

## APLICAÇÃO “IN SITU” DE SURFACTANTES EM SOLO CONTAMINADO COM PETRÓLEO E TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUAL COM AGENTE OXIDANTE

Caryna J. Correr<sup>1</sup> (UEL), Leandro F. Mazzochin<sup>1</sup> (UEL), Ilza Lobo<sup>1</sup> (UEL), Otavio J. G. Abi Saab<sup>2</sup> (UEL),  
Carmen L. B. Guedes<sup>1</sup> (UEL).

<sup>1</sup>Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, Centro de Ciências Exatas,  
Universidade Estadual de Londrina, CP 6014, CEP 86051-990, Londrina, PR. E-mail: [carmen@uel.br](mailto:carmen@uel.br)  
<sup>2</sup>Laboratório de Fertilidade e Física de Solos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina,  
CP 6001, CEP 86051-990, Londrina, PR.

A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamento convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Muitos processos físicos, químicos e biológicos estão sendo usados para remediar solos contaminados. Entre os métodos para tratamentos de solo, o método *soil washing*, tem sido considerado uma tecnologia de remediação promissora e inovadora, muito estudada nos últimos anos, mostrando que pode ser aplicada, tanto *ex situ* quanto *in situ*, utilizando soluções aquosas de surfactantes para remover da matriz os contaminantes. O tratamento da água residual utilizando processos oxidativos avançados (POAs) quase sempre é feito *ex situ*. Assim, o objetivo deste trabalho está sendo testar todo o processo *in situ*, desde a aplicação dos surfactantes sintéticos (Lauril Sulfato de Sódio – SDS e Lauril Éter Sulfato de Sódio - SLES) para a remoção de petróleo do solo, como o tratamento da água residual utilizando peróxido de hidrogênio. Trata-se de um estudo de caso, decorrente do vazamento de petróleo ocorrido em 16 de julho na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR-PETROBRÁS) em Araucária, PR. Na bacia de drenagem do Rio Barigui, uma área de 126m<sup>2</sup> foi dividida em células A, B, C e D para remediação e monitoramento. As coletas de solo foram realizadas utilizando amostrador *Geoprobe* com *liner* de PVC. Foram realizadas medidas de pH e umidade do solo. Os extratos orgânicos foram analisados por espectroscopia de fluorescência, CG-DIC e CG-EM. O teor de umidade do solo contaminado foi de 40% e o pH em torno de 4,7. As análises de fluorescência indicaram a presença de fração aromática do óleo, como HPA ( $\lambda_{\text{emissão}}=350$  a 400 nm), polar ( $\lambda_{\text{emissão}}=400-450$  nm) e asfalteno ( $\lambda_{\text{emissão}}\geq 450$  nm). Após adição dos tensoativos, observou-se que o SLES não foi eficiente na solubilização do óleo residual. O SDS foi um eficiente extrator dos constituintes aromáticos do petróleo, reduzindo em 55% a fluorescência no solo após três etapas (quatro meses) de lavagem e aplicação do peróxido, enquanto na célula tratada com SLES, a diminuição da fluorescência no solo foi de 35% na camada do solo (profundidade 10 a 20 cm) mais contaminada com o óleo.

*Palavras chave: fluorescência, lavagem do solo, peróxido de hidrogênio, detergentes, cromatografia gasosa.*

### 1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental nos dias de hoje, pode ser apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos ou em desenvolvimento. Isso é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental (Teixeira e Jardim, 2004). A contaminação de matrizes ambientais como solo, água e ar têm crescido muito nos últimos anos, assim novos métodos de remediação ambiental têm sido propostos para o tratamento de locais contaminados. Dentre os muitos compostos nocivos ao meio ambiente estão os hidrocarbonetos de petróleo e derivados. Estes compostos incluem alcanos saturados e insaturados de cadeia linear, como o metano, etano, propano até C<sub>76</sub>H<sub>157</sub>, além de compostos orgânicos aromáticos, como HPA, e ainda hidrocarbonetos contendo N e S que são prejudiciais ao desenvolvimento de plantas e animais, comprometendo a saúde humana. Tem ocorrido um aumento das fontes de poluição incluindo, vazamento de combustíveis no transporte e em acidentes no tráfego, descartes terrestres de lubrificantes residuais, estocagem inadequada de óleos lubrificantes, descarga ou vazamento de solventes em áreas industriais e particularmente na exploração e prospecção de petróleo (Zhou *et al*, 2005). A remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois várias tecnologias de tratamento convencional não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Métodos de descontaminação de solos que visam reduzir a concentração e/ou toxicidade dos contaminantes são chamados métodos de tratamento; e métodos que têm como principal objetivo a redução da mobilidade dos contaminantes são chamados métodos de confinamento. No tratamento de solos contaminados, o método *soil washing* tem sido considerado uma tecnologia de remediação promissora e inovadora e muito estudada nos últimos anos (Urum *et al*, 2005). Este método pode ser aplicado, tanto *ex situ* quanto *in situ*, utilizando soluções aquosas de surfactantes, para adsorver e remover os contaminantes do solo.

Este trabalho teve como objetivo utilizar metodologias *in situ* para mobilização e degradação de petróleo no solo utilizando surfactantes e agente oxidante.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Composição do petróleo

No petróleo estão os hidrocarbonetos que chegam a atingir até 98% de sua composição. Além destes, existem outros componentes em menor quantidade, tais como, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Há ainda, traços de metais como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio (Bento, 2005). O petróleo é comumente dividido em fração alifática (cerca de 60%), fração aromática (20 a 45%), fração polar e asfaltenos (0 a 40%). A fração alifática contém uma série predominante de hidrocarbonetos saturados lineares, mas também contém hidrocarbonetos ramificados e vários hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos (naftenos). Hidrocarbonetos saturados são geralmente os mais importantes dos grupos citados por ser a maior parte da composição do óleo. Os compostos aromáticos estão no segundo grupo mais importante. Os hidrocarbonetos que possuem dois ou mais anéis são denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Muitos dos HPAs de baixo peso molecular são solúveis em água, aumentando o risco de contaminação. Vários HPAs foram classificados como poluentes e são controlados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA e pela Associação Mundial de Saúde, pois além de poluir o ambiente, são considerados carcinogênicos (Bedding *et al.*, 1995) (Kumke *et al.*, 1995).

### 2.2 Remediação de solos

Muitos processos físicos, químicos e biológicos estão sendo usados para remediar solos contaminados. Tais processos atuam removendo ou estabilizando o contaminante. A estabilização não reduz a quantidade do poluente, mas altera suas propriedades químicas facilitando o seqüestro ou a adsorção do contaminante, reduzindo assim os riscos ao ambiente. A escolha da estratégia de remediação depende principalmente da natureza do contaminante. Os metálicos, por exemplo, são de difícil remoção. Solos contaminados com metais são geralmente escavados e o local repleto, embora alguns locais hoje sejam tratados por processos físico-químicos ou eletroquímicos. Solos contaminados com compostos orgânicos podem ser tratados por processos térmicos a vapor ou dessorção (compostos voláteis ou semivoláteis), lavagem do solo ou repleto. Certamente contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos de petróleo são susceptíveis a ataques microbiológicos. Os custos relacionados à remediação do solo são muito variáveis e dependem do contaminante, das propriedades e do tipo de solo, condições locais e volume de material depositado (Cunningham *et al.*, 1995). Existem as técnicas de remediação denominadas *in situ*, que atuam no próprio local onde houve a contaminação, e as *ex situ*, na qual o material contaminado é removido, ou escavado no caso de solos, para tratamento em outro local com técnicas apropriadas. Temos como exemplos de técnicas *in situ* a biodegradação, lavagem do solo, isolamento ou contenção pela instalação de barreiras subterrâneas, e a fitorremediação. Para remediação de solos, as soluções de surfactantes são usadas para transferir a matriz de contaminantes para a fase líquida da solução, onde se medirá a biodegradação do óleo. Mas essa aplicação depende tanto da natureza físico-química do surfactante, quanto do solo contaminado. A remoção dos contaminantes do solo ocorre em duas etapas: mobilização e solubilização. A mobilização (*Rollup*) ocorre numa concentração abaixo da CMC, reduzindo a tensão superficial e interfacial entre os sistemas: óleo/água e solo/água. As moléculas de surfactantes adsorvidas na superfície do óleo causam uma repulsão entre a cabeça do surfactante e o solo, promovendo a separação. Solubilização ocorre numa concentração acima da CMC, por partição do contaminante dentro do núcleo hidrofóbico da micela. Com o aumento do número de micelas ocorre um aumento na solubilização (Deshpande *et al.*, 1999). A lavagem do solo (*soil washing*) é uma tecnologia inovadora, devido seu potencial para o tratamento de solos contaminados por petróleo e metais pesados. É um método que consiste na remoção dos contaminantes adsorvidos nas partículas mais finas do solo, além de consumir menos tempo, quando comparado com a biorremediação e fitorremediação (Urum *et al.*, 2004).

### 2.3 Surfactantes

Surfactantes são moléculas constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar) e uma porção hidrofílica (polar). A porção apolar é uma cadeia de hidrocarbonetos enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica. Alguns exemplos de surfactantes iônicos utilizados comercialmente incluem ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos (aniônicos) e sais de amônio (catiônicos) (Nitschke e Pastore, 2002). Em baixas concentrações os surfactantes se encontram na forma de monômeros, e em altas concentrações os monômeros se

agregam formando micelas. A concentração na qual se inicia a formação de micelas é chamada de concentração crítica micelar (CMC) (Maniasso, 2000). As micelas são formadas pela interação entre as cadeias apolares do surfactante e pela repulsão dos grupos polares que formam pontes de hidrogênio com a água. Os surfactantes tendem a se distribuir nas interfaces entre fases fluidas com diferentes graus de polaridade. A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes. No ambiente, é aplicado na remediação de solos e águas (Harwell, 1998) (Nitschke, 2002).

#### 2.4 Processos oxidativos avançados (POAs)

Nos últimos anos, os POAs vêm sendo utilizados como uma alternativa eficaz na mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos. Esses processos transformam a maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação, que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxilas (Teixeira e Jardim, 2004). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou até adsorvidos numa matriz sólida. Os POAs têm como principal característica a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), que reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (Amiri e Bolton, 1997). O radical hidroxila pode ser gerado através de reações que envolvam ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio, que são oxidantes fortes; através de semicondutores, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) na presença de luz.

#### 2.5 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio através de catálise pode ser convertido em radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) com reatividade inferior apenas ao flúor. Apesar do poder de reação é um metabólito natural em muitos organismos, que quando decomposto, resulta em oxigênio molecular e água. É formado pela ação da luz solar na água em presença de substâncias húmicas. Entre as aplicações envolvidas com o uso do peróxido de hidrogênio, tem-se: controle de odores ou oxidação de sulfeto de hidrogênio; controle da corrosão ou destruição de cloro residual e dos componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos; redução da demanda química e bioquímica de oxigênio ou oxidação de poluentes orgânicos; oxidação de componentes inorgânicos ou cianetos,  $\text{NO}_x/\text{SO}_x$ , nitritos, hidrazinas, etc.; oxidação de componentes orgânicos, entre outros (Mattos *et al.*, 2002).

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Área de remediação

Uma área de  $126 \text{ m}^2$  (S  $25^\circ 35' 05''$  - W  $49^\circ 21' 20''$ ) atingida pelo vazamento de petróleo ocorrido em 16 de julho de 2000 na Refinaria Presidente Getúlio Vargas em Araucária, PR foi selecionada para aplicação de tecnologia de remediação utilizando surfactantes (SLES e SDS) e peróxido de hidrogênio. Esta área foi dividida em quatro células (A, B, C e D) de acordo com o esquema representado na Figura 1. Cada célula (A, B, C ou D) corresponde a aproximadamente  $405 \text{ m}^3$  de solo com área superficial de  $13,5 \text{ m}^2$  e profundidade de 30 cm até o freático superior.

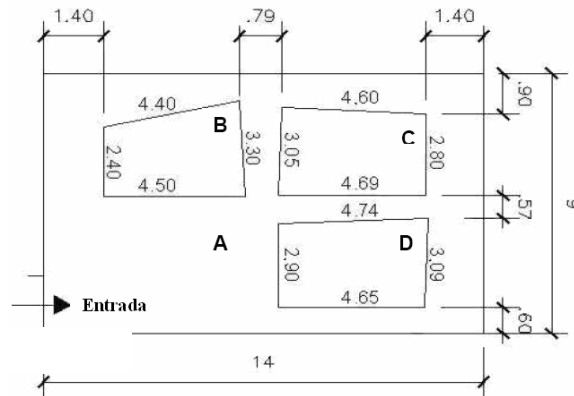


Figura 1. Esquema representativo da área superficial do solo (126 m<sup>2</sup>) dividida em células A, B, C e D para lavagem do solo e aplicação de agente oxidante.

### 3.2 Lavagem do solo *in situ*

Os surfactantes utilizados foram: Dodecil sulfato de sódio (SDS) ou Lauril sulfato de sódio produzido pela *All Chemistry* do Brasil LTDA; e o Dodecil éter sulfato de sódio ou Lauril éter sulfato de sódio (SLES) produzido pela Agequímica - Comercio de Produtos Químicos LTDA. Na célula A não foi adicionado qualquer produto. Na célula B, o solo foi lavado com 20L de água. Na célula C, a lavagem do solo foi realizada com 20L da solução aquosa de Lauril éter sulfato de sódio ou SLES (25g/L). Na Célula D, o procedimento de lavagem foi feito com 20 L de solução aquosa de Lauril sulfato de sódio ou SDS (25g/L). Foram aplicadas soluções aquosas contendo 500 g de cada surfactante (células C e D), numa relação massa do surfactante por massa de solo correspondente a 1 g/kg ou 0,1%. Foi utilizado um pulverizador costal JACTO-SUPREMO, constituído por um tanque em polietileno de alta densidade com capacidade para 16 L e uma bomba de diafragma com fluxo controlado e acionamento manual através de alavanca.

### 3.3 Aplicação de peróxido de hidrogênio *in situ*

Não foi adicionado qualquer produto na célula A. Na célula B, C e D foram adicionados 10 L de solução aquosa 1% v/v de peróxido de hidrogênio (*Hyprox* – Degussa do Brasil LTDA), obtendo-se uma relação volume de agente oxidante/massa de solo correspondente a 0,2 mL/kg ou 0,02%. As aplicações da solução de peróxido foram também realizadas com auxílio de pulverizador.

### 3.4 Amostragem de solo e água

Em cada célula (A, B, C e D) foram coletadas amostras de perfil do solo, utilizando amostrador *Geoprobe* com *liner* de PVC; e amostras compostas de solo superficial com auxílio de uma pá. As amostragens, bem como a lavagem do solo e aplicação do agente oxidante foram realizadas em dezembro de 2006, janeiro e março de 2007. As amostragens de solo foram realizadas com triplicatas em pontos aleatórios de cada uma das células A, B, C e D na superfície até 30 cm de profundidade. Os métodos de amostragem selecionados estão de acordo com aqueles recomendados pela CETESB em 2007 para diagnóstico de áreas contaminadas.

A amostragem de água foi realizada no freático superior a uma profundidade de 40 cm no solo e na superfície de um corpo d'água com fluxo paralelo e distante aproximadamente 2 m da área de remediação. As amostras foram coletadas e transportadas até o laboratório em frasco de vidro âmbar sob refrigeração para posterior análise de fenóis.

### 3.5 Obtenção de extratos do solo

O solo coletado foi seco num sistema de vácuo à temperatura ambiente. Amostras de 1 g do solo seco foram adicionadas a 100 mL de diclorometano (Nuclear grau PA) e logo após levadas para uma mesa agitadora (Tecnal TE-140) durante 1 hora a 200 rpm. Os extratos orgânicos foram filtrados e encaminhados para análise por espectroscopia de fluorescência.

### 3.6 Ensaios físico-químicos

Medidas de pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade em água foram realizadas *in situ* com uma sonda multiparâmetros (Horiba W-23XD). Na determinação do teor de umidade no solo, as amostras foram inicialmente pesadas, colocadas numa estufa a 105°C durante 24h e novamente pesada (EMBRAPA, 1997).

### 3.7 Determinação de fenóis totais

A determinação de fenóis totais em água natural e residual pelo método colorimétrico com 4-aminoantipirina e extração com clorofórmio (AWWA *Method* 5530C) foi realizada em um fotômetro Femto 482 com leitura de absorvância a 460 nm. Neste ensaio foram detectados: fenol e fenóis substituídos (orto, meta e para-fenóis com grupos carboxila, halogênios, metóxi ou ácido sulfônico).

### 3.8 Análise por espectroscopia de fluorescência

As análises por espectroscopia de fluorescência foram realizadas em equipamento Shimadzu RF5301PC na modalidade synchronous com  $\Delta\lambda=20$  nm, scan de emissão entre 300 e 800 nm, band pass de 1,5 nm e velocidade rápida de varredura. Foram utilizadas células de quartzo para as análises de água natural, solução do solo, água residual e extratos de solo.

### 3.9 Análises por cromatografia gasosa

A análise de HPA foi realizada a partir dos extratos orgânicos de solo, concentrados em tubo aquecedor/minicondensador através de CG-DIC (USEPA *Method* 8100), assim como, as análises de BTEX em amostras de solo pelo método de extração *headspace* (USEPA *Method* 3810). A análise de hidrocarboneto total de petróleo (TPH) a partir dos extratos orgânicos de solo foi também realizada através de CG-DIC. Os resultados foram obtidos pela soma da área dos picos cromatográficos e estabelecida uma correlação entre os valores de área total dos cromatogramas (Xie, 1999). Todas as análises cromatográficas foram realizadas em equipamento Shimadzu GC-17A.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises de umidade (Tabela 1) confirmaram elevada porcentagem de água no solo. Isto é devido à área estar localizada em uma região de banhado que é constantemente inundada. As medidas de pH ácido ocorreram devido ao tipo de solo e a presença do contaminante (Tabela 2). A matéria orgânica do solo e os constituintes do petróleo que tendem a oxidar dando origem a carbonilas, fenóis e ácidos carboxílicos podem liberar  $H^+$  resultando em elevados índices de acidez no solo (Mazzochin, 2004).

Tabela 1. Umidade do solo em dezembro de 2006.

solo	Massa solo úmido (g)	Massa solo seco (g)	Umidade (%)
1	27,90	16,51	40,8
2	32,35	19,05	41,2
3	27,80	16,31	41,3

Tabela 2. pH do solo em dezembro de 2006.

solo	pH
1	4,71
2	4,69
3	4,73

Os espectros de fluorescência (Figura 2) dos extratos de solo coletado em uma das células destinadas a remediação possuíam perfil característico dos constituintes de petróleo (300 a 600 nm) (Nicodem *et al.*, 2001) e da matéria orgânica do solo (MOS), principalmente substâncias húmicas (650 a 700 nm). Os constituintes aromáticos de petróleo (BTEX, HPAs, polares e asfaltenos) por serem conhecidamente refratários, tóxicos e potencialmente carcinogênicos foram monitorados no solo e na água durante as ações de remediação.

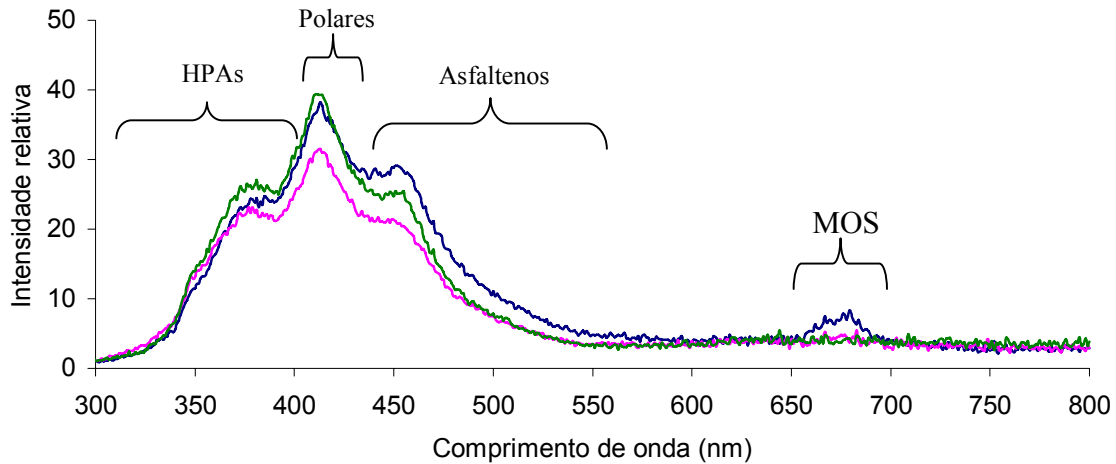


Figura 2. Espectros de fluorescência dos extratos de solo coletados (triplicata) em dezembro de 2006 na célula D, camada entre 10 e 20 cm de profundidade.

A mobilização e/ou degradação dos constituintes aromáticos do óleo residual, adsorvido ou em fase livre nas camadas do solo (0-10, 10-20 e 20-30 cm de profundidade) foi monitorada por espectroscopia de fluorescência.

O processo denominado *soil washing* utilizando detergentes com posterior aplicação de agente oxidante *in situ* foi implementado para tratamento do solo na área não mobilizada ou preservada há 77 meses.

Nas figuras 3, 4 e 5 cada coluna representa a média das áreas integradas dos espectros de fluorescência (300 a 600 nm) registrados para amostras de solo coletadas e analisadas em triplicata.

Na figura 3, se encontra representada a primeira etapa de tratamento do solo em dezembro de 2006 quando o surfactante SDS (célula D, coluna azul) se mostrou mais eficiente na mobilização e/ou solubilização do óleo residual, disponibilizando constituintes aromáticos na superfície do solo (0-10 cm), possibilitando a degradação dos mesmos com a aplicação do peróxido de hidrogênio (célula D, coluna amarela). O efeito do surfactante SLES (célula C, coluna verde) é menos favorável a disponibilização de constituintes do óleo no solo, sua ação é pouco mais significativa do que a simples lavagem do solo (célula B, coluna lilás).

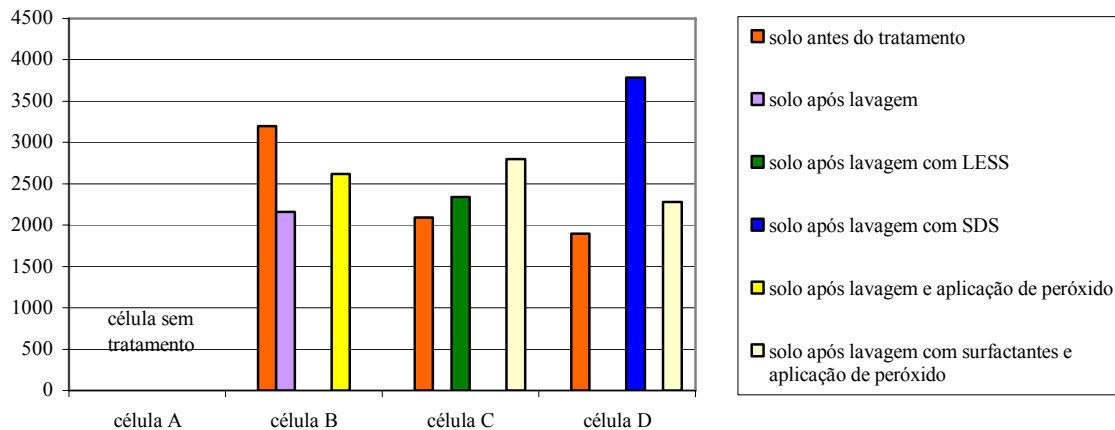


Figura 3 – Média das áreas integradas dos espectros de fluorescência dos extratos do solo coletado à profundidade de 0-10 cm nas células B, C e D; antes do tratamento, após primeira lavagem e aplicação do agente oxidante em dezembro de 2006.

Durante e após esta primeira etapa de tratamento do solo em dezembro de 2006, também na camada do solo à profundidade de 10 a 20 cm (Figura 4), a ação do peróxido na degradação de aromáticos na célula D, submetida a lavagem com solução de SDS, foi mais eficiente do que na célula submetida à lavagem apenas com água (célula B) ou com solução do surfactante SLES (célula C).

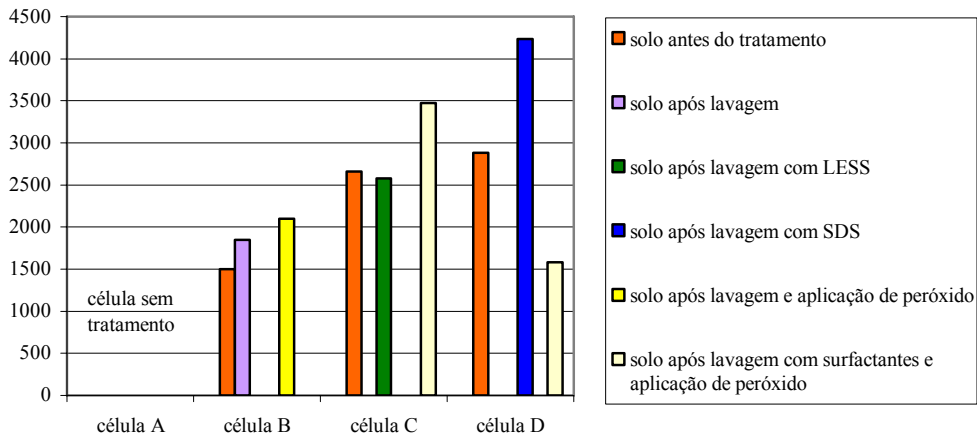


Figura 4 - Média das áreas integradas dos espectros de fluorescência dos extratos de solo coletado na profundidade entre 10 e 20 cm nas células B, C e D durante e após a primeira etapa do tratamento em dezembro de 2006.

Os constituintes aromáticos do petróleo estiveram principalmente retidos na camada de 0 a 10 cm de profundidade no solo ou no máximo até 20 cm. Na camada mais profunda, entre 20 e 30 cm, havia menor intensidade relativa de fluorescência no solo (Figura 5). Nesta camada mais profunda, a dificuldade de percolação da solução de surfactante e peróxido de hidrogênio devem ser mais acentuados, e assim, o processo de remediação nas camadas mais profundas pode ter sido muito pouco eficiente.

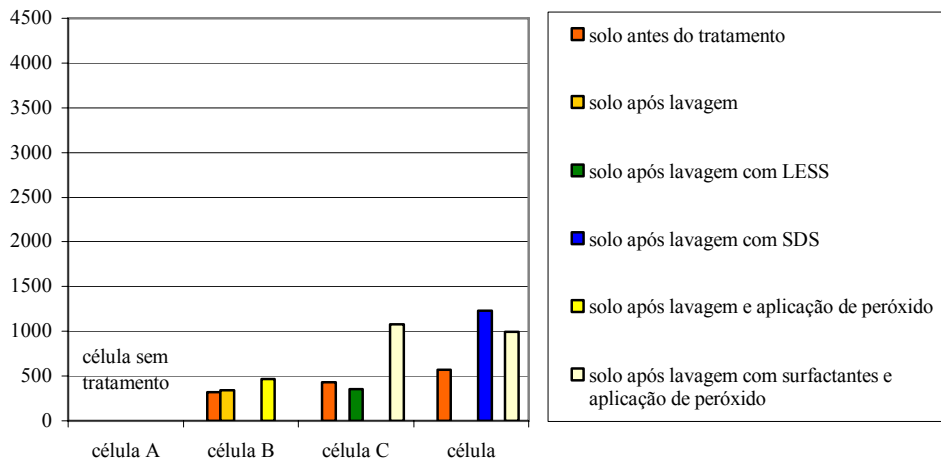


Figura 5 - Média das áreas integradas dos espectros de fluorescência dos extratos de solo da camada entre 20 e 30 cm nas células B, C e D durante e após a primeira etapa do tratamento em dezembro de 2006.

A fluorescência na célula utilizada como controle, célula A, mostrou que a presença de constituintes aromáticos do óleo na superfície do solo é dependente das condições hidrogeológicas da região, principalmente do freático superior que mobiliza esta fração do contaminante que é ligeiramente polar. Na figura 6, a porcentagem relativa de fluorescência correspondente a aromáticos do petróleo retidos na camada do solo entre 0 e 10 cm diminuiu de 40 a 70% nas células B, C e D (colunas na cor laranja) um mês após a primeira etapa de remediação (janeiro/2007) quando comparada à fluorescência na célula A, sem nenhum tratamento (colunas na cor marrom).

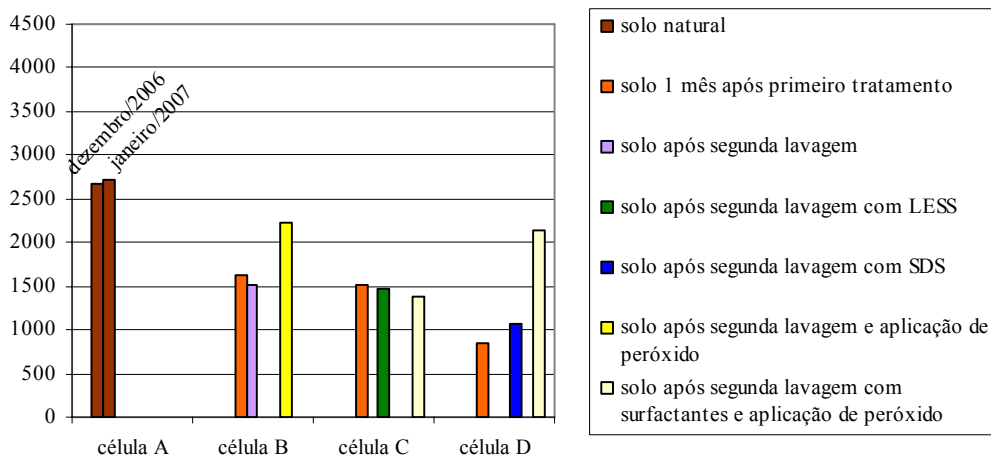


Figura 6 – Média das áreas integradas dos espectros de fluorescência dos extratos de solo coletado entre 0 e 10 cm de profundidade nas células A, B, C e D; um mês após a primeira etapa do tratamento, durante e após a segunda etapa de lavagem e aplicação do agente oxidante (janeiro/2007).

Após quatro meses, três etapas de tratamento do solo (dezembro/2006, janeiro e março/2007), o método mais eficiente para a solubilização ou mobilização do óleo residual e degradação de constituintes aromáticos do petróleo pelo oxidante, foi o SDS (célula D). A figura 7 destaca a degradação de aproximadamente 35% dos constituintes fluorescentes de petróleo na célula C (lavagens com SLES) e 55% na célula D (lavagens com SDS) durante a terceira etapa de remediação do solo contaminado com petróleo em março de 2007.

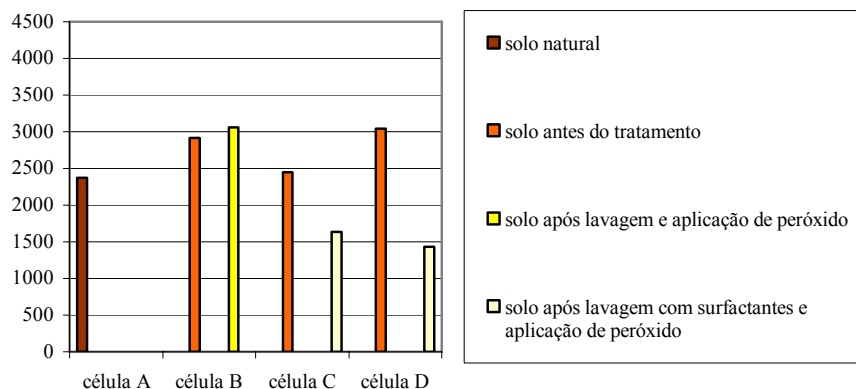


Figura 7 - Média das áreas integradas dos espectros de fluorescência dos extratos de solo coletado a profundidade de 10 a 20 cm, durante e após a terceira etapa de tratamento do solo nas células B, C e D em março de 2007.

Em todas as etapas de amostragem de solo para análise de BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno ou Xilenos), estes não foram detectados na área sob remediação. Os resultados das análises de HPAs no solo coletado em janeiro, fevereiro e março de 2007 indicaram a presença de 11 dos 16 hidrocarbonetos poliaromáticos controlados pela *United States Environmental Protection Agency*. Porém, as concentrações destes poluentes, estiveram abaixo do limite máximo permitido para solo (CETESB, 2000). A análise de TPH (hidrocarboneto total de petróleo) do solo no local de lavagem com SDS e tratamento com peróxido de hidrogênio em janeiro de 2007 indicou porcentagem relativa de componentes do petróleo no solo 14 vezes maior do que aquela existente em dezembro de 2006 antes da remediação. Em março de 2007, a análise de TPH indicou que a concentração de componentes do petróleo no solo foi apenas 2 vezes maior do que aquela determinada antes da remediação. Isto embora comprove que a aplicação do agente oxidante não foi suficiente para degradar o óleo disponível, confirma a eficiência do SDS na mobilização do óleo no solo.



Na água retida no solo sob remediação foram registrados valores de pH e oxigênio dissolvido (OD) em fevereiro e março de 2007. Os valores de pH ácido (4,5) e a baixa concentração de OD (2,3) detectados em fevereiro e março de 2007, provavelmente decorreram da contaminação presente no solo, pois no mês de fevereiro de 2007 não ocorreram ações de remediação. Em março de 2007, quando foram registrados teores mais baixos de aromáticos do petróleo no solo, o valor do pH indicou menos acidez (4,9) e aumentou a concentração de OD (3,9). Os valores detectados estiveram abaixo do mínimo recomendado para águas classe I, II ou III. Os valores de OD são aceitáveis para água classe IV (navegação e paisagismo), segundo a resolução CONAMA 357. Quanto aos fenóis totais no corpo hídrico próximo a área de remediação, não foram detectados ou não estiveram presentes acima de 10 µg/L, que é o limite de detecção do ensaio utilizado. O limite máximo permitido para descarte de efluente industrial em corpo hídrico é 0,5 mg/L de fenóis (CONAMA, 2005).

## 5. CONCLUSÃO

As análises por espectroscopia de fluorescência indicaram que os constituintes aromáticos do petróleo estão interagindo com os minerais ou matéria orgânica na camada superficial do solo, principalmente até 20 cm de profundidade. As condições hidrogeológicas do terreno impõem maior ou menor mobilidade da fração aromática do óleo no solo. A lavagem do solo com água ou solução de surfactante SLES foi pouco eficiente na mobilização de constituintes aromáticos do petróleo no solo. A remediação utilizando lavagem do solo com solução aquosa do surfactante SDS, foi o procedimento mais eficiente na mobilização da fração aromática do petróleo para posterior degradação com peróxido de hidrogênio na água residual. O processo de lavagem denominado “soil washing”, atuando principalmente na superfície do solo, não foi suficiente para a solubilização de todo o óleo residual. Incrementar a remediação com o processo “soil flushing”, onde as soluções de surfactantes e agente oxidante são aplicadas também nas camadas mais profundas do solo, será uma das alternativas a serem testadas. Experimentos em laboratório estão sendo realizados para otimizar algumas das variáveis envolvidas na recuperação do solo.

## 6. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS pelo apoio financeiro da pesquisa e pelas bolsas de mestrado concedidas.

À DEGUSSA pelo fornecimento do agente oxidante.

## 7. REFERÊNCIAS

- AWWA - American Water Works Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Method 5530C. Chloroform Extraction Method, Washington DC, 1999.
- AMIRI, S. A.; BOLTON, R. J. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 37, p.787-798, 1997.
- BENTO, D. M. **Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS**. Mar 2005. 112p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geologia). Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.
- BEDDING, N. D.; TAYLOR, T. N.; LESTER, J.N. Physicochemical behavior of polynuclear aromatic hydrocarbons in primary sedimentation I: Batch studies. **Environment technology**, 1995, n.16, p.133-148
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 2007. Disponível em: <[www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_cotaminadas/anexos/download/6300.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_cotaminadas/anexos/download/6300.pdf)>. Acesso em: 29 mai. 2007.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasil, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2006.
- CUNNINGHAM, S. D.; BERTI, W. R.; HUANG, J. W. Phytoremediation of contaminated soils. **Tibtech**, v. 13, p. 393-397, set. 1995.
- DESHPANDE, S.; SHIAU, B. J. ; SABATINI, D. A. Surfactant selection for ex situ soil washing. **Water Research**, n. 33, p. 351-360, maio, 1999.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro:EMBRAPACNPS, 1997. 212p.
- HARWELL, J.; SABATINI, D.; KNOX, R. C. Surfactants for ground water remediation. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 151, p. 255-268, set. 1998.
- KUMKE, M. U.; LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; ROCH, T. H. Fluorescence Spectroscopy of polinuclear aromatic compounds in environmental monitoring. **Journal of Fluorescence**, n.5, p.139-153, 1995.
- MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 01, p. 87-93, abr., 2006.

- MAZZOCHIN, L. F. **Luz Solar e TiO<sub>2</sub> na Foto-remediação de solos do Paraná Contaminados com Petróleo.** Dez 2004 70p. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais), Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Pr, 2004.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 373-380, ago. 2002.
- NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; FERNANDES, M. C. Z.; CORREA, R. J.; SEVERINO, D.; COUTINHO, M.; SILVA, J. Photochemistry of Petroleum. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 26, p. 219-238, 2001.
- NITSCHKE, M., PASTORE, G.M., Biosurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, n. 5, p. 772-776, 2002
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. CADERNO TEMÁTICO v. 3. **Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos.** Campinas, agosto de 2004. Disponível em: <http://www.iqm.unicamp.br>. Acesso em: 25 jun. 2005.
- URUM, K.; PEKDEMIR, T.; ROSS, D.; GRIBSON, S. Crude oil contaminated soil washing in air sparging assisted stirred tank reactor using biosurfactants. **Chemosphere**, n. 60, p. 334-343, fev. 2005.
- URUM, K.; PEKDEMIR, T.; COPUR, M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 276, p. 456-464, abr. 2004.
- USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Method 8100. **Polynuclear aromatic hydrocarbons.** Disponível em: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8100.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2005.
- USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Method 3810. **Headspace.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3810.pdf>> Acesso em: 12 jun. 2005.
- XIE, G.; BARCELONA, M. J.; FANG, J. Quantification and interpretation of Total Petroleum Hydrocarbons in sediment samples by a GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and a rapid field method. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 9, p. 1899-1904, 1999.
- ZHOUA, Q.; SUNA, F.; LIUA, R. Joint chemical flushing of soils contaminated with petroleum hydrocarbons. **Environment International**, n. 31, p.835-839, jun 2005.

#### **APPLICATION *IN SITU* OF SURFACTANTS IN OIL CONTAMINATED GROUND AND TREATMENT OF THE RESIDUAL WATER WITH OXIDANT AGENT.**

The removal of organic pollutants in the environment has been a great technological challenge. Conventional technologies of treatment are frequently not able to make it in a efficient way. Many physical, chemical and biological processes are being used to attenuate contaminated soil. Among the methods for soil treatments, the soil washing has been considered a promising and innovative remediation technology. The method can be applied in *ex situ* and *in situ* experiments, using watery solutions of surfactants to remove contaminants of matrix. The treatments of residual water by using advanced oxidative processes are made usually *ex situ*. The objective of this study is to test all the *in situ* process, since the synthetics surfactants application (SDS and SLES) to remove oil from the ground, until the residual water treatment using hydrogen peroxide. It is carrying out a case study in Araucaria city, PR, where it had oil emptying in President Getúlio Vargas Refinery (REPAR-PETROBRAS) in July 16, 2000. It divided an area of 126 m<sup>2</sup> in four cells (A, B, C and D) in the basin of draining of Barigüi River to remediation and monitoring. The soil collects had been made using *Geoprobe* sampler with PVC liner. The pH and humidity of the soil had been measured. The organic extracts had been analyzed by fluorescence spectroscopy, GC-FID and GC-MS. The humidity level of contaminated soil was 40% and the pH around 4.7. The fluorescence analysis indicated the presence of oil aromatic fraction, like PAH ( $\lambda_{\text{emission}}=350-400$  nm), polar ( $\lambda_{\text{emission}}=400-450$  nm) and asphaltene ( $\lambda_{\text{emission}}\geq 450$  nm). After surfactants application, it was observed that Sodium lauryl ether sulfate (SLES) was not efficient in the solubilization of residual oil. Sodium dodecyl sulfate (SDS) in watery solution was an efficient extractor of oil aromatic constituents, reducing in 55% the fluorescence of the soil after three stages (four month) of washing and application of peroxide, while in the other cell treatment with SLES decrease of fluorescence in soil was 35% in the soil layer (depth 10 to 20 cm) more contaminated with oil.

*Key words: fluorescence, soil washing, hydrogen peroxide, surfactants, gas chromatograph.*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.