

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS DE SOLO CONTAMINADO POR PETRÓLEO: APLICAÇÃO DE TURFA COMO AGENTE DE REMEDIAÇÃO

Milena M. Andrade¹ (UEL), Ricardo Ralisch (UEL)², Eduardo Di Mauro (UEL)¹, Carmen L. B. Guedes¹ (UEL).

¹Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica, Centro de Ciências Exatas,
Universidade Estadual de Londrina, CP 6014, CEP 86051-990, Londrina, PR. E-mail: carmen@uel.br

²Laboratório de Fertilidade e Física de Solos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina,
CP 6001, CEP 86051-990, Londrina, PR. E-mail: ralisch@uel.br

Após um derramamento de petróleo ocorre uma variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos. O solo frequentemente filtra, retém ou libera os hidrocarbonetos do óleo. O desenvolvimento de tecnologias para reduzir ou eliminar os efeitos indesejáveis de espécies recalcitrantes em matrizes ambientais tem sido alvo de pesquisas em muitos países. Nos últimos anos a turfa tem sido uma alternativa tecnológica como adsorvente natural de baixo custo. Neste estudo de caso, relacionado ao vazamento de petróleo ocorrido na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR-PETROBRAS) em 16 de julho de 2000, foram realizadas análises físicas do solo contaminado, como granulometria (50%, 33%, 18% para argila, silte e areia, respectivamente) e densidade de partícula do solo (2,3 - 2,4 g/cm³); análises químicas como pH (5,5 - 6,2) e carbono orgânico (2,6 - 8,3 %). Análises espectroscópicas, como RPE e fluorescência foram realizadas, respectivamente, para avaliar a composição da turfa *Sphag Sorb* e o processo de adsorção dos constituintes aromáticos do petróleo no material adsorvente. Os constituintes ou derivados do petróleo alteraram o comportamento das partículas do solo, devido ao elevado teor de carbono orgânico, prejudicando a dispersão da argila. A análise por fluorescência detectou a presença de aromáticos, polares e asfaltenos do petróleo interagindo com substâncias húmicas da turfa. A análise da turfa por RPE revelou complexos de Fe³⁺, sinal típico de Mn²⁺ e radical livre semiquinona. Devido à presença de ferro na turfa, assim como no solo, além do processo de retenção dos contaminantes, o adsorvente pode estimular processos oxidativos avançados na remediação *in situ*.

Palavras chave: Sphag sorb, fluorescência, RPE, processo de adsorção, granulometria.

1. INTRODUÇÃO

O derramamento de petróleo no solo, seja por vazamentos em tanques de estocagem e tubulações, derramamentos acidentais ou problemas de manutenção de poços, traz risco para o meio ambiente e para a população pela contaminação do solo e da água. Produtos de petróleo podem ser retidos pelos sólidos do solo, tanto por infiltração e retenção nos poros como por adsorção à superfície das partículas. As propriedades químicas e físicas da parte sólida do solo, incluindo o estado de hidratação, textura e matéria orgânica, controlam o grau de penetração e adsorção dos hidrocarbonetos. Como os derivados de petróleo são constituídos por componentes que apresentam diferentes pressões de vapor, as taxas de volatilização para cada componente irão diferir de modo que os mais voláteis irão se difundir pelos poros do solo. Os componentes não volatilizados permanecerão no solo, havendo contaminação (Fine *et al.*, 1997).

Em 16 de julho de 2000, ocorreu um grande vazamento de 4 milhões de litros de petróleo na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), em Araucária - PR, sendo que 2,5 milhões ficaram retidos no solo. O derramamento foi considerado o maior ocorrido em rio no Brasil atingindo os rios Barigüi e Iguaçu (Ambiente Brasil, 2006). Cerca de 20% do óleo derramado volatilizou nos primeiros dias após o vazamento, parte foi retirado nos meses seguintes com barreiras flutuantes, manualmente e com bombas, mas ainda restam 96 mil litros de óleo que ficaram agregados no solo local, necessitando o emprego de técnicas de remediação (Furtado, 2002).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Substâncias húmicas de turfa

A turfa é uma substância fóssil, orgânica e mineral, originada da decomposição de restos vegetais, encontrada em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres. É um material quimicamente complexo, constituído por quatro grupos principais: betumes (ácidos graxos, ceras e esteróides), substâncias húmicas (ácidos

húmicos, ácidos fúlvicos e huminas), carboidratos (principalmente celulose e proteínas) e ligninas (substâncias polifenólicas, a exemplo dos ácidos húmicos). A turfa possui 95% de porosidade e uma área superficial específica de até 200m²/g. A capacidade de troca catiônica (CTC) de substâncias húmicas (SHs) encontra-se entre os maiores valores já obtidos para materiais naturais (Franchi, 2004). No solo a estabilidade química do carbono ocorre com a formação de SH, por meio de um processo genericamente denominado humificação, que pode ser estudado usando-se a concentração de radicais livres tipo semiquinonas, determinados por meio da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) (Baldotto, 2006). A turfa *Sphag Sorb*, comercializada pela Ecosorb S.A. – Tecnologia de Proteção Ambiental tem capacidade de reter 6 g de diesel comercial por grama do material (Tarozo, 2005).

As SHs são produtos da degradação oxidativa com subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal, que consistem numa série de compostos de coloração amarela a preta com elevada massa molar e uma grande variedade de grupos funcionais oxigenados, tais como: COOH de ácido carboxílico, OH fenólico e/ou enólico, OH alcoólico e C=O de quinonas. Com base nas suas características de solubilidade, são usualmente classificadas em: ácidos húmicos, que consistem na fração solúvel em meio alcalino; ácido fúlvico, fração solúvel em água sob todas as condições de pH e humina que é insolúvel em água e inerte. Os ácidos fúlvicos possuem maior solubilidade, pois diferentemente dos ácidos húmicos, têm uma estrutura molecular menor, contendo um número maior de grupamentos ácidos. Por esta razão, representam a fração predominante em águas naturais (Stevenson, 1994; Rauen, 2005).

As SHs desempenham um papel importante no ambiente. A típica coloração escura aumenta a retenção de calor pelo solo, estimulando a germinação de sementes. Aumentam a capacidade de troca catiônica do solo devido sua alta capacidade de retenção de água (maior que 20 vezes a sua massa) evita a drenagem, atuam contra a erosão e cimentam as partículas em agregados, aumentando a permeabilidade do meio.

Outra propriedade importante das SHs é a capacidade de interagir com a maioria dos íons metálicos para formar complexos com diferentes estabilidades e características estruturais. Esta capacidade é devido à grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo carboxila, hidroxila fenólica e carbonila (Stevenson, 1994). As SHs também interagem com óxidos, hidróxidos, minerais e compostos orgânicos para formar compostos que são solúveis ou insolúveis em água, com diferentes estabilidades químicas e biológicas.

As SHs são os principais componentes da matéria orgânica do solo (MOS), representando 2/3 do carbono orgânico. Regulam grande número de situações, por exemplo, a sorção de composto antropogênico. São constituintes orgânicos onipresentes em solos, turfas, sedimentos e ecossistemas aquáticos. Como atuam sobre as condições químicas e físicas do solo, um melhor entendimento das propriedades funcionais e estruturais das SHs podem auxiliar significativamente na compreensão de mecanismos responsáveis pela complexação, redução, mobilização ou imobilização de metais pesados, pesticidas, e outros compostos químicos tóxicos no solo (Ferreira *et al.*, 2004; Martin-Neto *et al.*, 1996).

2.2 Composição do petróleo

Petróleo ou óleo bruto é basicamente uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Sua composição elementar, além de carbono e hidrogênio apresenta também quantidades variáveis de oxigênio, enxofre e traços de nitrogênio, metais e outros elementos (Nadim *et al.*, 2000). O petróleo é comumente dividido em fração alifática (cerca de 60%), fração aromática (20 a 45%), fração polar e asfaltenos (0 a 40%). A fração alifática contém uma série predominante de hidrocarbonetos saturados lineares, mas também contém hidrocarbonetos ramificados e vários hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos (naftenos). Hidrocarbonetos saturados são geralmente os mais importantes dos grupos citados, por serem a maior parte da composição do óleo bruto. Os compostos aromáticos são o segundo grupo constituinte mais importante. A fração aromática contém hidrocarbonetos aromáticos alquilados desde um anel até os poliaromáticos (HPAs). A fração polar é complexa, contendo muitos aromáticos heterocíclicos que pode incluir derivados de porfírina e compostos alifáticos contendo nitrogênio e enxofre (Tissot, 1984). Contudo, a composição do petróleo pode variar grandemente de acordo com o local e tipo de óleo, e pode mudar com o tempo. A indústria petrolífera caracteriza o petróleo principalmente por suas características físicas e composição química geral (Nicodem *et al.*, 2001).

2.3 Interações entre substâncias húmicas e compostos orgânicos

Devido as suas características estruturais, as SHs podem interagir com metais e compostos orgânicos, como exemplos, pesticidas, herbicidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no ambiente (Rosa *et al.*, 2000; Tanaka *et al.*, 1997). A dinâmica e os mecanismos das interações entre SHs e moléculas orgânicas, dependem tanto das propriedades físico-químicas das primeiras (tais como: tipos de grupamentos funcionais, distribuição de cargas, dimensões, forma e configuração molecular, características estruturais e funcionais, solubilidade e polaridade), assim como, das características químicas das segundas (Rauen, 2005). Nos solos, os principais mecanismos envolvidos na adsorção de moléculas orgânicas pela matéria orgânica (MO) dos solos e sedimentos são: troca de cátions

(moléculas orgânicas carregadas positivamente), formação de pontes de hidrogênio, interação de *Van der Waals*, troca de ligantes, transferência de cargas e formação de ligações covalentes (Tavares *et al.*, 1996).

Além das propriedades físico-químicas tanto das SHs como dos solutos orgânicos, tanto a aromaticidade como a massa molar das SHs são importantes para controlar a especiação de compostos orgânicos em águas naturais e também para o transporte e difusão de HPAs, em meios aquosos e terrestres. Em geral, uma maior massa molar corresponde a um maior número de grupos aromáticos, sendo que o aumento do número de ligações conjugadas aumenta a polidispersidade do substrato húmico e assim, sua habilidade em capturar compostos orgânicos (Chin *et al.*, 1997).

Segundo Piccolo e colaboradores (2001) são as forças intermoleculares que determinam a conformação estrutural das SHs e a complexidade de múltiplas interações não covalentes que controlam e regulam sua atividade no ambiente. Dentre as características das SHs que governam a sua reatividade nos sistemas naturais, destaca-se a participação em reações redox (Sposito, 1989). Estas reações que normalmente ocorrem em todos os solos, estão diretamente ligadas ao processo de acumulação e reatividade da matéria orgânica humificada. O Fe(III) é reduzido a Fe(II) por grupo quinona oxidado presente no ácido húmico (AH). Este processo é essencial à nutrição celular, uma vez que este elemento é assimilado na forma reduzida (Baldotto, 2006). É também este mecanismo que ajuda a traçar o destino e a permanência de poluentes orgânicos e inorgânicos no ambiente, determinando a mobilização e a retenção de metais tóxicos e hidrocarbonetos. Os grupos funcionais quinonas presente em concentração elevada nas substâncias húmicas são os principais responsáveis pela atividade redox dos AH.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Áreas de remediação

O monitoramento e a aplicação da turfa canadense - *Sphag Sorb* (ECOSORB S.A. – Tecnologia de Proteção Ambiental) no solo foi conduzido em áreas atingidas pelo vazamento de petróleo ocorrido em 16 de julho de 2000 na Refinaria Presidente Getúlio Vargas em Araucária, região metropolitana de Curitiba, PR. Os locais para avaliação foram denominados de Área I (S 25 34'55,2" - WO 49 21'26.4) com 20m² de superfície (Figura 1A) e Área II (S 25 35'02,4" - WO 49 21'25.4) com 25m² (Figura 1B). A Área I com 8 pontos de monitoramento e aplicação da turfa (A, B, C, D, E, F, G e H) e a Área II com 9 pontos (I, J, K, L, M, N, O, P e Q).

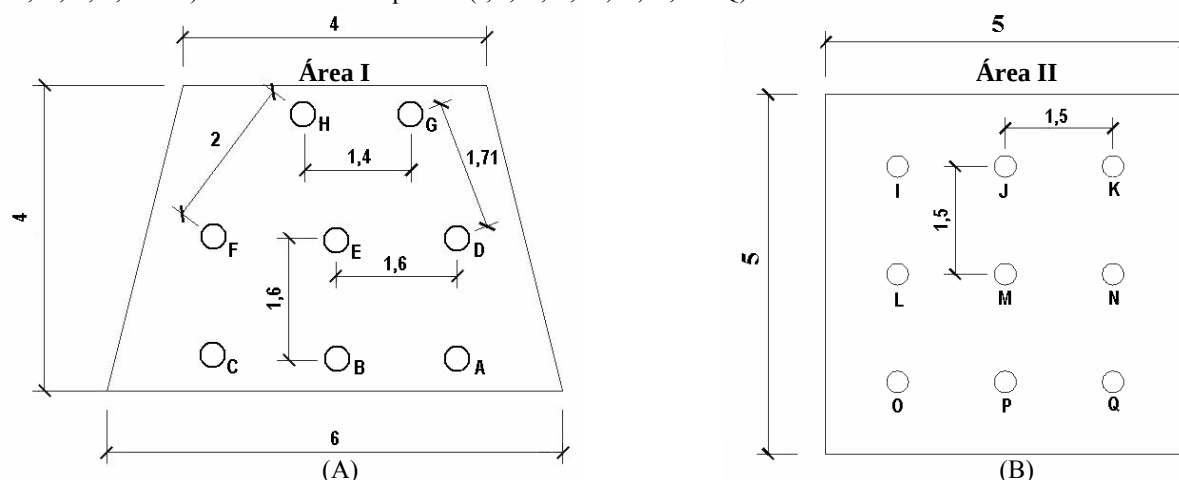


Figura 1. Áreas de monitoramento e aplicação de turfa. (A) Área I com 20m² (S 25 34'55,2" - WO 49 21'26.4).
(B) Área II com 25m² (S 25 35'02,4" - WO 49 21'25.4).

3.2 Amostragem de solo e aplicação de turfa

Amostras compostas do solo superficial (profundidade até 10 cm) e de turfa (profundidade de 10 a 50 cm) foram obtidas nos pontos de amostragens nas Áreas I e II designados por distribuição sistemática utilizando-se uma malha quadrada. As ferramentas utilizadas foram: pás para coleta do solo na camada superior e *liners* para coleta de perfil do solo ou da turfa (Byrnes, 1994).

A aplicação da turfa foi realizada nos mesmos pontos e na mesma ocasião da amostragem do solo. Foram feitas perfurações com 25 cm de diâmetro e 50 cm de profundidade onde foram inseridos 500 g da turfa. A amostragem de

solo e turfa, assim como, a aplicação do adsorvente foram realizadas entre março de 2006 a fevereiro de 2007. Apenas da primeira para a segunda coleta adotou-se o intervalo de nove meses, nas demais foi mantido o intervalo de um mês entre as coletas com aplicação da turfa.

Todas as amostras coletadas foram refrigeradas e transportadas para o laboratório onde ficaram armazenadas a 4°C até tratamento e análise.

3.3 Caracterização da turfa por RPE

A caracterização da turfa *Sphag Sorb* por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foi realizada em um espectrômetro Varian E-109 operando em banda X (~ 9 GHz). O experimento foi conduzido a temperatura ambiente com amplitude de modulação igual a 1 G e modulação do campo magnético de 100 kHz. Foi utilizado $\text{Cr}^{3+}:\text{MgO}$ como marcador de g (1,9797). A amostra foi colocada em tubo de quartzo com 4 mm de diâmetro interno, o qual foi inserido na cavidade ressonante.

3.4 Tratamento de solo e turfa para análise

As amostras de solo destinadas às análises físico-químicas foram secas em estufa a 105°C durante 24h. Posteriormente o solo foi peneirado em tamis de 0,5 mm de poro (ou 32 mesh).

As amostras de solo ou turfa destinadas à análise por espectroscopia de fluorescência foram secas em um sistema de vácuo sob temperatura ambiente. Os extratos de solo foram preparados tomando-se 15 g de solo seco e 50 mL de diclorometano P.A. Nuclear. Os extratos de turfa foram obtidos a partir de 4 g de turfa seca e 100 mL de diclorometano P.A. Nuclear. As misturas foram agitadas por 1 h a 200 rpm em mesa agitadora Tecnal TE-140. As fases líquidas foram filtradas e os respectivos volumes normalizados.

3.5 Análises físico-químicas do solo

As análises físicas do solo, como granulometria (método da pipeta) e densidade de partículas (método do balão volumétrico) foram realizadas segundo as metodologias descritas pela EMBRAPA (1997). As análises químicas, como carbono orgânico (Walkley-Black) e pH em água seguiram as metodologias descritas por Pavan e colaboradores (1992).

3.6 Análise de solo e turfa por fluorescência

As análises dos extratos de solo e turfa por espectroscopia de fluorescência foram realizadas em equipamento SHIMADZU RF5301PC na modalidade *synchronous* com $\Delta\lambda=20$ nm, *scan* de emissão entre 250 e 800 nm e *band pass* de 1 nm. Foram também calculadas as áreas integradas dos picos (250 a 650 nm) utilizando-se o *software Personal Fluorescence* RF5301-PC versão 1.4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da turfa por espectroscopia de RPE (Figura 2) identificou espécies paramagnéticas como Fe^{3+} (Guedes *et al.*, 2003), Mn^{2+} e radical livre semiquinona (Baldotto, 2006). Estas espécies químicas foram caracterizadas através do fator espectroscópico ou valor de g . No espectro foram registradas linhas características do íon Fe^{3+} com g igual a 5; 4,2; 3,4; 2,4 e 2 e do íon Mn^{2+} com g igual a 2,040.

Radicais livres orgânicos apresentam uma única linha bem definida com g igual a 2,005. Este valor sinaliza a interação de radicais com heteroátomos do tipo N e S, além de átomos de carbono e hidrogênio presentes na estrutura molecular da turfa. No caso do sinal correspondente ao radical orgânico foi também calculada a largura de linha (ΔH) e a forma da linha (R). A largura da linha foi correspondente a 4 Gauss. Este sinal estreito é característico da deslocalização do elétron desemparelhado em sistemas contendo múltiplas ligações π conjugadas, e assim, pequena interação do *spin* com a vizinhança. A forma da linha definiu a existência de espécies radicalares muito semelhantes entre si.

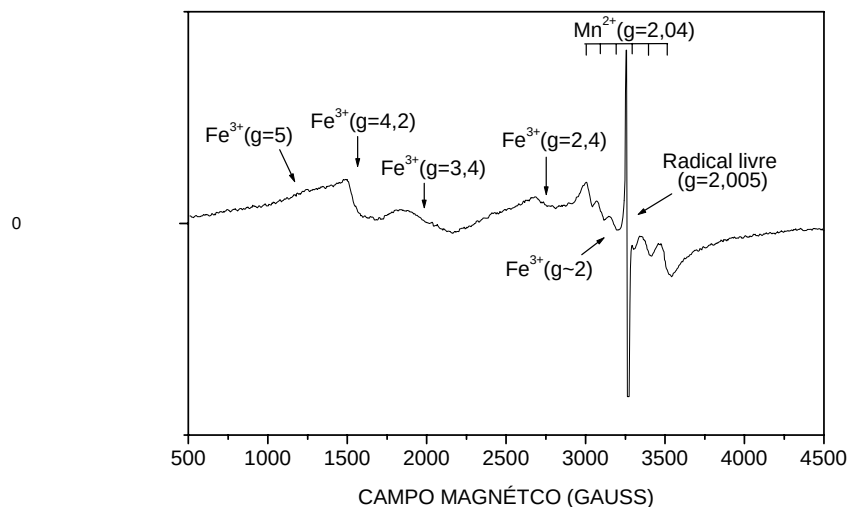


Figura 2 – Espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) da turfa *Sphag Sorb*.

Encontram-se listados na Tabela 1 os valores correspondentes à análise granulométrica, carbono e densidade de partícula no solo contaminado com petróleo.

Segundo a EMBRAPA (1997), as quantidades de argila, silte e areia no solo desta região seriam respectivamente, 49%, 41% e 10%. Neste estudo, as porcentagens de silte e argila ficaram abaixo dos valores determinados no solo da região antes de ocorrer à contaminação. A porcentagem de areia determinada no solo contaminado com petróleo ficou acima daquela encontrada na região antes de ocorrer o vazamento. Estes resultados evidenciaram alterações granulométricas no perfil do solo, provavelmente decorrente da mobilização dos minerais por ações praticadas na ocasião do acidente.

No solo da região antes da contaminação, a porcentagem de carbono divulgada pela EMBRAPA (1997) era de 2,49%. Após o derramamento do petróleo, o percentual de carbono foi de 0,174% na superfície (até 10 cm), bastante inferior ao valor encontrado na camada entre 10 e 30 cm de profundidade. O ocorrido foi outro indício de mobilização do terreno por intervenção humana, pois se esperava que a porcentagem de carbono orgânico fosse maior na superfície em decorrência da vegetação que recobria o solo na ocasião do acidente, e não a predominância de areia na camada superficial do solo.

Os valores obtidos para densidade de partículas (D_p) estiveram abaixo do valor médio geral de $2,59 \text{ g/cm}^3$, de $2,84$ em Latossolos Roxos, de $2,70$ em Terra Roxa e superior a $1,89 \text{ g/cm}^3$ em solos Orgânicos (EMBRAPA, 1997). Os valores de D_p podem ser justificados pela presença de hidrocarbonetos do petróleo que adicionados à matéria orgânica do solo, influenciaram neste parâmetro em se tratando do solo contaminado.

Encontram-se listados na Tabela 2 os valores de pH do solo em alguns pontos de amostragem e aplicação de turfa na Área I e Área II. As medidas foram realizadas a partir das amostras de solo coletadas em fevereiro de 2007.

Várias podem ser as causas de acidez do solo. Segundo Malavolta (1985), a água lava as bases do complexo de troca deixando íons H^+ em seu lugar; com o abaixamento do pH pode ocorrer a decomposição de minerais da argila. Também a matéria orgânica libera íons H^+ no meio, através da dissociação dos seus grupos carboxílicos e fenólicos. A aplicação da turfa pode ter contribuído para elevar o pH no solo contaminado por petróleo, capturando os íons responsáveis pela acidez, pois os solos brasileiros, na maioria, apresentam média a alta acidez ($\text{pH H}_2\text{O} < 5,5$).

Tabela 1 – Teor de argila, silte, areia, carbono orgânico e densidade de partícula no solo contaminado com petróleo.

	%argila	%silte	%areia	%C	D _p (g/cm ³)
0-10	30	19	51	0,17	2,31
10-20	45	23	31	3,41	2,33
20-30	50	33	17	1,77	2,41

Tabela 2 – Valores de pH do solo nos pontos de amostragem e aplicação de turfa.

	Pontos	pH em água	%C		Pontos	pH em água	%C
Área I	A	5,5	3,9	Área II	M	5,8	2,6
	D	5,8	8,3		N	6,1	7,6
	E	5,8	4,2		P	5,7	4,4
	H	6,2	3,3		Q	5,9	3,5

A análise por espectroscopia de fluorescência *synchronous* pode fornecer informações sobre a composição de aromáticos numa mistura de hidrocarbonetos de petróleo. Na figura 3 estão apresentados os espectros de fluorescência típicos, obtidos a partir de extratos de solo e turfa, contendo as frações aromáticas de petróleo e substância húmica do adsorvente.

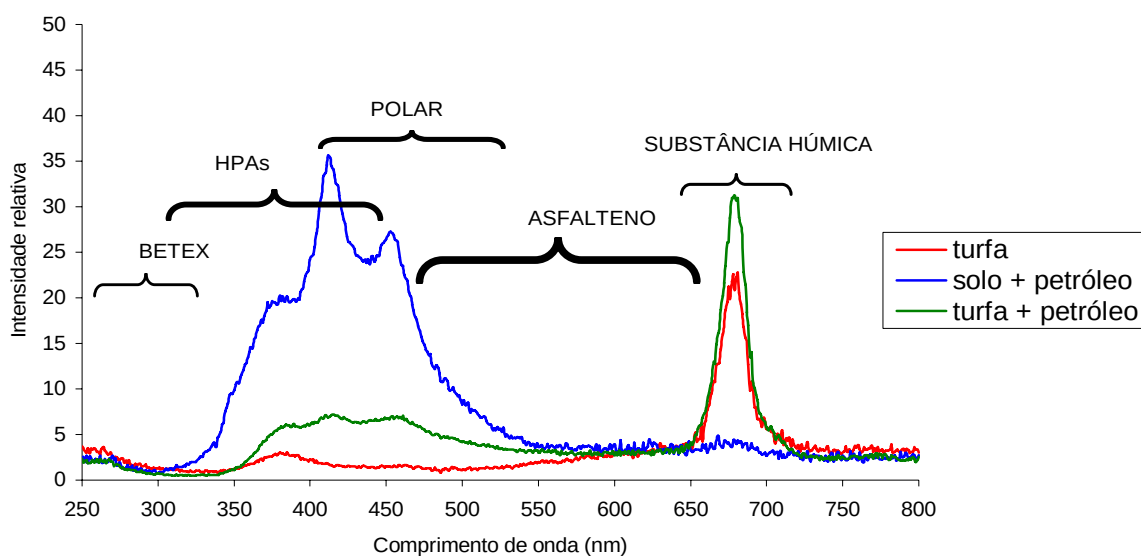


Figura 3 – Espectros de fluorescência dos extratos de solo e turfa contendo petróleo.

Na maioria dos pontos monitorados na Área I, a turfa inserida no perfil do solo (até 50 cm) diminuiu a fluorescência do mesmo em até 80% em um período de 12 meses. De janeiro a fevereiro de 2007, em apenas um mês, ocasião em que o freático superior aflorou na superfície do solo, os constituintes ou derivados aromáticos do petróleo surgiram em fase livre aumentando a fluorescência no solo, favorecendo o processo de remoção pela turfa (Figura 4).

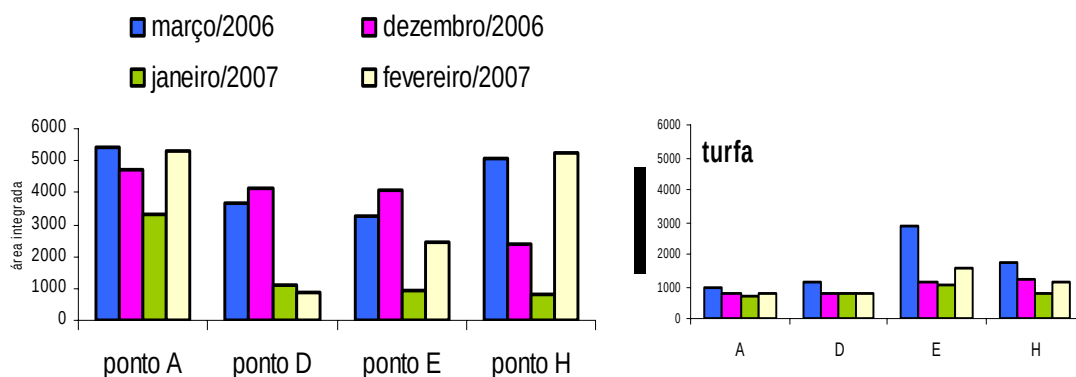


Figura 4 – Áreas integradas de fluorescência nos extratos de solo coletados nos pontos A, D, E e H (Área I) entre março de 2006 e fevereiro de 2007.

Nos pontos de remediação do solo na Área II, quando a turfa foi deixada durante 9 meses, março de 2006 (colunas em azul) até dezembro de 2006 (colunas em rosa), o percentual de remoção dos constituintes aromáticos do petróleo ficou entre 40 e 50%. Porém, deixando a turfa durante um mês (colunas em verde) ou dois meses (colunas em amarelo) notou-se que a fluorescência no solo, no período de um mês, aumentou em 20% e em dois meses o aumento foi de 50% (Figura 5).

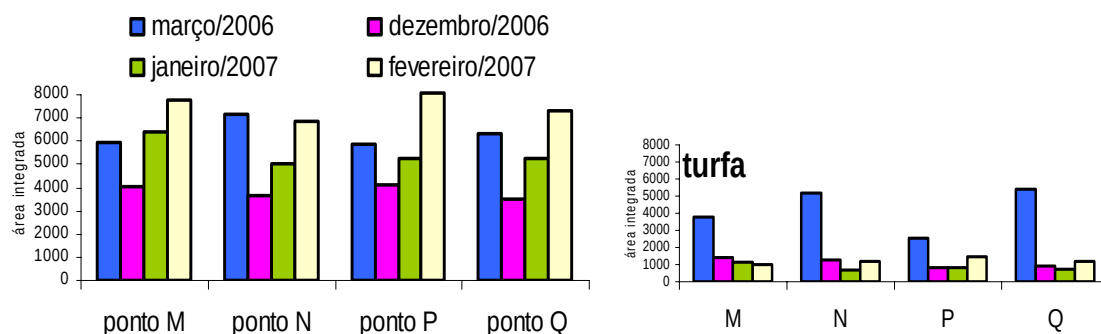


Figura 5 - Áreas integradas de fluorescência nos extratos de solo coletados nos pontos M, N, P e Q (Área II) entre março de 2006 e fevereiro de 2007.

5. CONCLUSÕES

A turfa *Sphag Sorb* é bastante utilizada em situações de emergência para contenção de mancha de petróleo ou derivado. Porém, é uma tecnologia pouco difundida e não reconhecida para uso em situações não emergenciais, por exemplo, no tratamento de áreas impactadas. Mediante os resultados de utilização da turfa *in situ*, com o objetivo principal de monitorar a remoção de BTEX, HPAs, polares e asfalto do petróleo retido no solo, pode-se concluir que o uso do material seja uma alternativa eficiente e segura sob o aspecto ambiental para remediação de áreas contaminadas com petróleo, podendo ser aplicada na superfície e na subsuperfície do solo.

Apesar do uso da turfa como adsorvente não ser uma técnica destrutiva para poluentes, originando resíduo para incineração ou outra forma de disposição, o tempo de vida útil da turfa é longo, pois pode ser recuperada por várias vezes e sua destinação deve ser objeto de avaliação, uma vez que rica em nutrientes, pode também estimular processos de biodegradação.

As análises físico-químicas revelaram que os constituintes ou derivados do petróleo alteraram as características e propriedades do solo, por exemplo, o elevado teor de carbono orgânico prejudicou a dispersão das partículas de argila no perfil do solo. A interação de minerais, matéria orgânica e petróleo limitam os processos físicos e químicos naturais do solo.

A presença de ferro na turfa, assim como, o elemento presente naturalmente no solo, principalmente em solo brasileiro cujo pH é menor que 5,0; além do processo de retenção dos contaminantes, a turfa pode estimular processos oxidativos avançados envolvendo, por exemplo, o reagente de Fenton na remediação *in situ*.

6. AGRADECIMENTOS

A PETROBRAS pelo apoio financeiro, a ECOSORB S. A. – Tecnologia de Proteção Ambiental pelo fornecimento da turfa e a CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa de pós-graduação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALDOTTO, M. A. **Propriedades redox e grupos funcionais de ácidos húmicos**. Ago 2006. 114p. Tese (Doutoramento em Produção Vegetal). Centro de Ciências Tecnológicas e Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos de Goytacazes, 2006.
- BRASIL. Ambiente Brasil S/S Ltda. **Principais Acidentes com Petróleo e Derivados no Brasil**. Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=/agua/salgada/index.html&conteudo=/agua/salgada/vazamentos.html>>. Acesso em: 08 nov. 2006.
- BYRNES, M.E. In: **Field sampling methods for remedial investigations**. Boca Raton – Florida: CRC Press, Inc., 1994.
- CHIN, Y. P.; AIKEN, R. G.; DANIELSEN, K. M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. **Environmental Science and Technology**. American Chemical Society, v. 31, n. 6, p. 1630-1635, abril 1997.
- EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPACNPQ, 1997. 212p.
- FERREIRA, J. A. et al. Caracterização Espectroscópica da Matéria Orgânica do Solo. **Circular Técnica**. São Carlos: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, v. 24, p. 1-3, outubro 2004.
- FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. **Soil Technology**, v. 10, p. 133-153, 1997.
- FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados**. Nov. 2004. 198p. Tese (Doutoramento em Geoquímica e Geotectônica). Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, 2004.
- FURTADO, M. Petrobrás descontamina vazamento com micróbios. **Química e Derivados**, 404 ed. Maio de 2002. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd404/ambiente1.htm>>. Acesso em 18 maio 2007.
- GUEDES, C. L. B.; DiMauro, E.; Antunes, V. and Mangrich A. S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 84, n. 1-2, p. 105-112, 2003.
- MALAVOLTA, E. **Reação do solo e crescimento das plantas**. Em: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS AGRÍCOLAS. Campinas, Fundação Cargill, p. 3-64, 1985.
- MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.; TRAGHETTA, D. G. Fracionamento físico da matéria orgânica do solo e caracterização por espectroscopia de EPR. **Comunicado Técnico**. São Carlos: Embrapa, v. 10, p. 1-7, dezembro 1996.
- NADIM, F. N.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. **Journal of Petroleum Science & Engineering**, v. 26, p.169-178, 2000.
- NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; FERNANDES, M. C. Z.; SEVERINO, D.; CORREA, R. J.; COUTINHO, M. C.; SILVA, J. Photochemistry of petroleum. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 26, p. 219-238, 2001.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: Instituto Agrônômico do Paraná, 1992. 39 p.
- PICCOLO, A.; CONTE, P.; CAZZOLINO, A. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. **Soil Biology & Biochemistry**. Elsevier, v. 33, p. 563-571, julho 2001.
- RAUEN, T. G. **Estudo, por tensão superficial e fluorescência, das propriedades surfactantes das substâncias húmicas e sua influência na solubilidade de HPAs em meio aquoso**. Dez 2005. 100p. Tese (Doutoramento em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, v. 23, n. 4, p. 472-476, novembro 1999.

- SPOSITO, G. **THE CHEMISTRY OF SOILS**. New York: Oxford University Press, 1939. 277p.
- STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry – genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- TANAKA, S.; OBA, K.; FUKUSHINA, M.; NAKAYASU, K.; HASEBE, K. Water solubility enhancement of pyrene in the presence of humic substances. **Analytical Chimica Acta**, v. 337, p. 351-357, setembro 1997.
- TAROZO, R. **Processo fotoquímico na degradação de combustível fóssil e biodiesel**. Mar 2005. 69p. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.
- TAVARES, M.C.H.; LANDGRAF, M.D.; VIEIRA, E.M.; REZENDE, M.O.O. Estudo da adsorção-dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. **Química Nova**, v. 19, p. 605– 608, 1996.
- TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2 ed. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 702 p.

PHYSICO-CHEMICAL AND SPECTROSCOPIC PARAMETERS OF POLLUTED SOIL BY PETROLEUM: APPLICATION OF PEAT AS AGENT OF REMEDIATION

After petroleum spill it occur a variety of physical, chemical and biological effects. Soil frequently filters, retain or release the hydrocarbons of the oil. The development of technologies to reduce or to eliminate undesirable effects of recalcitrant species in environmental matrix has been the objective of researches in many countries. In the last years peat has been a technological alternative as a low cost natural adsorbent. In this case study, related to an area that was reached by a leak of petroleum in the Refinery President Getúlio Vargas (REPAR-PETROBRÁS) on July 16, 2000, soil physical analysis were accomplished as granulometry (50%, 33%, 18% for clay, silt and sand, respectively) and density of soil particles (2.3 - 2.4 g/cm³); chemical analysis as pH (5.5 – 6.2) and organic carbon (2.6 – 8.3 %). Spectroscopic analysis as EPR and fluorescence were realized in order to evaluate the composition of *Sphag Sorb* peat and the process of adsorption of the aromatic constituents of the petroleum in the adsorbent material respectively. The constituents or derivatives of petroleum altered the behavior of soil particles due to the high level of organic carbon, harming the clay dispersion. The fluorescence analysis detected the presence aromatic, polar and asphaltene of the petroleum interacting with humic substances of the peat. The analysis of the peat for EPR revealed Fe³⁺ complex, typical sign of Mn²⁺ and semiquinone free radical. The adsorbent can stimulate advanced oxidative process of *in situ* remediation due to iron in the peat, so as in the soil, besides the process of retention of the contaminant.

Key words: Sphag Sorb, fluorescence, RPE, process of adsorption, granulometry.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.