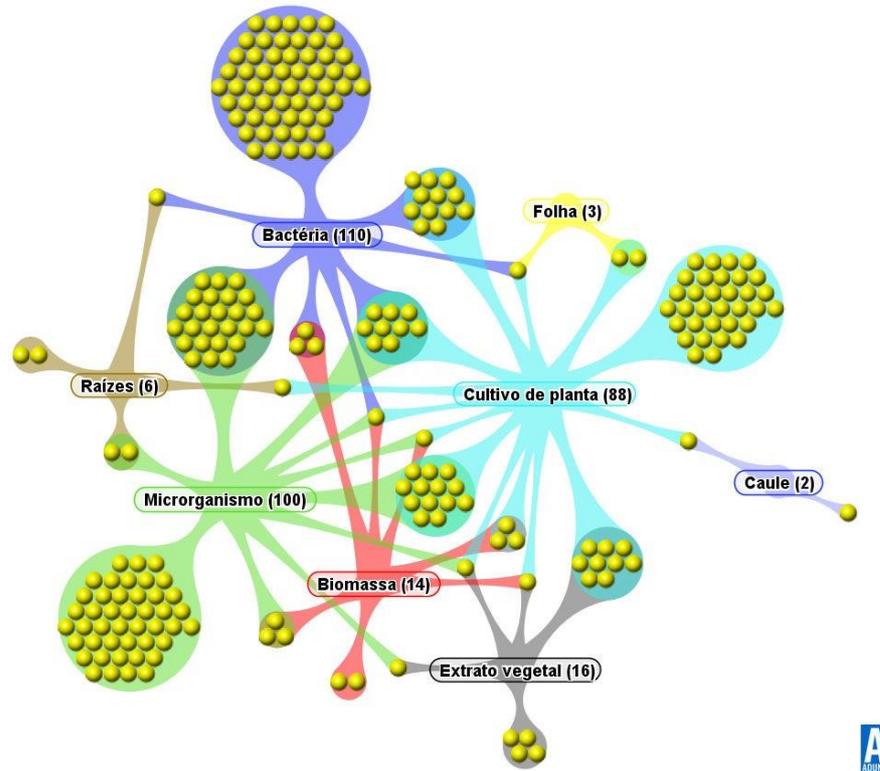
Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura 4.9 mostra a rede de relacionamento entre os materiais utilizados para remediar o solo contaminado que foram selecionados durante a busca nos documentos de patentes referidos a remediação das áreas contaminadas com petróleo. Observa-se que a maior parte das patentes refere-se a utilização de micro-organismos e bactérias durante o processo de tratamento, seguidos de cultivo de plantas, extrato vegetal, biomassa, raízes, folha e caule.

Além disso, observa-se que o número de relações entre os micro-organismos e bactérias tem relação com maior número de patentes depositadas.

Vale salientar que a remediação utiliza-se das técnicas já desenvolvidas e associam material consorciados ou combinações de técnicas para obter maior eficiência na recuperação da área afetada. Pode-se citar o uso das bactérias, micro-organismos, cultivo de plantas, extrato vegetal, biomassa, raízes, folha e caule, sendo preciso verificar a particularidade do local contaminado para melhor definir aplicação do tratamento adequado.

**Figura 4.9** - Rede de relacionamento entre os materiais utilizados para remediar a área afetada



Fonte: Autoria própria, 2015.

## CONCLUSÃO

A partir do estudo dos documentos de patentes depositados no mundo entre o período de 1978 a 2014 sobre métodos aplicados para remediação de áreas afetadas pelo derrame de petróleo e seus derivados e tecnologias correlatas, pode-se concluir que existe uma tendência ao crescimento de depósitos, mesmo que irregular, principalmente em países desenvolvidos, indicando assim que diversas pesquisas para o desenvolvimento de novos métodos ou técnicas associadas ou combinadas têm sido realizadas.

No que diz respeito aos países de origem da tecnologia patenteada, é revelado que esta se encontra concentrada nos países mais desenvolvidos, sendo dominado pela China, Rússia e Estados Unidos, com destaque para o avanço no número de depósitos realizados pela China nos últimos anos. Foi identificado apenas um documento de patente depositado pelo Brasil, demonstrando que existe muito a ser desenvolvido dentro do tema em estudo e mostra a falta de articulação entre universidades, empresas e governo, indicando assim, a necessidade de novos incentivos que estimule o aumento e fortaleça a capacidade de inovação no país neste segmento.

A maioria das patentes depositadas foram de inventores independentes, seguido de empresa e academia. O maior número de pedidos está relacionado ao uso de diversas

técnicas na descontaminação de áreas contaminadas, onde muitas patentes relatam a utilização de micro-organismos, bactérias, cultivo de plantas, extrato vegetal, biomassa, raízes, folhas e caules.

Com relação aos parâmetros utilizados para caracterização das amostras os mesmo também são utilizados como indicativo na avaliação da eficiência do método aplicado para recuperação da área contaminada, levando em consideração o seu desenvolvimento durante todo o processo de tratamento, e com os efeitos e influências que à área pode sofrer.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. New York: Academic Press, 1994. 302p.

BARBOSA, E. M.; BARATA, M. M. L.; HACON, S. S. A saúde no licenciamento ambiental: uma proposta metodológica para a avaliação dos impactos da indústria de petróleo e gás. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 2, 2012.

BHUPATHIRAJU, V. K.; KRAUTER, P.; HOLMAN, H. N.; CONRAD, M. E.; DALEY, P. F.; TEMPLETON, A. S.; HUNT, J. R.; HERNANDEZ, M.; ALVAREZ-COHEN, L. Assessment of in-situ bioremediation at a refinery waste-contaminated site and an aviation gasoline contaminated site. **Biodegradation**, v. 13, p. 79:90, 2002.

CONAWAY LAWRENCE; KELLER MICHAEL R.; NOBLE ROGER K. (Estados Unidos). Conaway Lawrence; Keller Michael R.; Noble Roger K. **Method and apparatus for separating bitumen from particulate substrates**. US2002US19393, 27 de fevereiro de 1997.

DMT GMBH (Alemanha). Beyer Michael Dr; Fuisting Juergen; Leonhard Joachim Dr; Sinder Christoph. **Process for soil remediation**. DE4333490, 2 de janeiro de 1993.

ECOTECHNIEK BV (Alemanha). **Pos Jacobus. Flotation plant with vertical lamellae**. GR3015307, 29 de agosto de 1991.

GEN ELECTRIC (Estados Unidos). El-Shoubary Youssef; Woodmansee Donald E. **Electric enhancement of adsorbent flotation separation**. US19940254840, 6 de junho de 1994.

GIGUERE MARCEL L. (Canadá). **Reconditioning soils contaminated by crude oils or other refined petroleum products**. US19820341824, 2 de junho de 1980.

KLOECKNER OECOTEC (Alemanha). Mackeprang Michael Dipl Ing; Weber Thomas. **Removing impurities from contaminated soil - by washing with addn. of hydrophobic solid as carrier for adsorbed harmful substances**. DE19914140845, 11 de dezembro de 1990.

KOREA SOIL REMEDIATION TECH CO (Coréia do Sul). **Choi Hee Chul. Remediation method of petroleum contaminated soil with iron salt and hydrogen peroxide**. KR20080070450, 21 de setembro de 2008.

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, Rio Claro, SP, 2006.

MARQUES, L. S.; CARVALHO, R. R.; SOUZA, M. A.; SANTOS, L. T. S.; GUIMARÃES, A. K.; QUINTELLA, C. M. Mapeamento patentário de recuperação avançada de petróleo (EOR) com aditivos poliméricos/biopoliméricos e surfactantes. **Caderno de Prospecção**, v. 7, n. 2, p. 198:207, 2014.

PLAMBECK NORBERT (Alemanha). **Decontamination of contaminated soil - by mixing it with water in order to pump it through cleaning pipe**. DE19904022896, 18 de julho de 1990.

RAMOS, E. F. **Contaminação por diesel em argissolo vermelho-amarelo**. 2013. 70f. Monografia (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

ROCHA E SILVA, N. M. P.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Screening of pseudomonas species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 132:139, 2014.

SHENYANG APPLIED ECOLOGY INST (China). Lin Wang; Qixing Zhou; Rui Liu. **Cadmium pollution soil repair method using ornamental plant Emilia fosbergii Nicolson**. CN101456028, 14 de dezembro de 2007.

SHENYANG APPLIED ECOLOGY INST (China). Lin Wang; Qixing Zhou; Rui Liu; Zhiguo Yu. **Cadmium pollution soil repair method using marigold**. CN101456029, 14 de dezembro de 2007.

TARR JULIUS; LEHOTSKY JAN; HRIVNAK JAM; SANTA MICHAL (Eslováquia). Tarr Julius; Lehotsky Jan; Hrivnak Jam; Santa Michal. **Agent for biological degradation of petroleum contamination**. SK19900000001, 2 de janeiro de 1990.

TOSOH CORP; SAGAMI CHEM RES (Japão). Watabe Kazuo; Murayama Keiichi; Ito Hiroyuki. **Petroleum-decomposing microorganism, microorganism consortium, and method for cleaning petroleum-contaminated soil by using the same**. JP2008289445, 28 de maio de 2007.

UNITIKA LTD (Japão). Kawanaka Satoshi; Kitahata Kazutsugu. **Biodegradation accelerator for polycyclic aromatic hydrocarbons and purifying method for water or soil polluted thereby**. JPH1015529, 8 de julho de 1996.

UNIV BEIJING NORMAL (China). Ye Zhao; Zhifan Chen; Yanqin Ji; Xitao Liu; Qiang Li. **Method for extracting heavy metal in soil using cotton**. 30 de abril de 2008.

UNIV HARBIN NORMAL (China). Guo Changhong; Liu Jiali; Ma Jun; Shu Yongjun; Du Yingxin. ACC-deaminase-producing agrobacterium tumefaciens LJL-6 and application thereof. CN20121284869, 10 de agosto de 2012.

UNIV NANKAI (China). Zhang Cai; Qixing Zhou; Shengwei Peng; Zhineng Zhang; Peng Wang. **Method for repairing oil polluted soil using ornamental plant balsamine**. 25 de dezembro de 2008.

UNIV SICHUAN AGRICULTURAL; SHIRONG ZHANG; WEN YE; QIANG CHEN; XIAOXUN XU; TING LI; GUOSHU GONG; YUN LI; YONGXIA JIA; XIAOFEI JI (China). Shirong Zhang; Wen Ye; Qiang Chen; Xiaoxun Xu; Ting Li; Guoshu Gong; Yun Li; Yongxia Jia; Xiaofei Ji. **Application of artemisia stolonifera in repairing of heavy metal cadmium polluted soil.** CN2011125443, 24 de janeiro de 2011.

WINTERSHALL AG; BIOTECHNOLOG FORSCHUNG GMBH (Alemanha). Wagner Fritz; Lindoerfer Walter; Jahn-Held Wilhelm; Schulz Walther. **Process for separating hydrocarbons from particulate solids.** DE19782843685, 6 de outubro de 1978.

WOLLRICH GARY W. (Estados Unidos). **Method of using a diatomaceous earth containing absorbent.** US19900767879, 30 de setembro 1990.

## **5 IDENTIFICATION OF THE REMEDIATION OF CONTAMINATED SOIL WITH OIL THROUGH THE FLOTATION WITH SURFACTANT BY MOLECULAR FLUORESCENCE RELATED TO THE ANALYSIS OF MULTIVARIATE DATA**

### **ABSTRACT**

The countless cases of environmental contamination by oil activities have grown significantly over time. This implies the need to develop new techniques for recovery of the affected areas. The flotation technique has been highlighted for this purpose and associated with other techniques, either chemical, physical or biological, improves their efficiency, and, consequently, the recovery of location will be effective. This work aims to evaluate the remediation of two horizons of Typic Quartzipisamment originating in Recôncavo, which were contaminated artificially with oil and recovered using flotation technique, and from the Fluorescence Induced LED (FIL), associated with Analysis Components (PCA). In the emission spectra showing a reduction of contaminants that fluoresce (fluorescent intensity) of the horizon A and C contaminated for the remedied, length of 480 nm, the decrease in fluorescence intensity from 1600 to approximately 800 u. Through the association between the analytical technique used and the multivariate analysis was possible to distinguish the horizons contaminated with oil from the remediated horizons with the prepared solution.

Keywords: Remediation; soil; petrol; flotation; PCA.

### **INTRODUCTION**

The soil is particularly important, since it works as a complex reactor able to perform filtering functions, decomposition, neutralization, inactivation, storage, and others. Thus, acting as a protective barrier to other more sensitive ways such as hydrological and biological.

A soil can be degraded for various reasons (chemical, physical and biological). In this context, the planning to recovery it is fundamental and recognize its physicochemical characteristics, particularly in potentially contaminated sites or even on sites contaminated artificially.

A contaminated soil is defined like one in which the concentration of the substances are higher than the concentration allowed and that implies in risk to the ecosystem and / or health of humans, animals that live on the place (RAMOS, 2013). Therefore, the soil needs to be according to the norm of CONAMA n° 420 of December 28, 2009 (BRASIL, 2009).

The physicochemical characterization of oil (real-time) is an important challenge to the petrochemical industries and environmental agencies are currently confronting. The oil

classification is done by conventional analysis, distillation TBP (True Boiling Point), which provides chemical information relevant for the adjustment of critical parameters during the process in the refinery (LOPES-GEJO et al., 2008). The disadvantage of TBP distillation is the analysis time, the involvement of high-cost and skilled workers.

For the oil industry, the relation between signal (spectrum) and physical parameters, such as API density or chemical composition, can be the beginning of a correlation model that saves time and money in the refining process. With this model can predict the physical or chemical properties that characterizes the oil and refine the distillation column operating parameters (PANTOJA, 2010). This characterization will provide the source oil in which caused the environmental pollution in case of accidents and can contribute to better implementation of the recovery method of the area by known parameters which characterize the contaminant.

On the other hand, environmental protection agencies are constantly working in conjunction with the government for the development of techniques for detecting oil spills (FINGAS; BROWN, 1997), identification, oil concentration and its derivatives in water or soil (JOHNSON; ASHER, 1984; LIEBERMAN; INMAN; THÉRIAULT, 1991) in order to work together for the improvement and conservation of the environment in general.

The surfactants constitute a class of important chemicals which are widely used in many industrial sectors, and they still highlighted by the use in the removal of oily contaminants (SANTOS et al., 2013). However, environmental concerns about the use of environmentally friendly standards is increasing, therefore, it is important to search for surfactants of natural origin, which are called biosurfactants (RUFINO et al., 2014).

In a water based solution, the surfactants tend to disperse in the interfaces between the different degrees of polarity oil / water and water / oil (NITSCHKE; PASTORE, 2002). The bio-surfactants decrease the surface tension and increase the ability of emulsification / demulsification (LUNA et al., 2013) and due to its high degree of degradability and low toxicity are considered sustainable (ROCK AN SILVA et al., 2014). Its use in the remediation is fundamental to assist in the removal of the most quantity of oil presents in the affected area. In contrast, there is remediation through flotation technique, sometimes associated with the use of bacteria and other like a simple separation technique (AGRAWAL; LIU, 2015).

In parallel to the development of bioremediation using microorganisms, the process of separation by flotation is being proposed and used as a clean and efficient technique for the removal of oils and greases, requiring only the use of biosurfactant, glycerin, saline water with water production to emulsion formation, promoting oil / soil. The

biosurfactant assists in oil removal, leaving the pollution-free soil (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

The recovery of contaminated soils with organic contaminants has been a big challenge because they are complex substances and present affinity for various contaminant compounds, being essential to the application of methods and efficient processes for removing them, however, some remediation techniques are not enough to completely remove the compounds or reduce their concentration in order to satisfy the values determined and permitted by law. So, the need for improvement of existing techniques has increased in recent years (MARQUES, 2012).

The remediation can occur in two ways treating ex situ, which is to excavate the contaminated soil or pump groundwater and get it to treatment in batch reactors (slurry phase) or solid phase (landfarming, biopilhas and composting). This method provides a shorter time for remediation, and is more certainty about the uniformity of treatment (NASH; TRAVER; DOWNEY, 1986).

Since the in situ treatment consists to stimulate the activity of microorganisms by adding nutrients (nitrogen and phosphorus), adjustment of temperature and / or introduction of oxygen, which can be done by tube or sprinkler or wells injection, by venting (bioventing) and also underwater sprinkling (air sparging). This method requires a longer period of time and does not guarantee a uniformity of treatment due to the variability and characteristics of the soils, reducing the effectiveness of the process (SILVA, 2007).

For purposes of determining how much the efficient remediation of the contaminated local was, we used the analytical technique of Fluorescence Induced LED (FIL).

Fluorescence spectroscopy has been used in the oil industry for analysis and classification of different samples. The literature offers a number of comments that describe the advantages and disadvantages inherent in the technique (RYDER, 2005; ELLINGSEN; FERY-FORGUES, 1988). The typical fluorescence parameters such as intensity, emission wavelength, induction time have been related to the physical characteristics of oil, such as chemical composition, density and viscosity. Fluorescence spectra work as fingerprints of organic compounds with aromatic rings in its chemical composition, facilitating their identification when on site affected by contamination by oil spill (LITERATHY; QUINN, 2006).

Multivariate data analysis, PCA (Principal Component Analysis) associated with geochemical analyzes have been used to identify the efficiency of the applied remediation methods. The PCA consists of making mathematical treatments in unitor spectraormapsor

pictures data, aiming at an exploratory and classification of data analysis as well as planning and optimization of an experiment. Spectroscopy Fourier transform in the middle and near infra red associated with PCA has been used to identify adulteration in diesel oil (MEIRA et al., 2011).

To develop this work, it was used Fluorescence Induced by LED (FIL) in combination with PCA to discriminate samples of horizons between A and C soil under study artificially contaminated with oil, samples of the same remedied horizons by flotation technique *ex situ*, using surfactant solution prepared with plant extract (biosurfactant), glycerin (surfactant), brine and water production. This statistical analysis, PCA, works with the number of variables reduced to a few dimensions, allowing the detection of the major similar patterns and the correlation between the variables in the experiment, making possible the separation of the samples.

## MATERIALS AND METHODS

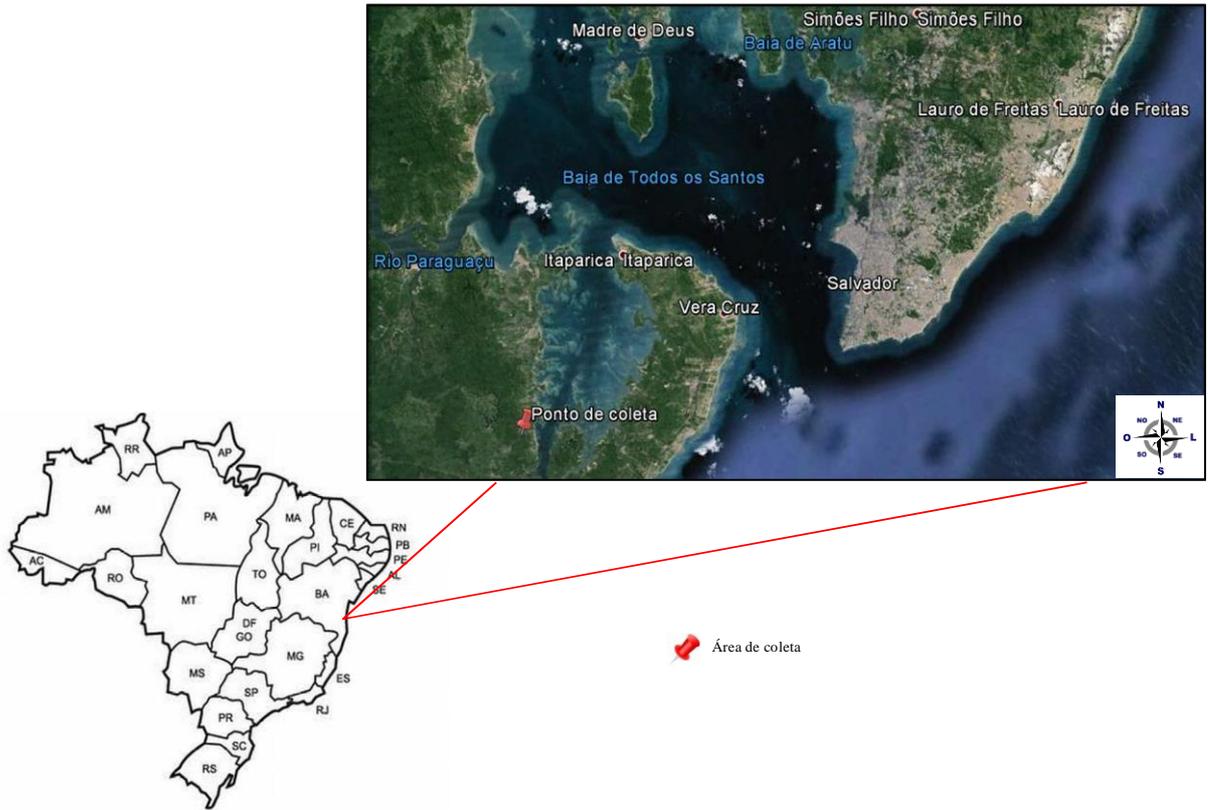
### **Description of the collected soil area**

The soil that will be used in the experiments was collected near the island of Itaparica, Bahia, the Reconcavo Bahiano region (Figure 5.1), in order to delimit the study area. The coordinates of the collection local are: 8562860 mS / 521932 mE, an increase of 46 m and an average annual temperature of 25 ° C (HATJE; ANDRADE, 2009).

Near the collection area there are not human activities on site as contamination by oil and/or its derivatives. Because it is a soil that has characteristics similar to other type of soil susceptible to contamination (TORMENA et al., 2002).

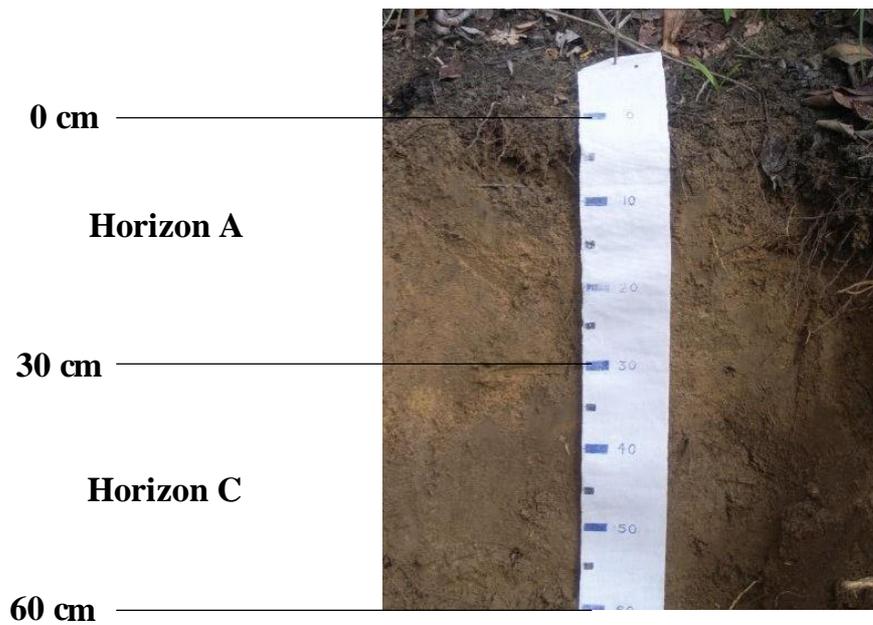
For the characterization of the soil studied was collected horizon (HA) and the horizon C (HC), Figure 5.2. Each horizon was collected through a manual tract and stored in a cardboard box lined with aluminum foil, with the objective of avoid any interference in its composition. Samples were sent to the Kinetics Laboratory of Molecular Dynamics, located at the Chemistry Institute of UFBA, to be characterized.

**Figure 5.1 - Location of collection area**



Source: Author, Google Earth image, 2015.

**Figure 5.2 - Geotechnical profile the collected soil**



Source: Author, 2015, based on photograph of Joseph Martin Ucha.

## **Experimental Procedure of analysis**

The soil was contaminated with oil and then will underwent preliminary physical-chemical analysis (reference ground) for future comparison soil after remediation with the solution prepared from the plant extract (biosurfactant) plant belonging to Araceae family and addition of glycerin, brine and production of water, which was added to the contaminated soil, then subjected to electrical mechanical stirring for 15 minutes at 40 ° C, which function is to accelerate the reaction. Then, it is possible to observe phase separation of soil, water and petroleum.

The process of decontamination was performed in triplicate, to the horizons A and C. Contaminated soil samples were collected and after remediation were undertaken Fluorescence Induced Fluorescence LED analysis, in order to verify and identify the spectra obtained by intensity each fluorescence spectrum of the possible compounds soil (contaminated) before treatment (remedied) and after.

After treatment, the samples were left to stand for 24h, then was filtered to remove the supernatant liquid phase, which consists of the oil and the solution. The treated soil was dried in an oven at 60 ° C for 20 minutes three times in a cycle between 1 hour intervals. Then, preparation of samples for fluorescence analysis was begun.

## **Extraction and concentration of samples**

Initially, it was done the collect of the plant in accordance with the methodology indicated by the Herbarium, located at the Institute of Biology of the UFBA, in which the plant was brought to the laboratory for pre-treatment that eliminates interferents (insects, leaves and twigs, etc.), then the leaves were removed and ground in a blender, Mondial mark with addition of 1 L of distilled water in which the plant extract was made of the plant. It was stored in amber glass and after it has been put to rest for 24 hours.

To extract and concentrate the substances / compounds present in the soil, it was made the weighing about 2 grams from each sample and added 20 mL of hexane organic solvent, in an ultrasound bath made by Quimis, model USC 2800A, 40kHz frequency, for 30 min cycles (BANJO, 2005). The extracts were concentrated in equipment route evaporator, requiring dilution of samples of contaminated soil, due to the high concentration of extract.

## Fluorescence Induced by LED (FIL)

To perform the test, the equipment was set up with centered band of excitation in the region of 468nm and emission range 300 to 1000 nm, and with an induction time of 100ms.

The samples were placed in a quartz cuvette (1 cm ) for analyses in the equipment Q798FIL and for nearby sample the same was acclimated to the next higher concentration sample with the previous sample and Quimis® software. The spectra obtained are easily reproduced in Origin Pro.8® software.

### 5.3 RESULTS AND DISCUSSION

The determination of the organic material followed adapted tests of the author Davies (1974), the calcination method, which consists in weighing 4 g of soil samples and bring the flask temperature to 500 ° C for 5h. Table 5.1 shows the content of organic matter present in each horizon.

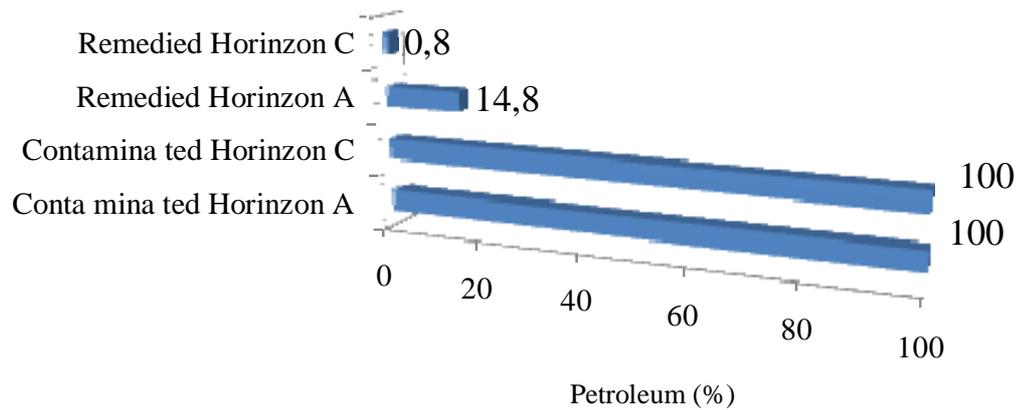
**Table 5.1** - MO content for HA and HC

Soil	Content the MO (%)
Horizon A	5,25
Horizon C	4

Source: Author, 2015.

Figure 5.3 shows the remediation of contaminated horizons in percentage of oil in the samples. Correlating the mass of contaminated soil with the mass of the remediated soil is possible to identify that the percentage oil significantly decreased after remediation with the prepared solution (formulation: plant extract (biosurfactant), glycerin (surfactant), brine and water production). It is observed that at the remedied horizon C (HC) presents a percentage of dopant lower than the horizon (HA), that can is associated with the amount of organic matter (OM) present in HC (Table 5.1).

**Figure 5.10** - Percentage of oil for each soil horizon



Source: Author, 2015.

To perform the statistical treatment of the data obtained in the molecular fluorescence analysis (FIL) initially using the Origin Pro.8® software, we calculated the average of the readings of the samples in triplicate, for more precision in the results, then exported to MatlabR2009b the software to generate the PCA.

Figure 5.4 shows molecular fluorescence emission spectra of soil samples contaminated soil and ground remedied with excitation through LEDs with centered band at 468 nm.

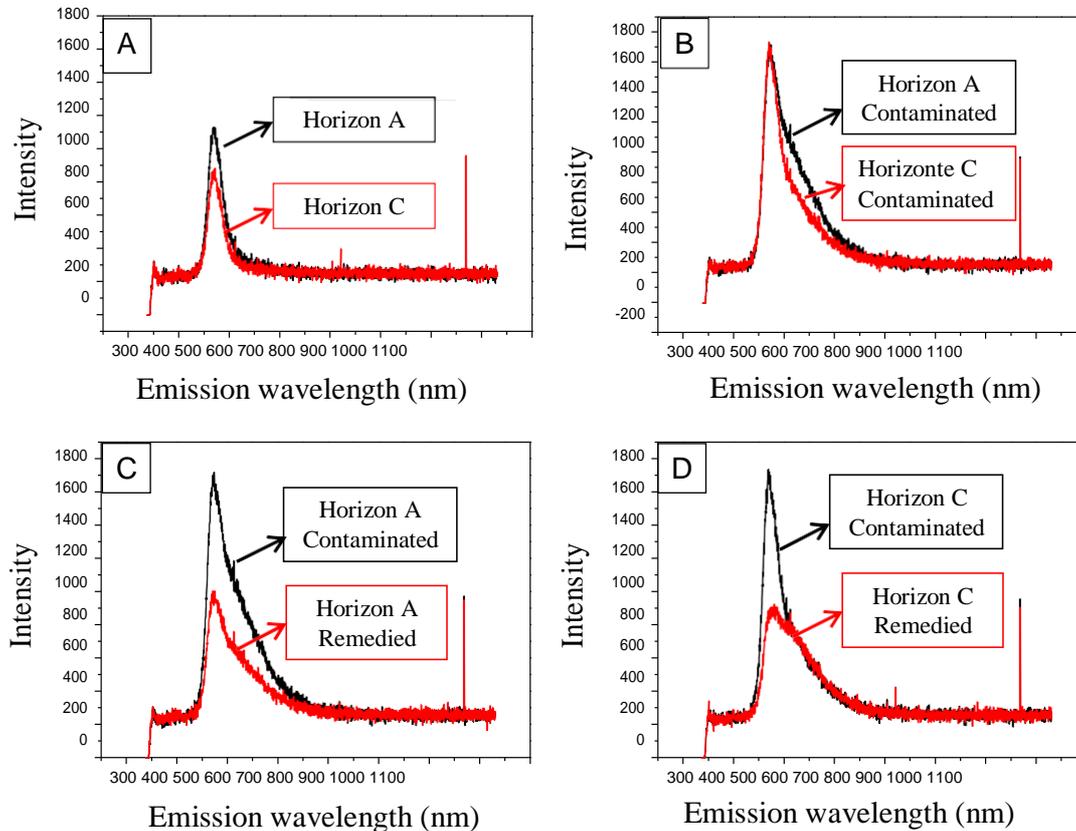
It is noted that in Figure 5.4A the wave spectrum greater is the soil from horizon A in the study, whose change can be connected with the amount of organic material in this horizon when compared to the horizon C.

The fluorescence spectra of contaminated horizons A and C (HA and HC) show variation in the HA band that can be also associated with the amount of organic material, Figure 5.4B. With contaminated HA and HC spectra and remedied (Figure 5.4C and 5.4D), you can view the reduction of the contaminant by decreasing the spectra corresponding to the emission band when compared to the bands of contaminated horizons. Thus, it can be concluded that the efficiency of the method applied to remedy the affected area was effective and proven by Fluorescence Induced LED analysis.

For the preparation of those samples which had their spectra initially treated and arranged in a cube with the same dimensions: 7 x 2047 samples wavelengths 1 x emission wavelength excitation centered at 468 nm. The cube was transformed by unfoldm command MATLAB R2009b® these data were reorganized into a general matrix with the same dimensions: 7 x 2047 general matrix measuring 19 × 27,408. This matrix was processed by

the mean-centering method and then subjected to multivariate analysis PCA with MATLAB R2009b®.

**Figure 5.4** - Emission wave length depending on the intensity of soil samples in natura, contaminated soil and remediedsoil

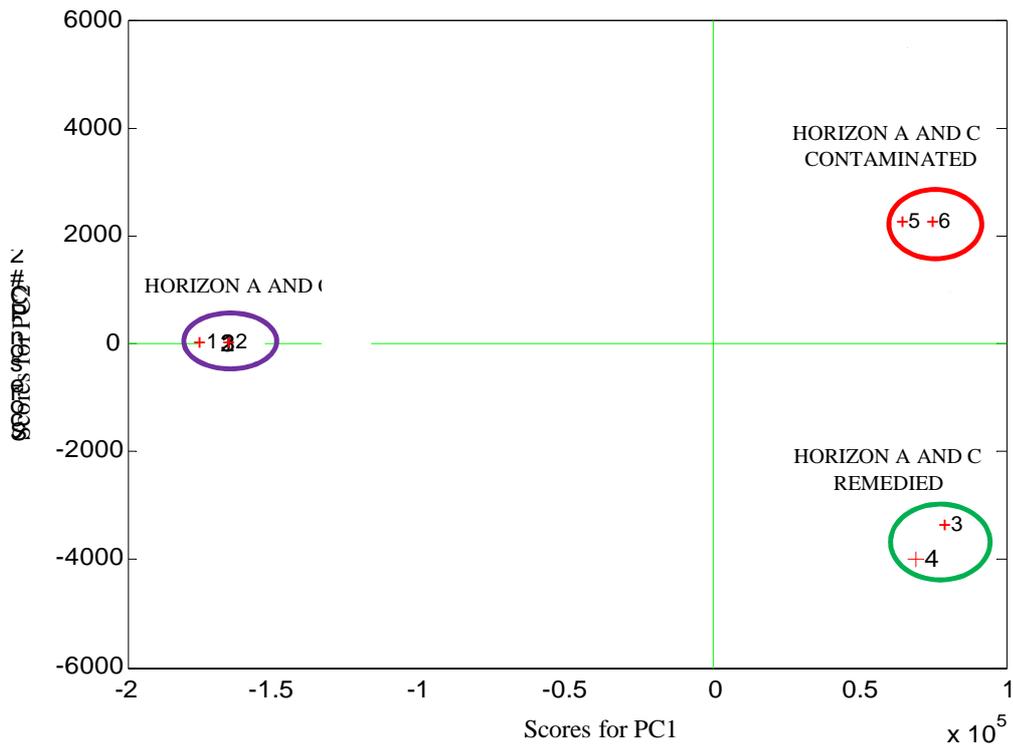


Source: Authhor, 2015.

The PCA presented the data according to their similar characteristics and properties, forming groups of samples. With three principal components (PC) explained 99.93% of the variance of the data being 71.97% for PC1, PC2, and 16.36% to 5.20% for PC3. With PC1 versus PC2 it was possible to separate the samples according to their chemical composition into three distinct regions shown in Figure 5.5 (ground in natura contaminated soil and remedied soil ).

It is noted that the samples of horizons A and C contaminated and remedied were arranged on the right side in different quadrants 2 and 4 respectively, while the Horizons A and C in natura are disposed on the left side between the quadrants 1 and 3 (Figure 5.5).

**Figure 5.5** - PC1 vs. PC2 of soil samples, contaminated soil and remedied plotted from data obtained on the LED Fluorimeter



Source: Author, 2015.

#### 5.4 CONCLUSION

From the studies in articles and academic papers related to the topic discussed, it is possible to see that the development of techniques for recovering contaminated area for industrial, petroleum and its products is growing due to the numerous cases of accidents and the dependence of these activities and products.

The decontamination of soil using a solution prepared with biosurfactant formulation, glycerin, saline, water and produced water with flotation technique was identified by molecular fluorescence technique by means of fluorescence, it was confirmed from spectra and PCA that the remediation performed reached your goal, besides being a simple analysis, low cost.

Although the presentation of sample fluorescence spectra can be observed which results in the increase of the spectrum occurs in the horizon contamination with oil phase and a decrease when the remediation phase to the spectra obtained.

According to multivariate data analysis was the grouping of the samples according to their chemical composition and similar characteristics, proving the application of

flotation with the use of surfactants associated with multivariate data analysis It is possible to see how efficient the remediation the contaminated soil was.

## REFERENCES

AGRAWAL, A.; LIU, Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. xx, p. xx, 2015.

BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Publicado no DOU nº 249**, p. 81-84, 30 dez. 2009.

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 Geociências) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2009.

DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as estimation of soil organic matter. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v. 38, p. 347-353, 1974.

ELLINGSEN, L.; FERY-FORGUES, S. Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, v. 53, p. 201-216, 1988.

FINGAS, M. F.; BROWN, C. E. Review of oil spill remote sensing. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 4, n. 4, p. 199-208, 1997.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009. 306 p.

JOHNSON, C. R.; ASHER, S. A. Ultravioleta resonance spectrometry for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 720-724, 1984.

LIEBERMAN, S. H.; INMAN, S. M.; THERIAULT, G. A. Laser-Induced fluorescence over optical fibers for real-time in situ measurement of petroleum hydrocarbons in seawater. **Oceans**, v. 1, p. 509:514, 1991.

LITERATHY, P.; QUINN, M. Monitoring of Petroleum-Related Environmental Contamination Using Fluorescence Fingerprinting. **Water Practice & Technology**, v. 1, n. 2, 2006.

LÓPEZ-GEJO, J.; PANTOJA, P. A.; SOTELLO, F. F.; CARRILLO LE ROUX, G. A.; QUINA, F. H.; OLLER C. A. N. Electronic and vibrational spectroscopy for remote and online analysis and classification of crude petroleum. In: K. L. Montclair (Eds.). **Petroleum Science Research Progress**, Nova Science Publisher, p. 187-232, 2008.

LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SARUBBO, L. A.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. Characterization, surface properties and biological activity of a biosurfactant produced from industrial waste by *Candida sphaerica* UCP0995 for application in the petroleum industry. **Colloids Surf B Biointerfaces**, v. 102, p. 202-209, 2013.

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

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**, v. 34, n. 4, 2011.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, n. 60, p. 371-380, 2001.

NASH, J.; TRAVER, R. P.; DOWNEY, D. C. **Surfactant-Enhanced in situ Soils Washing.** Usep/Hwerl, Woodbridge ave, Edison NJ 08837-3679. 1986. 57p.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772-776, 2002.

PANTOJA, P. A. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino.** 2010. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, 2010.

RAMOS, E. F. **Contaminação por diesel em argissolo vermelho-amarelo.** 2013. 70f. Monografia (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2013.

ROCHA E SILVA, N. M. P.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Screening of pseudomonas species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 132-139, 2014.

RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; SARUBBO, L. A. Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, p. 34-38, 2014.

RYDER, A. G. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectrometry. **Reviews in Fluorescence**, v. 2, p. 169-198, 2005.

SANTOS, D. K. F.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; SALGUEIRO, A. A.; SARUBBO, L. A. Synthesis and evaluation of biosurfactant produced by *Candida lipolytica* using animal fat and corn steep liquor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p.1:32, 2013.

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

TORMENA, C. A.; BARBOSA, M. C.; COSTA, A. C. S.; GONÇALVES, C. A. Densidade, porosidade e resistência à penetração em Latossolo cultivado sob diferentes sistemas. **Scientia Agricola**, v. 59, n. 4, p. 795:801, out./dez. 2002.

## 6 ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLOTAÇÃO COM SURFACTANTE UTILIZANDO CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

### RESUMO

Uma das principais causas da contaminação do meio ambiente por atividade petrolífera está associada ao transporte de óleo e derivados. Acidentes acontecem a todo tempo, portanto com o intuito de minimizar os danos ao meio ambiente são desenvolvidas novas técnicas de remediação *in situ* e *ex situ* para as áreas afetadas. Nesse contexto, para a descontaminação de um solo contaminado com petróleo foi utilizado o método de remediação associado à técnica de Flotação com uso de surfactante, para assim facilitar a remoção do contaminante. O presente trabalho tem por finalidade remediar o solo classificado como Neossolo quartzarênico coletado na costa, que foi contaminado artificialmente em laboratório. As quantidades de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), antes e após a remediação foram analisados por cromatografia gasosa. A partir dos resultados obtidos da Cromatografia Gasosa (CG), foi possível identificar as substâncias presentes no solo *in natura*, no solo contaminado e em seguida no solo remediado. Observou-se que o solo remediado apresentou uma remoção de 89,88% de HPA e 87,60% de HTP.

Palavras chave: Remediação; solo; petróleo; Flotação; cromatografia; massa.

### ABSTRACT

One of the main causes of environmental contamination by oil activity is associated with the transport of oil and its derivatives. Accidents happen all the time, so in order to minimize damages to the environment, are developed new techniques of remediation *in situ* and *ex situ* for the affected areas. In this context, for the decontamination of contaminated soil with petroleum was used remediation method associated with the flotation technique using the surfactant, facilitateing the remotion of the contaminant. This study aims to remedy the soil classified as Typic Quartzipisamment collected in the coast, which was contaminated artificially in the laboratory. The quantities of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and total petroleum hydrocarbons (TPH) before and after remediation were analyzed by gas chromatography. The results obtained from the Gas Chromatography (GC), it was possible to identify the substances present in the soil in nature, the contaminated soil and then the remedied soil. It was observed that the remedied soil showed a removal of 89,88% HPA and 87,60% TPH.

Keywords: Remediation; soil; petrol; flotation; chromatography; mass.

### INTRODUÇÃO

A ABNT (1995) define o solo como um corpo tridimensional que forma a camada superior da crosta terrestre e que apresenta propriedades diferentes da camada de rocha inferior, ou dos materiais que lhe deram origem, como resultado das interações entre o clima,

o material original, os organismos vivos e o homem. Como exemplo de solo pode-se citar, em clima tropical, o pedalfer que também é constituído por três camadas, a saber, a primeira com húmus e solo lixiviado na sua superfície, na segunda com a presença de alguns óxidos de ferro e alumínio precipitados (todos os materiais solúveis, como os sais carbonatos, foram lixiviados) e a terceira camada constituída de alteritos e granitos.

Define-se como solo contaminado aquele no qual as concentrações das substâncias encontram-se fora do limite recomendado pela legislação e que indicam riscos ao ecossistema e/ou à saúde das pessoas e animais que vivem nesse local. Portanto, o solo deve esta de acordo com a norma do CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009).

O solo trabalhado nesse estudo é o Neossolo quartzarênico, ele apresenta textura arenosa ao longo do perfil e cor amarelada uniforme abaixo do horizonte A, que é ligeiramente escuro. Quando sua ocorrência é considerada de relevo, o seu processo erosivo não é alto, porém deve-se precaver com a erosão devido a textura ser essencialmente arenosa. Por serem profundos, não existem limitações físicas para o desenvolvimento radicular, mas a presença de caráter álico ou de caráter distrófico limita esse desenvolvimento em profundidade, devido, principalmente, a reduzida quantidade de água disponível. Os teores de matéria orgânica, fósforo e micronutrientes são muito baixos. A lixiviação de nitrato é intensa devido à textura essencialmente arenosa (ALMEIDA et al., 2015; TORRADO; SILVA; JUNIOR, 1999).

A classe dos Neossolos compreende solos constituídos por material mineral ou por material orgânico pouco espesso, que não apresentam alterações expressivas em relação ao material originário, devido à baixa intensidade de atuação dos processos pedogenéticos por diversas razões como em razão de características inerentes ao próprio material de origem, como maior resistência ao intemperismo, devido à composição química ou dos demais fatores de formação (clima, relevo ou tempo), que podem impedir ou limitar a evolução dos solos (EMBRAPA, 2006).

Muitas vezes as atividades humanas causam ou agravam problemas no solo, incluindo a erosão e a exaustão de seus compostos minerais. Algumas atividades não promovem o uso sustentável do solo, isto é, não existe uma preocupação com a sua preservação de modo que as gerações futuras possam usufruir dele. Este, quando utilizado de forma sustentável, é capaz de se renovar ano após ano por processos naturais.

A existência de locais contaminados representa uma ameaça real para os ecossistemas e população que nele vive ou trabalha, podendo a sua influência atingir distâncias significativas, devido fundamentalmente, ao elevado potencial de mobilidade de

muitos contaminantes e da interação solo/águas subterrâneas por efeitos de percolação/lixiviação destes. Também existe o tipo de poluição química orgânica, tendo como principal fonte poluidora as indústrias e complexos petroquímicos.

Com relação a esses casos de contaminação, as agências de proteção ambiental juntamente com o governo estão trabalhando para o desenvolvimento de técnicas para identificar o derramamento de óleos, suas características, quantidade de petróleo e seus derivados em solo ou água (FINGAS; BROWN, 1997; JOHNSON; ASHER, 1984; LIEBERMAN; INMAN; THERIAULT, 1991).

Um dos métodos mais utilizados para recuperação das áreas contaminadas é a remediação e vem sendo consolidado em vários países e, recentemente, o Brasil vem fazendo aplicação de suas próprias tecnologias adaptando-as às condições ambientais para uma maior eficiência. Esse método pode ser aplicado de duas maneiras *ex situ* ou *in situ*.

O tratamento *ex situ* consiste em escavar o solo contaminado ou bombear a água subterrânea e levá-lo a tratamento em reatores em batelada (*slurry phase*) ou em fase sólida (*landfarming*, biopilhas e compostagem). Este método apresenta um menor período de tempo para remediação, além de ser uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento (NASH; TRAVER; DOWNEY, 1986).

Já o tratamento *in situ* consiste em estimular a atividade de micro-organismos, através da adição de nutrientes (nitrogênio ou fósforo), adequação da temperatura e/ou introdução do oxigênio, que pode ser feito por sistemas de tubo ou aspersores (*sprinklers*) ou poços de injeção, por ventilação (*bioventing*) e também por arperção subaquática (*air sparging*). Este método requer um período de tempo maior e não garante uma uniformidade do tratamento devido a variabilidade e características dos solos, reduzindo a eficácia do processo (SILVA, 2007).

Existem inúmeras substâncias químicas utilizadas para remediar um solo contaminado, dentre estas se destacam: os surfactantes, os polímeros, a água aditivada com compostos poliméricos, biopolímeros, entre outros.

Os surfactantes constituem uma classe de compostos químicos importantes e que são bastante utilizados em diversos setores industriais, e ainda destaca-se pela utilização na remoção de contaminantes oleosos (SANTOS et al., 2013). Porém, a preocupação ambiental com o uso de padrões ecologicamente corretos vem aumentando, dessa forma, é necessária a procura por surfactantes de origem natural, sendo estes denominados de biosurfactantes (RUFINO et al., 2014).

Em meio aquoso, os surfactantes tendem a se dispersar nas interfaces entre os diferentes graus de polaridades óleo/água e água/óleo (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Os

biosurfactantes diminuem a tensão superficial e aumentam a capacidade de emulsificação/desemulsificação (LUNA et al., 2013) e devido ao seu alto grau de degradabilidade e baixa toxicidade são considerados sustentáveis (ROCHA E SILVA et al., 2014).

A Cromatografia Gasosa é um método de separação de compostos voláteis ou que possam ser volatilizados sem ter suas estruturas alteradas pelo aquecimento. Esta separação faz com que os componentes se dissociem em duas fases, a estacionária e a móvel. A fase estacionária é um líquido de elevado ponto de ebulição, depositado sobre as paredes internas de colunas capilares flexíveis de sílica fundida, extremamente fina e longa, e a fase móvel é um gás inerte, normalmente o hélio, o qual carrega cada componente até a saída da coluna, na qual está localizado um detector (LANÇAS; VILEGAS; GALHIANE, 1994; FERREIRA et al., 2008).

O detector mais adequado para análises qualitativas e quantitativas de n-alcenos e isoprenoides presentes em amostras de óleo total, não fracionado por cromatografia líquida e para as frações de saturados, é o detector de ionização de chama *Flame Ionization Detector* (FID).

Para realização deste trabalho, utilizou-se a técnica analítica a Cromatografia Gasosa para discriminar a amostra do solo em estudo contaminado artificialmente com petróleo e a amostra do solo remediado através da técnica de Flotação, *ex situ*, utilizando solução de surfactante preparada com extrato vegetal (biosurfactante), glicerina (surfactante), água salina e água de produção e com o auxílio da extração por Soxhlet determinar o teor de petróleo presente em cada amostra e com esses resultados verificar a remediação do solo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O solo utilizado no experimento foi coletado próximo à ilha de Itaparica-BA, região do Recôncavo Baiano. As coordenadas do local de coleta são: 8562860 mS/521932 mE, com elevação de 46 m e temperatura média anual de 25°C (HATJE; ANDRADE, 2009).

### **Procedimento experimental de análise**

O solo foi coletado através de um trado manual e armazenado em caixas de papelão revestidas com papel alumínio. Em seguida o mesmo foi levado ao laboratório de pesquisa Lablaser localizado no Instituto de Química - UFBA, para o tratamento prévio.

Retirou-se do solo os galhos e folhas de plantas através de um peneiramento manual e com o objetivo de reduzir a umidade da amostra, a mesma foi seca ao ar livre e posteriormente, foi feita a sua caracterização. Em seguida o solo foi contaminado artificialmente com petróleo em laboratório.

Para iniciar o processo de tratamento de remediação do solo contaminado, adiciona-se ao solo o extrato vegetal (biosurfactante), glicerina (surfactante), água salina e água de produção. A técnica de Flotação foi aplicada com o auxílio de um agitador mecânico elétrico Q235 da Quimis por 10 min com temperatura aproximada de 40°C.

Após o tratamento, as amostras ficaram em descanso por 24h, em seguida foram filtradas para remoção do sobrenadante que consiste na fase líquida da mistura de petróleo e a solução remediadora. O solo tratado foi seco na estufa a 60°C por 20min em um ciclo de três vezes no intervalo de 1h. Em seguida, foi feita a extração por Soxhlet e a concentração das amostras.

## Caracterização e classificação do solo

### *Análise granulométrica do solo*

Para determinação da granulometria do solo, o mesmo foi seco, sendo em sequência submetido a um pré-tratamento, no qual a amostra total é peneirada (2 mm), passando pela catação e maceração com a finalidade de obter o máximo da homogeneização da mesma e o mínimo possível de interferentes.

A análise granulométrica foi feita utilizando o método de difração a laser através do analisador de partículas, modelo 1064 by CILAS. O resultado pode ser visto na Tabela 6.1.

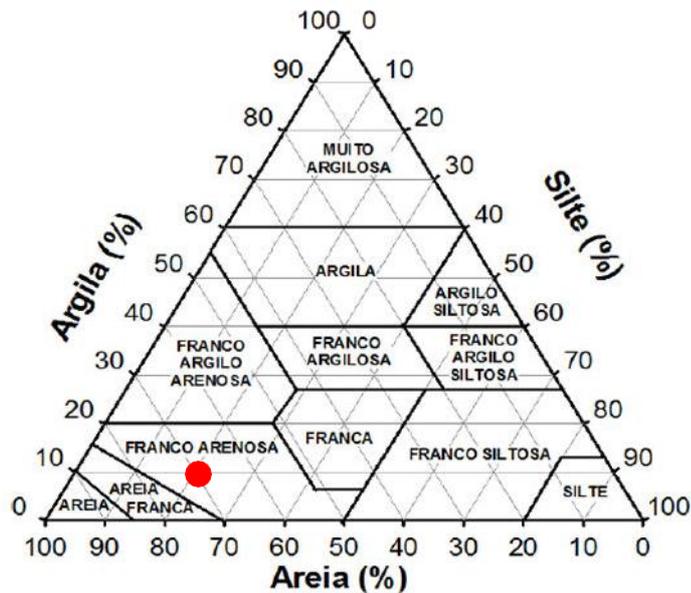
**Tabela 6.1** - Análise granulométrica para os horizontes A e C

<b>Textura</b>	<b>Horizonte A (%)</b>	<b>Horizonte C (%)</b>
Areia Grossa	29,32	26,04
Areia Média	22,61	25,74
Areia Fina	34	37,81
Silte	13,3	9,77
Argila	0,77	0,64
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Fonte: Autoria própria, 2015.

Analisando a distribuição granulométrica apresentada na Tabela 6.1, observa-se que o solo pode ser classificado tipicamente como franco arenoso, de acordo com o triângulo para determinação de classes texturais - IAC, apresentado na Figura 6.1.

**Figura 6.1** - Diagrama para determinação de classes texturais e classificação das amostras em estudo



Fonte: Adaptado de KAISER, 2010.

### *Análise de pH*

Uma das características fisiológicas mais importantes da solução do solo é a sua reação, isto é, ácida, alcalina ou neutra. A maioria dos solos tem pH entre 4,0 e 8,5. A acidez do solo é determinada principalmente pela concentração de hidrogênio + alumínio e oxigênio no solo. Os solos com pH ácido, aumentam a concentração de alumínio, sendo o aumento da acidez do solo um processo natural, mas que pode ser acelerado pelas ações humanas (MANEGHETTI, 2007).

Com a finalidade de comprovar a característica ácida dos dois horizontes do Neossolo quartzarênico do Recôncavo Baiano, foram realizadas medidas de pH utilizando um potenciômetro com eletrodo combinado (EMBRAPA, 1997). A Tabela 6.2 apresenta os valores de pH dos horizontes A e C.

A acidez ativa dos horizontes aumentou ao longo do perfil, o pH varia de moderadamente ácido, na superfície (horizonte A), a muito ácido na camada subsuperficial (horizonte C) constituindo um inibidor da atividade microbiana.

**Tabela 6.2** - Medidas de pH dos horizontes A e C

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>
Horizonte A	6,74
Horizonte C	5,84

Fonte: Autoria própria, 2015.

### **Caracterização do contaminante**

O petróleo utilizado no processo de contaminação artificial foi cedido pela Petrobras (Unidade de operação Sergipe) e suas propriedades, que também foram cedidas pela companhia, encontram-se disponíveis na Tabela 6.3.

Uma análise adicional de densidade foi feita no óleo a 60°C, utilizando o densímetro da Anto-Paar modelo DSA 5000, que segundo o fabricante atende a norma ASTM D 5002, a mesma utilizada pela Petrobras.

**Tabela 6.3** - Especificações do petróleo utilizado

<b>Ensaio</b>	<b>Resultado</b>	<b>Norma</b>
BSW	0,5 %(V)	NBR-14647
Densidade a 20 / 4° C	0,9055 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 5002
Densidade a 60° C	0,8987 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 5002
Grau API a 60° F	24,10	ASTM D 5002
Viscosidade 60° C	42,43 cP	ASTM D 445

Fonte: Petrobras.

### **Extração e concentração das amostras**

Para extração do surfactante presente na folha da planta pertencente à família da *Araceae*, a planta foi coletada de acordo com a metodologia indicada pelo Herbário localizado na UFBA, com a utilização das ferramentas apropriadas e armazenamento em vidros ambar, como indicado. Após a coleta, a planta foi tratada para remoção de interferentes (animais) e em seguida a folha foi triturada no liquidificador, Mondial *Power* 1, com água destilada e depois deixada em repouso por 24h.

Para extrair e concentrar as substâncias/compostos presentes no solo foi realizado a pesagem de cerca de 5g do horizonte A e do horizonte C, 2g do solo contaminado e do solo remediado, em seguida lavados com o diclorometano por 4h no extrator de *Soxhlet*. Os

extratos obtidos foram concentrados no equipamento rota evaporador, sendo necessária a diluição das amostras de solo contaminado devido à alta concentração de extrato.

### **Cromatografia Gasosa (CG)**

A identificação e determinação dos HTPs e HPAs foram realizadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de massas (CG/MS, Agilent 7890B; Amostrador Automático 7693; Detetor de massa 5977A).

As amostras foram dissolvidas para 500  $\mu\text{L}$  de diclorometano e diretamente injetadas, no modo splitless. Coluna 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 (300Kpa 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 programada 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 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 ng mL<sup>-1</sup>).

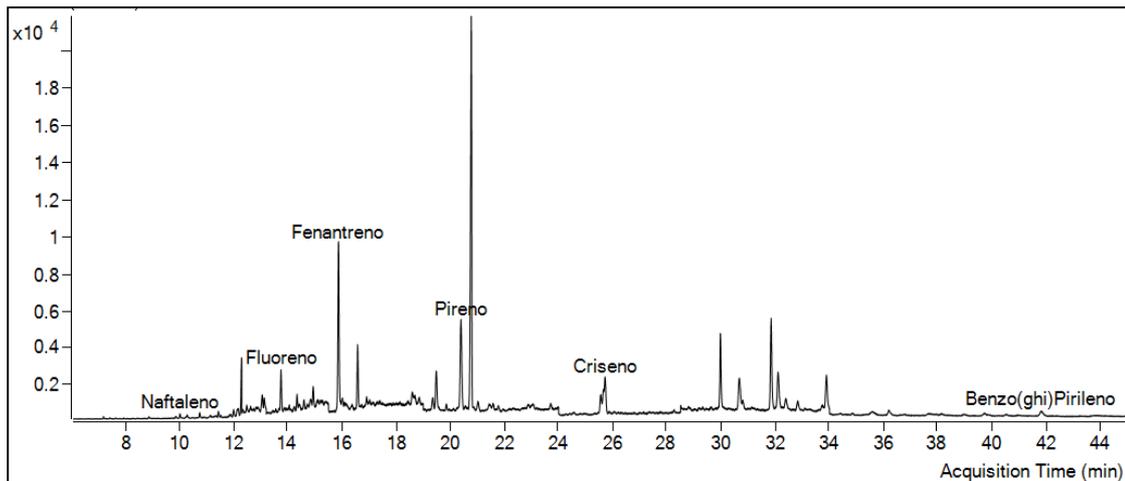
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os compostos orgânicos presentes no horizonte A e C, tem na sua composição matéria orgânica dispersa no Neossolo quartzarênico. Essa composição da matéria orgânica pode ter origem do material em decomposição depositado no mesmo e compostos ou elementos lixiviados e/ou precipitado.

Para essa caracterização foram analisados os cromatogramas do Neossolo (dos horizontes A e C) contaminados com petróleo ou não. Foram encontrados compostos típicos, Figura 6.2, que são provenientes da matéria orgânica em decomposição nos solos e também em combustíveis fósseis como retratados na literatura (MARQUES, 2009).

No cromatograma do horizonte A (Figura 6.2), foram encontrados composto naftaleno, fluoreno, fenatreno, pireno, criseno e benzo (ghi) pirileno que são compostos policíclicos aromáticos (HPA). Isto caracteriza por meio da Cromatografia Gasosa tais compostos característicos do solo não contaminado da região estudada.

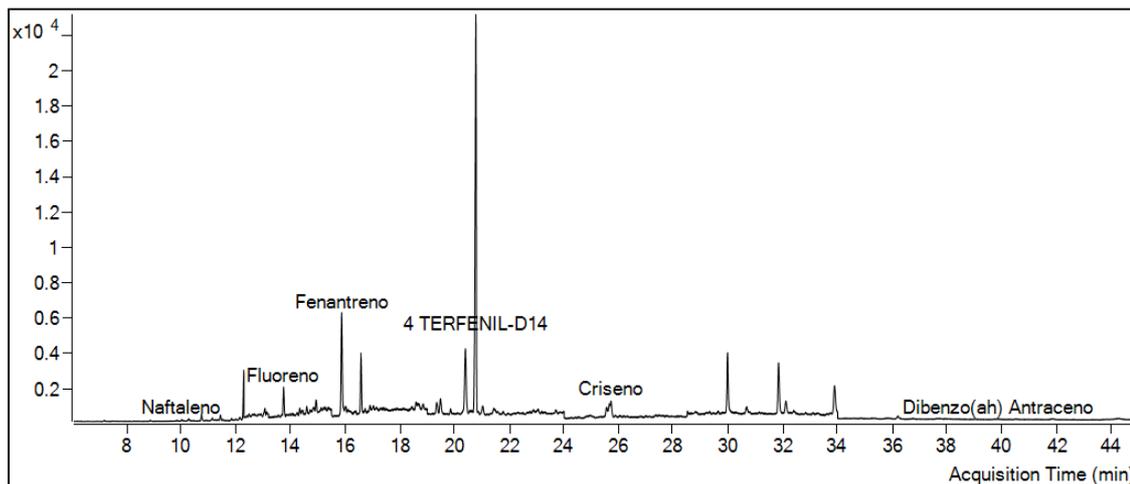
**Figura 6.2** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação dos HPAs para Horizonte A



Fonte: Autoria própria, 2015.

Para o cromatograma do horizonte C (Figura 6.3), foram encontrados os mesmos compostos presentes no horizonte A (naftaleno, fluoreno, fenatreno, pireno e criseno) diferindo do composto dibenzo (ah) antraceno que são compostos policíclicos aromáticos (HPA).

**Figura 6.3** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação de HPAs para Horizonte C

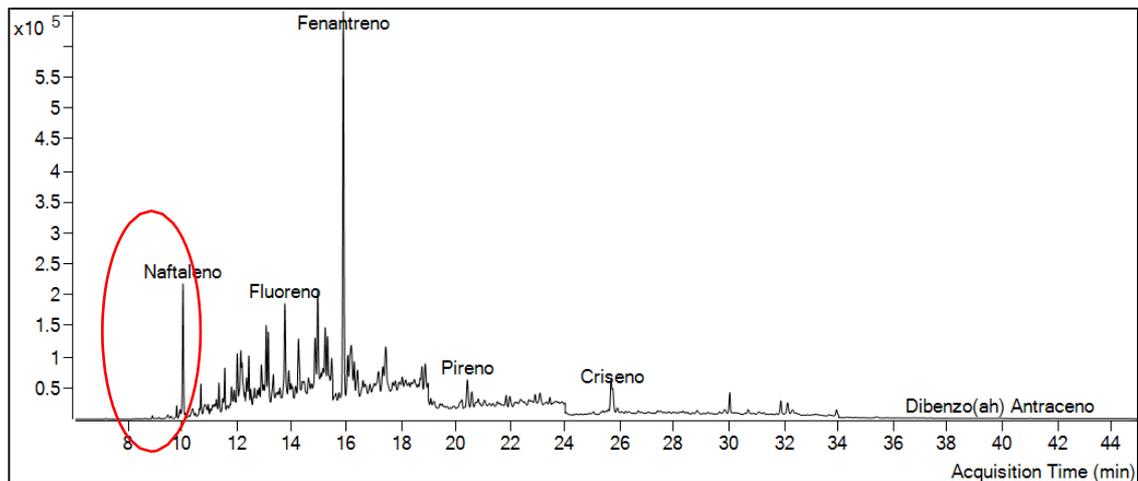


Fonte: Autoria própria, 2015.

Para o cromatograma do solo contaminado com petróleo (Figura 6.4), foram encontrados os mesmos compostos presentes no horizonte A e C, aumentando as concentrações dos mesmos devido à adição do contaminante, evidenciado nos cromatogramas

e nas suas respectivas áreas cromatograficas. Em destaque nas Figuras 6.4 e 6.5, observa-se a redução de 99,3% do Naftaleno após a realização da remediação.

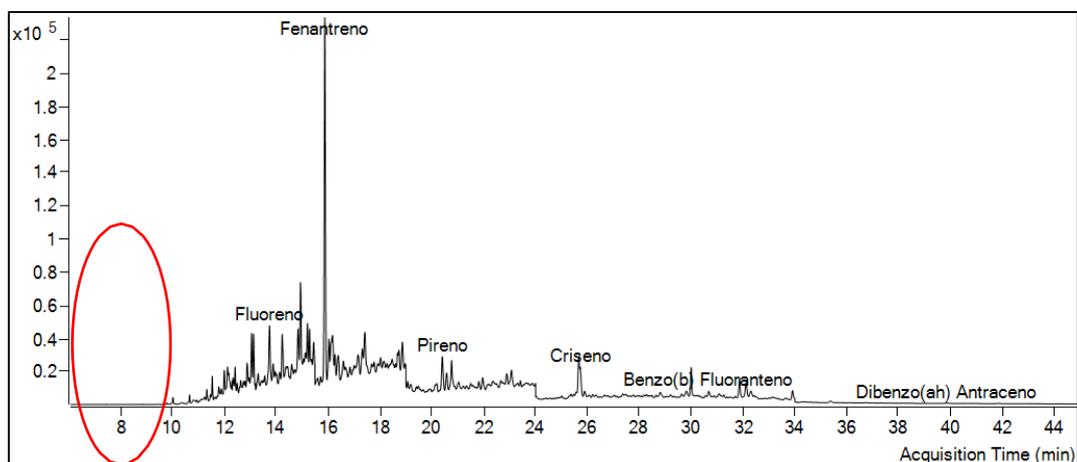
**Figura 6.4** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação de HPAs para o solo contaminado com petróleo



Fonte: Autoria própria, 2015.

Para o cromatograma do solo remediado (Figura 6.5) ficou evidenciado que os compostos presentes no solo contaminado e no solo remediado se mantiveram constantes nas respectivas amostras diferindo apenas na sua concentração. Este fato foi constatado pela análise das áreas dos picos cromatográficos (a diferenças das áreas) das amostras (Tabela 6.4) e pela concentração dos compostos (Tabela 6.5).

**Figura 6.5** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação de HPAs para o solo remediado



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela 6.4 - Áreas dos picos cromatográficos das amostras do solo em estudo**

Compostos HPAs	Área				
	Horizonte A ( <i>in natura</i> )	Horizonte C ( <i>in natura</i> )	Solo Contaminado	Solo Remediado	$\Delta = \text{Solo Cont} - \text{Solo Rem}$
1. Naftaleno	517,100	233,975	593267,007	9522,309	583744,7
2. Acenaftileno	980,278	340,434	33483,400	5949,364	27534,04
3. Acenafteno	322,787	63,983	20148,873	5020,015	15128,86
4. Fluoreno	3091,517	2190,150	223282,239	58276,550	165005,7
5. Fenantreno	12236,186	7688,124	860361,792	311658,617	548703,2
6. Antraceno	475,793	328,935	68958,246	35687,387	33270,86
7. Fluoranteno	3231,047	1371,157	4726,024	4604,038	121,986
8. Pireno	9218,482	6609,038	84424,075	38682,976	45741,1
9. Benzo (a) antraceno	958,411	486,392	2833,690	3308,982	-475,292
10. Criseno	1253,520	718,474	51122,754	27622,298	23500,46
11. Benzo (b) fluoranteno	2518,552	360,687	7684,263	3429,030	4255,233
12. Benzo (K) fluoranteno	291,361	145,979	759,154	238,584	520,57
13. Benzo (a) pireno	445,453	129,677	1248,845	884,089	364,756
14. Indeno (123cd) pireno	21,290	1,247	174,659	108,118	66,541
15. Dibenzo (ah) antraceno	159,037	26,130	1968,114	1002,359	965,755
16. Benzo (ghi) perileno	735,596	98,028	1654,369	1051,165	603,204

Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela 6.5** - Concentração dos compostos presentes nas amostras de solo em estudo

Compostos HPAs	Concentração $\mu\text{g.Kg}^{-1} = \text{ppb}$			
	Horizonte A ( <i>in natura</i> )	Horizonte C ( <i>in natura</i> )	Solo Contaminado	Solo Remediado
Naftaleno	114,10	<LQ*	253747,43	1666,973
Acenaftileno	135,54	<LQ*	13598	914,329
Acenafteno	<LQ	<LQ*	12784,50	1258,998
Fluoreno	2078,11	409,715	117827,06	12967,102
Fenantreno	6167,99	1190,693	274894,08	42834,364
Antraceno	740,85	201,997	21564,35	4804,965
Fluoranteno	1116,80	100,766	1167,17	480,526
Pireno	3353,04	696,615	22124,06	4255,196
Benzo (a) antraceno	424,21	69,841	792,61	390,885
Criseno	795,50	144,616	20079,27	4609,590
Benzo (b) fluoranteno	949,40	43,001	1926,29	365,943
Benzo (K) fluoranteno	499,86	133,372	453,47	136,157
Benzo (a) pireno	216,13	25,105	370,04	113,541
Indeno (123cd) pireno	98,63	26,594	117,14	40,263
Dibenzo (ah) antraceno	4,05	<LQ	1114,02	220,875
Benzo (ghi) perileno	305,43	<LQ	566,15	139,383

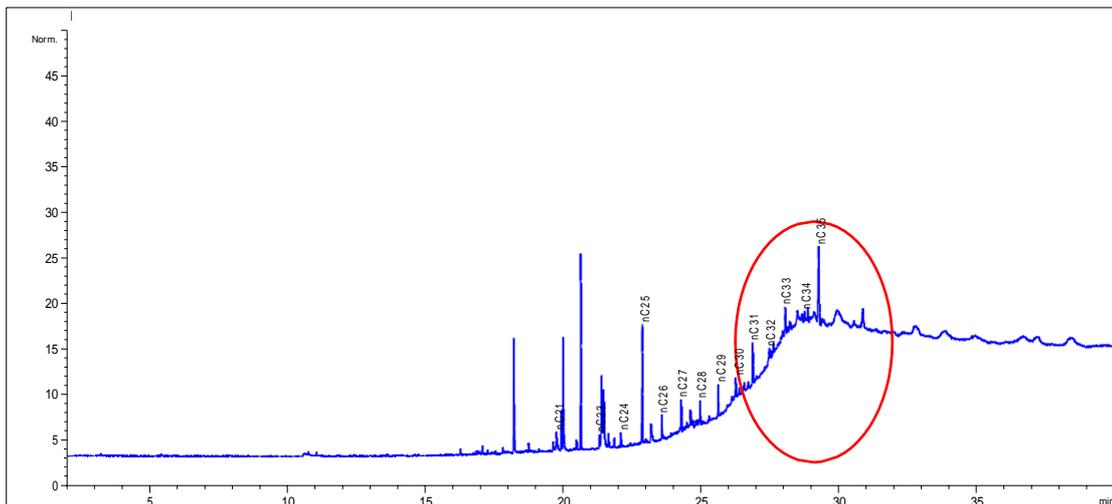
\*Limite de Quantificação - LQ =0,10 ppb.

Fonte: Autoria própria, 2015.

Ainda com relação à concentração dos compostos observa-se que o Naftaleno presente no solo contaminado com 253747,43 ppb passou a 1666,973 ppb (Tabela 6.5), após a remediação demonstrando ter remediado o solo inicialmente contaminado com petróleo.

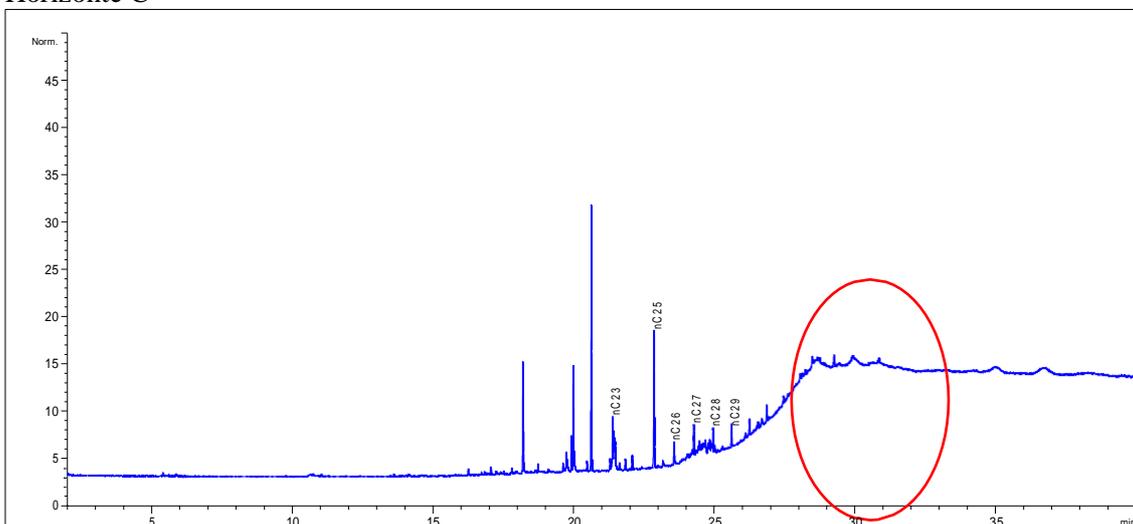
As Figuras 6.6 e 6.7 apresentam os cromatogramas que representam o Hidrocarbonetos de Total de Petróleo (HTP) para o horizonte C; é observada a ausência dos picos nC<sub>10</sub> e nC<sub>11</sub> presentes no horizonte A e também observa-se que houve uma redução picos presentes no mesmo evidenciando que há uma retenção de todos os compostos de uma camada para outra do solo que pode ser atribuído a ação microbiana e a capilaridade do solo (permeabilidade).

**Figura 6.6** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação dos HTPs para Horizonte A



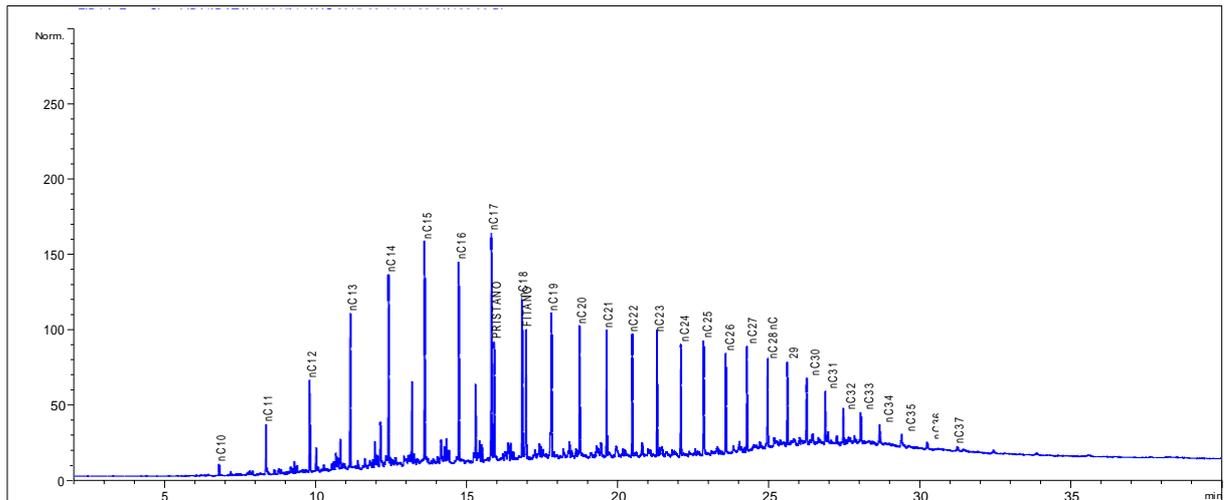
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura 6.7** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação dos HTPs para Horizonte C



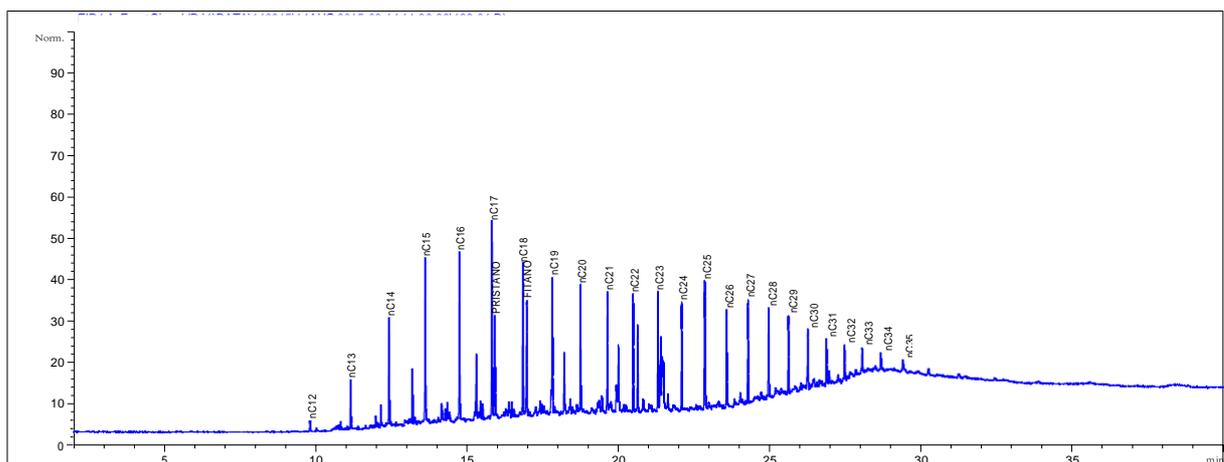
A Figura 6.8 e 6.9 apresenta os cromatogramas para as amostras de solo contaminado e remediado. A partir da redução de 89,88% de HPA e 87,60% de HTP das concentrações dos compostos presentes no solo contaminado demonstrando que a remediação foi significativa.

**Figura 6.8** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação dos HTPs para o solo contaminado



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura 6.9** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação dos HTPs para o solo remediado



Fonte: Autoria própria, 2015.

## CONCLUSÃO

A caracterização da amostra de solo foi definida através das análises de pH (moderadamente ácido a muito ácido), granulometria (franco arenoso) e a identificação dos

compostos presentes na amostra *in natura*. O solo foi classificado como Neossolo quartzarênio (JACOMINE, 2008-2009; EMBRAPA, 2006).

Os 16 HPAs presentes na amostra foram bem separados por Cromatografia de Massa e para tal análise foi utilizado à extração Soxhlet com intuito de evitar perda da amostra.

Foi realizado teste de remediação no Neossolo quartzarênio contaminado com petróleo, utilizando uma solução preparada com formulação de extrato vegetal (biosurfactante), glicerina (surfactante), água salina e água de produção, no qual foi possível remover HTPs com eficiência de 87,60% e HPAs de 89,88% considerando o ensaio realizado. Também foi observada a eficiência da remediação do solo através da redução das áreas dos picos do solo contaminado e para as áreas do solo remediado e ainda pela concentração dos compostos que se mantiveram constantes nas amostras.

Alguns fatores como o pH ácido do solo, a granulometria que mostra um solo arenoso e conseqüentemente uma baixa área superficial, favoreceram a adsorção do contaminante, são fatores que auxiliaram o tratamento do mesmo.

## REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas e Técnicas. Amostras de Solos. **NBR 6502**, Rochas e solos, 1995, 18p.

BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Publicado no DOU nº 249**, p. 81-84, 30 dez. 2009.

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.

FINGAS, M. F.; BROWN, C. E. Review of oil spill remote sensing. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 4, n. 4, p. 199-208, 1997.

JOHNSON, C. R.; ASHER, S. A. Ultravioleta resonance spectrometry for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 720-724, 1984.

LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H.Y.; GALHIANE, M. S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solo. I. Determinação da adsorção/desorção. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 4, n. 4, p. 49-56, 1994.

LIEBERMAN, S. H.; INMAN, S. M.; THERIAULT, G. A. Laser-Induced fluorescence over optical fibers for real-time in situ measurement of petroleum hydrocarbons in seawater. **Oceans**, v. 1, p. 509-514, 1991.

LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SARUBBO, L. A.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. Characterization, surfactant properties and biological activity of a biosurfactant produced from industrial waste by *Candida sphaerica* UCP0995 for application in the petroleum industry. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 202-209, 2013.

MARQUES, F. E. **Matéria orgânica de Latossolo com horizonte A húmico**. 2009. 144f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2009.

NASH, J.; TRAVER, R. P.; DOWNEY, D. C. **Surfactant-Enhanced in situ Soils Washing**. Usep/Hwerl, Woodbridge ave, Edison NJ 08837-3679. 1986. 57p.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772-776, 2002.

ROCHA E SILVA, N. M. P.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Screening of pseudomonas species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 132-139, 2014.

RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; SARUBBO, L. A. Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, p. 34-38, 2014.

SANTOS, D. K. F.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; SALGUEIRO, A. A.; SARUBBO, L. A. Synthesis and evaluation of biosurfactant produced by *Candida lipolytica* using animal fat and corn steep liquor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p. 1-32, 2013.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F. NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.

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

## 7 CONCLUSÃO

No mapeamento tecnológico realizado conclui-se que existe uma tendência ao crescimento de depósitos, mesmo que irregular, indicando assim que diversas pesquisas para o desenvolvimento de novos métodos ou técnicas associadas ou combinadas têm sido realizadas e encontram-se concentrada nos países mais desenvolvidos, sendo dominado pela China, Rússia e Estados Unidos, com destaque para o avanço no número de depósitos realizados pela China nos últimos anos. No Brasil, foi identificado apenas um documento de patente depositado, demonstrando que existe muito a ser desenvolvido dentro do tema em estudo e mostra a falta de articulação entre universidades, empresas e governo, indicando assim, a necessidade de novos incentivos que estimule o aumento e fortaleça a capacidade de inovação no país neste segmento. Ainda com relação aos detentores da tecnologia a maioria foi por inventores independentes, seguido de empresa e academia, no qual o maior número de pedidos referem-se à utilização de microrganismos, bactérias, cultivo de plantas, extrato vegetal, biomassa, raízes, folhas e caule associados a diversas técnicas de descontaminação. A fitorremediação, a biorremediação, a Flotação, a degradação e a remediação são as técnicas mais utilizadas para recuperação de áreas contaminadas utilizando bactérias, microrganismos, cultivo, extrato vegetal, surfactantes e biosurfactantes usados de forma isolada ou associada.

Através da análise de Fluorescência Molecular (Fluorescência Induzida por LED) foi comprovado a partir dos espectros e PCA que remediação realizada atingiu o seu objetivo, além de ser uma análise simples, de baixo custo e não destrutiva. Na apresentação dos espectros de fluorescência das amostras, se observa resultados no qual aumenta o espectro de fluorescência na fase de contaminação do horizonte com petróleo e uma redução quando na fase de remediação para os espectros obtidos. De acordo com a análise multivariada de dados ocorreu o agrupamento das amostras de acordo com sua composição química e características semelhantes, comprovando assim, a eficiência do método aplicado para remediar o solo contaminado com petróleo. Portanto, a aplicação da técnica com o uso dos surfactantes associada à análise multivariada dos dados é possível observar o quão eficiente foi a remediação do solo contaminado.

Os parâmetros físico-químicos utilizados na determinação das características das amostras auxiliaram na classificação do solo e na determinação da remediação do mesmo através de ensaios realizados seguindo normas e métodos encontrados na literatura. A

exemplo segue a análise de pH, granulometria, matéria orgânica, porosidade, permeabilidade, cromatografia gasosa e fluorescência.

Em escala de bancada, os resultados mostraram que a remediação do neosseolo quartzarênico contaminado artificialmente com petróleo utilizando a solução preparada com formula de extrato vegetal (biosurfactante), glicerina (surfactante), água de produção e água salina, alcançaram uma considerável eficiência na redução das concentrações de HTP's na faixa do n-C<sub>12</sub> ao n-C<sub>40</sub> e dos 16 HPAs. Os resultados indicaram redução de aproximadamente 89,88% de HPA total. Também pode ser observado pela redução das áreas dos picos cromatográficos do solo contaminado e remediado. No solo contaminado, o fenantreno e o pireno foram os compostos majoritários, correspondendo juntos a 62,62% do total dos HPAs. Os HTPs de cadeia carbônica mais longa foram removidos com eficiência comparável aos HTPs de cadeias carbônica menores, demonstrando que HTPs de maior massa molecular não foram menos susceptíveis ao processo de remediação.

Contudo o que já foi dito, a aplicação do extrato vegetal como biosurfactante associado à glicerina (surfactante), água de produção e água salina com a Flotação na remediação do solo contaminado com petróleo foi eficiente na remoção das grandes cadeias carbônicas presente no contaminante comprovada pelos ensaios físico-químicos realizados nas amostras em caráter de bancada laboratorial.

## 8 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta pesquisa representa o primeiro trabalho de mestrado realizado no Pospetro/IGEO/UFBA que tem como foco o estudo da remediação de solo contaminado com petróleo aplicados na remediação *ex situ* a partir da técnica de Flotação associada a surfactantes. O desenvolvimento dessa dissertação desencadeou consigo novas propostas de trabalho, listadas abaixo:

- esquematizar e construir uma estação de separação e tratamento para o sobrenadante resultante da remedição utilizando os surfactantes, a água de produção e água salina;
- realizar o estudo sobre melhores condições para aplicação da Flotação (pH, influência das concentrações das substâncias);
- realizar o mesmo estudo para diferentes poluentes orgânicos, em vários tipos de solo, tendo a Flotação e o Neossolo quartzarênico do Recôncavo Baiano como um caso base;
- avaliar também a eficiência desses surfactante na remoção de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cd) utilizando a técnica de Flotação *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 desse processo.

## REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas e Técnicas. Amostras de Solos. **NBR 6502**, Rochas e solos, 1995, 18p.
- ADEKUNLE, I. M. Bioremediation of soils contaminated with nigerian petroleum products using composted municipal wastes. **Bioremediation Journal**, v. 15, n.4, p. 230-241, 2011.
- AGRAWAL, A.; LIU, Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. xx, p. xx, 2015.
- AISLABIE, J. M.; BALKS, M. R.; FOGHT, J. M.; WATERHOUSE, E. J. Hydrocarbon spills on Antarctic soils: effects and management. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 1265-1274, 2004.
- ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 34, 2002.
- ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**, New York. Academic Press, 1994, 302p.
- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Revista Eclética Química**, v. 35, n. 3, 2010.
- ANDRADE, M. F. **A contaminação por chumbo em Santo Amaro-BA: a ciência e o mundo da vida no estuário do Rio Subaé**. 2012. 119f. Dissertação (Mestrado em Saúde, Ambiente e Trabalho) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.
- BARBOSA, E. M.; BARATA, M. M. L.; HACON, S. S. A saúde no licenciamento ambiental: uma proposta metodológica para a avaliação dos impactos da indústria de petróleo e gás. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 17, n. 2, 2012.
- 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, RS, 2005.
- BHUPATHIRAJU, V. K.; KRAUTER, P.; HOLMAN, H. N.; CONRAD, M. E.; DALEY, P. F.; TEMPLETON, A. S.; HUNT, J. R.; HERNANDEZ, M.; ALVAREZ-COHEN, L. Assessment of in-situ bioremediation at a refinery waste-contaminated site and an aviation gasoline contaminated site. **Biodegradation**, v. 13, p. 79-90, 2002.
- 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. B100, p. 285-300, 2003.
- 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, BA, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Avaliação de Risco à Saúde Humana por Metais Pesados em Santo Amaro da Purificação**. Brasília: Ministério da Saúde, 2003.

BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Publicado no DOU nº 249**, p. 81-84, 30 dez. 2009.

CHOI SANG IL (Coréia do Sul). Choi Sang Il; Han Sang Geun; Seo Yong Sik; So Jeong Hyeon. **System for treating petroleum contaminated soil by soil flushing and in-situ electroflotation, and method thereof**. KR100492766, 13 de março de 2003.

CLARK, JR. R. C.; BROWN, D. N. Petroleum properties and analyses in biotic and abiotic systems. In: Malis, D. C. Effects of petroleum on Arctic and Subarctic environments in organisms. 1 Nature and fate of petroleum. New York: Academic Press, 1977.

CONAWAY LAWRENCE; KELLER MICHAEL R.; NOBLE ROGER K. (Estados Unidos). Conaway Lawrence; Keller Michael R.; Noble Roger K. **Method and apparatus for separating bitumen from particulate substrates**. US2002US19393, 27 de fevereiro de 1997.

CORSEUIL, H. X. **Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors**. 1992. PhD dissertation, Ann Arbor, MI, EUA, 1992.

DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as estimation of soil organic matter. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v. 38, p. 347-353, 1974.

DERKIES, D. L.; SOUDERS, S. H. Pollution Prevention and Waste Minimization Opportunities for Exploratin and Production Operations. SPE Paper N° 25934. 1993. 6p.

DIVYA, O.; MISHRA, A. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel–kerosene mixtures: A comparative study. **Analytica Chimica Acta**, v. 592, p. 82-90, mai. 2007.

DMT GMBH (Alemanha). Beyer Michael Dr; Fuisting Juergen; Leonhard Joachim Dr; Sinder Christoph. **Process for soil remediation**. DE4333490, 2 de janeiro de 1993.

DUA, M.; SINGH, A.; SETHUNATHAN, N.; JOHRI, A. K. Biotechnology and bioremediation: successes and limitations. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, p. 143-152, 2002.

DUTRAS, R. C. L.; TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Importância de amostras em Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) na investigação de constituintes em materiais compostos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 1, p. 41-47, 1995.

ECOTECHNIEK BV (Alemanha). Pos Jacobus. **Flotation plant with vertical lamellae**. GR3015307, 29 de agosto de 1991.

ELLINGSEN, L.; FERY-FORGUES, S. Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, v. 53, p. 201:216, 1988.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. – Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2006. 306p.: il.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FARIAS, F. M. C. **Funções orgânicas**. Sala de leitura, 2015. Disponível em: <[http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL\\_funcoes\\_organicas.pdf](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_funcoes_organicas.pdf)>. Acesso em: 31 mar. 2015.

FERREIRA, B. A.; FABRIS, J. D.; SANTANA, D. P.; CURI, N. Óxidos de ferro das frações areia e silte de um Nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 405, 2003.

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.

FINGAS, M. F.; BROWN, C. E. Review of oil spill remote sensing. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 4, n. 4, p. 199-208, 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 Controlo e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração - criada pelo Decreto-Lei 120/99 de 16 de Abril. 2000. 329p.

FRAZÃO, L. A.; PÍCCOLO, M. C.; FEIGL, B. J.; CERRI, C. C.; CERRI, C. E. P. Propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado mato-grossense. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 5, p. 641-648, Brasília, mai. 2008.

GEN ELECTRIC (Estados Unidos). El-Shoubary Youssef; Woodmansee Donald E. **Electric enhancement of adsorbent flotation separation**. US19940254840, 6 de junho de 1994.

GIGUERE MARCEL L. (Canadá). Reconditioning soils contaminated by crude oils or other refined petroleum products. US19820341824, 2 de junho de 1980.

GONÇALVES, O. **Biorremediação de substrato de manguezal contaminado com petróleo, através da adição de nutrientes e de fungos aspergillus fumigatus e pinicillium**. 2012. 183f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.

HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopis no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBRISO/IEC 17025**. 2010. 50f. Trabalho

de conclusão de curso (Bacharel em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

HAKSTEGE, A. L.; VAN GELDERMALSEN, A. Pilot remediation of sediment from the petroleum harbour in Amsterdam. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 6-8, 1998.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009. 306p.

JACOMINE, P. K. T. **A nova classificação brasileira de solos**. Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica, v. 5 e 6, p. 161-179, 2008-2009.

JOHNSON, C. R.; ASHER, S. A. Ultravioleta resonance spectrometry for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 720:724, 1984.

KAISER, D. R. **Solos Florestais - Aulas Práticas**. 2010. 109f. Departamento de Solos, Universidade Federal De Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, 2010.

KENNISH, M. J.; LUTZ, R. A. Growth breaks in the shell of vesicomid clams from deep-sea hydrothermal vents. **EOS, AGU Transactions**, v. 72, p. 154, 1991.

KLOECKNER OECOTEC (Alemanha). Mackeprang Michael Dipl Ing; Weber Thomas. **Removing impurities from contaminated soil - by washing with addn. of hydrophobic solid as carrier for adsorbed harmful substances**. DE19914140845, 11 de dezembro de 1990.

KOONS, C. B.; McAULIFFE, C. D.; WEISS, F. T. Environmental aspects of produced waters from oil and gas extraction operations in offshore and coastal waters. SPE Paper N° 6284. 1976. 7p.

KOREA SOIL REMEDIATION TECH CO (Coréia do Sul). Choi Hee Chul. **Remediation method of petroleum contaminated soil with iron salt and hydrogen peroxide**. KR20080070450, 21 de setembro de 2008.

LANÇAS, F. M.; VILEGAS, J. H.Y.; GALHIANE, M. S. Uso de técnicas cromatográficas para a avaliação de propriedades físico-químicas de pesticidas em solo. I. Determinação da adsorção/desorção. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 4, n. 4, p. 49-56, 1994.

LIEBERMAN, S. H.; INMAN, S. M.; THERIAULT, G. A. Laser-Induced fluorescence over optical fibers for real-time in situ measurement of petroleum hydrocarbons in seawater. **Oceans**, v. 1, p. 509-514, 1991.

LIN, C. Y.; TJEERDEMA, R. S. Crude oil, oil, gasoline and petrol. **Encyclopedia of Ecology**, p. 797-805, 2008.

LITERATHY, P.; QUINN, M. Monitoring of Petroleum-Related Environmental Contamination Using Fluorescence Fingerprinting. **Water Practice & Technology**, v. 1, n. 2, 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, 2004.

LÓPEZ-GEJO, J.; PANTOJA, P. A.; SOTELLO, F. F.; CARRILLO LE ROUX, G. A.; QUINA, F. H.; OLLER C. A. N. Electronic and vibrational spectroscopy for remote and online analysis and classification of crude petroleum. In: K. L. Montclair (Eds.). **Petroleum Science Research Progress**, Nova Science Publisher, p. 187-232, 2008.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de oceanografia e química e geológica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2003.

LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SARUBBO, L. A.; CAMPOS-TAKAKI, G. M. Characterization, surface properties and biological activity of a biosurfactant produced from industrial waste by *Candida sphaerica* UCP0995 for application in the petroleum industry. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 202-209, 2013.

MAMANI, M. C. V. **Determinação qualitativa e quantitativa de metais em plantas medicinais por fluorescência de raios-x e voltametria de redissolução anódica**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.

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, Rio Claro, SP, 2006.

MARÍN, J. A.; MORENO, J. L.; HERNÁNDEZ, T.; GARCÍA, C. Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. **Biodegradation**, v. 17, p. 251-261, 2006.

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

MARQUES, F. E. **Matéria orgânica de Latossolo com horizonte A húmico**. 2009. 144f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 2009.

MARQUES, L. S.; CARVALHO, R. R.; SOUZA, M. A.; SANTOS, L. T. S.; GUIMARÃES, A. K.; QUINTELLA, C. M. Mapeamento patentário de recuperação avançada de petróleo (eor) com aditivos poliméricos/biopoliméricos e surfactantes. **Caderno de Prospecção**, v. 7, n. 2, p. 198-207, 2014.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M.; TANAJURA, A. A.; SILVA, H. R. G.; FERNANDO, J. E. S.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M.; SANTOS, M. A.; NASCIMENTO, L. L. Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration. **Talanta**, v. 35, n. 1, p. 430-434, 2011.

MONYEM, A.; VAN GERPEN, J. H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. **Biomass&Bioenergy**, v. 20, p. 317, 2001.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. **Engineering Geology**, n. 60, p. 371-380, 2001.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Is MUGA Scan Necessary in Patients With Low-Risk Breast Cancer Before Doxorubicin-Based Adjuvant Therapy? **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 425-428, 2001.

NANO, G.; BORRONI, A.; ROTA, R. Combined slurry and solid phase bioremediations of diesel contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, p. 79-94, 2003.

NASH, J.; TRAVER, R. P.; DOWNEY, D. C. **Surfactant-Enhanced in situ Soils Washing**. Usep/Hwerl, Woodbridge ave, Edison NJ 08837-3679. 1986. 57p.

**NEOSSOLO quartzarênico**. Lavras: Universidade Federal de Lavras, s.d. Disponível em: <<http://www.dcs.ufla.br/Cerrados/Portugues/CNeossolo.htm>>. Acesso em: 01 jun. 2015.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, p. 772-776, 2002.

PANTOJA, P. A. **Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino**. 2010. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, 2010.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

PLAMBECK NORBERT (Alemanha). Decontamination of contaminated soil - by mixing it with water in order to pump it through cleaning pipe. DE19904022896, 18 de julho de 1990.

RAHMAN, K. S. M.; BANAT, I. M.; THAHIRA, J. Bioremediation of gasoline contaminated soil by a bacterial consortium amended with poultry litter, coir pith and rhamnolipid biosurfactant. **Bioresource Technology**, v. 81, p. 25-32, 2002.

RAMOS, E. F. **Contaminação por diesel em argissolo vermelho-amarelo**. 2013. 70f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

REYES-BOZO, L.; GODOY-FAÚNDEZ, A.; HERRERA-URBINA, R.; Higuera, P.; SALAZAR, J. L.; VALDÉS-GONZÁLEZ, H.; VYHMEISTER, E.; ANTIZAR-LADISLAO, B. Greening Chilean copper mining operations through industrial ecology strategies. **Journal of Cleaner Production**, v. 84, n. 1, p. 671-679, 2014.

RIBEIRO, I. **Análise granulométrica de solos tropicais com granulômetro a laser**. 2014. 74f. Projeto Final – Universidade Estadual de Goiás. Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas. Curso de Engenharia Civil, 2014.

ROCHA E SILVA, N. M. P.; RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; SANTOS, V. A.; SARUBBO, L. A. Screening of pseudomonas species for biosurfactant production using low-cost substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 132-139, 2014.

ROCHA, C. A. A.; FERREIRA, J. R.; MAURI, J.; ALEXANDRE, J.; Resumo do 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador, Bahia, Brasil, 2007.

ROJAS, J. W. J. **Estudo de remediação de solo contaminado por borra oleosa ácida utilizando a técnica de encapsulamento**. 2007. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

RUFINO, R. D.; LUNA, J. M.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; SARUBBO, L. A. Characterization and properties of the biosurfactant produced by *Candida lipolytica* UCP 0988. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, p. 34-38, 2014.

RYDER, A. G. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectrometry. **Reviews in Fluorescence**, v. 2, p. 169-198, 2005.

SANTOS, A. P. B. A Beleza, a Popularidade, a Toxicidade e a Importância Econômica de Espécies de Aráceas. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 3, p. 181-195, set. 2011.

SANTOS, D. K. F.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; SALGUEIRO, A. A.; SARUBBO, L. A. Synthesis and evaluation of biosurfactant produced by *Candida lipolytica* using animal fat and corn steep liquor. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p.1-32, 2013.

SCHLUMBERGER INC. Defining Permeability: Flow Through Pores. In: INC., S. **Oilfield Review: Autumn 2014**. Houston: Schlumberger Inc., v. 26, p. 63-64, 2014.

SCHLUMBERGER INC. How Porosity is Measured. In: INC., S. **Oilfield Review: Autumn 2012**. [S.l.]: Schlumberger Inc., v. 24, p. 63-64, 2012.

SHARMA, H.; DUFOUR, S.; ARACHCHILAGE, G. P. W. P.; WEERASOORIYA, U.; POPE, G. A.; MOHANTY, K. Alternative alkalis for ASP flooding in anhydrite containing oil reservoirs. **Fuel**, v. 140, p. 407-420, 2015.

SHENYANG APPLIED ECOLOGY INST (China). Lin Wang; Qixing Zhou; Rui Liu; Zhiguo Yu. **Cadmium pollution soil repair method using marigold**. CN101456029, 14 de dezembro de 2007.

SHENYANG APPLIED ECOLOGY INST (China). Lin Wang; Qixing Zhou; Rui Liu. **Cadmium pollution soil repair method using ornamental plant Emilia fosbergii Nicolson**. CN101456028, 14 de dezembro de 2007.

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

SITKO, R.; ZAWISZA, B.; JURCZYK, J.; BUHLL, F.; ZIELONKA, U. Determination of High Zn and Pb Concentrations in Polluted Soils Using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 13, n. 1, p. 91-96, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F. NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Ed., Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.

SMITH, R. W.; MISRA, M.; DUBEL, J. Mineral bioprocessing and the future. **Minerals Engineering**, v. 4, n. 7-11, p. 1127-1141, 1991.

TARR JULIUS; LEHOTSKY JAN; HRIVNAK JAM; SANTA MICHAL (Eslováquia). Tarr Julius; Lehotsky Jan; Hrivnak Jam; Santa Michal. **Agent for biological degradation of petroleum contamination**, 2 de janeiro de 1990.

TECNOHIDRO. Tecnohidro Projetos Ambientais. **Plano de gerenciamentos ambiental**. São Paulo, 2001.

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.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Second revised and enlarged edition. SpringerVerlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984. 699p.

TORMENA, C. A.; ROLOFF, G.; SÁ, J. C. M. Propriedades físicas do solo sob plantio direto influenciado por calagem, preparo inicial e tráfego. **Revista Brasileira Solo**, v. 22, p. 301-309, 1998.

TORMENA, C. A.; BARBOSA, M. C.; COSTA, A. C. S.; GONÇALVEZ, C. A. Densidade, porosidade e resistência à penetração em Latossolo cultivado sob diferentes sistemas. **Scientia Agricola**, v. 59, n. 4, p. 795-801, out./dez. 2002.

TORRADO, P. V.; SILVA, A. C.; JUNIOR, J. S. A. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Universidade de Alfnas**, v. 5, p. 21-26, 1999.

TOSOH CORP; SAGAMI CHEM RES (Japão). Watabe Kazuo; Murayama Keiichi; Ito Hiroyuki. **Petroleum-decomposing microorganism, microorganism consortium, and method for cleaning petroleum-contaminated soil by using the same**. JP2008289445, 28 de maio de 2007.

UNEP. Environmental consequences of the armed conflict between Iraq and Kuwait. Introductory Report of the Executive Director. UNEP/GC.16/4/Add. 1, 1991. 10p.

UNITIKA LTD (Japão). Kawanaka Satoshi; Kitahata Kazutsugu. **Biodegradation accelerator for polycyclic aromatic hydrocarbons and purifying method for water or soil polluted thereby**. JPH1015529, 8 de julho de 1996.

UNIV BEIJING NORMAL (China). Ye Zhao; Zhifan Chen; Yanqin Ji; Xitao Liu; Qiang Li. **Method for extracting heavy metal in soil using cotton**. 30 de abril de 2008.

UNIV HARBIN NORMAL. (China). Guo Changhong; Liu Jiali; Ma Jun; Shu Yongjun; Du Yingxin. **ACC-deaminase-producing agrobacterium tumefaciens LJL-6 and application thereof**. CN102816721, 10 de agosto de 2012.

UNIV NANKAI (China). Zhang Cai; Qixing Zhou; Shengwei Peng; Zhineng Zhang; Peng Wang. **Method for repairing oil polluted soil using ornamental plant balsamine**. 25 de dezembro de 2008.

UNIV SICHUAN AGRICULTURAL; SHIRONG ZHANG; WEN YE; QIANG CHEN; XIAOXUN XU; TING LI; GUOSHU GONG; YUN LI; YONGXIA JIA; XIAOFEI JI. (China). Shirong Zhang; Wen Ye; Qiang Chen; Xiaoxun Xu; Ting Li; Guoshu Gong; Yun Li;

Yongxia Jia; Xiaofei Ji. **Application of artemisia stolonifera in repairing of heavy metal cadmium polluted soil.** CN2011125443, 24 de janeiro de 2011.

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 e 13, p. 905-937, 1989.

WINTERSHALL AG; BIOTECHNOLOG FORSCHUNG GMBH (Alemanha). Wagner Fritz; Lindoerfer Walter; Jahn-Held Wilhelm; Schulz Walther. **Process for separating hydrocarbons from particulate solids.** DE19782843685, 6 de outubro de 1978.

WOLLRICH GARY W. (Estados Unidos). **Method of using a diatomaceous earth containing absorbent.** US19900767879, 30 de setembro 1990.

YU, K. N.; YEUNG, Z. L. L; LEE, L. Y. L.; STOKES, M. J.; KWOK, R. C. W. Determination of multi-element profiles of soil using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 57, n. 2, p. 279-284, 2002.

## APÊNDICE A

### Resultados da análise Porosidade, Granulometria, pH, matéria orgânica (MO) e Permeabilidade

**Tabela A.1** - Propriedades físico-químicas dos Horizontes A e C do Neossolo quartzarênico

Textura	Horizonte A	Horizonte C
Areia	85,93%	89,59%
Silte	13,3%	9,77%
Argila	0,77%	0,64%
pH	6,74	5,84
Porosidade	40%	43%
Matéria Orgânica	94,75%	96%
Permeabilidade (cm s <sup>-1</sup> )	7,39E-3	6,90E-3

Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura A.1** - 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)

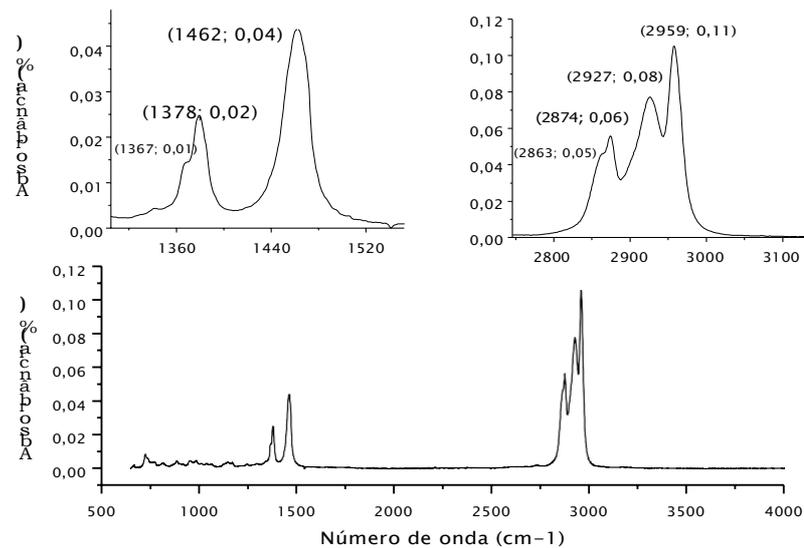


Fonte: Autoria própria, 2015.

## APÊNDICE B

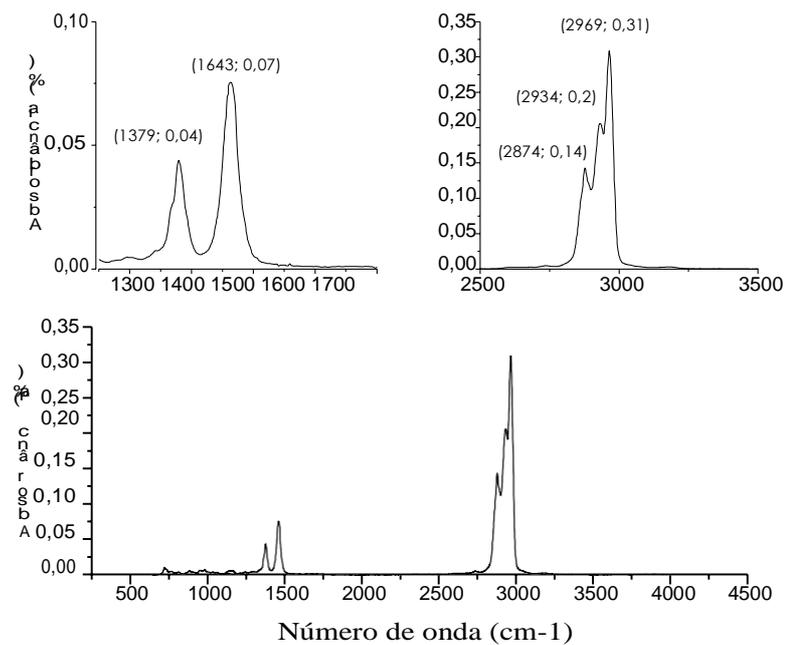
### Resultados da análise FTIR

**Figura B.1** - Espectro no infravermelho do solo lavado com heptano para horizonte A



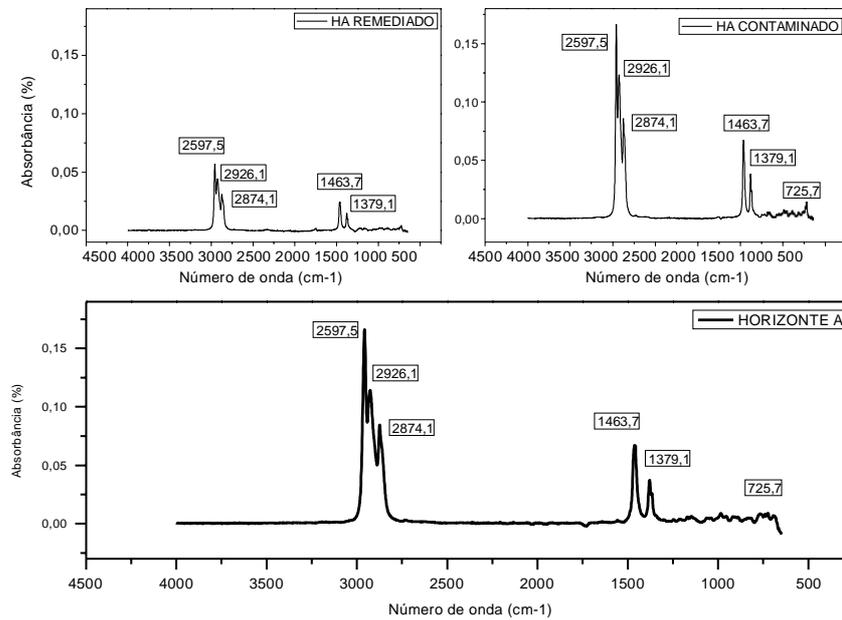
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura B.2** - Espectro no infravermelho do solo lavado com heptano para horizonte C



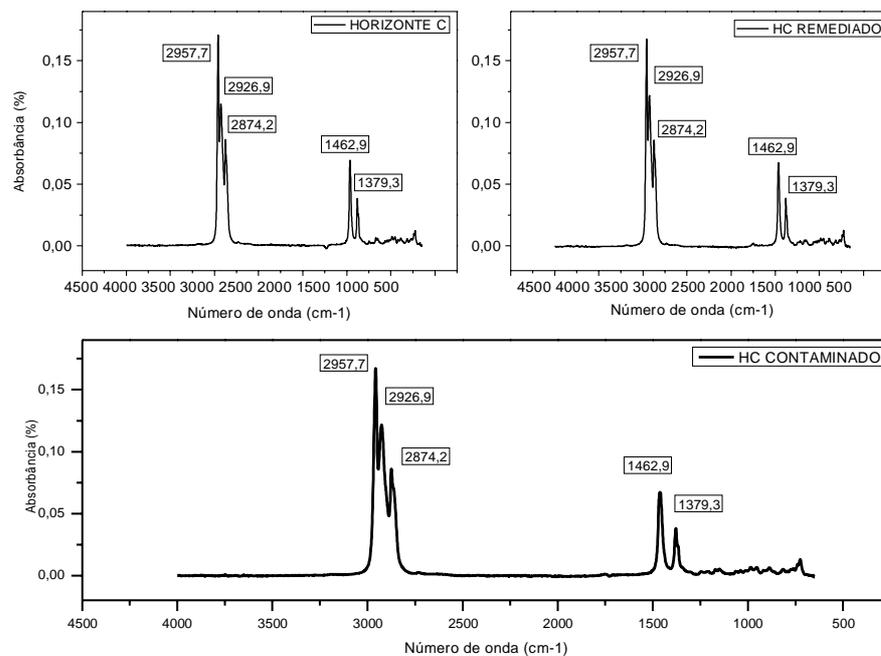
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura B.3** - Espectro no infravermelho do HA, HA contaminado e HA remediado



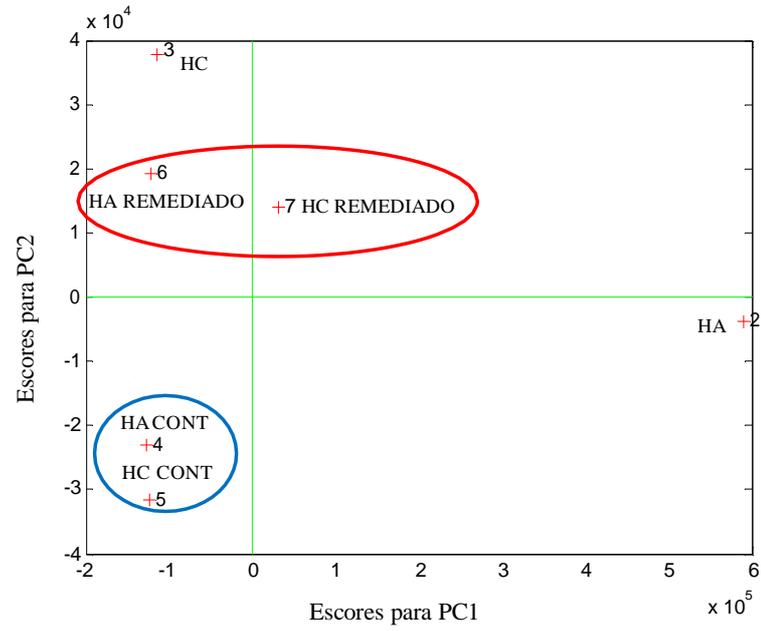
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura B.4** - Espectro no infravermelho do HC, HC contaminado e HC remediado



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura B.5** - PC1 versus PC2 para as amostras de solo *in natura*, solo contaminado e solo remediado



Fonte: Autoria própria, 2015.

## APÊNDICE C

### Resultados da análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)

**Tabela C.1** - Elementos químicos presentes no horizonte A e C, obtidos através da análise no EDXRF

Elemento Químico	HA Quantidade (%)	HC Quantidade (%)
Si	70,629	71,480
Al	21,170	20,426
Fe	5,561	5,684
Ti	1,111	1,148
K	0,804	0,846
Sm	0,222	0
Zr	0,132	0,136
Er	0,083	0
Sn	0,080	0,073
Pb	0,080	0
Hg	0,046	0
Cr	0,045	0
Se	0	0,072
Ag	0,036	0
Zn	0	0,064

Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela C.2** - Elementos químicos presentes no extrato vegetal extraído da folha, caule e raízes da planta pertencente a família *Araceae*

Elemento Químico	FOLHA Quantidade (%)	CAULE Quantidade (%)	RAÍZ Quantidade (%)
Si	72,648	70,317	72,831
Al	19,334	21,919	19,908
Fe	5,565	5,442	5,812
Ti	1,188	1,134	1,110
K	0,798	0,714	0
Zr	0,135	0,129	0,140

<b>Elemento</b>	<b>FOLHA</b>	<b>CAULE</b>	<b>RAÍZ</b>
<b>Químico</b>	<b>Quantidade (%)</b>	<b>Quantidade (%)</b>	<b>Quantidade (%)</b>
Ca	0,108	0	0
Pb	0,048	0	0,078
V	0,047	0	0
Cr	0,046	0,039	0
Br	0,042	0	0
Zn	0,027	0,041	0
Rb	0,014	0	0
Au	0	0,084	0
Sn	0	0,078	0
Hg	0	0,037	0
Br	0	0,019	0,180
Mn	0	0	0,038
Ge	0	0	0,037
Cu	0	0	0,027

Fonte: Aatoria própria, 2015.

## APÊNDICE D

### Resultados da análise cromatográfica para HTP e HPA

**Tabela D.1** - Concentração e limite de quatificação (LQM) para o Neossolo quartzarênico contaminado (HTP)

n-ALCANO	Concentração		LQM (ppb)
	Mg.Kg <sup>-1</sup> = ppm	Mg.Kg <sup>-1</sup> = ppb	
n-C <sub>8</sub>	<LQM	<LQM	4,16
n-C <sub>9</sub>	<LQM	<LQM	4,17
n-C <sub>10</sub>	277,65	277651,16	5,08
n-C <sub>11</sub>	1385,49	1385488,37	5,32
n-C <sub>12</sub>	2132,16	2132162,79	4,46
n-C <sub>13</sub>	3431,91	3431906,98	4,07
n-C <sub>14</sub>	4322,47	4322465,12	3,56
n-C <sub>15</sub>	5454,26	5454255,81	2,57
n-C <sub>16</sub>	4323,00	4323000,00	2,26
n-C <sub>17</sub>	5013,26	5013255,81	2,34
n-C <sub>18</sub>	3681,65	3681651,16	2,76
n-C <sub>19</sub>	3551,26	3551255,81	3,07
n-C <sub>20</sub>	3278,93	3278930,23	3,43
n-C <sub>21</sub>	2936,40	2936395,35	3,67
n-C <sub>22</sub>	2782,47	2782465,12	3,74
n-C <sub>23</sub>	2659,95	2659953,49	3,70
n-C <sub>24</sub>	2835,26	2835255,81	3,53
n-C <sub>25</sub>	2957,33	2957325,58	3,24
n-C <sub>26</sub>	2235,00	2235000,00	2,95
n-C <sub>27</sub>	2185,21	2185209,30	2,71
n-C <sub>28</sub>	2152,77	2152767,44	2,58
n-C <sub>29</sub>	1649,60	1649604,65	2,65
n-C <sub>30</sub>	1647,91	1647906,98	2,66
n-C <sub>31</sub>	966,77	966767,44	3,55
n-C <sub>32</sub>	707,49	707488,37	2,99

n-ALCANO	Concentração		LQM (ppb)
	Mg.Kg <sup>-1</sup> = ppm	Mg.Kg <sup>-1</sup> = ppb	
n-C <sub>33</sub>	565,70	565697,67	2,65
n-C <sub>34</sub>	400,79	400790,70	2,54
n-C <sub>35</sub>	281,95	281953,49	2,96
n-C <sub>36</sub>	154,33	154325,58	2,82
n-C <sub>37</sub>	127,33	127325,58	3,30
n-C <sub>38</sub>	<LQM	<LQM	2,40
n-C <sub>39</sub>	<LQM	<LQM	3,81
n-C <sub>40</sub>	<LQM	<LQM	4,02

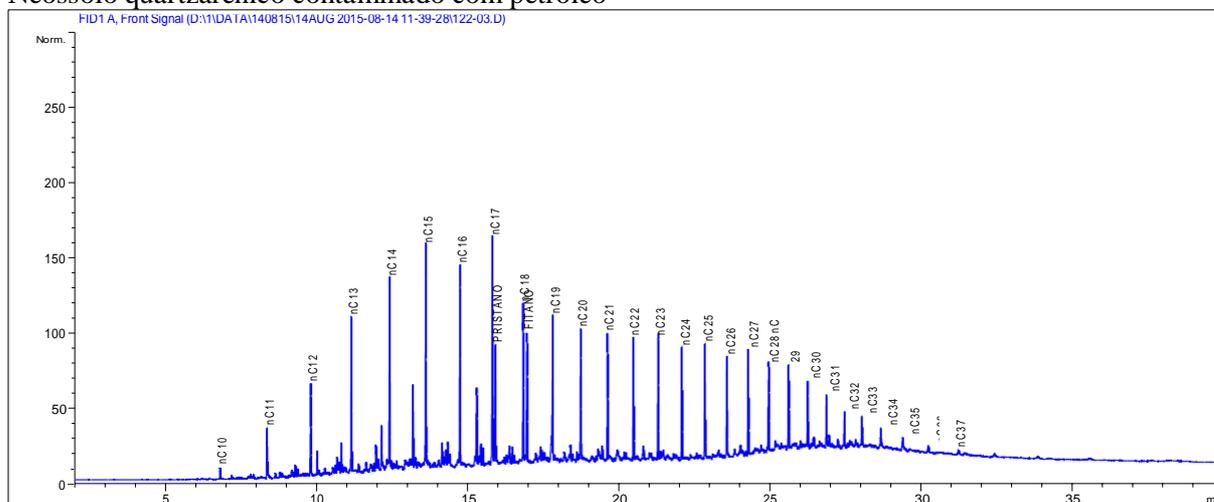
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela D.2** - Concentração e limite de quificação (LQM) dos alcanos ou parâmetro para o Neossolo quartzarênico contaminado (HTP)

ALCANO ou PARÂMETRO	Concentração		LQM (ppb)
	Mg.Kg <sup>-1</sup> = ppm	µg.Kg <sup>-1</sup> = ppb	
PRISTANO	3247,19	3247186,05	2,29
FITANO	3939,65	3939651,16	2,90
HTP	281265,19	281265186,05	N.A.
UCM	173820,56	173820558,14	N.A.
PRISTANO/FITANO	N.A.	N.A.	N.A.
PRISTANO/n-C <sub>17</sub>	N.A.	N.A.	N.A.
FITANO/n-C <sub>18</sub>	N.A.	N.A.	N.A.

Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura D.1** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação de HTP no Neossolo quartzarênico contaminado com petróleo



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela D.3** - Concentração e limite de quificação (LQM) para o Neossolo quartzarênico remediado (HTP)

n-ALCANO	Concentração		LQM (ppb)
	mg.Kg <sup>-1</sup> = ppm	µg.Kg <sup>-1</sup> = ppb	
n-C <sub>8</sub>	<LQM	<LQM	4,16
n-C <sub>9</sub>	<LQM	<LQM	4,17
n-C <sub>10</sub>	<LQM	<LQM	5,08
n-C <sub>11</sub>	<LQM	<LQM	5,32
n-C <sub>12</sub>	298,58	298581,08	4,46
n-C <sub>13</sub>	1178,65	1178648,65	4,07
n-C <sub>14</sub>	3039,53	3039527,03	3,56
n-C <sub>15</sub>	3676,69	3676689,19	2,57
n-C <sub>16</sub>	3616,76	3616756,76	2,26
n-C <sub>17</sub>	4621,62	4621621,62	2,34
n-C <sub>18</sub>	3198,58	3198581,08	2,76
n-C <sub>19</sub>	3647,30	3647297,30	3,07
n-C <sub>20</sub>	3499,80	3499797,30	3,43
n-C <sub>21</sub>	2789,26	2789256,76	3,67
n-C <sub>22</sub>	2528,72	2528716,22	3,74
n-C <sub>23</sub>	2613,04	2613040,54	3,70
n-C <sub>24</sub>	2493,85	2493851,35	3,53
n-C <sub>25</sub>	4003,72	4003716,22	3,24
n-C <sub>26</sub>	2469,19	2469189,19	2,95
n-C <sub>27</sub>	2281,69	2281689,19	2,71
n-C <sub>28</sub>	2311,96	2311959,46	2,58
n-C <sub>29</sub>	1664,12	1664121,62	2,65
n-C <sub>30</sub>	1334,39	1334391,89	2,66
n-C <sub>31</sub>	988,99	988986,49	3,55
n-C <sub>32</sub>	741,28	741283,78	2,99
n-C <sub>33</sub>	495,95	495945,95	2,65
n-C <sub>34</sub>	281,96	281959,46	2,54
n-C <sub>35</sub>	349,73	349729,73	2,96
n-C <sub>36</sub>	<LQM	<LQM	2,82
n-C <sub>37</sub>	<LQM	<LQM	3,30
n-C <sub>38</sub>	<LQM	<LQM	2,40

n-ALCANO	Concentração		LQM (ppb)
	mg.Kg <sup>-1</sup> = ppm	µg.Kg <sup>-1</sup> = ppb	
n-C <sub>39</sub>	<LQM	<LQM	3,81
n-C <sub>40</sub>	<LQM	<LQM	4,02

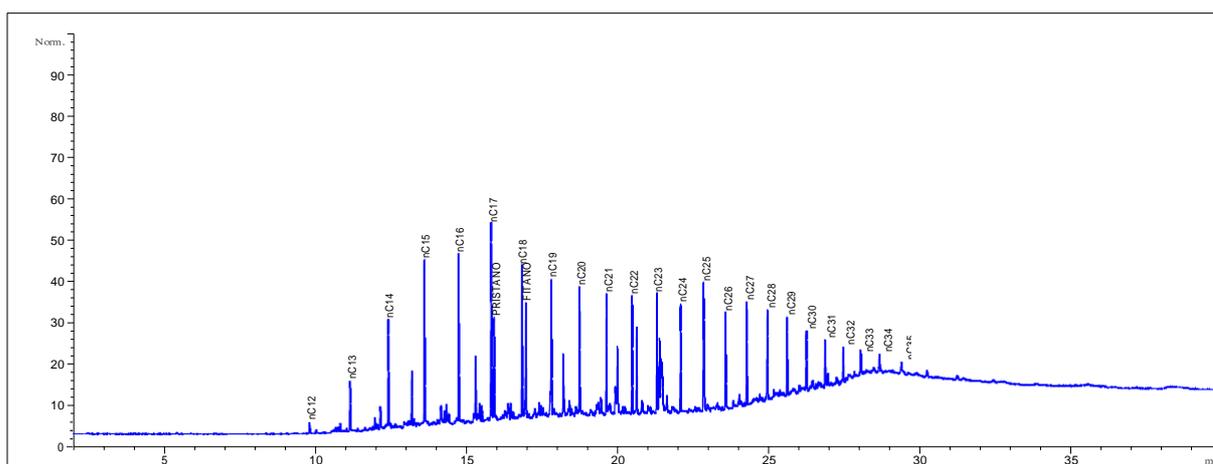
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela D.4** - Concentração e limite de qualificação (LQM) dos alcanos ou parâmetro para o Neossolo quartzarênico remediado (HTP)

ALCANO ou PARÂMETRO	Concentração		LQM (ppb)
	mg.Kg <sup>-1</sup> = ppm	µg.Kg <sup>-1</sup> = ppb	
PRISTANO	2765,14	2765135,14	2,29
FITANO	3665,00	3665000,00	2,90
HTP	262962,50	262962500,00	N.A.
UCM	177075,27	177075270,27	N.A.
PRISTANO/FITANO	N.A.	N.A.	N.A.
PRISTANO/n-C <sub>17</sub>	N.A.	N.A.	N.A.
FITANO/n-C <sub>18</sub>	N.A.	N.A.	N.A.

Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura D.2** - Cromatograma obtido através da análise (CG/MS) para determinação de HTP no Neossolo quartzarênico remediado

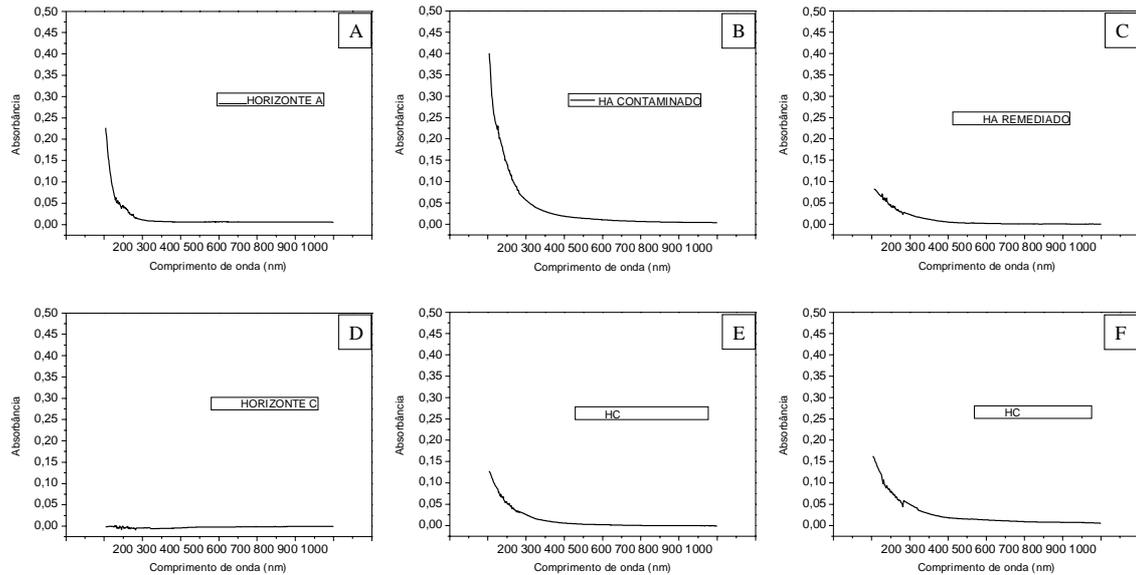


Fonte: Autoria própria, 2015.

## APÊNDICE E

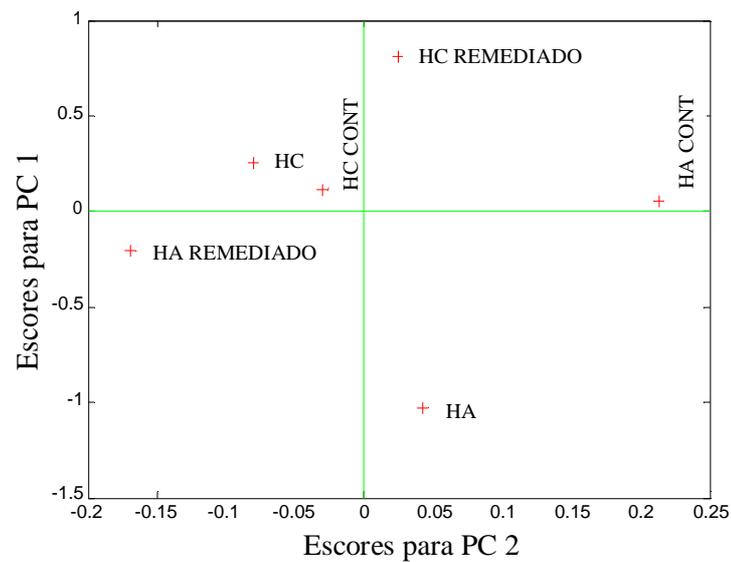
### Resultados da análise Fluorescência de Absorção Molecular

**Figura E.1** - Espectro de absorção das amostras de solo, solo contaminado e solo remediado



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura E.2** - PC1 versus PC2 das amostras de solo, solo contaminado e remediado plotado a partir de dados obtidos no Fluorimetro de Absorção



Fonte: Autoria própria, 2015.

## APÊNDICE F

### REVISÃO DA LITERATURA

A demanda por petróleo e seus derivados para a manutenção da atividade industrial está cada vez mais pronunciada. Durante a exploração, o refino, o transporte e as operações de armazenamento do petróleo e/ou dos seus derivados podem vir a ocorrer derramamentos acidentais, ocasionando a contaminação de solos, rios, lençóis freáticos entre outros. Tais ocorrências vêm motivando a realização de pesquisas relacionadas com a remediação de sítios contaminados (AISLABIE et al., 2004; MARÍN et al., 2006).

Diante disso, diversas técnicas, físicas, químicas, biológicas ou combinadas, vêm sendo desenvolvidas para a remoção ou a degradação *in-situ* ou *ex-situ* do petróleo derramado e para a redução de seus efeitos sobre o ecossistema, especialmente os tóxicos. Dentre as técnicas estudadas, a biorremediação vem se destacando como uma alternativa viável e promissora para o tratamento de solos contaminados por petróleo e seus derivados (BENTO et al., 2005; DUA et al., 2002; RAHMAN; BANAT; THAHIRA, 2002).

O tratamento se divide, basicamente, em dois tipos: primeiro o *ex-situ* (ou *off-site*), realizado fora do local onde ocorreu a contaminação e, por isso, é um tratamento que requer a escavação e a remoção do solo contaminado para outro local. A adoção deste procedimento pode resultar em um aumento considerável do custo do processo, porém, não obstante essa desvantagem é possível controlar, com maior facilidade as condicionantes do meio, que são consideradas os fatores-chave utilizados no tratamento dos solos. O segundo, *in-situ* (ou *on-site*), é o tratamento feito no próprio local da contaminação. Normalmente, essa opção de biorremediação torna o processo mais atrativo e economicamente viável, quando comparado ao tratamento citado anteriormente. Além disso, o tratamento *in-situ*, normalmente, acarreta em menores impactos ambientais advindos da remediação da área contaminada (NANO; BORRONI; ROTA., 2003).

### CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS BTEX

A contaminação por compostos BTEX (Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) se dá através da sua solubilidade e molhabilidade em água, ocorrendo assim à migração desses

compostos para os lençóis freáticos, sendo considerados os principais contaminantes presentes na gasolina.

Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por afetarem o sistema nervoso central, sendo o benzeno o mais tóxico deles, podendo até causar leucemia. Em altas concentrações em curtos períodos (exposição aguda), podem levar a morte, no caso de ingestão ou inalação.

Por ser pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa *Non-Aqueous Phase Liquid* (NAPL). Em contato com a água subterrânea, a gasolina se dissolverá parcialmente (CORSEUIL, 1992). Entretanto, esta solubilidade tem aumentado pela adição do álcool.

A Tabela F.1 apresenta algumas particularidades dos compostos BTEX, como adsorção, volatilização e solubilidade.

**Tabela F.1** - Características dos compostos BTEX

COMPOSTO	ADSORÇÃO NAS PARTÍCULAS DO SOLO (%)	VOLATILIZAÇÃO (%)	FRAÇÃO SOLUBILIZADA NA ÁGUA SUBTERRÂNEA E NA SOLUÇÃO DO SOLO (%)
Benzeno	3	62	35
Etilbenzeno	21	59	20
Tolueno	3	77	20
Xileno	15	54	31

Fonte: TECNOHIDRO, 2001.

## HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO

Os hidrocarbonetos são compostos que apresentam uma boa estabilidade química em água e sedimentos e têm sido muito usados como indicadores de poluição de petróleo. Existem várias fontes desses compostos e sua distribuição varia muito de uma área para outra. As principais fontes biológicas incluem plantas terrestres, bactérias, microalgas e animais. Os produtos de combustão industrial ou exaustão de veículos, também significam uma fonte importante, dependendo da área de ocorrência do derramamento (LOURENÇO, 2003).

Quantidades consideráveis de derivados do petróleo são introduzidas no ambiente através da drenagem urbana, efluentes industriais e domésticos, atividades petrolíferas e derrames de óleo. Parte desses hidrocarbonetos sofrem processo de remoção ou degradação e uma fração deles podem ficar nos sedimentos por muitos anos (VOLKMAN et al., 1992).

O Quadro F.1 apresenta alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHAs) com a sua nomenclatura de acordo com IUPAC, sendo algumas delas mencionadas a seguir:

**Quadro F.1** - Alguns PHAs existentes no petróleo

<b>Nomenclatura</b>	<b>Nomenclatura</b>
Naftaleno	Fluorateno
1-metilnaftaleno	Pireno
2-metilnaftaleno	Benzo(a)antraceno
Bifenil	Criseno
2,6-dimetilnaftaleno	Benzo(b)fluorateno
Acenaftaleno	Benzo(k)fluorateno
Acenafteno	Benzo(e)pireno
2, 3, 5-trimetilnaftaleno	Benzo(a)pireno
Fluoreno	Perileno

Fonte: IUPAC, 2011.

Na literatura são encontradas diferentes definições para o petróleo, sendo algumas delas mencionada a seguir:

O petróleo consiste em uma mistura complexa de milhares de componentes que encontram-se nos três estados físicos gasoso, líquido e sólido (KENNISH; LUTZ, 1991). Como não existem dois óleos iguais só é possível fazer uma definição precisa da composição do petróleo através do "DNA" (TISSOT; WELTE, 1984).

O petróleo é matéria-prima de muitos materiais, ele contém grande variedade de alcanos, alguns são mais ricos em compostos acíclicos, outros em compostos cíclicos e outros em aromáticos e etc, deste modo à composição do petróleo é diferente (FARIAS, 2015).

O petróleo refere-se aos derivados de matéria orgânica, principalmente de origem biológica, que foram produzidos através de processos geológicos e biológicos, resultando na produção e acumulação de milhares de diferentes tipos de moléculas orgânicas em sedimentos antigos.

O óleo cru e o gás natural, juntos são denominados petróleo (UNEP, 1991). Substâncias que ocorrem naturalmente, em milhões de anos no subsolo, sendo uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos orgânicos e metais e é a principal fonte de energia (LIN; TJEERDEMA, 2008).

O conhecimento da composição do petróleo contribui no cenário mundial com relação à ocorrência de contaminação do solo/água por transporte, exploração, manejo, entre outros meios e na identificação da sua origem, podendo reverter o dano causado ao meio ambiente.

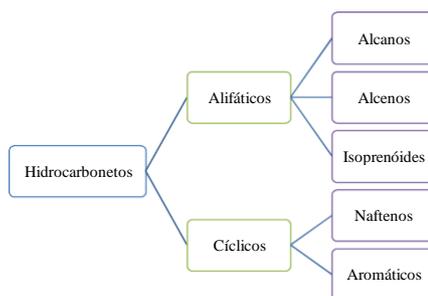
Entre outros constituintes do petróleo, os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio. Estes hidrocarbonetos apresentam características apolares (hidrófobos), ou seja, não apresentam atração pela água (polar). Dessa forma, eles têm uma tendência maior de associação às fases sólidas, tais como as partículas em suspensão, os tecidos biológicos e os sedimentos.

Em alguns tipos de óleo, os hidrocarbonetos chegam a atingir até 98% da composição total (CLARK; BROW, 1977). Além dos hidrocarbonetos existem ainda outros componentes em menor quantidade, tais como, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Ainda há a presença de metais traços como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio.

As classificações química e física dos hidrocarbonetos do petróleo são distribuídas em classes de acordo com os compostos existentes no petróleo, ou seja, os alifáticos e cíclicos (Figura F.1).

Os hidrocarbonetos alifáticos se dividem em: n-alcenos ou parafinas, alcenos ramificados ou isoprenóides e alcenos. Os cíclicos são divididos em ciclos alcenos ou naftenos e aromáticos. Em média, o petróleo apresenta cerca de 15% de aromáticos, 30% de alceno e 50% de ciclo alcenos (UNEP, 1991). Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem cadeias carbônicas com pelo menos duas extremidades, sem nenhum ciclo ou anel.

**Figura F.1** - Classificação dos hidrocarbonetos



Fonte: Autoria própria, 2014.

## PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

A industrialização e o desenvolvimento econômico experimentado pelo Brasil geraram problemas e impactos ambientais justificados pelos benefícios proporcionados pelo progresso e uso dos derivados de petróleo.

As exigências e pressão da sociedade em relação à preservação ambiental no que tange a contaminação dos solos por derrame dos derivados de petróleo pela indústria e transportadores têm sido alvo de inúmeras pesquisas nas últimas décadas.

O desenvolvimento da tecnologia de remediação tem sido consolidado em vários países e, recentemente, o Brasil faz aplicação de suas próprias tecnologias adaptando-as às condições ambientais para uma maior eficiência, no sentido de remediar a área contaminada.

Como mencionado anteriormente, a remediação do solo pode ocorrer de duas maneiras *ex situ* ou *in situ*.

O tratamento *ex situ* consiste em escavar o solo contaminado ou bombear a água subterrânea e levá-lo a tratamento em reatores em batelada (*slurry phase*) ou em fase sólida (*landfarming*, biopilhas e compostagem). Este método apresenta um menor período de tempo para remediação, além de ser uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento (NASH; TRAVER; DOWNEY, 1986).

Já o tratamento *in situ* consiste em estimular a atividade de microrganismos, através da adição de nutrientes (nitrogênio ou fósforo), adequação da temperatura e/ou introdução do oxigênio, que pode ser feito por sistemas de tubo ou asperçores (*sprinklers*) ou poços de injeção, por ventilação (*bioventing*) e também por arperção subaquática (*air sparging*). Este método requer um período de tempo maior e não garante uma uniformidade do tratamento devido à variabilidade e características dos solos, reduzindo a eficácia do processo (SILVA, 2007).

## EXTRATO VEGETAL NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Nos processos de remediação podem ser utilizadas diferentes técnicas associadas a produtos que facilitam a descontaminação da área impactada, a saber: extrato vegetal (biosurfactante), glicerina (surfactante), polímeros, entre outros.

Com relação ao uso da planta, assim como o extrato vegetal tem sua importante propriedade para remediação de áreas afetadas que é a sua surfactância, existem as fibras

vegetais que podem ser classificadas como solúveis e insolúveis, e a fração insolúvel é predominante nas folhas das plantas pertencente à família *Araceae* (MONTEIRO, 2011) que também age na descontaminação. Vários estudos têm relatado que o tipo de fibra insolúvel tem efeitos benéficos, incluindo o tempo de contato menor entre nutrientes. Como vantagem tem-se a excreção facilitada de compostos tóxicos fazendo com que as plantas da família *Araceae* desenvolvam a propriedade de quebra da cadeia do petróleo, através da fibra insolúvel.

O extrato vegetal em presença de luz e oxigênio libera gás carbônico que, por sua vez, reduz o tamanho das cadeias de hidrocarbonetos quando utilizado como agente remediador do solo (GONÇALVES, 2012).

Plantas da família *Araceae* têm características tensoativas, favorecendo a dessorção dos contaminantes e, conseqüentemente, melhorando o desempenho do processo de remediação, portanto, a utilização de soluções de tensoativos vem sendo uma técnica utilizada nos últimos anos (MARQUES, 2012).

Como já esplanado, o extrato vegetal possui a surfactância como característica. No caso da planta pertencente à família *Araceae*, elas são classificadas como os surfactantes aquosos não iônicos. Este tipo de surfactante é indicado 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 à lavagem apenas com água (FORMOSINHO et al., 2000). Portanto, é possível a utilização do extrato vegetal como líquido de lavagem sobre a área contaminada e, conseqüentemente, a eficiência da descontaminação do solo será expressiva.

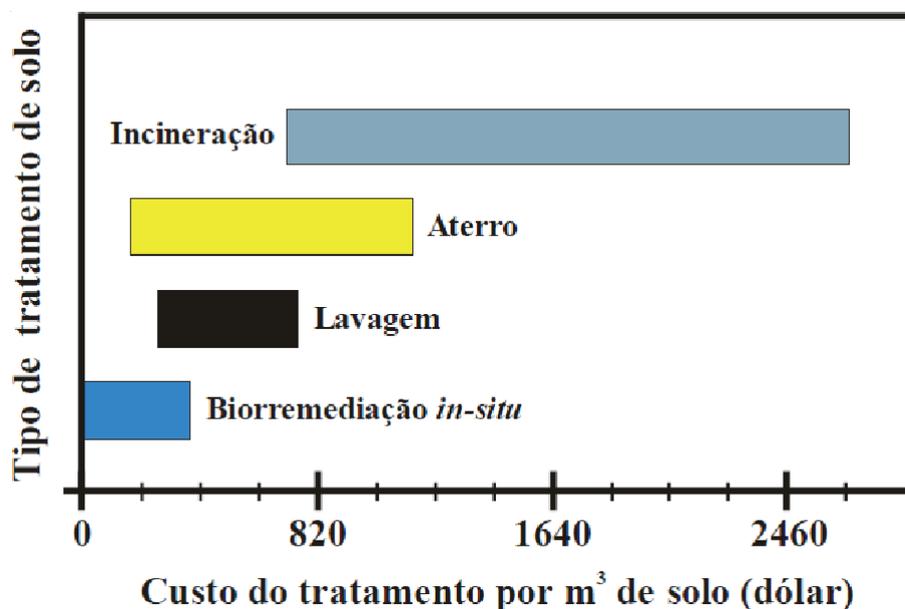
Estudos em campo, realizados por Wayt e Wilson (1989), mostraram que o arraste no solo e as fortes chuvas interferem significativamente no processo de remediação do solo. Bogan e Trbovic (2003) sugeriram o uso de microemulsão de óleos vegetais para auxiliar a remediação *ex situ*, promovendo a dessorção de poluentes hidrofóbicos e permitindo o subsequente tratamento e disposição.

É válido perceber que, de maneira geral, as técnicas de tratamento são dependentes de três fatores principais: a) Condições físicas, químicas e biológicas do local contaminado; b) Concentração do contaminante; e c) Tempo requerido para a degradação ou a remoção do composto alvo (MARQUES, 2014).

Entre os processos de tratamento, existe uma correlação direta entre o tempo requerido para a remediação da área e o custo total, como pode ser visto na Figura F.3, que

mostra a faixa de valor cobrado para a descontaminação de um metro cúbico ( $m^3$ ) de solo usando diferentes técnicas de remediação (ANDRADE; AUGUSTO, F., JARDIM, 2010).

**Figura F.2** - Custo dos tratamentos de remediação empregados em solos contaminados



Fonte: ANDRADE; AUGUSTO, F., JARDIM, 2010.

## ÁGUA SALINA

A utilização da água salina para remediação do solo contaminado está associada à presença de metais. Sua função é reagir com o maior número desses metais e realizar a remoção dos mesmos por meio de separação e filtração.

Após o processo de remediação aplicado ao solo contaminado com petróleo utilizando a técnica de tratamento físico, a Flotação, espera-se encontrar três fases: o solo descontaminado, água (a água salina inicialmente adicionada) e o óleo.

## ÁGUA DE PRODUÇÃO

A água de produção é um efluente resultante dos processos de separação existentes nas coletoras e de tratamento na produção de petróleo (KOONS; McAULIFFE; WEISS, 1976). Esta é produzida em grande quantidade e torna-se um perigo em potencial para o meio ambiente, podendo variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final.

Geralmente, na água de produção contém alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e, por vezes, alguma radioatividade (DERKIES; SOUDERS, 1993). Isto a torna um poluente de difícil descarte, agravando-se pelo expressivo volume envolvido.

O descarte inadequado de efluentes implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, na repercussão negativa indesejada, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas mitigadoras.

Esta água pode ser utilizada nos processos de injeção para recuperação secundária com relativo sucesso. Portanto, ao usá-la na remediação de áreas contaminadas com petróleo a mesma reagirá com os metais pesados presentes no contaminante e assim contribuirá para remoção do óleo e eliminação destes metais.

## **MAPEAMENTO CIENTÍFICO DA UTILIZAÇÃO DO EXTRATO VEGETAL DA PLANTA PERTENCENTE À FAMÍLIA ARACEAE NA REMEDIAÇÃO DE ÁREAS IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS**

O levantamento de dados refere-se a uma revisão sistemática da pesquisa científica e do desenvolvimento tecnológico através de artigos relacionados ao monitoramento de artigos da remediação do solo, na base de dados de artigos da *Web of Science* da *ISI Web of Knowledge* que inclui revistas indexadas com *referees* qualificados.

A visualização e obtenção dos artigos foi realizada mediante a utilização de critérios de busca associativas das palavras-chave e de seus radicais.

A estratégia da revisão sistemática de artigos científicos consistiu inicialmente com as seguintes palavras-chave: *remediation\**, *soil\**, *petrol\**, *oil\**, *flotation\**.

Foram escolhidas combinações que abrangessem a área de conhecimento em estudo sobre a remediação de áreas impactadas com derrame de petróleo utilizando a Flotação como técnica que levassem a localização das tecnologias de aprimoramento da funcionalidade da técnica utilizada.

Pela pluralidade do tema, a prospecção tecnológica científica usou os radicais das palavras-chave, contudo, em alguns casos, devido à diversidade das áreas do conhecimento diferentes a temática proposta com o uso de certos radicais combinados, fez-se necessário o uso das palavras-chave na íntegra no lugar de se utilizar tais radicais.

Foram encontrados 637 artigos científicos para a estratégia de busca escolhida, que segue: *((remediation\* and soil\* and oil\* and petrol\*)) or (remediation\* (soil\* and petrol\*))*

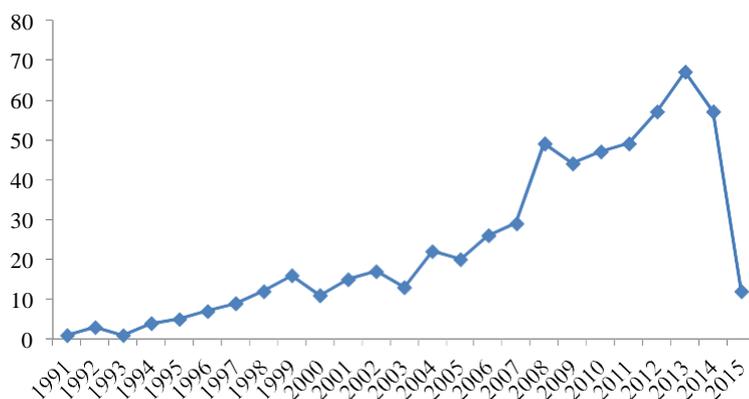
or oil\*) and flotation\*)), onde foram utilizados cognitivos para refinar a busca focando no objetivo proposto para esse trabalho.

A Figura F.3 mostra que as publicações de artigos científicos relacionados ao tema em estudo tiveram início na década de 90, com a divulgação do primeiro artigo científico no ano de 1991. Este artigo relata a eficiência dos microrganismos em auxiliar a lixiviação *in situ* de minérios de sulfeto de baixo grau. E, também, o uso de microrganismos em floculação ou Flotação de minerais, remediação de orgânicos, a remoção dos íons de metais pesados a partir de correntes aquosas diluídas, a degradação de cianeto, a recuperação de betume de reservatórios de óleo pesado e areias betuminosas e da solubilização de linhitos e carvões de baixa classe (SMITH; MISRA; DUBEL, 1991).

A partir do ano de 1994, observa-se que houve uma crescente nas publicações do conhecimento científico e um aumento significativo a partir de 2004. Isto ocorre até os dias atuais comprovando que o desenvolvimento de novas tecnologias está avançando cada dia mais diante das necessidades de melhoria.

O ano de 2015 está em andamento e, portanto, não tem a real situação das publicações dos artigos, sendo assim o mesmo não foi avaliado no presente trabalho.

**Figura F.3** - Evolução anual da publicação de artigos científicos



Fonte: Autoria própria, 2015.

A Figura F.4 apresenta a relação entre remediação, Flotação, extrato vegetal, contaminação, petróleo e solo.

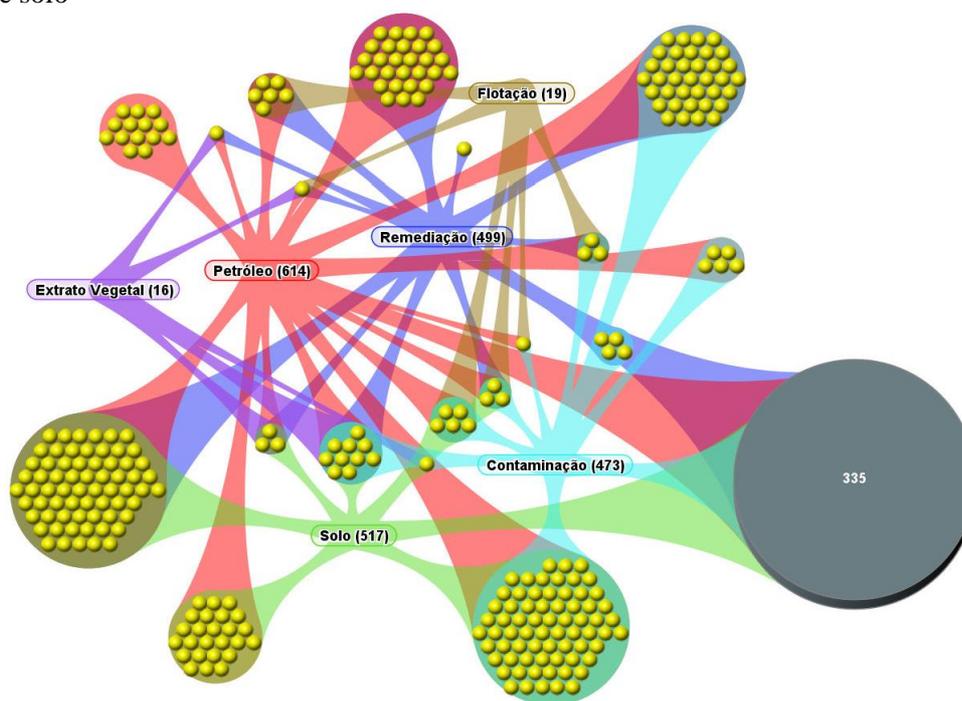
Os artigos tratam de remediação de solo contaminado com petróleo e/ou óleo, utilizando diversas técnicas desenvolvidas em pesquisas científicas (Flotação, fitorremediação, biorremediação, entre outras).

Hakstege e Van Geldermalsen (1998) demonstrou o tratamento biológico de materiais degradados em uma escala prática na remediação da área contaminada ganhando conhecimento e experiência para remediar o "porto totais" (*sic*) contaminado por petróleo.

Para a remediação de um solo de mineração contaminado com óleo diesel e petróleo, considerando bio-sólido, foi avaliada a Flotação de minério sulfetado de cobre e associado à esta técnica foi usada a serragem como adsorvente (REYES-BOZO et al., 2014).

A compostagem de origem nigeriana sobre a degradação de hidrocarbonetos totais de petróleo do solo (TPHs) em solos contaminados com derivados de petróleo (óleo cru, diesel e óleo do motor gasto) foi avaliada em experimentos. Observou-se o efeito rácios do solo e o efeito combinado da técnica de compostagem-fitorremediação também foi estudado e revelou a contribuição para o banco de dados de métodos de biorremediação relativamente simples, adequado para os trabalhos nos países em desenvolvimento, onde não há acesso fácil às instalações de alta tecnologia. No entanto, um maior desenvolvimento desta técnica para alcançar a zero TPH residual ainda é recomendado (ADEKUNLE, 2011).

**Figura F.4** - Rede de relacionamentos entre remediação, Flotação, extrato vegetal, contaminação, petróleo e solo



Fonte: Autoria própria, 2015.