



**UNILASALLE**  
**CANOAS-RS**



PROGRAMA DE MESTRADO UNILASALLE CANOAS

**Anderson Soares Pires**

**DETERMINAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO QUÍMICO PARA  
TRATAMENTO *OFF SITE* DE SOLOS CONTAMINADOS POR  
HIDROCARBONETOS**

Canoas, 2016

ANDERSON SOARES PIRES

**DETERMINAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO QUÍMICO PARA  
ATIVIDADE DE TRATAMENTO QUÍMICO OFF SITE DE SOLO  
CONTAMINADO POR HIDROCARBONETO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Banca examinadora do Programa de Pós-graduação em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – UNILASALLE, para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel

Co-orientação: Prof. Dr. Marcos Silva Oliveira

Canoas, 2016



# UNILASALLE

## CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



Credenciamento: Decreto de 29/12/98 - D.O.U. de 30/12/98  
Recredenciamento: Portaria 626 de 17/05/12 - D.O.U. de 18/05/12

### Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais

#### BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sílvio Roberto Taffarel  
UNILASALLE, Orientador e Presidente da  
Banca

Prof.ª Dr.ª Gelsa Edith Navarro Hidalgo  
UNILASALLE

Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann  
UNILASALLE

Prof.ª Dr.ª Vanessa de Souza Machado  
Faculdade Monteiro Lobato

**Área de Concentração:** Avaliação de Impactos Ambientais

**Curso:** Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 23 de dezembro de 2016.

Dedico esta Dissertação de Mestrado ao orientador  
Silvio Roberto Taffarel pela paciência.

Aos mentores Luis Felipe de Oliveira, Rubens Müller  
Kautzmann e aos colegas do Laboratório de  
Estudos Ambientais e Nanocompósitos.

## Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sílvio Roberto Taffarel pelas orientações na realização deste trabalho;

A Agnes, minha esposa e grande amiga sempre presente na minha vida, pela cumplicidade, companheirismo e incentivo.

A professora Vanessa Machado, amiga querida, pelas incansáveis discussões que muito enriqueceram esse trabalho.

A bolsista Vitória Sefner Pederneiras pela colaboração nos experimentos e na dissertação.

A professora Gelsa e ao Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS - LAPROM

A todos que de alguma forma ou de outra contribuíram com esses estudos: professores, colegas, amigos e familiares.

## RESUMO

O presente trabalho busca avaliar a utilização de 4 (quatro) distintos oxidantes químicos, permanganato de potássio, persulfato de sódio, percarbonato de sódio e reagente Fenton, na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, e definir, através dos resultados obtidos, qual oxidante é mais eficaz para aplicação em uma futura atividade comercial de tratamento químico *off site*. O solo utilizado nos experimentos de remediação foi coletado a uma profundidade entre 20 e 50 centímetros, em área rural e classificado como argiloso. Na contaminação das amostras foi utilizado óleo diesel comercial, como fonte dos hidrocarbonetos. Para avaliação da eficácia dos oxidantes foram realizados estudos preliminares com os quatro POA acima citados. Foi realizada análise de custo benefício através de pesquisa de mercado e a partir dos resultados de tratamento (eficiência) e do custo de cada oxidante. Um planejamento experimental de três fatores e três níveis, tipo Box-Behnken, foi empregado para a otimização do oxidante escolhido. Os estudos preliminares mostraram que a eficácia de remoção de carbono foi de 55,72% para o persulfato de sódio, 54,11% para o permanganato de potássio, 37,14% para o reagente Fenton e 31,59% para o percarbonato de sódio. O oxidante que apresentou a melhor relação custo benefício foi percarbonato de sódio. O processo mais eficiente foi a utilização de alto nível de percarbonato de sódio, alto nível de catalisador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e alto nível de água. Podemos caracterizar este processo otimizado como o de maior potencial de aplicação comercial dentre as hipóteses levantadas.

Palavras-Chave: Processos Oxidativos Avançados; Solos Contaminados; Percarbonato de Sódio; Persulfato de Sódio, Reagente Fenton; Permanganato de potássio.

## Abstract

The present work aims to evaluate the use of 4 (four) different chemical oxidants, potassium permanganate, sodium persulfate, sodium percarbonate and Fenton reagent in the remediation of hydrocarbon contaminated soils in the laboratory, and define, through the obtained results, which Oxidant is more effective to apply in a future off-site chemical treatment business. The soil was used in remediation experiments and was collected at a depth of 20 and 50 centimeters, in rural areas and in areas such as clayey. In the sample contamination, commercial diesel oil was used as the source of the hydrocarbons. To evaluate the efficacy of the oxidants for preliminary studies with the four POAs mentioned above. Cost analysis of cost analysis of market research and cost of each oxidant. A three-factor, three-stage, Box-Behnken type experimental design was used for optimization of the chosen oxidant. Preliminary studies show that the carbon removal efficiency is 55,72% for the sodium solvent, 54,11% for the potassium permanganate, 37,14% for the reagent and 31,59% for the sodium percarbonate. The oxidant was the most cost-effective for sodium percarbonate. The most efficient process for a high level of use of sodium percarbonate, high level of catalyst ( $\text{Fe}^{2+}$ ) and high water level. We can characterize this optimized process as the one with the greatest potential of commercial application among hypotheses raised.

Keywords: Advanced oxidation processes; Contaminated Soils; Sodium Percarbonate; Sodium Persulfate, Fenton Reagent; Potassium permanganate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema mostrando os métodos de remediação e os tipos de tratamentos aplicáveis em cada caso. ....	25
Figura 2: Local de coleta em Nova Santa Rita. ....	36
Figura 3: Coleta do solo ....	37
Figura 4: Grupos de solos do município de Nova Santa Rita. ....	39
Figura 5: procedimento de homogeneização. ....	40
Figura 6: Resultados da avaliação da eficácia de tratamento com os oxidantes testados. ....	46

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Quantidades adicionadas de reagentes no solo em tratamento. ....	41
----------------------------------------------------------------------------	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960).....	42
Tabela 2: Planejamento experimental tipo Box-Behnken.....	43
Tabela 3: Valores de mercado dos reagentes aplicados em cada processo oxidativo. .....	47
Tabela 4: Respostas do experimento de Box-Behnken realizado para determinar a otimização do percentual de remoção de carbono.....	48
Tabela 5: Tabela ANOVA para o planejamento Box-Behnken.....	48
Tabela 6: Coeficientes estimados pelo planejamento Box-Behnken.....	49
Tabela 7: Tabela de Coeficientes de Determinação para o modelo proposto pelo Planejamento Box-Behnken.....	51
Tabela 8: Resultados da análise de regressão para o modelo box-Behnken. ....	52
Tabela 9: Teste de normalidade dos resíduos para o modelo do planejamento Box-Behnken.....	53
Tabela 10: Teste de independência dos resíduos.....	56
Tabela 11: Teste de homoscedasticidade pela estatística de Breusch-Pagan. ....	56
Tabela 12: Resultados do parâmetro TPH com o solo contaminado antes e após o POA *valores referenciais considerando-se um teor de argila de 25,0% e de matéria orgânica de 10,0%. ....	61

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Diagrama de Pareto do planejamento Box-Behnken mostrando a influência dos fatores estudados. ....	50
Gráfico 2: Valores observados versus valores preditos para remoção de carbono (%). ....	53
Gráfico 3: (A), histograma dos resíduos; (B), resíduos versus Quantis da Normal; (C), resíduos versus Valores Ajustados e (D), resíduos versus Ordem de Coleta. ....	54
Gráfico 4: Contorno (área), de concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus razão $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ ( $X_2$ ). ....	57
Gráfico 5: Superfície de resposta para a concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus razão $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ ( $X_2$ ). ....	57
Gráfico 6: Contorno (área), de concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus a quantidade de água ( $X_3$ ). ....	58
Gráfico 7: Superfície de concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus a quantidade de água ( $X_3$ ). ....	58
Gráfico 8: Contorno (área), de razão $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ ( $X_2$ ), versus quantidade de água ( $X_3$ ). ....	59
Gráfico 9: Superfície de razão $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ ( $X_2$ ), versus quantidade de água ( $X_3$ )...	59
Gráfico 10: Otimização no Planejamento Experimental proposto. ....	60

## Lista de Abreviaturas e Siglas

$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	PERCARBONATO DE SÓDIO
ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
AC	ÁREAS CONTAMINADAS
Al	ALUMÍNIO
ARIP	ATERRO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS PERIGOSOS
B	BORO
BTEX	BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO
C	CARBONO
Ca	CÁLCIO
CETESB	COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SP
CNHS	CARBONO, HIDROGÊNIO, NITROGÊNIO, ENXOFRE
CO <sub>2</sub>	DIÓXIDO DE CARBONO
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
Cu	COBRE
DCE	DICLOROETENO
DIC	DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA
EPA	AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL
Fe	FERRO
Fe(OH) <sub>3</sub>	HIDRÓXIDO FÉRRICO
Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	REAGENTES PARA REAÇÃO FENTON
Fe <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV	REAGENTES PARA REAÇÃO FOTO-FENTON
FEPAM	FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER
FeSO <sub>4</sub>	SULFATO FERROSO
FID	DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA
FISPQ	FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS
FMC	CORPORAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO MECÂNICA
H	HIDROGÊNIO ATÔMICO
H <sub>2</sub> O	ÁGUA
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ÁCIDO SULFÚRICO
HAP	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICO AROMÁTICOS

INCRA	INSTITUTO NACIONAL DE COLONIZAÇÃO E REFORMA AGRARIA
IR	INFRAVERMELHO
K	POTASSIO
$K_2Cr_2O_7$	DICROMATO DE POTÁSSIO
$KMnO_4$	PERMANGANATO DE POTÁSSIO
LAPROM	LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO MINERAL
LEADN	LABORATÓRIO DE ESTUDOS AMBIENTAIS E NANOCOMPÓSITOS
Mg	MAGNÉSIO
MMA	MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
Mn	MANGANÊS
$MnO_2$	DIÓXIDO DE MANGANÊS
MTBE	METIL-TRIBUTIL-ETER
N	NITROGÊNIO ATÔMICO
$N_2$	NITROGÊNIO MOLECULAR
$Na_2S_2O_8$	PERSULFATO DE SÓDIO
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	PIROFOSFATO DE SÓDIO
$NAMNO_4$	PERMANGANATO DE SÓDIO
NAPL	FASE LÍQUIDA NÃO AQUOSA
NBR	NORMA BRASILEIRA
O	OXIGÊNIO ATÔMICO
$O_3$	OZÔNIO
OH*	RADICAL HIDROXILA
P	FÓSFORO
PAH	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
PCB	BIFENIL POLICLORADO
PCE	TETRACLOROETENO
PF	POLÍCIA FEDERAL
pH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO
POA	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
POP	POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES
S	ENXOFRE
SMP	SHOEMAKER, MAC LEAN E PRATT
$SO_2$	DIÓXIDO DE ENXOFRE OU ÓXIDO SULFUROSO
TCD	DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

TCE	TRICLOROETENO
TPH	HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO
UV	ULTRAVIOLETA
VC	CLORETO DE VINILA
VOC	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS
Zn	ZINCO

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivos .....	17
1.2	Objetivos específicos .....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1	Solos .....	19
2.2	Contaminação dos Solos .....	21
2.3	Hidrocarbonetos de petróleo .....	22
2.4	Gestão de solos contaminados no Brasil e Rio Grande do Sul.....	24
2.5	Processos de Remediação .....	25
2.6	Processos Oxidativos Avançados .....	26
2.6.1	Ozônio .....	28
2.6.2	Fenton .....	29
2.6.3	Permanganato de Potássio .....	30
2.6.4	Persulfato de sódio .....	31
2.6.5	Percarbonato de sódio.....	32
2.7	Determinação de Carbono elementar .....	33
2.8	Análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH).....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	36
3.1	Materiais.....	36
3.1.1	Solo .....	36
3.1.2	Óleo Diesel .....	37
3.1.3	Reagentes .....	38
3.1.4	Equipamentos.....	38
3.2	Metodologia.....	38
3.2.1	Caracterização do Solo .....	38

3.2.2	Argissolo .....	38
3.2.3	Preparo e contaminação das amostras .....	39
3.2.4	Estudos Preliminares de Tratamento do Solo Contaminado por Processos Oxidativos .....	40
3.2.5	Análise de custo benefício dos Oxidantes Testados .....	41
3.2.6	Planejamento de Experimentos para Otimização do Oxidante Escolhido .....	41
3.2.7	Análise dos Processos de Tratamentos .....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	45
4.1	Caracterização do solo.....	45
4.2	Avaliação da Eficácia de Tratamento para os Oxidantes Testados .....	45
4.3	Custo benefício dos Oxidantes Testados.....	47
4.4	Análises dos ensaios de eficácia do processo de tratamento do Percarbonato de sódio através do planejamento experimental .....	47
4.4.1	Análise dos Resultados do Planejamento Experimental.....	48
4.4.2	Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo).....	49
4.4.3	Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos) .....	53
4.4.4	Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR).....	57
4.4.5	Processo de Otimização .....	59
5	CONCLUSÃO .....	63
6	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	64
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS .....	65
	ANEXO A – FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO – FISPQ DO PRODUTO ÓLEO DIESEL S500 .....	74
	ANEXO B - LAUDO DE ANÁLISE DE SOLO .....	84
	ANEXO C - LAUDOS E CROMATOGRAMAS DE TPH .....	86

# 1 INTRODUÇÃO

Solos são o resultado do processo de intemperismo das rochas e possuem funções essenciais para a manutenção da biosfera (COELHO et al., 2013). No entanto, o homem a séculos vem contaminando esse recurso através da mineração e metalurgia. A partir da revolução industrial, quando iniciou a produção intensiva de materiais somada a gestão inadequada de resíduos, esse tipo de contaminação aumentou significativamente (ROSA et al., 2012).

Dentre os principais contaminantes de compostos orgânicos estão os derivados do petróleo, diesel, gasolina, óleos, etc., resultantes de distintas atividades. Segundo dados apresentados no Plano Nacional de Resíduos Sólidos de 2012, coordenado pelo Ministério do Meio Ambiente, o Brasil gerou entre 2008 e 2010 em torno de 125.000 toneladas de resíduos das atividades de exploração, refino de petróleo e geração de energia a partir de combustíveis fósseis. Além disso, os riscos com a sua operação são grandes, evidenciado pela grande ocorrência de acidentes com produtos perigosos, seja por tombamento de veículos durante o transporte ou mesmo por falha em algum módulo do processo em que se inserem (TRINDADE et al., 2002).

No Brasil, solos contaminados por hidrocarbonetos são considerados resíduos perigosos e classificados como Resíduos Classe I (NBR 10004 de 2004), e que precisam ser destinados corretamente aos Aterros de Resíduos Industriais (ARIP). No entanto, devido a diversos incêndios e vazamentos de chumbo, o órgão executivo ambiental do Estado do Rio Grande do Sul proibiu estes aterros de receberem resíduos contaminados por combustíveis através da Portaria FEPAM 16/2010, implementada em agosto de 2012. A solução é, portanto, tratar esse passivo antes do seu envio para os aterros, ou mesmo, o ideal, é tratar de forma a não haver necessidade de envio para aterros. Nesse contexto, é urgente a necessidade de procura por novas tecnologias viáveis, que tratem esse solo contaminado. Além disso, a percolação desse passivo no solo ainda pode resultar na contaminação das águas subterrâneas e dos aquíferos. (CUSTANCE et al., 1992).

Conforme proposto pela CETESB (2007), remediação pode ser entendida como a adoção de técnicas de tratamento (ou descontaminação), e/ou de contenção (ou isolamento), de solos contaminados, com o objetivo de reduzir o nível de risco toxicológico. Picchi (2011), aponta que os tratamentos aplicáveis para remediação de

áreas contaminadas podem ser classificadas em físicas, químicas e biológicas, ou mesmo ser aplicadas *on* ou *off site*, ou seja, no mesmo local contaminado ou fora dele, respectivamente. Todos os processos citados possuem limitações, no entanto, um tratamento *off site*, ou seja, com deslocamento do solo contaminado, poderia minimizar os impactos no solo e sobretudo nas águas subterrâneas. O tratamento de solos contaminados é uma exigência legal para todas as empresas geradoras desse passivo e instaladas no Brasil.

A incineração seria uma alternativa rápida e eficiente, mas, além de implicar em alto custo, contribui para a geração de CO<sub>2</sub>. No tratamento biológico, também conhecido por biorremediação, o tempo de tratamento é um dos principais limitantes. Dentre os químicos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm apresentando grande eficácia no tratamento de efluentes (FIOREZE et al., 2014), e também no tratamento do solo (SILVA, 2007). Um importante fator a ser considerado é a forma de aplicação do POA no tratamento de solos. Deve-se considerar que solos contaminados podem apresentar inúmeras características, sendo assim, tratamentos com ozônio, por exemplo, são aplicados com sucesso em meio líquido, mas de difícil aplicação em solos em uma escala comercial.

Dessa forma, o presente trabalho busca avaliar a utilização de distintos oxidantes químicos na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, e definir, através dos resultados obtidos, o processo mais eficaz para uma futura atividade comercial de tratamento químico *off site* de solos contaminados por hidrocarbonetos.

## **1.1 Objetivos**

O objetivo geral do trabalho é estudar 4 (quatro) oxidantes químicos utilizados nos POAs, visando a aplicação de método em atividade comercial de remediação química *off-site* para solos contaminados por hidrocarbonetos.

## **1.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o potencial de degradação de diesel de petróleo pelos oxidantes químicos: permanganato de potássio, persulfato de sódio, percarbonato de sódio e pelo reagente Fenton;
- Determinar o oxidante químico com melhor custo benefício para o desenvolvimento da atividade comercial de tratamento químico *off site* de solos contaminados por hidrocarbonetos;
- Comparar com critérios econômicos os diferentes oxidantes químicos utilizados nos POAs para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos;
- Definir, através dos resultados obtidos, o processo mais eficaz no tratamento químico *off site* de solos contaminados por hidrocarbonetos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Solos

Como bem referenciado por Coelho et al. (2013), os solos são resultado da decomposição das rochas. Nesse sentido, as montanhas são consideradas as áreas fontes de todos os sedimentos macios que cobrem os continentes e também o oceano. Ao longo do tempo, processos erosivos, principalmente devido ao agente água e condições climáticas, vão desagregando as rochas e as decompondo em pequenas partículas, que formam, portanto, os solos. Como podemos ter distintos tipos de rochas, os solos apresentam também distintos minerais. Além disso, a matéria orgânica vai sendo incorporada.

Os solos são essenciais para a manutenção da biosfera e Coelho et al. (2013), citam cinco papéis básicos para o nosso ambiente. O solo sustenta o crescimento das plantas, fornecendo suporte mecânico, água e nutrientes. O solo desempenha um papel essencial na reciclagem de nutrientes. O solo é o hábitat, a casa de muitos organismos, além de ser um importante recurso natural. Além desses, e talvez um dos mais importantes, tendo em vista a inserção do contexto água, é que os solos determinam o destino da água na superfície da terra.

De acordo com Coelho et al. (2013), solo pode ser conceituado como um material solto e macio que cobre a superfície da terra. Varia consideravelmente, tanto em espessura quanto com relação às suas características. Essas com respeito à coloração, tamanho e organização das partículas, porosidade e outros. Rosa et al. (2012), afirma que, em geral, o solo é constituído por 50% de sólidos (cerca de 45% de origem mineral e 5% orgânica), 25% de líquidos e 25% de gases, além de conter organismos vivos. A fração mineral inclui fragmentos de rocha, minerais primários decorrentes da fragmentação da rocha matriz e minerais de origem secundária resultantes da alteração dos primários, tais como óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, e, às vezes, carbonatos de cálcio, magnésio e outros. Já a matéria orgânica do solo é constituída por restos de plantas e outros organismos em diferentes estados de decomposição. A matéria orgânica que através de processos químico-biológicos já sofreu forte decomposição e atingiu certo grau de estabilidade é chamada de húmus e apresenta cor escura e heterogênea. As proporções de minerais e de matéria

orgânica podem variar conforme a natureza dos solos. O mesmo ocorre com a água e o ar presente no solo.

O solo apresenta-se na forma de fragmentos ou partículas, e de dimensões muito variáveis. O tamanho das partículas presentes no solo permite a classificação quanto a sua textura, em argila, silte, areia e conglomerado, citados da fração mais fina para a mais grosseira (ROSA et al., 2012). Solos com textura arenosa possuem teor de areia superior a 70%, boa aeração e pouca umidade, isso leva as plantas e microrganismos a viverem com mais dificuldade. Os solos argilosos são formados por partículas muito finas e, por isso, o deslocamento da água é mais lento, garantindo assim certa impermeabilidade. Os solos que apresentam certo equilíbrio entre os teores de silte, areia e argila, em geral, apresentam boa drenagem e boa capacidade de retenção de água. Os solos siltosos são mais suscetíveis aos processos erosivos, pois o silte não se agrega como a argila. O solo húmico apresenta maior quantidade de húmus em relação aos demais constituintes. Possuem cerca de 10% de húmus em relação ao total de partículas sólidas. É um solo geralmente fértil, onde os vegetais encontram melhores condições para se desenvolverem. Tem boa capacidade de reter água e sais minerais.

Foram propostas inúmeras classificações para os solos, mas no Brasil é utilizado a classificação proposta pela Embrapa, publicada em 1999, mas que está em constante atualização (COELHO et al., 2013). No Brasil, os solos mais comuns são os Latossolos e Argissolos, ocupando cerca de 60% do território nacional. Latossolos possuem textura variável, de média a muito argilosa, comumente muito profundo, poroso, macio e permeável, apresentando pequena diferença no teor de argila entre os horizontes superficiais e subsuperficiais do solo e, frequentemente, são de baixa fertilidade natural. Os Argissolos são um grupo de solos bastante heterogêneos, na maioria das vezes, têm em comum um aumento considerável no teor de argilas. São bem estruturados, apresentam profundidade variável e cores predominantemente avermelhadas ou amareladas no horizonte B, textura variando de arenosa a argilosa nos horizontes superficiais, e de média a muito argilosa naqueles mais profundos; sua fertilidade é variada, no entanto, predominam aqueles de baixa fertilidade natural.

## 2.2 Contaminação dos Solos

Com a revolução industrial começou a produção intensiva de materiais perigosos. Rosa et al. (2012), citaram que os atuais problemas de poluição do solo são resultado da má gestão do resíduo industrial, onde as contaminações são uma consequência frequente do manuseio e descarte inadequados de materiais perigosos. Siedliecki e Cava (2008), citaram que a tardia regulamentação da legislação potencializou o processo de geração de áreas contaminadas. Sánchez (1998), coloca que áreas contaminadas apresentam quatro problemas principais: riscos à segurança, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao crescimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades. Rosa et al. (2012), também descrevem que, ao contrário da poluição da água e do ar, a contaminação do solo tende a ser localizada, afetando principalmente as regiões industriais em centros urbanos.

Rosa et al. (2012), ainda citam que a contaminação do recurso solo nada mais é que um desequilíbrio nesse meio. O termo contaminação se refere à presença de alguma substância tóxica de classes químicas como COV (Compostos Orgânicos Voláteis), hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), óleos pesados, subprodutos do craqueamento dos derivados petroquímicos, elementos inorgânicos radionuclídeos, metais pesados, solventes e outros tantos produtos da indústria. Além disso, os mesmos autores relatam que a contaminação do solo apresenta características peculiares, como o caráter acumulativo e baixa mobilidade dos poluentes. Além disso, existe a contaminação do solo por compostos de fase líquida não aquosa (NAPL), como por exemplo, hidrocarbonetos de petróleo, que tem sido motivo de grande preocupação, uma vez que esses hidrocarbonetos, principalmente os aromáticos e poliaromáticos, apresentam risco à saúde humana, por conta do seu caráter carcinogênico e mutagênico (CERNIGLIA, 1992; BENHABIB et al., 2006).

Para Silva (2007), o processo de contaminação pode ser entendido como a adição ao solo de compostos que, qualitativamente e/ou quantitativamente, modificam as suas características naturais e utilizações, produzindo assim efeitos negativos. Esse autor ainda descreve algumas maneiras de como a contaminação do solo pode ocorrer, como por exemplo os resíduos provenientes de centros urbanos e áreas industriais depositados no solo sem qualquer controle, efluentes e águas contaminadas lançados diretamente sobre os solos e deposição de resíduos

não controlados. Destaca-se aqui a indústria química, destilarias, a indústria de celulose, curtumes, cimenteira, centrais termoelétricas e atividades de mineração e siderurgia. Além disso, efluentes provenientes de atividades agrícolas, com grande contribuição dos pesticidas e adubos, que podem provocar a acidez dos solos e facilitar a mobilidade dos metais pesados, ou mesmo a destruição do manto florestal, devido a incêndios ambientais ou provocados, sobrepastoreio e obras de urbanização, que aceleram os processos erosivos.

Os contaminantes, principalmente pesticidas que se acumulam nos solos, podem continuar ativos durante longos anos, sendo denominados de substâncias recalcitrantes. As plantas cultivadas em terrenos contaminados podem concentrar essas substâncias tóxicas e ser incorporadas aos alimentos como a carne e o leite, pois os animais consomem o pasto para se alimentar (SILVA, 2007).

A contaminação no solo pode ser pontual ou difusa. A contaminação pontual ocorre em pequenas áreas quando altas concentrações do contaminante são emitidas (geralmente industriais). Já a difusa é caracterizada pelas baixas concentrações dos contaminantes em vastas áreas, na maioria das vezes, resultantes dos processos agrícolas. Essa contaminação dificilmente pode ser medida. Por outro lado, levantamentos feitos em diversos países têm revelado um enorme número de sítios pontuais contaminados, que constituem em uma grave ameaça à saúde humana e ao meio ambiente (HIGARASHI, 1999).

### **2.3 Hidrocarbonetos de petróleo**

Fontes de contaminação com hidrocarbonetos de petróleo estão relacionadas com a exploração, a produção, o armazenamento, o transporte, a distribuição e a destinação final de petróleo e seus derivados. Exemplos destas fontes são refinarias, postos de gasolina e pólos petroquímicos. A Petrobras S/A, maior empresa brasileira da indústria petrolífera, que em 2011 estava em quinto lugar na classificação das maiores petrolíferas de capital aberto do mundo, contribui para estes números através da operação de suas 15 refinarias e das 134 plataformas de produção, assim como através dos seus 14.000 km de oleodutos e gasodutos, além de 48 terminais, 58 navios-petroleiros e mais de 7.710 postos de serviço (PETROBRAS, 2013 e TRANSPETRO, 2014). Além disso, o Brasil gerou entre 2008 e 2010 em torno de 125.000 toneladas de resíduos das atividades de exploração, refino de petróleo e

geração de energia a partir de combustíveis fósseis (MMA, 2011). Estes números mostram a importância da produção e processamento do petróleo no Brasil. Nesse sentido, os riscos associados com a sua operação são grandes, seja através da produção de compostos perigosos, pela geração de resíduos perigosos ou pelos acidentes que inevitavelmente acontecem. Trindade et al. (2002), mencionam no seu trabalho os constantes vazamentos e acidentes com petróleo no país.

De acordo com Dalmagro (2011), os postos de combustíveis podem ser fontes de contaminação dos solos. Além de eventuais vazamentos e derramamentos, na lavagem veicular, troca de óleo ou mesmo na lubrificação de veículos, ainda há o sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis, que servem para armazenar, distribuir e comercializar os combustíveis. Com o passar dos anos, esses equipamentos sofrem, além do desgaste, danos em suas estruturas, o que provoca vazamentos e por consequência, a contaminação do solo. Tais equipamentos necessitam de manutenção periódica e, quando necessário, a substituição completa.

Picarelli (2003), apresenta uma compilação de dados acerca dos contaminantes associados aos hidrocarbonetos do petróleo. O autor coloca que o petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos, com predominância de hidrocarbonetos, correspondendo a mais de 90% de sua composição, o restante é representado por compostos sulfurados, organo-metálicos e oxigenados. O autor ainda coloca que os hidrocarbonetos apresentam também elementos como o nitrogênio, enxofre e metais pesados.

Os hidrocarbonetos de petróleo podem ser agrupados basicamente em quatro classes, conforme sua composição molecular: alcanos, alcenos, aromáticos e cicloalcanos (SHOLZ et al., 1999). Os aromáticos estão presentes em praticamente todos os tipos de petróleo, embora, na maioria deles, em pequenas quantidades, são hidrocarbonetos de cadeia benzênica que apresentam biodegradação lenta e a maior toxicidade, estão relacionados a efeitos crônicos e carcinogênicos. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAP), possuem dois ou mais anéis aromáticos e também são classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), são potencialmente perigosos e amplamente distribuídos pelo ambiente na forma de misturas complexas, constituem os principais produtos da combustão incompleta da matéria orgânica. O óleo diesel apresenta como principais HAP os compostos: antraceno, benzo(a), pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g, h, i)perileno, benzo(K)fluoranteno, indeno(1,2,3)pireno, criseno, fenantreno,

fluoranteno, fluoreno e naftaleno (KOLESNIKOVAS et al., 2009). Os alcanos são hidrocarbonetos de cadeias normais e ramificadas, relativamente inodoros, são incolores e pouco reativos, facilmente biodegradados e a toxicidade geralmente é baixa. Os alcenos apresentam cadeia aberta, diferem dos alcanos pela presença de ligação dupla entre os átomos de carbono, são abundantes em produtos de refino, apesar de ausentes ou em pequenas quantidades no petróleo. Os cicloalcanos envolvem a segunda maior fração da maioria dos petróleos, são de cadeias fechadas (cíclicas) e saturadas (SHOLZ et al., 1999).

## **2.4 Gestão de solos contaminados no Brasil e Rio Grande do Sul**

O Brasil até 2009 utilizava-se da Lista Holandesa de Valores Orientadores (VROM, 2000) para guiar os estudos e gestão de áreas contaminadas (MORAES et al., 2014). Com relação a áreas e solos contaminados, a CETESB, agência ambiental paulista, foi o órgão com atuação de maior expressividade no país. Os estudos produzidos pela CETESB foram os principais norteadores na criação da Resolução CONAMA 420/2009, que estabeleceu critérios e valores orientadores de qualidade do solo, prevenção e controle da qualidade do solo e estabeleceu diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas.

Apesar do avanço técnico brasileiro com o surgimento desta resolução, ainda não há nenhuma regulamentação sobre a reutilização de solos que passaram por remediação, assim, solos contaminados ou remediados são classificados, no Brasil, como resíduos. Para a classificação de resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública aplica-se a NBR 10.004 de 1987, modificada em 2004 (ABNT, 2004). Esta norma estabelece valores visando à destinação final dos resíduos. Assim, de acordo com essa norma, os solos contaminados por hidrocarbonetos são considerados resíduos perigosos, Resíduo classe I, e precisam ser destinados corretamente aos Aterros Industriais (ARIP). Já os solos que passaram por remediação são considerados resíduos classe IIA, e também precisam ser destinados a ARIP classe IIA.

No Estado do Rio grande do Sul, o órgão executivo ambiental, proibiu através da Portaria FEPAM 16/2010, os ARIP de receberem resíduos contaminados por hidrocarbonetos, obrigando assim as empresas a tratarem seu passivo ambiental antes da disposição final. Cabe salientar que devido a isso o RS possui três Centrais

de Biorremediação licenciadas, sendo que fora deste Estado só há uma, localizada no Estado de São Paulo.

## 2.5 Processos de Remediação

Picchi (2011), utilizou o conceito proposto pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 1999), para definir remediação: a adoção de técnicas de tratamento (ou descontaminação), e/ou de contenção (ou isolamento), com o objetivo de reduzir o nível de risco toxicológico, até o atendimento de níveis aceitáveis. Os métodos de remediação são divididos em *in situ* e *ex situ*. O primeiro é realizado no próprio sítio/local, sem escavação do solo. Já o tratamento *ex situ* necessita obrigatoriamente de escavação e remoção do solo, se subdivide em *on site* e *off site*. A Figura 1 apresenta um esquema mostrando os métodos de remediação e os tipos de tratamentos aplicáveis em cada caso.

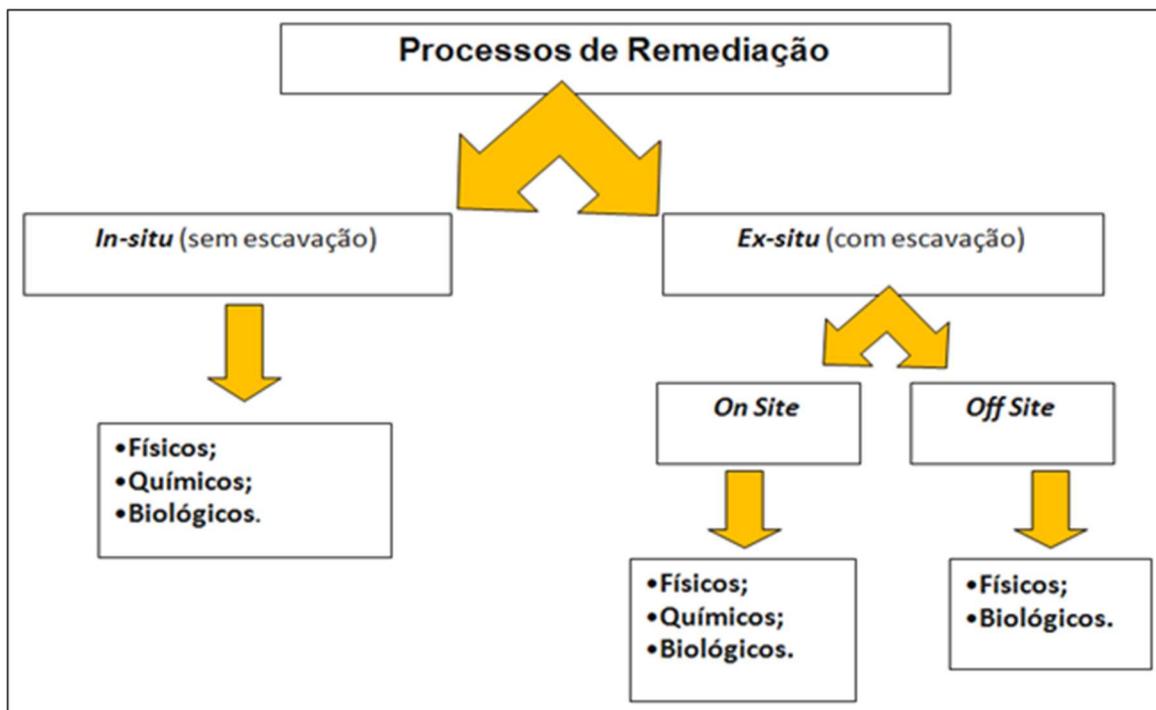
Conforme Picchi (2011) os tratamentos aplicáveis para remediação de áreas contaminadas podem ser classificados em:

- a) Físicos: os tratamentos físicos incluem processos de separação física, contenção, aquecimento ou vaporização de componentes orgânicos;
- b) Químicos: envolvem produtos para oxidar, degradar, fixar, neutralizar ou remover os contaminantes;
- c) Biológicos: utilizam microrganismos capazes de decompor contaminantes orgânicos, sendo esses processos conhecidos como biorremediação (SCHRAMM, 2000).

Essa classificação também pode ser observada na Figura 1.

Há ainda a fitorremediação, técnica que envolve o emprego de plantas e práticas agronômicas na descontaminação de solos que removem, imobilizam ou tornam os contaminantes inofensivos ao ecossistema (OLIVEIRA, 2010). Esses tratamentos são desenvolvidos para serem aplicados em solos contaminados com substâncias orgânicas ou inorgânicas, metais pesados, elementos contaminantes, hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos, explosivos, solventes clorados e subprodutos tóxicos da indústria (OLIVEIRA, 2010).

Figura 1: Esquema mostrando os métodos de remediação e os tipos de tratamentos aplicáveis em cada caso.



Fonte: Autoria própria, 2016.

## 2.6 Processos Oxidativos Avançados

Atualmente, celebra-se o bom funcionamento dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que possuem alto poder oxidante para promover a degradação de vários compostos poluentes em um curto período de tempo. Estes processos geralmente empregam radiação ultravioleta ou visível, catálise metálica, ozônio, peróxido de hidrogênio, ou combinações destes, e exploram a característica de produzir radicais hidroxila ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), espécies fortemente oxidativas (SILVA et al., 2011). O radical hidroxila promove uma reação rápida, eficiente e não-seletiva de uma grande variedade de compostos orgânicos, tendo como produto água, dióxido de carbono e íons inorgânicos.

O radical hidroxila é um dos principais intermediários reativos, responsáveis pela oxidação da maioria dos compostos orgânicos (CHIRON et al., 2000). Ele reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, por transferência de elétrons ou pela retirada de hidrogênio de um grupo alquila ou grupo hidroxila. Também reagem com o oxigênio molecular, gerando radical peroxila e iniciando uma sequência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante ou à formação de intermediários mais biodegradáveis (BOSSMANN et al., 1998).

Os radicais ( $\bullet\text{OH}$ ), podem interagir com os anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos (CHIRON et al., 2000).

A aplicação dos POA em solos contaminados surgiu em 1987 e foram propostos por Glaze et al. (1987). Esses processos são uma tecnologia alternativa para o tratamento de diversas matrizes ambientais. Nos tratamentos com POA o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação por carvão ativado, filtração, injeção de vapor e desorção térmica, ele é degradado através de uma série de reações químicas, resumidas na equação 1 (PANDIYAN et al., 2002).



Os POA *in situ* vêm sendo utilizados como técnica de remediação de áreas contaminadas devido ao seu menor custo e alta eficácia, comparado aos demais métodos. A tecnologia apresenta vantagens como o prazo mais curto dos resultados da remediação, que pode ser de apenas alguns meses, e um custo mais acessível. Também não há formação de subprodutos perigosos, como o gás metano e o cloreto de vinila. Como exemplos de potenciais contaminantes passíveis de serem tratados com oxidação química pode-se citar os HAP, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE), dicloroeteno (DCE), cloreto de vinila (VC), MTBE (metil-tributil-eter), dentre outros (CUNHA e BERTOLO, 2012).

Segundo Teixeira & Jardim, 2004, os POA apresentam vantagens como mineralizar o poluente e não somente o transferir de fase; serem capazes de tratar compostos orgânicos recalcitrantes; podem ser usados com outros processos associados; tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; usando oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos.

Em relação à seletividade, um problema encontrado por conta da não especificidade, refere-se à matéria orgânica composta por ácidos húmicos e fúlvicos, que geralmente competem com os contaminantes, o que exige maior quantidade do reagente aplicado (RIVAS, 2006; SEDLAK & ANDREN, 1991).

Entre os POA mais aplicados estão o ozônio, o FENTON e os processos contendo permanganato de potássio, persulfato de sódio ou percarbonato de sódio.

### 2.6.1 Ozônio

O ozônio se caracteriza por ser um gás incolor com alto poder oxidante. Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio (KUNZ et al., 2002). Na natureza, o  $O_3$  é produzido constantemente na alta atmosfera pela luz solar (UV), e também durante tempestades, através de raios e relâmpagos. Nos geradores de ozônio, ele é formado pela passagem de  $O_2$  em ambiente de descarga elétrica. Simplificadamente pode-se dizer que o gerador de ozônio reproduz o fenômeno natural, através da tecnologia de eletroeletrônica avançada.

Trata-se de um poderoso oxidante que tem sido utilizado no tratamento de efluentes industriais e águas potáveis que, além de destruir as moléculas contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, podendo eliminar microrganismos como vírus e bactérias (LEGRINI et al., 1993; HIGARASHI, 1999; YU et al., 2006).

O ozônio é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável, os efluentes de indústria têxtil e indústrias de papel e celulose (KANG et al., 1997). O ozônio pode ser utilizado na degradação de poluentes na fase líquida e na remoção de odores em fase gasosa (HWANG et al., 1994).

Sistemas utilizando ozônio em conjunto com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta é objeto de estudo em diversos grupos de pesquisa. Entre as aplicações avaliadas, pode-se citar: glicina, remoção de cor e metais, degradação de herbicidas, produtos farmacêuticos, efluentes contaminados com óleo, fenol e lixiviado de aterro (ANDREOZZI et al., 2000).

Associado à radiação ultravioleta, o poder oxidante do ozônio aumenta significativamente, pois há geração do radical hidroxila (LEGRINI et al., 1993; SHEN et al., 1999). Pode-se ainda, combinar o peróxido de hidrogênio com o ozônio para gerar ainda mais radicais, melhorando assim o desempenho do método (SILVA, 2007).

Alguns estudos têm demonstrado a eficácia do ozônio para a remediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo (RIVAS, 2006; GOI & TRAPIDO, 2004; HSU & MASTEN, 1997; CHOI et al., 2001; KULIK et al., 2006; MASTEN & DAVIES, 1997; O'MAHONY et al., 2006).

## 2.6.2 Fenton

O peróxido de hidrogênio é adequado a diversas aplicações como agente oxidante de alguns compostos orgânicos contaminantes. Sozinho, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não tem um bom rendimento para a maioria das substâncias orgânicas, mas se torna um bom oxidante, quando combinado como nas reações Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ); Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ ), e  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  (RODRIGUEZ, 2003).

O Reagente de Fenton é uma combinação de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), a reação deve ocorrer em meio ácido e produz radicais hidroxila com capacidade de degradar contaminantes tóxicos (GHISELLI, 2002; CHAMARRO et al., 2001; WATTS et al., 2002; LUNDSTEDT et al., 2006).

A remoção inicial do contaminante orgânico pelo reagente  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é muito mais lenta que para o reagente  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Talvez isto ocorra devido à baixa reatividade do íon  $\text{Fe}^{3+}$  com o peróxido.

O Reagente Fenton é capaz de gerar o radical  $\text{OH}^\bullet$  mesmo na ausência de luz, diferente dos processos que utilizam a radiação ultravioleta para catalisar a reação. Além disso, em função da sua natureza homogênea, é de simples implementação, mesmo para aplicação em matrizes complexas, como águas subterrâneas e solos (ANDRADE, 2005). Na remediação de solos, a presença de espécies de ferro endógeno, encontradas na maioria dos solos, permite, em algumas situações, a utilização do reagente Fenton apenas por adição do agente oxidante no sistema (PERALTA-ZAMORA et al., 2004). Entre os oxidantes, o mais empregado para remediação de águas e solos é o peróxido de hidrogênio, pois apresenta alguns benefícios em relação aos demais, como custos baixos, reatividade elevada, facilidades no manuseio e na aplicação.

Kong (1998), demonstrou que o Ferro mineral é mais eficiente em catalisar a reação do que sulfato de ferro solúvel. Portanto a utilização de peróxido de hidrogênio é uma técnica promissora para o tratamento de solos do Rio Grande do Sul que conhecidamente contém bastante ferro (SCIVITTARO, 2015), o qual contribui catalisando a reação.

A utilização de agentes complexantes no meio reacional otimiza o reagente Fenton na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, conforme demonstrado por Andrade (2005). Este processo foi chamado pelo autor de reagente Fenton modificado e apresenta cinética de reação elevada na degradação de contaminantes orgânicos, como os BTEX.

Andrade (2005), ainda afirma que a adição de complexantes permite que a degradação de compostos recalcitrantes seja facilitada e acelerada. Além disso, o Fenton modificado tem como principal vantagem em relação ao convencional, a possibilidade de trabalhar em matrizes sem que seja necessário o condicionamento adequado do local, antes da aplicação dos reagentes. Para que o reagente Fenton convencional tenha máxima eficácia é preciso ajustar o pH para valores próximos a 3,0 (ANDRADE, 2005).

### 2.6.3 Permanganato de Potássio

O permanganato é um tipo de oxidante químico viável de ser usado para destruir compostos orgânicos e inorgânicos em águas subterrâneas, efluentes e solos (XU et al., 2005).

Quando comparado ao peróxido de hidrogênio, o permanganato é um oxidante fraco e pode ser aplicado sobre duas formas  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaMnO}_4$  (MESQUITA, 2004).

Reações de Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), com compostos orgânicos produzem dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ), e  $\text{CO}_2$  ou intermediários orgânicos (VELLA et al., 1990).

Nobre & Nobre (1999), avaliaram a eficácia do  $\text{KMnO}_4$  na remediação *in situ* e *ex situ* de diferentes contaminantes em solos brasileiros, os resultados sugeriram grande potencial para oxidação. O permanganato é capaz de oxidar os compostos através de distintos caminhos de reação. O caminho escolhido pela reação vai depender da estrutura do substrato e acidez da solução (SILVA, 2007).

Na oxidação por permanganato, o pH é considerado uma variável que tem uma certa importância, porque influencia fortemente no potencial redox do sistema (YAN & SCHWARTZ, 1999).

Uma das vantagens do uso do permanganato de potássio para remediação de uma área contaminada é o fato deste possuir maior meia-vida e, portanto, maior capacidade de oxidar os contaminantes por mais tempo, isso comparado a outros como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (CUNHA e BERTOLO, 2012).

O permanganato tem ampla afinidade na oxidação de compostos orgânicos contendo cadeias de carbono de ligação dupla, hidroxilas e grupos dos aldeídos. Em condições de pH e temperatura normais, a ligação dupla das cadeias de carbono dos alcenos é quebrada espontaneamente, e compostos intermediários instáveis são

convertidos em dióxido de carbono. Além do dióxido de carbono, também resulta da reação, sólidos de dióxido de manganês e íons de potássio e cloreto (quando compostos halogenados são oxidados), mas, em geral, não são tóxicos à saúde nas quantidades geradas durante a remediação (DOE, 1999).

O ingresso do permanganato de potássio no solo, bem como do subproduto de oxidação, dióxido de manganês, não deverá ser um problema ambiental, porém, se houver excesso de precipitação do  $MnO_2$  poderá haver uma redução na permeabilidade do solo (SCROTH et al., 2001).

#### **2.6.4 Persulfato de sódio**

Na década passada houve um aumento no interesse pela utilização do persulfato de sódio como um oxidante para a degradação de uma ampla gama de contaminantes do solo e da água subterrânea. Persulfatos são geralmente manufaturados como sais de sódio, potássio e amônio. O Persulfato de sódio é o mais utilizado em aplicações ambientais. O ânion persulfato é o oxidante mais poderoso da família de compostos de peróxido e um dos mais potentes oxidantes utilizados em remediação (BLOCK et al., 2004).

O POA utilizando o persulfato é uma tecnologia emergente, a ativação de persulfato para formar radicais sulfato resulta em um instrumento poderoso para a remediação de uma ampla variedade de contaminantes, incluindo hidrocarbonetos poliaromáticos, solventes clorados, BTEX, PCB e MTBE (BLOCK et al., 2004).

A restrição do peróxido de hidrogênio é sua estabilidade em alguns tipos de solo, onde rapidamente decompõem-se, limitando seu transporte, em consequência, sua eficácia. É viável desenvolver um sistema de oxidante duplo utilizando peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio, combinando a reatividade do peróxido na redução dos compostos poluentes com a estabilidade aprimorada pelo persulfato (FMC - ORIN, 2003).

O persulfato e o peróxido de hidrogênio podem ter atributos sinérgicos. Os radicais hidroxila podem iniciar a formação de radical persulfato. Similarmente, os radicais sulfato podem estimular a formação de radicais hidroxila. Segundo, o peróxido de hidrogênio pode reagir com uma porção significativa dos contaminantes mais reativos, permitindo que os radicais sulfato destruam os compostos mais recalcitrantes em questão. Finalmente, uma combinação de radicais sulfato e peróxido, pode

fornecer um mecanismo de ataque multiradical, resultando em mais eficácia na destruição de contaminantes ou permitindo que os compostos recalcitrantes sejam mais rapidamente degradados (BLOCK et al., 2004).

### **2.6.5 Percarbonato de sódio**

A fórmula química do percarbonato de sódio é  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ , possuindo em sua estrutura molecular o peróxido de hidrogênio. O percarbonato de sódio é muito usado como agente branqueador em detergentes para lavagem de roupa e outros produtos de limpeza doméstica.

Por ser um produto que se apresenta no estado sólido na condição ambiente precisa se dissolver para liberar o peróxido de hidrogênio presente, o que possibilita um tempo de reação mais lento e menos agressivo do que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  líquido puro. Diferente dos métodos convencionais baseados no uso de peróxido de hidrogênio (ex: Reagentes Fenton), o percarbonato de sódio não gera uma reação exotérmica, diminuindo assim, os riscos em seu manuseio (LOUREIRO, 2010). O percarbonato atualmente é usado na formulação de produtos para remediação ambiental como, por exemplo, o Regenox da fabricante Regenesis e Oxyper da fabricante Solvay, ambos americanos. (TEIXEIRA, 2012).

O percarbonato apresenta baixa volatilização no solo úmido e em águas superficiais, mas é altamente móvel no solo seco, variando conforme as características geoquímicas do site (CZERCZAK, 2005).

Diversos são os trabalhos apresentados na literatura sugerindo que o radical carbonato é um excelente oxidante (BONINI, M. G.; MIYAMOTO, S.; DI MASCIO, P. E AUGUSTO, O. J. BIOL. CHEM., 2004), porém poucos estudos descrevem este potente oxidante como alternativa para remediações de solos e efluentes contaminados com poluentes orgânicos. Marilene et al. (2007), compararam reagente FENTON com percarbonato de sódio para remediação de solos contaminados com antraceno. Para as concentrações utilizadas, os resultados apontaram menor eficácia do percarbonato quando comparado com o reagente de Fenton, mas sugerem o estudo de percarbonato de sódio associado a oxidantes alternativos, ou ainda, com metais como catalisador.

## 2.7 Determinação de Carbono elementar

Para determinar a eficácia dos processos oxidativos avançados pode ser aplicada a análise de Carbono elementar, utilizando-se diferentes métodos como o Método CNHS, Walkey-Black e Gravimétrico.

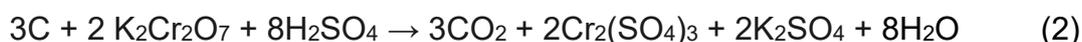
O Método CNHS é baseado na combustão das amostras em alta temperatura (aproximadamente 150°C) e posteriormente na redução dos gases formados. O método permite a análise simultânea de C, H, N e S presentes tanto em amostras orgânicas quanto inorgânicas, estando nas formas líquidas e/ou sólidas. A combustão da amostra promove a emissão de uma mistura de gases (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>), que são enviados para colunas específicas de detecção de C, H, N, S que detectados através de um sensor de termcondutividade, gerando sinal elétrico que é proporcional à quantidade do gás. Pelo uso de um software específico se detectam áreas que são transformadas em massas percentuais dos elementos. (CHATTERJEE et al., 2009).

Um problema verificado na determinação de carbono através deste método é o fato desse equipamento não distinguir o carbono elementar do inorgânico. Gatto et al., (2009), demonstraram que o método é considerado o de maior exatidão, devido aos baixos valores de desvio padrão obtidos. Entretanto, um fator limitante nesse método é a utilização de pequena quantidade de amostra, que pode levar a problemas de representatividade do solo (CHATTERJEE et al., 2009).

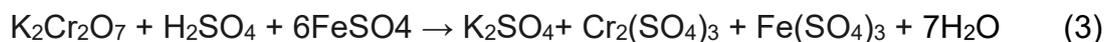
O método Walkey-Black foi desenvolvido para análises agrícolas para determinação da matéria orgânica natural, porém está sendo utilizado para analisar amostras de solo contendo concentrações de matéria orgânica acrescidas de outras fontes (LEITE et al., 2004).

Leite et al., 2004 demonstram em seu trabalho que esta análise tem potencial para determinar matéria orgânica em amostras de solos contaminados e a perda de carbono elementar na etapa de secagem do solo não aparenta ser significativa.

A análise consiste em oxidar o carbono elementar do solo pelo dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), em meio sulfúrico, formando gás carbônico e água, conforme a Equação 2.



O dicromato de potássio, que não é utilizado na oxidação do carbono elementar, é titulado com sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>), segundo a Equação 3.



O Método Gravimétrico baseia-se no princípio da perda de carbono por aquecimento e incineração. Essa metodologia está sendo abandonada devido a baixa velocidade analítica e dificuldade de automação nos laboratórios (MIYAZAWA et al., 2000). O aspecto positivo relacionado ao método é a não geração de resíduos potencialmente tóxicos, diminuindo a possibilidade de contaminação do ambiente e desonerando os laboratórios da necessidade de destinação dispendiosa com a destinação de resíduos. Durante a calcinação a perda de massa dos componentes da matéria orgânica é associada às diferentes faixas de temperatura (MIYAZAWA et al., 2000). Entre 150°C e 280°C a perda de massa está associada a decomposição dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos, fúlvicos e hidrocarbonetos. Já na faixa de 380 a 530°C a perda de massa corresponde à perda de água de constituição de hidróxidos metálicos (Fe, Al, Mn e outros).

## 2.8 Análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

O petróleo e seus derivados são misturas químicas complexas, e, por isso não há um único método apropriado para analisar e determinar todos os tipos de contaminações no solo (WEISMANN et al., 1998).

Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), é um parâmetro utilizado para descrever a presença dos hidrocarbonetos em solos contaminados (BERGER, 2005). O mesmo autor indica que são aplicados diferentes métodos desta análise, porém nenhum destes é capaz de abranger todo o espectro de hidrocarbonetos contidos no petróleo. Resultados de análises de TPH servem para confirmar uma contaminação com petróleo, para caracterização da contaminação, por exemplo, contaminação com óleo diesel, querosene, gasolina ou óleo lubrificante ou realizar o acompanhamento de um processo de remediação.

Para análise de compostos tóxicos gerados por uma contaminação com petróleo, além de análises de TPH, é necessário analisar Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), e Benzeno, Tolueno,

Etilbenzeno e Xilenos (BTEX). Somente com estas informações podem ser feitas afirmações sobre um possível risco ambiental (WEISMANN et al., 1998).

Apesar de suprimido da Resolução CONAMA 420/2009, que 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, o parâmetro TPH tem sido aceito pelas agências reguladoras ambientais para avaliação dos processos de monitoramento e remediação, bem como, para critérios de remediação de solos impactados por óleo diesel.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada no desenvolvimento deste estudo. O mesmo foi desenvolvido no Laboratório de Estudos Ambientais e Nanocompósitos (LEADN), do Centro de Pesquisas Ambientais, do Unilasalle, em Nova Santa Rita/RS.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Solo

O solo utilizado nos experimentos de remediação foi coletado em área ao lado do Centro de Pesquisas Ambientais do Unilasalle, localizado no município de Nova Santa Rita/RS. A localização exata é representada na Figura 2 abaixo.

Figura 2: Local de coleta em Nova Santa Rita.



Fonte: imagem retirada do Google earth, 2015.

Para determinar a localização de maior relevância para a coleta, foi utilizado o estudo de uso e cobertura do solo de PINHEIRO, 2007. A área de coleta foi na borda da APP presente no local e não possui histórico de uso agrícola. A cobertura do solo é composta por gramíneas. A coleta foi realizada com ajuda de uma pá limpa. O solo foi coletado a uma profundidade entre 20 e 50 centímetros, conforme a Figura 3 e foi uma amostra simples.

Figura 3: Coleta do solo



Fonte: Autoria própria, 2016.

### 3.1.2 Óleo Diesel

Para a contaminação das amostras foi utilizado óleo diesel comercial S500, sem aditivos, fornecido pela Petrobras distribuidora S.A., como fonte dos hidrocarbonetos. As informações técnicas do produto estão condicionadas a ficha de segurança do mesmo, N° FISPQ: BR0109 Versão: 4/2014, conforme Norma ABNT-NBR 14725-Parte 2:2009. Adoção do Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, ONU. Diesel, gasóleos e óleos destilados são misturas complexas de petróleo, compostas primariamente de hidrocarbonetos saturados (parafínicos ou naftênicos), ou aromáticos com cadeia carbônica composta de 9 a 30 átomos de carbono possuem como principais propriedades físico-químicas aspecto de um líquido límpido, isento de materiais em suspensão, odor característico, pH não aplicável, ponto de ebulição entre 150 e 471°C, ponto de fusão, bem como de congelamento entre (-40 -6°C), ponto de fulgor 38°C Min.; Método NBR 7974. Insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, temperatura de decomposição 400°C. Se comercializado como diesel S500 apresenta coloração vermelha, em combustão libera hidrocarbonetos leves, pesados e coque. Maiores informações estão contidas na ficha em anexo (anexo A).

### **3.1.3 Reagentes**

Os reagentes utilizados nos estudos de remediação foram os oxidantes permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), (Vetec, P.A), persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), (Dinâmica, P.A.), percarbonato de sódio ( $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ), (Polyorganic, produto comercial), e para o reagente Fenton, foram utilizados o sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (Synth, P.A.), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), (Brenntag, produto comercial Interrox), e como complexante o pirofosfato de sódio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), (Neon, P.A.). Para o ajuste de pH foi utilizado solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

### **3.1.4 Equipamentos**

Para cada metodologia foram utilizados diversos equipamentos específicos descritos nos seus correspondentes tópicos da metodologia.

## **3.2 Metodologia**

### **3.2.1 Caracterização do Solo**

A Figura 4 mostra a área ocupada por cada tipo de solo no território do município de Nova Santa Rita conforme Relatório Ambiental do Projeto de Assentamento Sino (INCRA/RS, 2007). Verifica-se que a maior parte do município é constituída de Planossolos (em torno de 49,86%), e Argissolos (42,08%). Com menor expressão, encontra-se ainda os Neossolos (que totalizam 6,54 % do território). O local de coleta é constituído de Argissolo.

### **3.2.2 Argissolo**

Segundo a EMBRAPA (2002), Argissolos são solos heterogêneos que ocupam em torno de 20% do país e apresentam, em geral, cores avermelhadas ou amareladas e textura que varia de arenosa a argilosa ou muito argilosa. Este solo, em geral, é menos suave, apresentando mais áreas irregulares. O uso do Argissolo requer um manejo de correção de pH, para tornar menos ácido, adubação, para melhorar a fertilidade e controle da erosão.

Camargo (2009), define o Argissolo como um solo com um pouco mais de profundidade, formado pelo horizonte B, que tem por característica o acúmulo de argila proveniente da dissolução da mesma nas camadas superficiais. Este tipo de



As amostras dos solos a serem contaminadas pelo óleo diesel foram separadas e colocadas em baldes para homogeneização como mostra a Figura 5. Para cada kilograma do solo foram adicionados 10 gramas do óleo diesel. Ao adicionar o contaminante, o sistema era homogenizado com um misturador. Após a contaminação, as amostras foram colocadas em frascos de vidro e armazenadas em geladeira para posteriormente serem utilizadas nos estudos de remediação.

Figura 5: procedimento de homogeneização.



Fonte: Autoria própria, 2016.

### **3.2.4 Estudos Preliminares de Tratamento do Solo Contaminado por Processos Oxidativos**

#### **3.2.4.1 Avaliação da Eficácia de Tratamento para Diferentes Oxidantes**

Os testes de tratamento do solo contaminado foram feitos através da adição de diferentes oxidantes sobre o solo. Frações de 10 g do solo contaminado foram distribuídas em placas de petri, onde foram adicionadas quantidades específicas de cada oxidante como apresentado no Quadro 1. Essas massas foram definidas tomando por base a razão estequiométrica teórica da reação de oxidação entre os oxidantes e os hidrocarbonetos. Para o reagente Fenton foram determinadas as massas a partir da razão molar  $[H_2O_2]:[FeSO_4]:[Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O]$  de  $[10]:[1]:[0,5]$ .

Quadro 1: Quantidades adicionadas de reagentes no solo em tratamento.

<b>Massa de Solo</b>	10 gramas	
<b>Massa de Permanganato</b>	2,2820 gramas	
<b>Massa de Persulfato</b>	5,1585 gramas	
<b>Massa de Percarbonato</b>	0,8509 gramas	
<b>Reagente Fenton</b>	<b>Massa de Sulfato Ferroso</b>	0,6024 gramas
	<b>Massa de Pirofosfato de sódio</b>	0,4830 gramas
	<b>Volume de peróxido de hidrogênio</b>	0,81 mL

Fonte: Autoria própria, 2016.

Após a adição dos oxidantes, foram adicionados 10 mL de água e misturados com auxílio de um bastão de vidro. Na sequência foi resguardado por um período de 48 horas para que a reação de degradação ocorresse. Depois deste tempo de reação as amostras foram colocadas em estufa a 30° C para secagem das amostras. Depois da secagem, as amostras foram retiradas da estufa, desagregadas e homogeneizadas para posteriormente serem analisadas.

### 3.2.5 Análise de custo benefício dos Oxidantes Testados

A Pesquisa de mercado foi realizada para a compra em grande escala dos oxidantes químicos testados e a partir dos resultados de tratamento (eficácia), e do custo de cada oxidante, foi realizada uma análise de custo benefício para os oxidantes. O oxidante que apresentou a melhor relação custo benefício foi escolhido para testes posteriores com o objetivo de otimizar o processo de tratamento.

### 3.2.6 Planejamento de Experimentos para Otimização do Oxidante Escolhido

Experimentos Box-Behnken são utilizados para experimentos de superfície de resposta e quando há uma variável com três níveis dos fatores, ou seja, quando a variável apresenta Fator A, B e C e para modelos de segunda ordem. Este modelo otimiza a resposta de interesse.

Segundo Camacho (2015), neste modelo há a repetição do ponto central, para se medir a variabilidade experimental e um conjunto de pontos fatoriais que estão ancorados no ponto central, assim, definindo a região de interesse. Nele são combinados os níveis de fatores inferiores e superiores e seus respectivos pontos médios e é assegurado que todos os fatores não serão configurados em seus níveis

superiores ao mesmo tempo.

Um planejamento experimental de três fatores e três níveis tipo Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960; BOX et al., 1978) foi empregado para a otimização do oxidante escolhido. Este planejamento permite a construção de um modelo polinomial de segunda ordem para caracterizar ou otimizar um processo com um menor número de experimentos. Este modelo inclui pelo menos um nível intermediário (0), estabelecido para cada combinação de fatores. O modelo apresenta a seguinte forma:

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_2X_3 + a_6X_1X_3 + a_7X_1^2 + a_8X_2^2 + a_9X_3^2 + E \quad (4)$$

onde,  $a_0 - a_9$  são os coeficientes de regressão,  $X_1$  a  $X_3$  denotam os fatores,  $Y$  é a resposta medida associada com as combinações dos fatores e  $E$  representa o erro experimental.

Os fatores em estudo incluíram a concentração do oxidante (percarbonato de sódio), a razão de catalizador/peróxido  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  e a quantidade de água adicionada ao experimento. No estudo os fatores foram codificados em um nível baixo, intermediário e alto, estabelecidos como  $-1,0$ ;  $0,0$  e  $+1,0$ , respectivamente. A Tabela 1 mostra os fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken e a Tabela 2, o planejamento experimental tipo Box-Behnken.

Tabela 1: Fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken (BOX e BEHNKEN, 1960).

Fatores		Níveis		
Massa de Percarbonato de sódio (g)	$X_1$	0,8509	1,7018	2,5527
Razão molar $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$	$X_2$	0	1/20	1/10
Volume de água (mL)	$X_3$	5	10	15

Fonte: Autoria própria, 2016.

Tabela 2: Planejamento experimental tipo Box-Behnken.

Experimento n.º	Variáveis Codificadas		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	1
6	1	0	1
7	-1	0	-1
8	1	0	-1
9	0	-1	1
10	0	1	1
11	0	-1	-1
12	0	1	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fonte: Autoria própria, 2016.

Os fatores utilizados no planejamento foram definidos conforme o resultado dos ensaios anteriores.

Estes experimentos foram realizados pesando 10 g do solo contaminado em frascos de 50 mL e, em seguida, foram feitos os ensaios de acordo com as condições estabelecidas no planejamento. As amostras foram colocadas em um agitador orbital, onde permaneceram em agitação por um período de 24 hs para o processo de degradação. Depois deste tempo de reação as amostras foram colocadas em estufa a 30° C até as mesmas ficarem secas. Depois da secagem as amostras foram retiradas da estufa, desagregadas e homogeneizadas para posteriormente serem analisadas.

### 3.2.7 Análise dos Processos de Tratamentos

Para análise da eficiência de tratamento foi usada a análise de carbono elementar residual. Foi utilizado o método de carbono total (CNHS). Ao final, foi realizada a análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), para verificar a presença de hidrocarbonetos remanescentes nas amostras, devido a contaminação pelo óleo diesel.

### **3.2.7.1 Método CNHS**

Para avaliar o residual de carbono remanescente após o tratamento com os oxidantes testados, as amostras foram analisadas no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), da UFRGS. O método é baseado na combustão das amostras em alta temperatura, em uma primeira coluna de quartzo a 150°C e depois por uma segunda coluna onde ocorre a redução dos gases a 850°C, as medidas são efetuadas via condutividade térmica. As amostras foram finamente moídas e colocadas em cápsula de estanho, as quais não contém carbono. Após combustão total, os gases contendo cada elemento são separados e as concentrações medidas por detector de condutividade térmica (TCD). Os dados são fornecidos em base úmida com percentuais em massa.

### **3.2.7.2 TPH – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo**

As análises de TPH foram realizadas no laboratório da Mérieux NutriSciences Corporation. O método utilizado para a análise foi o EPA 8015 D: 2003 e para preparo foi utilizada a norma EPA 3550 C: 2007. O método EPA 8015 D foi realizado por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), com a injeção de mistura-padrão contendo n-alcanos de 12 a 40 átomos de carbono (RESENDE, 2012).

O ensaio cromatográfico iniciou pela extração da amostra que foi realizada com diclorometano como solvente, seguida de concentração em banho-maria entre 35°C à 45°C, até 1,0 mL, na sequência a amostra foi injetada. O equipamento foi operado com as seguintes condições: temperatura do injetor = 250°C, temperatura do detector FID = 300°C (RESCHKE, 2012).

A quantificação foi realizada observando-se as faixas dos carbonos e a identificação foi feita através da comparação do perfil cromatográfico da amostra com o dos padrões de referência comercialmente disponíveis na biblioteca do equipamento.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Caracterização do solo**

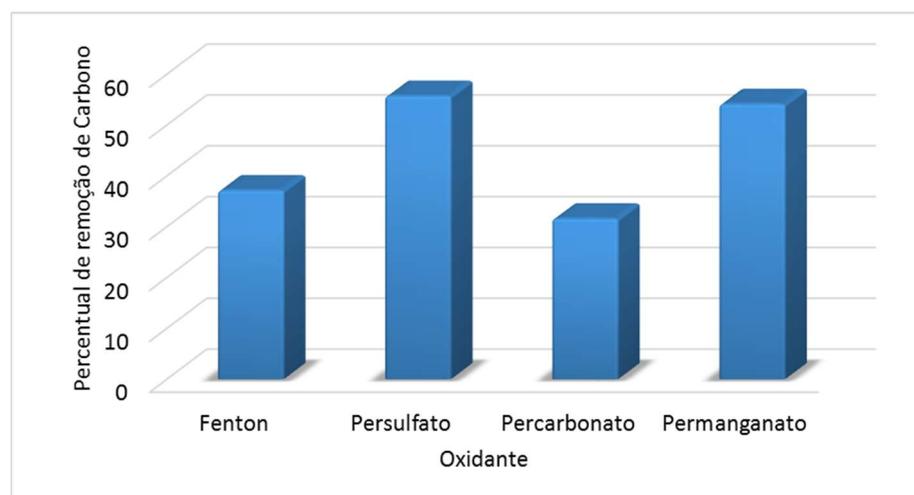
Com a caracterização realizada no solo e apresentada no Anexo B, podemos descrever genericamente este solo como argiloso. A aparência visual corrobora com os resultados das análises. Do Nascimento Silva (2007) detectou, em sua tese, menores rendimentos para remediação em solos argilosos quando comparados a solos arenosos. Isso pode ser explicado, pois solos arenosos são mais permeáveis e permitem assim uma maior eficácia na remediação.

Os solos argilosos apresentam maior quantidade de poros totais quando comparado aos solos arenosos, porém, estes poros não são interconectados, resultando em uma maior dificuldade de um determinado fluido percorrer o meio poroso, por não encontrar caminhos para percolar; ou seja, os solos argilosos são menos permeáveis (por ser mais poroso, o solo argiloso é capaz de reter maior umidade em seus poros). Esta retenção de umidade e de ar dificulta a distribuição da solução de reagentes pelo meio poroso, o que explica os menores percentuais de remoção de contaminantes neste tipo de solo (DO NASCIMENTO SILVA, 2007).

### **4.2 Avaliação da Eficácia de Tratamento para os Oxidantes Testados**

Os resultados da avaliação da eficácia de tratamento com os oxidantes testados, conforme os resultados de CNHS, estão expressos na Figura 6 e são apresentados conforme o percentual de remoção de Carbono. Pode-se observar na figura que o percentual de remoção de carbono foi de 55,72% para o persulfato de sódio, 54,11% para o permanganato de sódio, 37,14% para o reagente Fenton e 31,59% para o percarbonado de sódio.

Figura 6: Resultados da avaliação da eficácia de tratamento com os oxidantes testados.



Fonte: Autoria própria, 2016.

Apesar dos resultados mais atrativos com Persulfato de sódio e Permanganato de potássio, esse nível de remoção (em torno de 60%) torna o custo/benefício inviável economicamente. O tratamento com o Permanganato além de eficiente possui a vantagem de coloração avermelhada facilitar a visualização da homogeneização do material em tratamento, mas por outro lado é um produto controlado pela Polícia Federal (PF), para compras acima de 1 kg. Conforme informação dos fornecedores consultados, à partir de 2015, a fiscalização da PF ficou mais rigorosa e com isso o preço do produto aumentou significativamente.

O Processo FENTON trouxe resultados interessantes em laboratório, mas conforme bibliografia e observações realizadas, a cinética do processo é extremamente rápida e isso não é interessante para aplicações em solo, pois diminui o potencial de alcance dos locais mais profundos. Além disso, para aplicação do FENTON é necessário regular o pH do solo para 3,0, operacionalmente complexo quando se pensa em uma massa grande de solo a ser tratada. Pode-se evitar essa alteração do pH utilizado um complexante, porém esse processo aumenta o custo.

Com relação ao Percarbonato de sódio, apesar de menos eficiente em comparação aos demais, possui características adequadas para o tratamento em grandes massas. A apresentação do produto, diferente do  $H_2O_2$ , é sólido, o que facilita a manipulação e aplicação do produto, favorecendo a homogeneização do tratamento e diminuindo o risco laboral. produto, favorecendo a homogeneização do tratamento e diminuindo o risco laboral, além de não ser um processo exotérmico.

### 4.3 Custo benefício dos Oxidantes Testados

Na Tabela 3 se mostram os menores valores de mercado encontrado dos reagentes aplicados em cada processo oxidativo, foi considerado como compra em grande escala e em fornecedores de produtos químicos para indústria.

Tabela 3: Valores de mercado dos reagentes aplicados em cada processo oxidativo.

	Persulfato (R\$/Kg)	Permanganato (R\$/Kg)	Percarbonato (R\$/Kg)	FENTON		
				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (R\$/Kg)	Sulfato ferroso (R\$/Kg)	Pirofosfato de sódio (R\$/Kg)
<b>Fornecedor1:</b>	21,75	19,00	4,10	2,19	15,00	25,00
<b>Fornecedor2:</b>	27,00	27,90	4,44	2,40	16,00	50,00
<b>Fornecedor3:</b>	31,00	31,50	21,90	2,45	25,00	75,00

Fonte: Autoria própria, 2016.

O oxidante selecionado como melhor relação custo benefício foi o Percarbonato de sódio, pois apesar de menos eficiente em comparação aos demais, suas características o qualificam como um bom produto para remediação de solo contaminado. A efetividade dele é quase duas vezes menor que o mais eficiente (Persulfato de sódio), porém o Persulfato possui um preço 32 vezes mais alto que o Percarbonato. No Gráfico 2 é demonstrado a relação Preço X Efetividade. Uma hipótese seria adicionar mais do reagente para aumentar a participação no tratamento com Percarbonato. Sendo assim, o Percarbonato foi selecionado para otimização de processo.

### 4.4 Análises dos ensaios de eficácia do processo de tratamento do Percarbonato de sódio através do planejamento experimental

A análise dos resultados obtidos para a concentração de oxidante (percarbonato de sódio), a razão de catalizador/ peróxido  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  e a quantidade de água adicionada ao experimento, tendo como resposta o percentual (%), de remoção de carbono, foi realizada através de métodos estatísticos, utilizando-se o programa "Action 3.0" de acordo com o planejamento fatorial Box-Behnken com três repetições no ponto, cuja matriz do planejamento é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Respostas do experimento de Box-Behnken realizado para determinar a otimização do percentual de remoção de carbono.

<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>Y</b>
-1	-1	0	49,84
1	-1	0	58,97
-1	1	0	60,86
1	1	0	65,14
-1	0	-1	60,15
1	0	-1	72,59
-1	0	1	57,47
1	0	1	87,31
0	-1	-1	59,53
0	1	-1	62,96
0	-1	1	72,72
0	1	1	73,41
0	0	0	55,24
0	0	0	58,82
0	0	0	55,69

Fonte: Autoria própria, 2016.

#### 4.4.1 Análise dos Resultados do Planejamento Experimental

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA), para os fatores estudados: concentração de oxidante ( $X_1$ ), razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), quantidade de água ( $X_3$ ), e a interação entre elas.

Tabela 5: Tabela ANOVA para o planejamento Box-Behnken.

<b>Tabela da ANOVA</b>					
<b>Fatores</b>	<b>G.L.</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Estat. F</b>	<b>p-valor</b>
<b>X<sub>1</sub></b>	1	387,76	387,76	12,92	0,02
<b>X<sub>2</sub></b>	1	56,81	56,81	1,89	0,23
<b>X<sub>3</sub></b>	1	158,99	158,99	5,30	0,07
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	1	7,50	7,50	0,25	0,64
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	1	2,81	2,81	0,09	0,77
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	1	416,70	416,70	13,89	0,01
<b>X<sub>1</sub>:X<sub>2</sub></b>	1	5,89	5,89	0,20	0,68
<b>X<sub>1</sub>:X<sub>3</sub></b>	1	75,70	75,70	2,52	0,17
<b>X<sub>2</sub>:X<sub>3</sub></b>	1	1,88	1,88	0,06	0,81
<b>Resíduos</b>	5	150,02	30,00		

Fonte: Autoria própria, 2016.

A análise da ANOVA mostra que os fatores de estudo concentração de percarbonato ( $X_1$ ), e o efeito do termo quadrado do fator quantidade de água ( $X_3$ ), possuem significância estatística, ao nível de 95% de confiança, p-valor < 0,05 ou F calculado maior que o F tabelado. Pode-se observar também que o fator quantidade de água ( $X_3$ ), apresentou um p-valor de 0,07 muito próximo ao p-valor de 0,05 e mesmo não apresentando significância estatística, pode-se afirmar que este fator exerce certa influência na variável resposta (percentual de remoção de carbono).

#### 4.4.2 Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo)

A Tabela 6 apresenta os coeficientes principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta a remoção de carbono (%), para um modelo quadrático, considerando as interações entre as variáveis com um limite de confiança de 95%. Conforme mostra a Tabela 6 que envolve a variável concentração de oxidante ( $X_1$ ), razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), quantidade de água ( $X_3$ ), e a interação entre elas, os coeficientes dados pelo intercepto,  $X_1$ ,  $X_3$ , e  $X_3^2$  foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta, remoção de carbono (%).

Tabela 6: Coeficientes estimados pelo planejamento Box-Behnken.

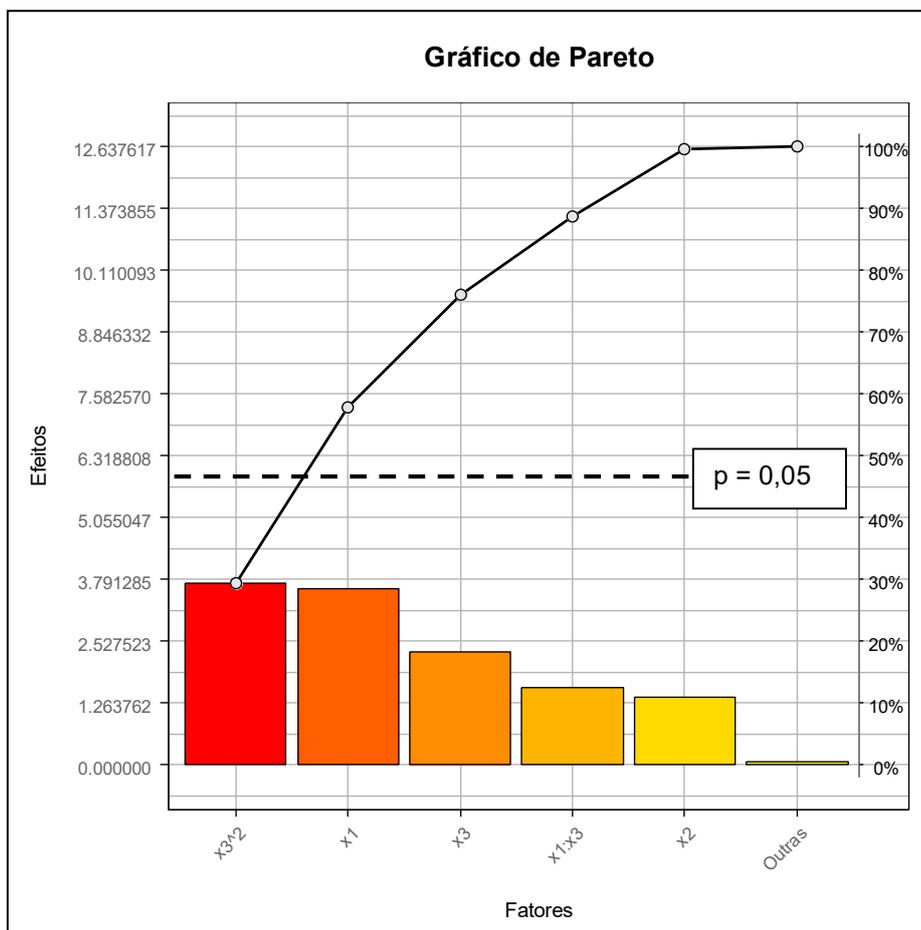
Coeficientes					
Preditor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	p-valor	L. C. $\pm$ 95,%
<b>Média/Interação</b>	56,58	3,16	17,89	0,00	(48,455; 64,714)
<b><math>X_1</math></b>	6,96	1,94	3,59	0,02	(1,984; 11,940)
<b><math>X_2</math></b>	2,66	1,94	1,38	0,23	(-2,313; 7,643)
<b><math>X_3</math></b>	4,46	1,94	2,30	0,07	(-0,520; 9,436)
<b><math>X_1^2</math></b>	2,17	2,85	0,76	0,48	(-5,156; 9,500)
<b><math>X_2^2</math></b>	-0,05	2,85	-0,02	0,99	(-7,381; 7,275)
<b><math>X_3^2</math></b>	10,62	2,85	3,73	0,01	(3,296; 17,951)
<b><math>X_1:X_2</math></b>	-1,21	2,74	-0,44	0,68	(-8,254; 5,826)
<b><math>X_1:X_3</math></b>	4,35	2,74	1,59	0,17	(-2,690; 11,391)
<b><math>X_2:X_3</math></b>	-0,69	2,74	-0,25	0,81	(-7,726; 6,354)

Fonte: Autoria própria, 2016.

O Gráfico 1 mostra o diagrama de Pareto, uma das formas de se avaliar visualmente a influência dos fatores estudados na resposta. A magnitude dos efeitos é representada pelas colunas enquanto que a linha transversal às colunas representa

a magnitude dos efeitos com significado estatístico para  $p=0,05$ , ou seja, os fatores que são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.

Gráfico 1: Diagrama de Pareto do planejamento Box-Behnken mostrando a influência dos fatores estudados.



Fonte: Autoria própria, 2016.

Analisando-se a Gráfico 1 observa-se que o fator quantidade de água ( $X_3^2$ ), foi o que influenciou de forma mais significativa atingindo um efeito estimado de aproximadamente 3,73, o que corresponde a 29,49% da variação. Uma possível explicação para que a quantidade de água tenha sido a variável de maior influência deve-se ao fato de uma melhor solubilidade do oxidante no meio, já que todos foram utilizados na sua forma sólida. O sinal positivo indica que o aumento da quantidade de água aumenta a remoção de carbono no meio. Uma possível explicação para essa facilidade seria uma melhor dispersão, ou transferência de massa, ao se utilizar uma quantidade maior de água.

O segundo fator que mais influencia é a concentração de percarbonato ( $X_1$ ), com um efeito estimado de 3,59, que corresponde a 28,45% da variação. A explicação é que tendo uma maior proporção de reagente no meio, conseqüentemente, teremos uma maior conversão em produtos, o que resulta em uma maior remoção de carbono. Isso se deve principalmente a maior presença de radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ), para reagirem com os hidrocarbonetos presentes. Embora não tendo apresentado efeito com significado estatístico, o fator principal quantidade de água ( $X_3$ ), e o fator de interação concentração de peróxido e quantidade de água ( $X_1:X_3$ ).

De acordo com a Tabela 6 e partindo-se dos efeitos significativos propõe-se o modelo:

$$Y = 56,58 + 6,96*X_1 + 2,66*X_2 + 4,46*X_3 - 1,21*X_1*X_2 + 4,35*X_1*X_3 - 0,69*X_2*X_3 + 2,17*X_1^2 - 0,05*X_2^2 + 10,62*X_3^2 \quad (5)$$

#### 4.4.2.1 Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste

A Tabela 7 apresenta os resultados encontrados para o coeficiente de determinação  $R^2$  e o  $R^2$  Ajustado em que pode-se ter uma ideia da qualidade do ajuste do modelo de regressão.

Tabela 7: Tabela de Coeficientes de Determinação para o modelo proposto pelo Planejamento Box-Behnken.

<b>Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste</b>			
<b>Desvio Padrão dos Resíduos</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>R^2</math> Ajustado</b>
5,478	5	0,881	0,668

Fonte: Autoria própria, 2016.

O  $R^2$  é uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido. Como obtemos um  $R^2$  de 0,88, indicando que um modelo quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. Entretanto, para se conhecer se o modelo quadrático proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA), para o modelo proposto.

Para avaliar a falta de ajuste no modelo de regressão aplica-se o teste de falta de ajuste. O teste assume que a normalidade, independência e homocedasticidade

da variância dos resíduos sejam válidos. Assim, após o ajuste, é importante verificar se o modelo proposto é adequado. A síntese dos resultados da análise de regressão para todas as variáveis respostas analisadas é mostrada na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados da análise de regressão para o modelo box-Behnken.

<b>Fonte de variação</b>	<b>Soma quadrática</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Média quadrática</b>	<b>Estat. F</b>
<b>Regressão</b>	1114,053	9	123,784	32,574
<b>Resíduos</b>	150,021	5	30,004	7,896
<b>Falta de Ajuste</b>	142,421	3	47,474	12,493
<b>Erro Puro</b>	7,600	2	3,800	
<b>Total</b>	1414,095	14		

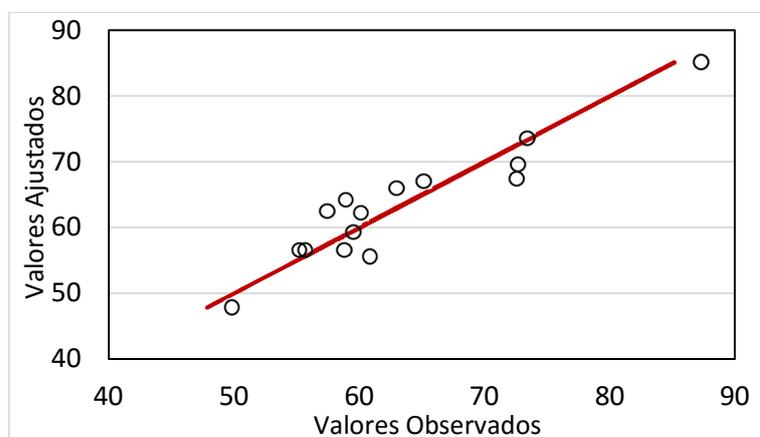
Fonte: Autoria própria, 2016.

A análise da ANOVA mostra que o modelo proposto possui significância estatística, ao nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de F (calculado), é 3,47 vezes maior que F (Tabelado) que é 9,38. Podemos observar também que no teste de falta de ajuste a relação entre F (calculado), e F (Tabelado), é maior que 1, na ordem de 1,36 vezes. Portanto, não se rejeita a hipótese de que o modelo quadrático é adequado. A ANOVA mostra também que o modelo proposto é útil para fazer previsões, uma vez que é maior que 1, na ordem de 1,36 vezes. O coeficiente de determinação  $R^2$  foi de aproximadamente 88%, indicando que o modelo consegue explicar 88% da variação total em torno da média.

A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus os valores observados que são mostrados no

## Gráfico 2.

Gráfico 2: Valores observados versus valores preditos para remoção de carbono (%).



Fonte: Autoria própria, 2016.

Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados se representam pelos pontos. Salienta-se que, como o modelo é preditivo, os valores preditos se aproximam dos valores observados.

### 4.4.3 Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos)

#### 4.4.3.1 Teste de Normalidade dos Resíduos

Para testar as suposições do modelo proposto pelo planejamento Box-Behnken, foi realizada a análise de resíduos. Sendo assim, a primeira análise de resíduos é o teste de normalidade. A partir do software Action 3.0, obtemos os seguintes resultados:

Tabela 9: Teste de normalidade dos resíduos para o modelo do planejamento Box-Behnken.

Teste de Normalidade		
	Estatística	<i>p</i> -valor

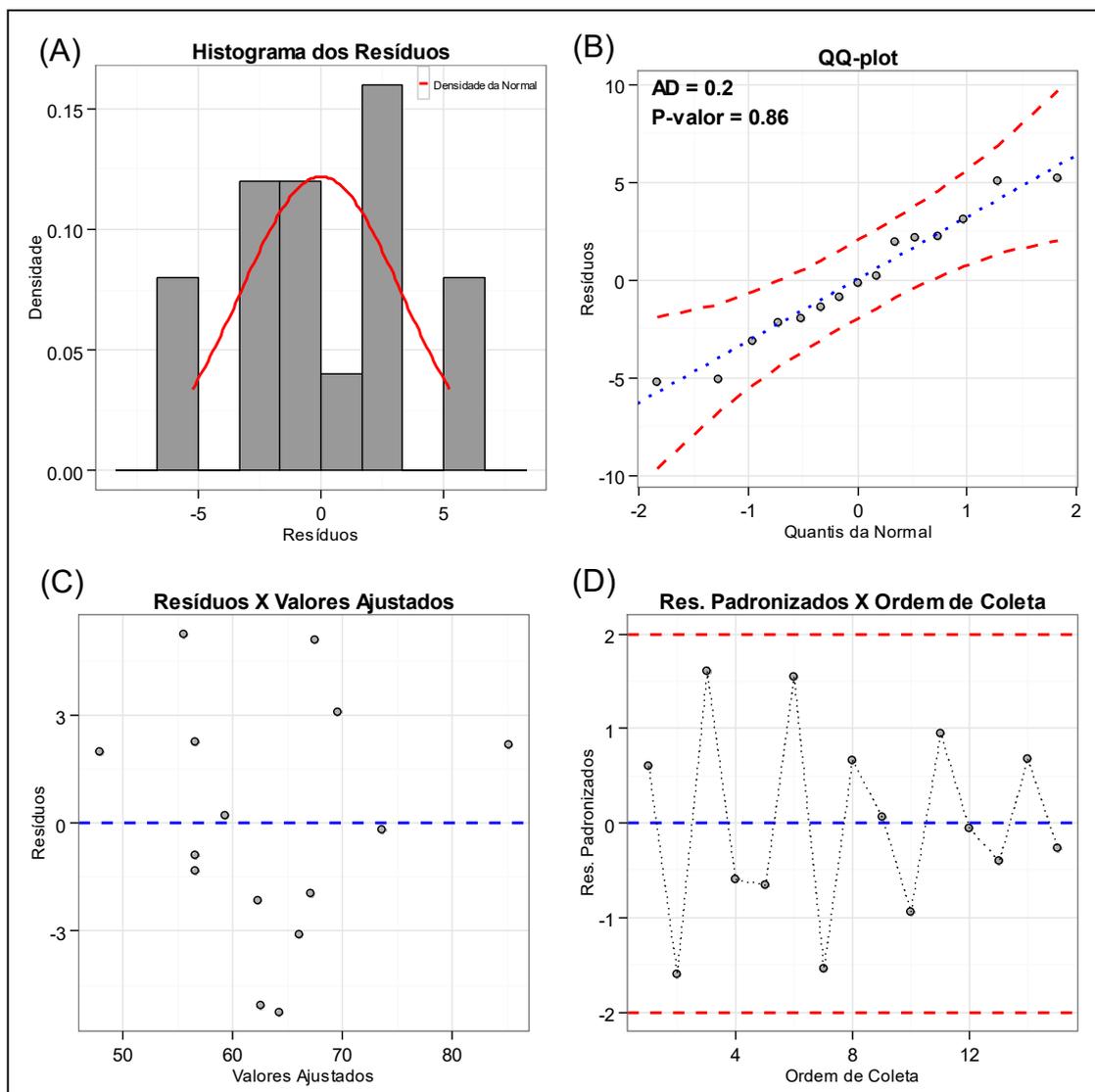
Anderson-Darling	0,200	0,856
Shapiro-Wilk	0,961	0,719
Kolmogorov-Smirnov	0,127	0,741
Ryan-Joiner	0,988	0,859

Fonte: Autoria própria, 2016.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos testes estatísticos de Anderson-Darling, Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Ryan-Joiner. Como pode ser observado os *p-valores* obtidos para ambos os testes foram maiores que 5%. Sendo assim, pelos resultados obtidos temos que para qualquer estatística escolhida temos que os resíduos são normais. O Gráfico 3 (B), apresenta o diagrama quantil-quantil.

Pelo Gráfico 3 (B), pode-se observar, de maneira geral, que os resíduos se agrupam em torno da linha gerada no diagrama quantil-quantil. Quando a configuração de pontos no gráfico se aproxima de uma reta, a suposição de normalidade é sustentável. Como apresentado no Gráfico 3 (B), os resíduos ficam distribuídos em torno da reta e pela estatística de Anderson-Darlin, temos que o *p-valor* > 0,05%, não rejeitamos a  $H_0$  (*p-valor* = 0,85). Portanto, podemos afirmar que com um nível de confiança de 95%, que os resíduos tendem a uma distribuição normal.

Gráfico 3: (A), histograma dos resíduos; (B), resíduos versus Quantis da Normal; (C), resíduos versus Valores Ajustados e (D), resíduos versus Ordem de Coleta.



Fonte: Autoria própria, 2016.

No Gráfico 3 (A), é apresentado um histograma dos resíduos para se ter uma ideia de como estes resíduos estão distribuídos. No Gráfico 3 (C), pode-se verificar a aderência a uma distribuição Normal. No Gráfico 3 (D), é apresentado um gráfico de Resíduos versus Ordem de Coleta, com esse gráfico pode-se verificar se os resíduos são independentes. O critério para a análise é que se os pontos do gráfico estiverem distribuídos de forma aleatória, é um indicativo de independência, por outro lado, se apresentar um padrão é indicativo de dependência nos resíduos. Para este estudo pode-se verificar independência nos resíduos.

#### 4.4.3.2 Teste de Independência

Para verificar se os resíduos são independentes, podemos utilizar técnicas gráficas (Gráfico 3 (D)), e testes estatísticos. A seguir, se tem o diagnóstico de independência avaliado pelo teste de Durbin-Watson. O teste de Durbin-Watson é

utilizado para detectar a presença de autocorrelação (dependência), nos resíduos de uma análise de regressão. A Tabela 10 mostra os resultados do teste de independência dos resíduos.

Tabela 10: Teste de independência dos resíduos.

<b>Teste de Independência - Durbin-Watson</b>	
<b>Estatística</b>	<b>p-valor</b>
3,387	0,999

Fonte: Autoria própria, 2016.

Como podemos observar pela Tabela 10, pela estatística de Durbin-Watson, para nível de significância  $\alpha = 0,05$  não se rejeita a hipótese de independência dos resíduos (p-valor 0,99). Portanto, podemos afirmar que com um nível de confiança de 95%, que os resíduos são independentes.

#### **4.4.3.3 Testes de Homocedasticidade**

Homoscedasticidade é o termo para designar variância constante dos erros  $\epsilon_i$  para observações diferentes. O teste de Breusch-Pagan está baseado no teste multiplicador de Lagrange, o teste de Breusch-Pagan é bastante utilizado para testar a hipótese nula de que as variâncias dos erros são iguais (homoscedasticidade), versus a hipótese alternativa de que as variâncias dos erros são uma função multiplicativa de uma ou mais variáveis, sendo que esta(s), variável(eis), pode(m), pertencer ou não ao modelo em questão. É indicado para grandes amostras e quando a suposição de normalidade nos erros é assumida.

A Tabela 11, mostra os resultados do teste de homocedasticidade obtidos através do software Action 3.0.

Tabela 11: Teste de homocedasticidade pela estatística de Breusch-Pagan.

<b>Teste de Homocedasticidade - Breusch Pagan</b>		
<b>Estatística</b>	<b>GL</b>	<b>P-valor</b>
0,002	1	0,963

Fonte: Autoria própria, 2016.

Através da Tabela 11 pode-se observar que para nível de significância  $\alpha = 0,05$ , conclui-se que, com 95% de confiança, não se rejeita a hipótese de variância constante, ou seja, os resíduos são homoscedásticos para o teste de Breusch-Pagan,

portanto, podemos concluir que existe homoscedasticidade dos resíduos (variância constante).

Desta forma pelos testes apresentados anteriormente, temos que os ajustes obtidos para o modelo quadrático de regressão, atendem as suposições com um nível de confiança de 95%.

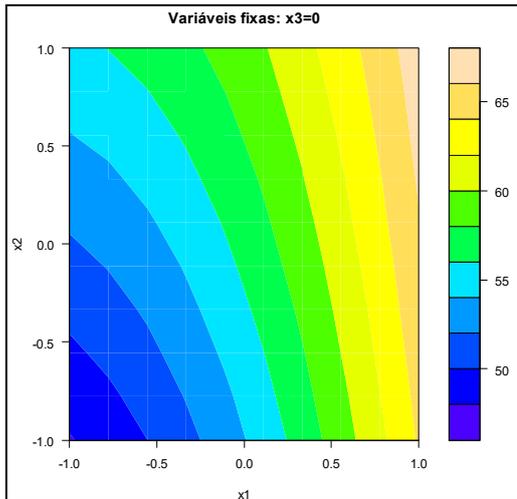
#### 4.4.4 Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR)

Observando as superfícies de respostas obtêm-se também indícios que um modelo quadrático parece representar bem a relação entre a resposta (% de remoção de carbono), e os fatores estudados. Os Gráfico 4 e Gráfico 5 e mostram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de carbono (%), em função da concentração de percarbonato ( $X_1$ ), e razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), para a quantidade de água ( $X_3$ ), no ponto central.

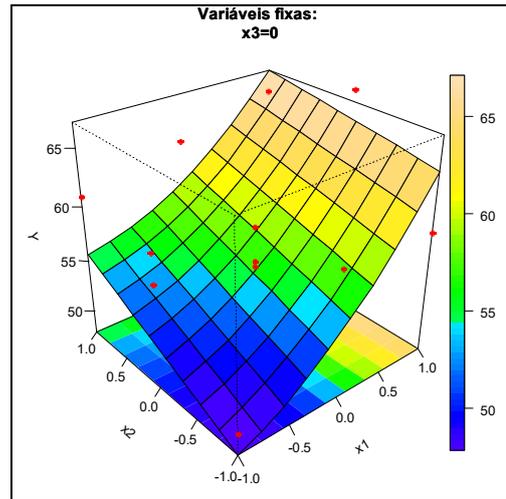
Quando se compara a relação entre os fatores concentração de percarbonato e razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ , pode-se observar que o percentual de remoção de carbono é mais efetivo para valores mais elevados dos fatores concentração de percarbonato e razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ . A remoção de carbono aumenta mais significativamente com o aumento da concentração de percarbonato se comparada ao aumento da razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ . O percentual de remoção varia de 49,84% a 65,14%, para a condição de níveis baixos dos dois parâmetros e a condição de níveis altos, respectivamente.

Gráfico 4: Contorno (área), de concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ).

Gráfico 5: Superfície de resposta para a concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ).



Fonte: Autoria própria, 2016.

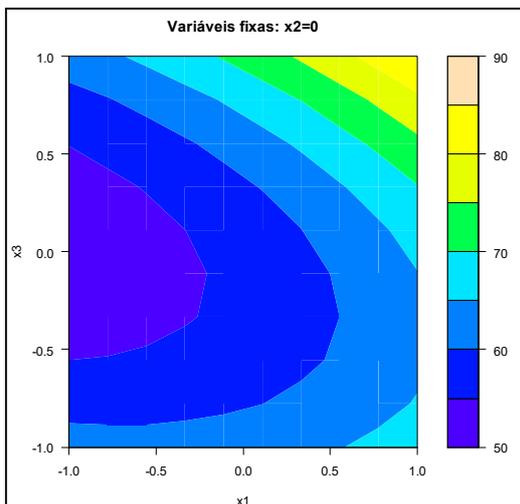


Fonte: Autoria própria, 2016.

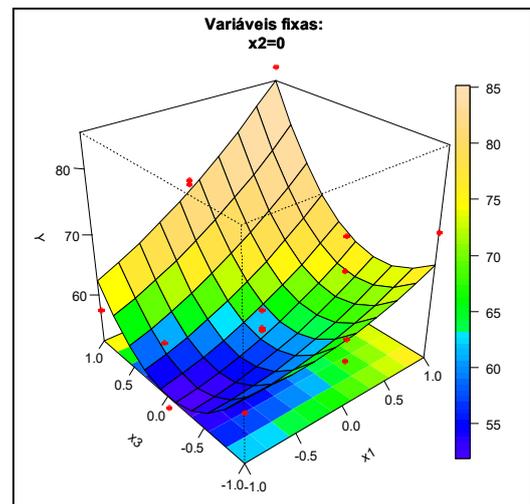
Gráfico 7 mostram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de carbono (%), em função da concentração de percarbonato ( $X_1$ ), e quantidade de água ( $X_3$ ), para a razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), no ponto central.

Gráfico 6: Contorno (área), de concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus a quantidade de água ( $X_3$ ).

Gráfico 7: Superfície de concentração de percarbonato ( $X_1$ ), versus a quantidade de água ( $X_3$ ).



Fonte: Autoria própria, 2016.



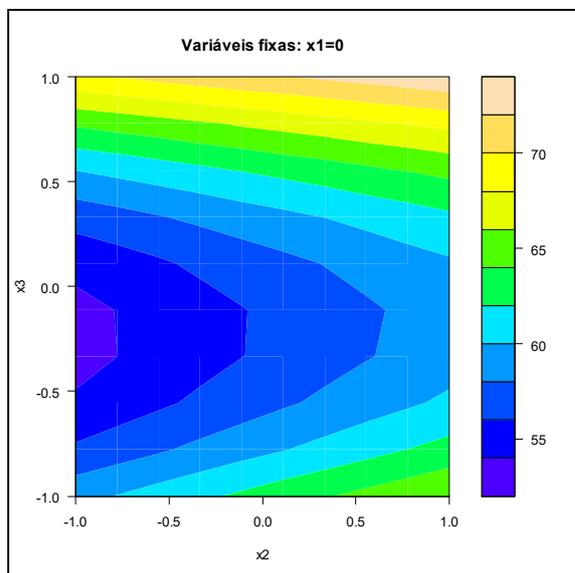
Fonte: Autoria própria, 2016.

Quando se compara a relação entre os fatores concentração de percarbonato e quantidade de água, pode-se observar que o percentual de remoção de carbono é mais efetivo para valores mais elevados dos fatores concentração de percarbonato e

quantidade de água, atingindo um percentual de 87,31%. A remoção de carbono aumenta mais significativamente com o aumento da concentração de percarbonato para valores extremos do fator quantidade de água.

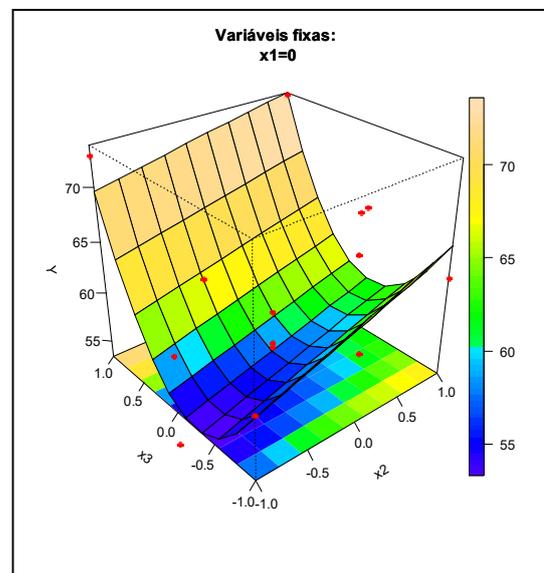
Os Gráfico 8 e Gráfico 9 mostram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de carbono (%), em função da razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), e quantidade de água ( $X_3$ ), para a concentração de percarbonato ( $X_1$ ), no ponto central.

Gráfico 8: Contorno (área), de razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), versus quantidade de água ( $X_3$ ).



Fonte: Autoria própria, 2016.

Gráfico 9: Superfície de razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  ( $X_2$ ), versus quantidade de água ( $X_3$ ).



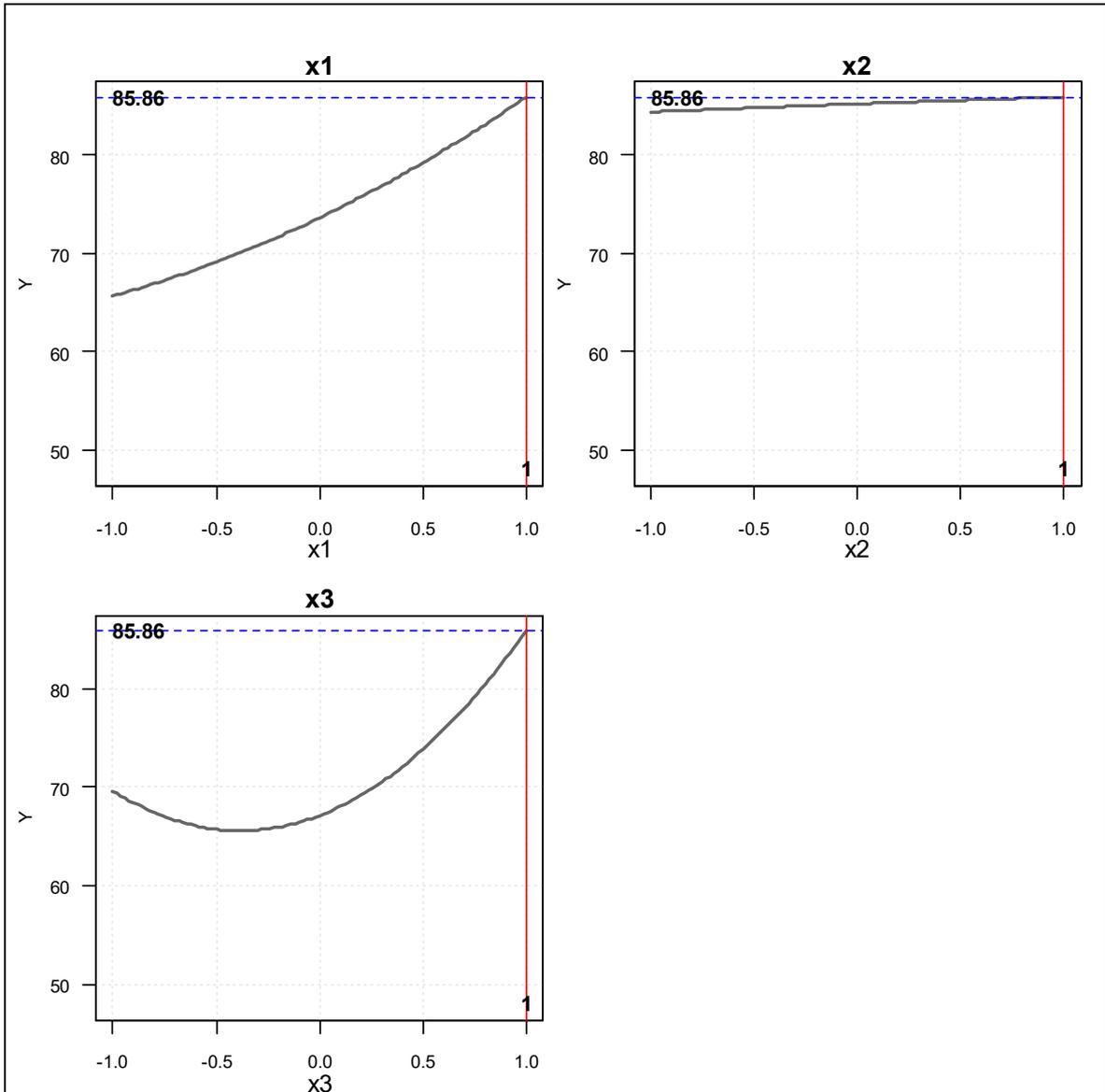
Fonte: Autoria própria, 2016.

Quando se compara a relação entre os fatores razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  e quantidade de água, pode-se observar que o percentual de remoção de carbono é mais efetivo para valores mais elevados dos fatores razão  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  e quantidade de água, atingindo um percentual de 73,41%. Pode-se observar que a remoção de carbono aumenta mais significativamente com o aumento da quantidade de água.

#### 4.4.5 Processo de Otimização

O Gráfico 10 apresenta os resultados do processo de otimização realizado a partir dos experimentos realizados. O processo de otimização foi realizado por meio do Método de Superfície de Resposta (MSR).

Gráfico 10: Otimização no Planejamento Experimental proposto.



Fonte: Autoria própria, 2016.

De acordo com o Gráfico 10 em todos os parâmetros foi indicado à utilização das condições em altos níveis de concentração de percarbonato de sódio (equivalente a proporção de 3 mols de oxidante para cada mol de carbono elementar), razão  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 1:10 (equivalente a 1 mol de  $\text{Fe}^{2+}$  para cada 10 mols de peróxido), e a quantidade de água de 15 mL (equivalente a 1,5 mL para cada grama de solo). Nestas condições provavelmente se obteria um percentual de remoção de 85,86% de remoção de carbono.

No que diz respeito ao baixo nível nas concentrações do oxidante, fica evidente que a ausência de hidroxilas disponíveis para a degradação da matéria orgânica também diminui a eficácia do processo de oxidação.

Para os teores de água, a necessidade está relacionada à homogeneidade do processo e é descrito em diversos trabalhos como um fator determinante para o sucesso da remoção de carbono. Guedes (2010), obteve maiores porcentagens de remoção do contaminante quando em maior concentração de água. Essa condição de altos níveis de umidade pode onerar um processo *off-site* de remediação, uma vez que se faz necessário infraestrutura e operação adequadas para reter e tratar o lixiviado.

#### 4.2.3 TPH – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

As análises de TPH revelaram resultados de forte degradação dos compostos do petróleo. Tabela 12 demonstra os resultados do parâmetro TPH com o solo contaminado antes e após o POA com o tratamento selecionado como mais eficiente, ou seja, Massa de Percarbonato de sódio de 2,5527g, Razão molar  $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$  de 1/10 e Volume de água de 15 ml. Os laudos e cromatogramas estão no anexo C.

Tabela 12: Resultados do parâmetro TPH com o solo contaminado antes e após o POA \*valores referenciais considerando-se um teor de argila de 25,0% e de matéria orgânica de 10,0%.

Período	Parâmetro	Resultado	Laudo	Classif. cf. Lista Holandesa*
Antes do tratamento	TPH Total	43.400 mg/kg	94333/2016-0	Valor de Intervenção
Após tratamento	TPH Total	446 mg/kg	94334/2016-0	Valor de Referência

Fonte: Autoria própria, 2016.

O parâmetro TPH é o mais utilizado em avaliações ambientais de áreas contaminadas, porém no Brasil não existe nenhuma lista de referência que permita comparar/orientar os estudos. Comparando-se a Lista Holandesa de Qualidade do Solo (VROM 2000) se tem que as áreas são contaminadas com hidrocarbonetos e necessitam intervenção quando os solos possuem mais de 5.000 mg/kg de TPH Total

(valores referenciais considerando-se um teor de argila de 25,0% e de matéria orgânica de 10,0%).

O resultado da análise de TPH neste trabalho corrobora com o resultado na análise Carbono elementar, sendo que, podemos classificar o solo resultando como de “Referência” conforme classificação da Lista Holandesa (VROM, 2000), ou seja, indica um nível de qualidade do solo que permite considerá-los “limpos”, considerando-se a sua utilização para qualquer finalidade.

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados gerais pode-se concluir que, entre os POA investigados, o que apresenta maior poder de degradação foi o processo contendo o oxidante químico persulfato de sódio com 55,72% de remoção de carbono do solo contaminado testado. Apesar do bom resultado com o persulfato de sódio, este produto é 32 vezes mais oneroso comparado ao percarbonato de sódio, que apesar de menos eficiente do que os demais, seu baixo custo favorece a utilização de maior concentração para obter os mesmos resultados que os processos utilizando persulfato de sódio.

Com relação a otimização do processo, conclui-se que o mais eficiente foi a utilização de alto nível do oxidante percarbonato de sódio, alto nível de catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ), e alto nível de água. Podemos caracterizar este processo otimizado como o de maior potencial de aplicação comercial dentre as hipóteses levantadas.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com intuito de aprimoramentos na construção de um processo de remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos consistente e com viabilidade econômica sugere-se como novas investigações:

- Aumentar a escala dos experimentos com a mesma proporção de reagentes utilizados no presente trabalho e variações (escala piloto);
- Estudar as reações do POA em grandes quantidades de solo contaminado e a homogeneidade do processo dentro das pilhas de solo (escala comercial);
- Investigar a cinética de reação com a aplicação de percarbonato de sódio em solos contaminados;
- Investigar as emissões gasosas liberadas no processo oxidativo;
- Avaliar os compostos presentes no lixiviado gerado pela aplicação do POA em solos;
- Estudar a toxicidade apresentada no solo pós-tratamento com POA.

## 7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas.** Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas, 2005.

ANDRÉA, M.M. Contaminação do Solo por Agrotóxicos; Instituto Biológico. **O Biológico**; vol. 60, 2000.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 620-628, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BONINI, MARCELO G. ET AL. PRODUCTION OF THE CARBONATE RADICAL ANION DURING XANTHINE OXIDASE TURNOVER IN THE PRESENCE OF BICARBONATE. **JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY**, V. 279, N. 50, P. 51836-51843, 2004.

BOSSMANN, Stefan H. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.

BERGER, Thomas Michael. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos totais de petróleo-enfoque na aplicação do processo terraferm.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ecologia. Instituto de Biociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2005.

BLOCK, Philip A.; BROWN, Richard A.; ROBINSON, David. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. In: **Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds**. Columbus, OH: Battelle Press, 2004. p. 24-27.

BOX, George EP; BEHNKEN, Donald W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, v. 2, n. 4, p. 455-475, 1960.

BRADY, Nyle C. et al. **The nature and properties of soils**. Prentice-Hall Inc., 1996.

CAMARGO, Livia Arantes. **Mineralogia da argila e atributos físicos de um argissolo em curvaturas de relevo.** 2009. viii, 111 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2009.

CAMARGO, O. A. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, Instituto Agrônomo de Campinas, 1986. 94p. **Boletim Técnico**, v. 106.

CERNIGLIA, Carl E. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Biodegradation**, v. 3, n. 2-3, p. 351-368, 1992.

CETESB–COMPANHIA, DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO. Áreas contaminadas do Estado de São Paulo. 1999. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/1100.pdf>>. Acesso em: 10 de maio de 2015.

CETESB–COMPANHIA, DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO. Áreas contaminadas do Estado de São Paulo. 2004. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp)>. Acesso em: 05 de janeiro de 2015.

CETESB–COMPANHIA, DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO. Áreas contaminadas do Estado de São Paulo. 2006. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/relacao\\_areas.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp)>. Acesso em: 15 agosto 2015.

CETESB–COMPANHIA, DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO. Procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. **DECISÃO DE DIRETORIA Nº 103/2007/C/E**, de 22 de junho de 2007. CETESB/SMA. Publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo em 27/06/2007, Poder Executivo – Seção I – pg. 34-39.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water research**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHATTERJEE, A. et al. Evaluation of different soil carbon determination methods. **Critical Reviews in Plant Science**, v. 28, n. 3, p. 164-178, 2009.

CHIRON, Serge et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

CHOI, H. et al. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. **Water science and technology**, v. 43, n. 5, p. 349-356, 2001.

COELHO, Maurício Rizzato et al. Solos: tipos, suas funções no ambiente, como se formam e sua relação com o crescimento das plantas. In: MOREIRA, Fatima Maria de Souza; CARES, Juvenil Enrique; ZANETTI, Ronald; STÜRMER, Sidney Luiz. O ecossistema solo. 1. ed. Lavras: Editora da Universidade Federal De Lavras – UFLA, 2013. 45-62p.

CUNHA, Alaine Santos da; BERTOLO, Reginaldo Antonio. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para a remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. **Geologia USP. Série Científica**, v. 12, n. 3, p. 85-97, 2012.

CUSTANCE, S. Ruth et al. Environmental fate of the chemical mixtures: Crude oil, JP-5, mineral spirits, and diesel fuel. **Soil and Sediment Contamination**, v. 1, n. 4, p. 379-386, 1992.

CZERCZAK, Sławomir. Sodium Percarbonate. **SIDS Initial Assessment Report For SIAM 20**. Nofer Institute of Occupational Medicine Scientific Information Department. Poland. 2005.

DALMAGRO, Anabel Dalle Laste. Licenciamento de postos de combustíveis em Porto Alegre: uma visão jurídico-ambiental. *Revista de Direito Ambiental*, São Paulo, v. 16, n. 64, p. 85 p. 71-115, dez. 2011.

DE ANDRADE LOUREIRO, Mirella. Estudo do tratamento por oxidação avançada de solos da refinaria Abreu e Lima-PE contaminados por hidrocarbonetos. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife 2010.

DEPARTMENT OF ENERGY - DOE. In situ chemical oxidation using potassium permanganate. Piketon, Ohio, United States (DOE/EM-0496), 1999.

DO NASCIMENTO SILVA, Douglas. Remediação de solos impactados com poluentes orgânicos usando os reagentes de Fenton. 2007. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2007

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos; Brasília: Sistema de Produção de Informação, 2006. 306 p.

EMBRAPA. Árvore do conhecimento. Arroz. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fesi63xh02wx5eo0y53mhyx67oxh3.html>>. Acesso em: 15 de março de 2015

FIGUEIREDO, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abril 2014. Disponível em: <<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/article/view/10662/pdf>>. Acesso em: 15 de março de 2015.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. **Portaria nº 016/2010**. Porto Alegre, abril de 2010.

FMC Corporation and Orin RT, patent pending technology. 2003.

GATTO, Alcides.; BARROS, Nairam Félix de; NOVAIS, Roberto Ferreira.; SILVA, Ivo Ribeiro; MENDONÇA, Eduardo de Sá; VILLANI, Ecila Mercês de Albuquerque. Comparação de métodos de determinação do carbono elementar em solos cultivados com eucalipto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 735-740, 2009.

GHISELLI, G. Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas. 2002.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering Journal*, Setembro 1987. 335-352.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the Fenton reagent versus ozonation. *Environmental technology*, v. 25, n. 2, p. 155-164, 2004.

GUEDES, Carmen Luisa Barbosa et al. Tratamento de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio. *Semina: Ciências exatas e tecnológicas*, v. 31, n. 2, p. 87-100, 2010.

HIGARASHI, Martha Mayumi, Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. Dissertação (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 1999

HSU, MICHAEL I.-YUANG; MASTEN, SUSAN J. The kinetics of the reaction of ozone with phenanthrene in unsaturated soils. *Environmental engineering science*, v. 14, n. 4, p. 207-218, 1997.

HWANG, Yongwoo; MATSUO, Tomonori; HANAKI, Keisuke; SUZUKI, Noriyuki. Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter. *Water Research*, Tóquio, JPN. 28, v. 28, n. 11, p. 2309–2319, nov. 1994.

INSTITUTO NACIONAL DE COLONIZAÇÃO E REFORMA AGRÁRIA – INCRA. Relatório Ambiental do Projeto de Assentamento Sino. 2007. Disponível em: <[http://www.coptec.org.br/mapa/Nova%20Santa%20Rita/PA%20Sino/Relat%F3rio%20Ambiental/Relatorio\\_PA\\_Sino.pdf](http://www.coptec.org.br/mapa/Nova%20Santa%20Rita/PA%20Sino/Relat%F3rio%20Ambiental/Relatorio_PA_Sino.pdf)> Acesso em: 08 de novembro de 2015.

KANG, S. F.; CHANG, H. M. Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent. *Water Science and Technology*. v. 36, p. 215-222, 1997.

KOLESNIKOVAS, Celso; OLIVEIRA, Everton de; DUARTE, Uriel. Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada à gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial. **Revista Aguas Subterrâneas**, São Paulo, v.23, n.01, p.31-44, 2009.

KONG, Sung-Ho; WATTS, Richard; CHOI, Jin-Ho. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Revista Chemosphere**, 37, 1473–1482 Vol. 37, 1998.

KOUSTAS, R.N.; FISCHER, D. Review of separation technologies for treating pesticide-contaminated soil. **Journal Air & Waste Management Association**, v.48, p.434-440, 1998.

KULIK, Niina et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and bioremediation in creosote contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, v. 78, n. 4, p. 382-391, 2006.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra Gomes de; DURÁN, Nelson. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEITE, Cibele; BERNARDES, Ricardo S.; OLIVEIRA, Sebastião A. de. Método Walkley-Black na determinação da matéria orgânica em solos contaminados por chorume. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2004.

LUNDSTEDT, Staffan; PERSSON, Ylva; ÖBERG, Lars. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil. *Chemosphere*, v. 65, n. 8, p. 1288-1294, 2006.

MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E. de; PERES, J. R. R. Uso agrícola dos solos brasileiros. Embrapa, 2002. 174p.

MARILENE, P.A., MARCELINO, P.G., JERÔNIMO, S. BARBOSA FILHO. Percarbonato como Fonte de Espécies Oxidantes em Processos Oxidativos Avançados em Solos. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. Livro de Resumos, 2007. Disponível em: <<https://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0454-1.pdf>>. Acesso em: 08 de novembro de 2015

MASTEN, Susan J.; DAVIES, Simon HR. Efficacy of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 28, n. 4, p. 327-335, 1997.

MESQUITA, A.C. Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes. 2004. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E. (Org.); MAXIMIANO, A. M. S. (Org.). Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas. 1. ed. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2013. v. 1. 394p .

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Versão preliminar do Plano Nacional de Resíduos Sólidos, 2012. Disponível em <<http://www.sinir.gov.br/web/guest/plano-nacional-de-residuos-solidos>>. Acesso em: 08 de novembro de 2015.

MIYAZAWA, Mario; PAVAN, Marcos Antonio; OLIVEIRA, Edson L. de; IONASHIRO, Massao et al. Gravimetric determination of soil organic matter. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. Curitiba, v.43, n.5, p.475-478, 2000. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S151689132000000500005&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S151689132000000500005&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 17 de agosto de 2015.

MUSUMECI, M.R. Defensivos agrícolas e sua interação com a microbiota do solo, In: TSAI, S.M. & NEVES, M.C.P.(org.) **Microbiologia do solo**, Campinas: Sociedade Brasileira do Sol, 1992, p.341-360.

NOBRE, R.C.M., NOBRE, M.M.M., 1999, “Uso de oxidantes químicos na remediação de aquíferos contaminados por DNAPLs”. In: Anais do 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental REGEO'99, pp 527-535, São José dos Campos, SP, Brasil.

OLIVEIRA, Priscila Frias de. **Desenvolvimento e Avaliação de Nanoemulsões na Remoção de Petróleo de Sistemas Particulados**. 2010. 151p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros),- Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

O'MAHONY, Mark M. et al. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, v. 63, n. 2, p. 307-314, 2006.

PANDIYAN, T. et al. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 146, n. 3, p. 149-155, 2002.

PERALTA-ZAMORA, Patrício; TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; LEAL, Elenise Sauer. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v.27, 441-446, 2004.

PETROBRAS em Números. Rio de Janeiro: Petrobras, 2013 Disponível em: <[http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/Petrobras/portugues/numeros/num\\_index.htm](http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/Petrobras/portugues/numeros/num_index.htm)>. Acesso em: 07 de junho 2014.

PICCHI, Alexandre Ruiz. **Caracterização e remediação de passivos ambientais em empreendimentos energéticos**. 2011. 332 p. Dissertação (Mestrado em Ciências),- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

PICARELLI, Simone. **Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção**. 2003. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais),- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

PINHEIRO, Érika Flávia Machado. Fracionamento Físico e Caracterização da Matéria Orgânica do Solo sob Diferentes Coberturas Vegetais. Thesis of Doctorate in Agronomy. Pós-Graduação em Agronomia–Ciência do solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

RESCHKE, Karina Schu dos Santos. **Estudos microbiológicos para tratamento de água subterrânea de áreas contaminadas por hidrocarbonetos**. 2012. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil),- Universidade do Vale do Rio dos Sinos. São Leopoldo, 2012.

RESENDE, Leonardo Lomba. Monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e n-alcanos em amostras de água e tecidos de peixe da Baía de Guanabara-RJ. 2012. 33 f. Rio de Janeiro, 2012. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Disponível em: <[http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio\\_resumo\\_2012/relatorios\\_pdf/ctc/QUI/QUI-Leonardo%20Lomba%20Resende.pdf](http://www.puc-rio.br/pibic/relatorio_resumo_2012/relatorios_pdf/ctc/QUI/QUI-Leonardo%20Lomba%20Resende.pdf)>. Acesso em: 03 de junho de 2015.

RIVAS, F. Javier. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 2, p. 234-251, 2006.

RODRÍGUEZ, Miguel. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. *Universitat de Barcelona*, 2003.

ROSA, André Henrique; FRACETO, Leonardo Fernandes; MOSCHINI-CARLOS, Viviane. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**. [s.n.], Porto Alegre, RS: Bookman Companhia Editora Ltda., 2012.

SÁNCHEZ, Luiz Enrique. **A desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. 1998. 178p. Tese (Livre-Docência),– Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SANTOS, Humberto Gonçalves dos; Zaroni, Maria José; Almeida, Eliane de Paula Clemente (2011). **Argissolo Bruno-Acinzentados**. Disponível em: <[http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos\\_tropicais/arvore/CONT000gmzi\\_sqcs02wx5ok0liq1mqzgi5tjo.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gmzi_sqcs02wx5ok0liq1mqzgi5tjo.html)>. Acesso em 09 out. 2016.

SATO, Juliana Hiromi. **Métodos para determinação do carbono elementar em solos do Cerrado**. 2013. 90 p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SCHRAMM, Laurier. L. **Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry**. 1. ed. Cambridge University Press, New York, 2000.

SCHROTH, Martin H. et al. In-situ oxidation of trichloroethene by permanganate: effects on porous medium hydraulic properties. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 50, n. 1, p. 79-98, 2001.

SCIVITTARO, Walkyria Bueno. **Correção do solo e adubação**. Brasília: EMBRAPA. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fojvokoc02wyiv80bhgp5p7b35z48.html>>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2015.

SEDLACK, D.L.; ANDREN, W. Aqueous phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. *Environmental Science and Technology*. 258 p. 1419-1427.1991.

SIEDLIECKI, Kátia; CAVA, Luiz Tadeu. **A contaminação por combustíveis é um passivo ambiental comum**. Paraná: Mineropar – Serviço Geológico do Paraná,

2008. Disponível em: <<http://www.mineropar.pr.gov.br/arquivos/File/artigos/contaminacaotextoboletim.pdf>>. Acesso em: 15 de outubro de 2014.

SILVA, Paula Tereza de Souza. **Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2007. 199 p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Pernambuco (doutorado em Química Fundamental), Recife, 2007.

SILVA, Luis Felipe de Oliveira; QUEROL, Xavier.; da Boit, Katia M.; VALLEJUELO, S. Fdez-Ortiz de; MADARIAGA, Juan Manuel. Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: An accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. **Journal of Hazardous Materials**. Capivari de Baixo, SC, v. 186, p. 516–525, fev. 2011.

SHEN, Yung-Shuen; KU, Young. Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UVO<sub>3</sub> process. *Chemosphere*, v. 38, n. 8, p. 1855-1866, 1999.

SHOLZ, D. K.; KUCKLICK, J. H.; POND, R.; WALKER, A. H.; BOSTROM, A.; FISCHBECK. **Fate of Spilled Oil in Marine Waters**: Where does it go? What does it do? How do Dispersants Affect it? In: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Cape Charles, VA, n. 4691, p. 43, mar. 1999.

TEIXEIRA, C.P. E JARDIM, W.F. Caderno Temático volume 03 – Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas; Unicamp, Instituto de Química; Laboratório de Química Ambiental, 2004.

TEIXEIRA, Tiago Marques Araújo. **Montagem e teste laboratorial de coluna para obtenção de parâmetros de transporte e pré-avaliação da técnica de oxidação química em solo contaminado por 1,2-DCB**. 2012. 173 p. Dissertação de Mestrado - Mestrado em Engenharia Ambiental Urbana, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

TRANSPETRO. Quem Somos. Disponível em: <[http://www.transpetro.com.br/pt\\_br/quem-somos.html](http://www.transpetro.com.br/pt_br/quem-somos.html)> Acesso em: 08 novembro de 2015.

TRINDADE, Pedro Veltri Ormastroni da; LEMOS, Judith Liliana Solórzano; SOBRAL, Luis Gonzaga Santos; RIZZO, Andréa Camardella de Lima; MILLIOLI, Valéria Souza. **Evaluation of biostimulation and bioaugmentation techniques in the bioremediation process of petroleum hydrocarbons contaminated soil**. In: International Petroleum Environmental Conference, 9., 2002, Novo México, EUA. **Anais...** [s.l.: s.n.], 2002.

VROM 2000. Ministry Of Housing, Physical Planning and Environment. Disponível em: <[international.vrom.nl](http://international.vrom.nl)>. Acesso em: 01 set. 2015.

WATTS, Richard J. et al. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 36, n. 17, p. 4283-4292, 2002.

WEISMANN, Wade. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series**, [s.n.], Amherst, MA: Amherst Scientific Publishers, p. 20-25, 1998.

XU, Xiang-Rong et al. Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere*, v. 59, n. 6, p. 893-898, 2005.

YAN, Y. Eugene; SCHWARTZ, Frank W. Oxidative degradation and kinetics of chlorinated ethylenes by potassium permanganate. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 37, n. 3, p. 343-365, 1999.

YU, Dapeng; LANE, Stuart N. Urban fluvial flood modelling using a two-dimensional diffusion-wave treatment, part 2: development of a sub-grid-scale treatment. *Hydrological Processes*, v. 20, n. 7, p. 1567-1583, 2006.

**ANEXO A – FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE  
PRODUTO QUÍMICO – FISPQ DO PRODUTO ÓLEO DIESEL S500**



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 1 de 8

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0109

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

### 1 - IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

Nome do produto: ÓLEO DIESEL S500  
Código interno de identificação: BR0109  
Principais usos recomendados para a substância ou mistura: Utilizado como combustível.  
Nome da empresa: PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A.  
Endereço: Rua Correa Vasques 250  
20211-140 - Cidade Nova - Rio de Janeiro (RJ).  
Telefone: 0800 78 9001  
Telefone para emergências: 08000 24 44 33

### 2 - IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

**PERIGOS MAIS IMPORTANTES:** Líquidos e vapores inflamáveis. Causa irritação a pele. Suspeito de causar câncer. Pode causar irritação respiratória (irritação da área respiratória). Pode causar sonolência e vertigem (efeitos narcóticos). Pode ser mortal em caso de ingestão e por penetração nas vias respiratórias. Este produto contém gás sulfídrico, extremamente tóxico e inflamável.

**EFEITOS DO PRODUTO:**

**Efeitos adversos à saúde humana:** O produto pode causar irritação das vias aéreas superiores se inalado. Pode causar efeitos narcóticos. Causa irritação a pele e pode causar leve irritação aos olhos. Suspeito de causar câncer. Pode causar a morte se aspirado.

**Efeitos ambientais:** O produto pode ser perigoso para o meio ambiente em caso de grandes derramamentos.

**Perigos físicos e químicos:** Líquidos e vapores inflamáveis.

**Perigos específicos:** Líquido inflamável. Recipientes podem explodir se aquecidos. Quando aquecidos, este líquido libera gases irritantes e tóxicos.

**Principais sintomas:** Vermelhidão e dor na pele. Tosse, dor de garganta e falta de ar. Tontura, náusea, dor de cabeça, confusão mental, perda de consciência.

**Classificação de perigo do produto:** Líquidos inflamáveis – Categoria 3  
Corrosivo/Irritante a pele – Categoria 2  
Carcinogenicidade – Categoria 2  
Toxicidade sistêmica ao órgão-alvo após única exposição – Categoria 3  
Perigo por aspiração – Categoria 1

**Sistema de classificação adotado:** Norma ABNT-NBR 14725-Parte 2:2009.



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 2 de 8

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0108

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

Adoção do Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, ONU.

Visão geral das emergências:

LÍQUIDO ALTAMENTE INFLAMÁVEL E PERIGOSO PARA A SAÚDE HUMANA.

ELEMENTOS APROPRIADOS DA ROTULAGEM

Pictogramas:



Palavra de advertência:

PERIGO

Frase de advertência:

Líquido combustível.

Causa irritação a pele.

Suspeito de causar câncer.

Pode causar irritação respiratória (irritação da área respiratória).

Pode causar sonolência e vertigem (efeitos narcóticos).

Pode ser mortal em caso de ingestão e por penetração nas vias respiratórias.

Frase de precaução:

Mantenha afastado de calor [faíscas] [e chama] [não fume].

Armazene em local fresco/baixa temperatura, em local bem ventilado [seco] [afastado de fontes de calor e de ignição].

Quando em uso não [fume] [coma] [ou beba].

Não use em local sem ventilação adequada.

Evite contato com olhos e pele.

Use equipamento de proteção individual apropriado.

Se ingerido, lave a boca com água [somente se a vítima estiver consciente].

Em caso de indisposição, consulte um médico.

Use meios de contenção para evitar contaminação ambiental.

Não permita o contato do produto com corpos d'água.



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 3 de 8

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0109

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

### 3 - COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE OS INGREDIENTES

#### >>> SUBSTÂNCIA DE PETRÓLEO

Grupo de substância de petróleo: Gasóleos: Óleo diesel

Gasóleos e óleos destilados são misturas complexas de petróleo, compostas primariamente de hidrocarbonetos saturados (parafínicos ou naftênicos) ou aromáticos com cadeia carbônica composta de 9 a 30 átomos de carbono e ponto de ebulição entre 150 e 471°C.

Número de registro CAS: 68334-30-5

Impurezas que contribuam para o perigo:

Ingredientes	Concentração (%)	CAS
Hidrocarbonetos aromáticos	---	NA
Hidrocarbonetos parafínicos	---	NA
Hidrocarbonetos naftênicos;	---	NA
Enxofre	Máx 500 mg/kg	7704-34-9, orgânico

### 4 - MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

Inalação: Remova a vítima para local arejado e mantenha-a em repouso. Monitore a função respiratória. Se a vítima estiver respirando com dificuldade, forneça oxigênio. Se necessário aplique respiração artificial. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.

Contato com a pele: Remova as roupas e sapatos contaminados. Lave a pele exposta com grande quantidade de água, por pelo menos 15 minutos. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.

Contato com os olhos: Lave com água corrente por pelo menos 15 minutos, mantendo as pálpebras abertas. Retire lentes de contato quando for o caso. Procure atenção médica imediatamente. Leve esta FISPQ.

Ingestão: Lave a boca da vítima com água em abundância. NÃO INDUZA O VÔMITO. Procure atenção médica. Leve esta FISPQ.

Proteção do prestador de socorros e/ou notas para o médico: Evite contato com o produto ao socorrer a vítima. Mantenha a vítima em repouso e aquecida. Não forneça nada pela boca a uma pessoa inconsciente. O tratamento sintomático deve compreender, sobretudo, medidas de suporte como correção de distúrbios hidroeletrólíticos, metabólicos, além de assistência respiratória.

### 5 - MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios de extinção apropriados: Líquido inflamável. Compatível com espuma para hidrocarbonetos, neblina d'água, pó químico e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Meio de extinção não recomendados: Jatos d'água. Água diretamente sobre o líquido em chamas.



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 4 de 8

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0108

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

<b>Perigos específicos:</b>	Os vapores são mais densos que o ar e tendem a se acumular em áreas baixas ou confinadas, como buelros, porões, etc. Podem deslocar-se por grandes distâncias provocando retrocesso da chama ou novos focos de incêndio tanto em ambientes abertos como confinados. Os contêineres podem explodir se aquecidos. Este produto contém gás sulfídrico, extremamente inflamável.
<b>Métodos especiais de combate:</b>	Contêineres e tanques envolvidos no incêndio devem ser resfriados com jatos d'água.
<b>Proteção de bombeiro/brigadista:</b>	Equipamento de proteção respiratória do tipo autônomo (SCBA) com pressão positiva e vestuário protetor completo.

### 6 - MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

#### Precauções pessoais

<b>Remoção de fontes de ignição:</b>	Produto inflamável. Remova todas as fontes de ignição. Impeça faúlhas ou chamas. Não fume.
<b>Prevenção da inalação e do contato com a pele, mucosas e olhos:</b>	Não toque nos recipientes danificados ou no material derramado sem o uso de vestimentas adequadas. Evite inalação, contato com os olhos e com a pele. Utilize equipamento de proteção individual conforme descrito na seção 8.
<b>Precauções ao meio ambiente:</b>	Evite que o produto derramado atinja cursos d'água e rede de esgotos.
<b>Métodos para limpeza:</b>	
<b>Procedimentos a serem adotados:</b>	Colete o produto derramado e coloque em recipientes próprios. Adsorva o produto remanescente, com areia seca, terra, vermiculite, ou qualquer outro material inerte. Coloque o material adsorvido em recipientes apropriados e remova-os para local seguro.
<b>Prevenção de perigos secundários:</b>	Não descarte diretamente no meio ambiente ou na rede de esgoto. A água de diluição proveniente do combate ao fogo pode causar poluição.

### 7 - MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

#### Medidas técnicas apropriadas - MANUSEIO

<b>Prevenção da exposição do trabalhador:</b>	Evite inalação e o contato com a pele, olhos e roupas. Evite respirar vapores/névoas do produto. Utilize equipamento de proteção individual ao manusear o produto, descritos na seção 8.
<b>Precauções e orientações para manuseio seguro:</b>	Manuseie o produto somente em locais bem arejados ou com sistemas de ventilação geral/local adequado. Evite formação de vapores ou névoas.
<b>Medidas de higiene:</b>	Não coma, beba ou fume durante o manuseio do produto. Lave bem as mãos antes de comer, beber, fumar ou ir ao banheiro. Roupas



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 6 de 8

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0109

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

contaminadas devem ser trocadas e lavadas antes de sua reutilização.

### Medidas técnicas apropriadas – ARMAZENAMENTO

#### Apropriadas:

Mantenha o produto em local fresco, seco e bem ventilado, distante de fontes de calor e ignição. Mantenha os recipientes bem fechados e devidamente identificados. O local de armazenamento deve ter piso impermeável e com dique de contenção para reter em caso de vazamento. O local de armazenamento deve conter bacia de contenção para reter o produto, em caso de vazamento.

#### Inapropriadas:

Temperaturas elevadas. Fontes de ignição. Contato com materiais incompatíveis.

#### Materiais seguros para embalagem

#### Recomendados:

Não especificado.

## 8 - CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

### Parâmetros de controle específicos

#### Limite de exposição ocupacional:

Ingredientes	TLV – TWA (ACGIH)	TLV – STEL (ACGIH)
Névoa de óleo	5mg/m <sup>3</sup>	10mg/m <sup>3</sup>

#### Medida de controle de engenharia:

Promova ventilação combinada com exaustão local, especialmente quando ocorrer formação de vapores/névoas do produto. É recomendado tomar disponíveis chuveiros de emergência e lava olhos na área de trabalho.

### Equipamento de proteção individual apropriado

#### Proteção respiratória:

Recomenda-se a utilização de respirador com filtro para vapores orgânicos para exposições médias acima da metade do TLV-TWA. Nos casos em que a exposição exceda 3 vezes o valor TLV-TWA, utilize respirador do tipo autônomo (SCBA) com suprimento de ar, de peça facial inteira, operado em modo de pressão positiva. Siga orientação do Programa de Prevenção Respiratória (PPR), 3ª ed. São Paulo: Fundacentro, 2002.

#### Proteção das mãos:

Luvas de proteção de PVC.

#### Proteção dos olhos:

Óculos de proteção com proteção lateral.

#### Proteção da pele e corpo:

Vestimenta impermeável.

#### Precauções especiais:

Evite usar lentes de contato enquanto manuseia este produto.



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 8 de 8

Data: 06/10/2014

Nº FISPQ: BR0108

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

### 9 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Aspecto:	Líquido límpido ( Isento de material em suspensão)
Odor:	Característico
Ph:	Não aplicável.
Ponto de fusão/ponto de congelamento:	- 40 – 6°C
Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição:	150 – 471°C
Ponto de fulgor:	38 °C Min.; Método NBR 7974.
Taxa de evaporação:	Não disponível.
Inflamabilidade:	Não aplicável.
Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade:	Não disponível.
Pressão de vapor:	0,4 kPa a 40°C
Densidade de vapor:	Não disponível.
Densidade relativa:	0,820-0,865 a 20 °C (Método NBR-7148)
Solubilidade:	Insolúvel em água. Solúvel em solventes orgânicos.
Coefficiente de partição – n-octanol/água:	Log k <sub>ow</sub> : 7,22 (dado estimado).
Temperatura de auto-ignição:	≈ 225°C
Temperatura de decomposição:	400°C
Viscosidade:	2,5–5,5 cSt a 40°C (Método: ASTM D-445)
Faixa de destilação:	100 - 400 °C @ 101,325 kPa (760 mmHg); Método: NBR-9619.

### 10 - ESTABILIDADE E REATIVIDADE

Estabilidade química:	Estável sob condições usuais de manuseio e armazenamento. Não sofre polimerização.
Materiais/substâncias incompatíveis:	Agentes oxidantes fortes como peróxidos, cloratos e ácido crômico.



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 7 de 8

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0108

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

Produtos perigosos da decomposição: Em combustão libera hidrocarbonetos leves e pesados e coque.

### 11 - INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS

Toxicidade aguda:

Como depressor do sistema nervoso central, pode causar efeitos narcóticos como dor de cabeça e tontura. Pode causar confusão mental e perda de consciência em altas concentrações. O produto pode causar irritação das vias aéreas superiores se inalado causando tosse, dor de garganta e falta de ar. Causa irritação a pele com vermelhidão e dor no local atingido. Pode causar leve irritação ocular. Pode ser fatal se aspirado. Pode causar a morte se ingerido ou inalado. Este produto contém gás sulfídrico, extremamente tóxico.

DL<sub>50</sub>(oral, ratos): > 7500 mg/kg

DL<sub>50</sub> (dérmica, coelhos): > 4100 mg/kg

Toxicidade crônica:

Pode causar dermatite após contato repetido e prolongado com a pele.

Efeitos específicos:

Carcinogenicidade: Possível carcinógeno humano (Grupo 2B - IARC).

### 12 - INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto

Ecotoxicidade:

Em caso de grandes derramamentos o produto pode ser perigoso para o meio ambiente devido a possível formação de uma película do produto na superfície da água diminuindo os níveis de oxigênio dissolvido.

Persistência e degradabilidade:

É esperada baixa degradação e alta persistência.

Potencial bioacumulativo:

É esperado potencial de bioacumulação em organismos aquáticos.

Log K<sub>ow</sub>: 7,22 (dado estimado).

### 13 - CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

Métodos recomendados para tratamento e disposição aplicados ao

Produto:

Evite a exposição ocupacional ou a contaminação ambiental. Recicle qualquer parcela não utilizada do material para seu uso aprovado ou retorne-o ao fabricante ou ao fornecedor. Outros métodos consultar legislação federal e estadual: Resolução CONAMA 005/1993, NBR 10.004/2004.

Restos de produtos:

Manter restos do produto em suas embalagens originais, fechadas e dentro de tambores metálicos, devidamente fechados, de acordo com a legislação aplicável. O descarte deve ser realizado conforme o estabelecido para o produto, recomendando-se as rotas de processamento em cimenteiras e a incineração.

Embalagem usada:

Nunca reutilize embalagens vazias, pois elas podem conter restos do produto e devem ser mantidas fechadas e encaminhadas para serem destruídas em local apropriado. Neste caso, recomenda-se envio



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 8 de 9

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0109

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

para rotas de recuperação dos tambores ou incineração.

### 14 - INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

#### Regulamentações nacionais e internacionais

<b>Terrestre:</b>	Decreto nº 96.044, de 18 de maio de 1968: Aprova o regulamento para o transporte rodoviário de produtos perigosos e dá outras providências. Agência Nacional de transportes terrestres (ANTT): Resoluções Nº. 420/04, 701/04, 1644/06, 2657/06, 2975/06 e 3383/10.
<b>Hidroviário:</b>	DPC – Diretoria de Portos e Costas ( Transporte em águas brasileiras) Normas de Autoridade Marítima (NORMAM) NORMAM 01/DPC: Embarcações Empregadas na Navegação em Mar Aberto. NORMAM 02/DPC: Embarcações Empregadas na Navegação Interior. IMO – “International Maritime Organization” ( Organização Marítima Internacional) International Maritime Dangerous Goods Code (IMDG Code) – Incorporating Amendment 34-06,2008 Edition.
<b>Aéreo:</b>	DAC -Departamento de Aviação Civil: IAC 153-1001. Instrução de Aviação Civil – Normas para o transporte de artigos perigosos em aeronaves civis. IATA – “ International Air Transport Association” ( Associação Nacional de Transporte Aéreo) Dangerous Goods Regulation (DGR) - 51
<b>Número ONU:</b>	1202
<b>Nome apropriado para embarque:</b>	ÓLEO DIESEL
<b>Classe e subclasse de risco principal e subsidiário:</b>	3
<b>Número de risco:</b>	30
<b>Grupo de embalagem:</b>	III

### 15 - REGULAMENTAÇÕES

#### Regulamentações:

Regulamentações: Decreto Federal nº 2.657, de 3 de julho de 1998

Norma ABNT-NBR 14725-4:2012

### 16 - OUTRAS INFORMAÇÕES

#### Informações importantes:

Esta FISPQ foi elaborada baseada nos conhecimentos atuais do produto químico e fornece informações quanto a proteção, a segurança, a saúde e ao meio ambiente.



## Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ

PRODUTO: ÓLEO DIESEL S500

Página 9 de 9

Data: 09/10/2014

Nº FISPQ: BR0109

Versão: 4

Anula e substitui versão: todas anteriores

Adverte-se que o manuseio de qualquer substância química requer o conhecimento prévio de seus perigos pelo usuário. Cabe à empresa usuária do produto promover o treinamento de seus empregados e contratados quanto aos possíveis riscos advindos do produto.

### Símbolos:

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists

CAS - Chemical Abstracts Service

DL50 - Dose letal 50%

STEL - Short Term Exposure Level

TLV - Threshold Limit Value

TWA - Time Weighted Average

### Bibliografia:

[ECB] EUROPEAN CHEMICALS BUREAU. Diretiva 67/548/EEC (substâncias) e Diretiva 1999/45/EC (preparações). Disponível em: <http://ecb.jrc.it/>. Acesso em: outubro de 2010.

[EPI-USEPA] ESTIMATION PROGRAMS INTERFACE Suite - United States Environmental Protection Agency. Software.

[HSDB] HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK. Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. Acesso em: outubro de 2010.

[IARC] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Index.php>. Acesso em: outubro de 2010.

[IPCS] INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY - INCHEM. Disponível em: <http://www.inchem.org/>. Acesso em: outubro de 2010.

[IPIECA] INTERNATIONAL PETROLEUM INDUSTRY ENVIRONMENTAL CONSERVATION ASSOCIATION. Guidance on the application of Globally Harmonized System (GHS) criteria to petroleum substances. Version 1. June 17th

2010. Disponível em: [http://www.ipleca.org/system/files/publications/ghs\\_guidance\\_17\\_june\\_2010.pdf](http://www.ipleca.org/system/files/publications/ghs_guidance_17_june_2010.pdf). Acesso em: outubro de 2010.

[IUCLID] INTERNATIONAL UNIFORM CHEMICAL INFORMATION DATABASE. [s.l.]: European Chemical Bureau. Disponível em: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu>. Acesso em: outubro de 2010.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY. International Chemical Safety Cards. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/>. Acesso em: outubro de 2010.

[NITE-GHS JAPAN] NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY AND EVALUATION. Disponível em: [http://www.safe.nite.go.jp/english/ghs\\_index.html](http://www.safe.nite.go.jp/english/ghs_index.html). Acesso em: outubro de 2010.

[PETROLEUM HPV] PETROLEUM HIGH PRODUCTION VOLUME. Disponível em: <http://www.petroleumhpv.org/pages/petroleumsubstances.html>. Acesso em: outubro de 2010.

[REACH] REGISTRATION, EVALUATION, AUTHORIZATION AND RESTRICTION OF CHEMICALS. Commission Regulation (EC) No 1272/2008 of 16 December 2008 amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals.

[SIRETOX/INTERTOX] SISTEMA DE INFORMAÇÕES SOBRE RISCOS DE EXPOSIÇÃO QUÍMICA. Disponível em: <http://www.intertox.com.br>. Acesso em: outubro de 2010.

[TOXNET] TOXICOLOGY DATA NETWORKING. ChemIDplus Lite. Disponível em: <http://chem.sis.nlm.nih.gov/>. Acesso em: outubro de 2010.

## **ANEXO B - LAUDO DE ANÁLISE DE SOLO**

### Laudo de Análise de Solo

NOME: Rubens M. Kautzmann - CNPQ:  
445435/2014-3  
MUNICÍPIO: TRIUNFO  
ESTADO: RS

DATA DO RECEBIMENTO: 07/07/2015  
DATA DA EXPEDIÇÃO:  
LOCALIDADE:

NUM	REGISTRO	ARGILA %	pH H <sub>2</sub> O	Índice SMP	P mg/dm <sup>3</sup>	K mg/dm <sup>3</sup>	M.O. %	Al troo. cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	Ca troo. cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	Mg troo. cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
1	1590/32	47	4.0	5.0	3.1	49	2.3	4.2	0.8	0.4
2	1590/33	42	4.1	5.1	3.1	25	2.5	5.4	0.6	0.3
3	1590/34	36	4.1	5.1	1.0	36	2.0	6.0	0.5	0.3
4	1590/35	35	4.1	5.2	0.8	21	1.9	5.6	0.2	0.1

Argila determinada pelo método do decalimetro; pH em água 1:1; P e K determinados pelo método Mehlich 1; M.O. por digestão úmida; Ca, Mg, Al, Mn e Na trocáveis extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; S-DO<sub>e</sub> extraído com CaHPO<sub>4</sub> 500 mg L<sup>-1</sup> de P; Zn e Cu extraídos com HCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>; B extraído com água quente.

NUM	Al+H cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	CTC cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	%SAT da CTC		RELAÇÕES		
			BASES	Al	Ca/Mg	Ca/K	Mg/K
1	13.7	15.0	9	75.8	2	6	3.2
2	12.3	13.2	7	84.7	2	9	4.7
3	12.3	13.2	7	86.9	1.7	5	3.3
4	10.9	11.2	3	94	2	4	1.9

CTC a pH 7.0. Necessidade de cálcio para atingir pH 6.0 - calculada pela média dos métodos SMP e Al+H+O. Sugestão válida no caso de não ter sido feita calagem integral nos últimos 3 anos e sob sistema de cultivo convencional. No sistema plantio direto, consultar um agrônomo.

NUM	S mg/dm <sup>3</sup>	Zn mg/dm <sup>3</sup>	Cu mg/dm <sup>3</sup>	B mg/dm <sup>3</sup>	Mn mg/dm <sup>3</sup>	Fe g/dm <sup>3</sup>	Na mg/dm <sup>3</sup>	OUTRAS DETERMINAÇÕES
1	16	0.9	0.9	0.7	10	.	.	.
2	12	0.4	0.4	0.6	7	.	.	.
3	20	0.4	0.4	0.6	7	.	.	.
4	11	0.3	0.5	0.6	3	.	.	.

**Consulte um agrônomo para obter as recomendações de adubação**

NUM	IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA
1	0-20cm - SEM GRAMA
2	0-20cm - COM GRAMA
3	20-50cm - SEM GRAMA
4	20-50cm - COM GRAMA

**Clesio Gianello**  
Engº Agrº CREA SP Reg. 25.642  
Chefe do Laboratório de Análises

Laboratório de Análises de Solo - Av. Bento Gonçalves, 7712 - Porto Alegre - RS - CEP 91540-000  
Fones/Fax: (0xx51) 3308-6023 - 3308-7457 - 3308-7459 - Email: labsolos@bol.com.br

## **ANEXO C - LAUDOS E CROMATOGRAMAS DE TPH**

**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 94333/2016-0 - Piracicaba**  
Processo Comercial Nº 8140/2016-1

**DADOS REFERENTES AO CLIENTE**

<b>Empresa solicitante:</b>	BIOTRAKTO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS LTDA - ME
<b>Endereço:</b>	Rua FREDERICO OZANAN, 2019 - - SAO JOSE - Canoas - RS - CEP: 92.420-360 .
<b>Nome do Solicitante:</b>	Anderson Soares Pires

**DADOS REFERENTES A AMOSTRA**

<b>Identificação do Cliente:</b>	LT CONT		
<b>Amostra Rotulada como:</b>	Sedimento		
<b>Coletor:</b>	Interessado	<b>Data da coleta:</b>	04/04/2016
<b>Data da entrada no laboratório:</b>	12/04/2016 18:47	<b>Data de Elaboração do RE:</b>	19/04/2016

**RESULTADOS PARA A AMOSTRA**

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos	Incertem	Data do Ensaio
Porcentagem de Sólidos	---	% pp	0,05	94,3	9,4	14/04/2016 16:07
TPH Faixa Gasolina (C8-C11)	---	mg/kg	106	12500	1300	14/04/2016 16:07
TPH Faixa Querosene (C11-C14)	---	mg/kg	106	9190	920	14/04/2016 16:07
TPH Faixa Diesel (C14-C20)	TPH14-20	mg/kg	106	9180	920	14/04/2016 16:07
TPH Faixa Óleo Lubrificante (C20-C40)	---	mg/kg	106	12500	1300	14/04/2016 16:07
TPH Detectado	---	---	---	Gasolina + Óleo Diesel	---	14/04/2016 16:07
TPH Total (C8-C40)	---	mg/kg	424	43400	4300	14/04/2016 16:07
Cromatograma TPH	---	---	---	Vide abaixo	---	19/04/2016 09:05

**CONTROLE DE QUALIDADE DO LABORATÓRIO**

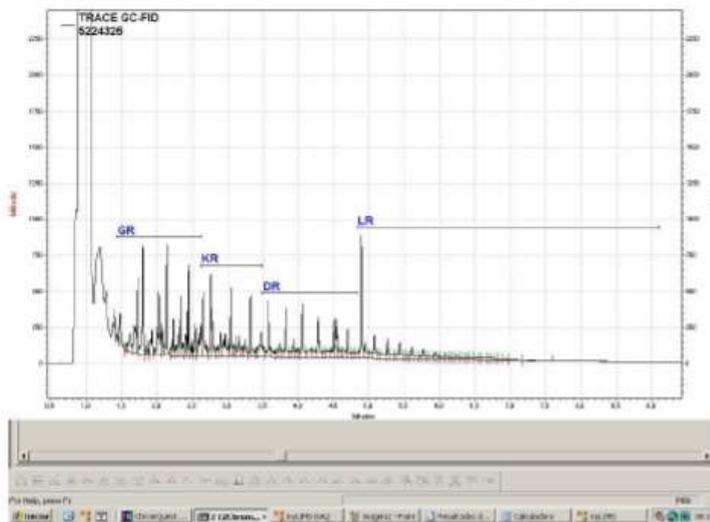
**Controle de Q qualidade - TPH - Solo**

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
97811/2016-0 - Branco de Análise - TPH - Solo			
TPH Faixa Gasolina (C8-C11)	mg/kg	10	< 10
TPH Faixa Querosene (C11-C14)	mg/kg	10	< 10
TPH Faixa Diesel (C14-C20)	mg/kg	10	< 10
TPH Faixa Óleo Lubrificante (C20-C40)	mg/kg	10	< 10
TPH Total (C8-C40)	mg/kg	40	< 40

**Ensaio de Recuperação**

Parâmetros	Quantidade Adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação (%)	Faixa Aceitável de Recuperação (%)
97812/2016-0 - Amostra Controle - TPH - Solo				
Diesel LCS	2000	%	92,8	40 - 120
<b>Surrogates</b>				
97811/2016-0 - Branco de Análise - TPH - Solo				
o-Terfenil	120	%	119	40 - 120
97812/2016-0 - Amostra Controle - TPH - Solo				
o-Terfenil	120	%	114	40 - 120
94333/2016-0 - LT CONT				
o-Terfenil	120	%	Amostra Diluída	40 - 120

Cromatograma TPH



**Notas**

"Mérieux NutriSciences" é nome fantasia, a razão social permanece Bioagri Ambiental Ltda.  
 LQ / Faixa = Limite de Quantificação ou Faixa de Trabalho, quando aplicável.  
 n.a. = Não Aplicável.  
 Incertem = Incertem expandida (U), que é baseada na incertem padrão combinada, com um nível de confiança de 95% (p=2).  
 Resultados expressos na base seca (quando aplicável). Porcentagem de Sólidos 105°C e Címus 550°C.

**Abreviação**

O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).  
 Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

**Plano de Amostragem**

Plano de amostragem de responsabilidade do interessado.

**Responsabilidade Técnica**

Os ensaios foram realizados na unidade da Bioagri Ambiental Ltda. - Matriz, situada na Rua Aljovil Martins, 177/201, Bairro Dois Córregos, Cep. 14420-833, Piracicaba/SP, registrada no CRQ 4ª Região sob nº 16082-F e responsabilidade técnica do profissional Marcos Donizete Ceccatto, CRQ nº 04364387, 4ª Região.

**Referências Metodológicas**

TPHs: Determinação: EPA 8015 C: 2007 / Preparo: EPA 3550 C: 2007  
 Porcentagem de Sólidos e Címus: POP PA 058 - Rev. 06

**Revisores**

Debora Fernandes da Silva  
 Luci Carla Gheleri Andreani  
 André Alex Colletti

Chave de Validação: dfa0451b065280189d4331b56e5bbd0b

*Bruna Alexandre*  
 Brunna Alexandre  
 Controle de Qualidade  
 CRQ 04267125 - 4ª Região

*Marcos Ceccatto*  
 Marcos Ceccatto  
 Diretor Técnico  
 CRQ 04364387 - 4ª Região

**RELATORIO DE ENSAIO N° 94334/2016-0 - Piracicaba**  
Processo Comercial N° 8140/2016-1

**DADOS REFERENTES AO CLIENTE**

<b>Empresa solicitante:</b>	BIOTRAKTO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE RESÍDUOS LTDA - ME
<b>Endereço:</b>	Rua FREDERICO OZANAN, 2019 - - SAO JOSE - Canoas - RS - CEP: 92.420-360 .
<b>Nome do Solicitante:</b>	Anderson Soares Pires

**DADOS REFERENTES A AMOSTRA**

<b>Identificação do Cliente:</b>	LT NAO		
<b>Amostra Rotulada como:</b>	Sedimento		
<b>Coletor:</b>	Interessado	<b>Data da coleta:</b>	04/04/2016
<b>Data da entrada no laboratório:</b>	12/04/2016 18:48	<b>Data de Elaboração do RE:</b>	18/04/2016

**RESULTADOS PARA A AMOSTRA**

Parâmetros	CAS	Unidade	LQ/ Faixa	Resultados analíticos	Incertem	Data do Ensaio
Porcentagem de Sólidos	---	% pp	0,05	69,2	6,9	14/04/2016 16:08
TPH Faixa Gasolina (C8-C11)	---	mg/kg	14,4	33,3	3,3	15/04/2016 00:00
TPH Faixa Querosene (C11-C14)	---	mg/kg	14,4	76,0	7,6	15/04/2016 00:00
TPH Faixa Diesel (C14-C20)	TPH14-20	mg/kg	14,4	167	17	15/04/2016 00:00
TPH Faixa Óleo Lubrificante (C20-C40)	---	mg/kg	14,4	170	17	15/04/2016 00:00
TPH Detectado	---	---	---	Óleo Diesel	---	15/04/2016 00:00
TPH Total (C8-C40)	---	mg/kg	57,7	446	45	15/04/2016 00:00
Cromatograma TPH	---	---	---	Vide abaixo	---	15/04/2016 21:15

**CONTROLE DE Q QUALIDADE DO LABORATÓRIO**

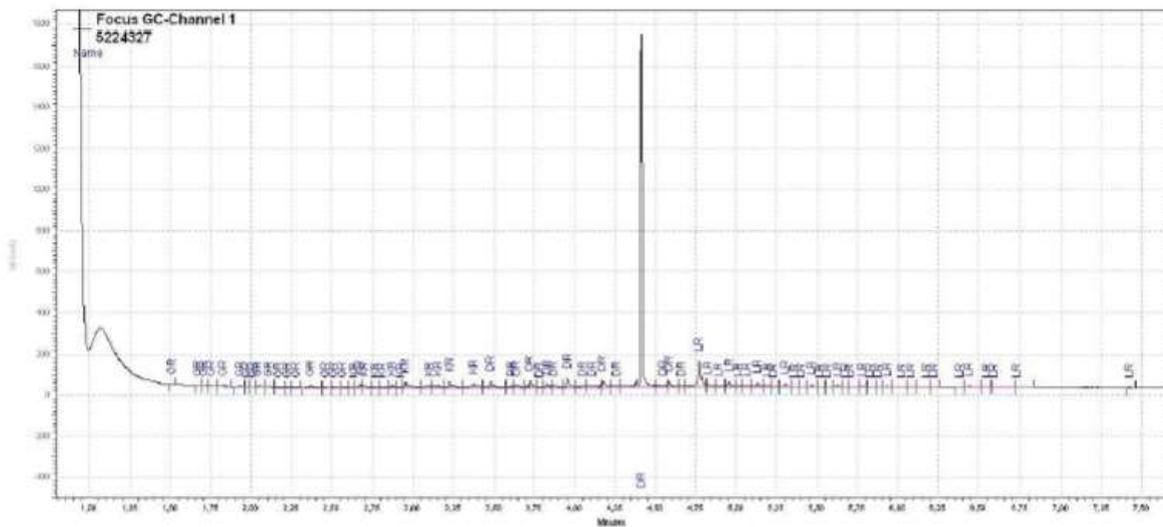
**Controle de Q qualidade - TPH - Solo**

97811/2016-0 - Branco de Análise - TPH - Solo	Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
	TPH Faixa Gasolina (C8-C11)	mg/kg	10	< 10
	TPH Faixa Querosene (C11-C14)	mg/kg	10	< 10
	TPH Faixa Diesel (C14-C20)	mg/kg	10	< 10
	TPH Faixa Óleo Lubrificante (C20-C40)	mg/kg	10	< 10
	TPH Total (C8-C40)	mg/kg	40	< 40

**Ensaio de Recuperação**

Parâmetros	Quantidade Adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação (%)	Faixa Aceitável de Recuperação (%)
<b>97812/2016-0 - Amostra Controle - TPH - Solo</b>				
Diesel LCS	2000	%	92,8	40 - 120
<b>Surrogates</b>				
<b>97811/2016-0 - Branco de Análise - TPH - Solo</b>				
o-Terfenil	120	%	119	40 - 120
<b>97812/2016-0 - Amostra Controle - TPH - Solo</b>				
o-Terfenil	120	%	114	40 - 120
<b>94334/2016-0 - LT NAO</b>				
o-Terfenil	120	%	119	40 - 120

TPH - Sólidos



**Notas**

"Merieux NutriSciences" é nome fantasia, a razão social permanece Bioagri Ambiental Ltda.

LQ / Faixa = Limite de Q uantificação ou Faixa de Trabalho, quando aplicável.

n.a. = Não Aplicável.

Incerteza = Incertez a expandida (U), que é baseada na incertez a padrão combinada, com um nível de confiança de 95% (k=2).

Resultados expressos na base seca (quando aplicável). Porcentagem de Sólidos 105°C e Cinzas 550°C.

**Abrangência**

O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).

Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

**Plano de Amostragem**

Plano de amostragem de responsabilidade do interessado.

**Responsabilidade Técnica**

Os ensaios foram realizados na unidade da Bioagri Ambiental Ltda. - Matriz, situada na Rua Aljovú Martins, 177/201, Bairro Dois Córregos, Cep. 14420-833, Piracicaba/SP, registrada no CRQ 4º Região sob nº 16082-F e responsabilidade técnica do profissional Marcos Donizete Ceccatto, CRQ nº 04364387, 4ª Região.

**Referências Metodológicas**

TPHs: Determinação: EPA 8015 C: 2007 / Preparo: EPA 3550 C: 2007  
Porcentagem de Sólidos e Cinzas: POP PA 058 - Rev. 06

**Revisores**

Marcos Ceccatto  
Débora Fernandes da Silva  
André Alex Colletti

Chave de Validação: 41305c7b74d508c23a9c2e34502c97de

*Bruna Alexandre*  
Bruna Alexandre  
Controladora de Qualidade  
CRQ 04267125 - 4ª Região

*Marcos Ceccatto*  
Marcos Ceccatto  
Diretor Técnico  
CRQ 04364387 - 4ª Região