

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

CAMILA HAUSER MARINHO

**Extração e Caracterização das Substâncias Húmicas como Subsídio para Avaliação de
Resultados de Compostos Orgânicos Voláteis em Solo no Gerenciamento de Áreas
Contaminadas**

São Paulo

2022

Camila Hauser Marinho

**Extração e Caracterização das Substâncias Húmicas como Subsídio para Avaliação de
Resultados de Compostos Orgânicos Voláteis em Solo no Gerenciamento de Áreas
Contaminadas**

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Especialista em Gestão de Áreas
Contaminadas, Desenvolvimento Urbano
Sustentável e Revitalização de *Brownfields*.

Orientadora: Prof. Dr^a. Juliana Dorn Nóbrega.

São Paulo
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação-na-publicação

Marinho, Camila

Extração e Caracterização das Substâncias Húmicas como Subsídio para Avaliação de Resultados de Compostos Orgânicos Voláteis em Solo no Gerenciamento de Áreas Contaminadas / C. Marinho -- São Paulo, 2022.
65 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Áreas Contaminadas 2.Matéria Orgânica do Solo 3.Metanol 4.Solos (Investigação) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Miriam e Rogério, por todo incentivo, apoio e amor, por sempre confiarem em mim e no meu potencial, e por não medirem esforços em nome da minha formação. Aos meus avós, pelo carinho e cuidados, e a toda minha família por estarem sempre presente e acreditarem em mim. Amo vocês.

Ao meu namorado, Paulo Ricardo, pelo companheirismo e por toda a compreensão, paciência e apoio em todos os momentos, especialmente na reta final deste trabalho.

À professora Dr^a. Marilda Vianna pelo apoio e por ter me apresentado à professora Dr^a. Juliana Dorn Nóbrega, a orientadora deste trabalho. Aos meus professores do MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*, por compartilhar seus valiosos conhecimentos ao longo desta especialização.

À minha orientadora professora Dr^a. Juliana Dorn Nóbrega agradeço pela orientação e auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho e por transmitir tranquilidade nos momentos mais turbulentos.

À LZ Ambiental, pela oportunidade de crescimento, pelo incentivo e apoio financeiro para a realização desta especialização. À minha coordenadora Renata Zapata pelo grande incentivo e auxílio para a realização deste estudo.

Agradeço também à professora Dr^a. Juliana Gomes, da Universidade La Salle, pela oportunidade em participar do Projeto Integrador, pela paciência e por todas as explicações sobre o mundo da química, que foram fundamentais para a execução deste trabalho.

Agradeço a todas as pessoas que de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

MARINHO, Camila Hauser. Extração e Caracterização das Substâncias Húmicas como Subsídio para Avaliação de Resultados de Compostos Orgânicos Voláteis em Solo no Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2022. 65 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

A contaminação de solos e águas subterrâneas, além de alterar a qualidade ambiental, pode ocasionar riscos à saúde humana. Para a investigação dos Compostos Orgânicos Voláteis (COV), se faz necessária uma adequada preservação das amostras de solo, objetivando uma quantificação confiável das concentrações dos compostos. Neste sentido, a presente pesquisa teve como objetivo caracterizar as substâncias húmicas (SH) extraídas de amostras de solo de três localidades da região metropolitana de Porto Alegre/RS, visando avaliar a relação entre a polaridade da matéria orgânica e o comportamento dos COV em amostras preservadas usando metanol e água livre de voláteis. Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos e posteriormente caracterizados por meio de análise dos teores de C, H, N e O, descontado o teor de cinzas. Posteriormente, realizou-se o cálculo das razões atômicas das amostras, utilizando a relação C/N, razão molar H/C e grau de oxigenação (razão O/C). Os resultados compreendem a avaliação da afinidade dos solos com os COV e com os solventes de extração. As quantidades de AH extraídos foram diretamente proporcionais à quantidade de matéria orgânica presente nas amostras de solo. Considerando as análises elementares, os cálculos das relações atômicas e dos índices de polaridade, foi possível verificar o grau de polaridade das amostras. Comparando os resultados obtidos no presente estudo com os resultados anômalos identificados em estudo prévio, a amostra mais polar foi a que apresentou a menor recuperação para o Estireno em metanol, indicando que o composto preferiu ficar adsorvido na matéria orgânica, que é mais apolar. Além disso, como este solo possui maior quantidade de MO, o contaminante encontrou maior área superficial para a sua adsorção. Os resultados desse trabalho indicam que a matéria orgânica presente no solo afeta a sorção e a mobilidade dos COV, principalmente em termos de polaridade e quantidade de MO. Desta forma, ressalta-se a importância da avaliação das características físico-químicas do solo.

Palavras-chave: Áreas Contaminadas. Amostras de Solo. Matéria Orgânica. Substâncias Húmicas.

ABSTRACT

MARINHO, Camila Hauser. Extraction and characterization of humic substances as a subsidy to the Evaluation of Volatile Organic Compounds found in soil on the Management of Contaminated Areas. 2022. 65 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de *Brownfields*) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

The soil and groundwater contamination, besides altering the environmental quality, can also entail risks to human health. For the Volatile Organic Compounds (VOC) investigation, the soil samples must be adequately preserved to obtain a reliable quantification of the concentration of compounds. In this sense, this research had as objective to characterize the humic substances (HS) extracted from soil samples that came from three different locations in the metropolitan area of Porto Alegre/RS, aiming to assess the relation between the organic matter polarity and the behavior of VOC in soil samples preserved using methanol and water free of volatile compounds. The humic acids (HA) were extracted and posteriorly characterized through C, H, N and O content analysis, discounting the ash content. Posteriorly, the atomic ratios of the samples were estimated through the C/N ratio, the molar ratio (H/C), and the oxygenation level (or the O/C ratio). The results include the assessment of soil affinity with VOC and with the solvents. The quantities of HA extracted were directly proportional to the quantity of organic matter existent in the soil. Considering the elemental analysis, the atomic ratios estimations and the polarity indices, it was possible to verify the degree of polarity of the samples. Comparing the results obtained in the present study with the anomalous results identified in the previous study, the most polar sample was the one that showed the lowest recovery for Styrene in methanol, indicating that the compost preferred to be adsorbed on the organic matter, which is more nonpolar. Furthermore, as this soil has a greater amount of OM, the contaminant found greater surface area for its adsorption. The results of this work indicate that the organic matter present in the soil affects the sorption and mobility of VOC, mainly in terms of polarity and amount of OM. Thus, the importance of evaluating the physicochemical characteristics of the soil is highlighted.

Keywords: Contaminated Areas. Soil Samples. Organic Matter. Humic Substances

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de estrutura esquemática de Ácidos Húmicos (AH).....	24
Figura 2 – Principais características físico-químicas e de granulometria dos solos avaliados no estudo anterior.	32
Figura 3 – Resultados das análises químicas para varredura de COV nos solos avaliados no estudo anterior.	33
Figura 4 – Fluxograma da metodologia de trabalho aplicada.	35
Figura 5 – Visualização das três amostras de solo (ST-01, ST-02 e ST-03) fornecidas por Zapata (2021) para a realização dos ensaios laboratoriais.	36
Figura 6 – Visualização do preparo da solução ácida de HCl, que será utilizada para o tratamento das amostras de solo.	37
Figura 7 – Homogeneização da solução extratora básica de NaOH.....	38
Figura 8 – Visualização das amostras de solo no equipamento agitador orbital, após a adição da solução ácida.	39
Figura 9 – Colocação do sobrenadante líquido das amostras em tubos de ensaio, após a etapa de agitação.	39
Figura 10 – Visualização dos tubos de ensaio no equipamento centrífuga.	40
Figura 11 – Tubo de ensaio contendo a amostra ST-01_R2 após a centrifugação.....	40
Figura 12 – Visualização dos frascos plásticos contendo o sobrenadante do tratamento das amostras ST-01, ST-02 e ST-03 com solução ácida.....	41
Figura 13 – Frascos contendo as amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 após a agitação.	42
Figura 14 – Tubos de ensaio contendo as amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 após a centrifugação.	42
Figura 15 – Detalhe das amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 após a realização das três extrações com NaOH.....	43
Figura 16 – Visualização da filtragem das amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 para remoção da porção argilosa.	43
Figura 17 – Detalhe da amostra ST-01_R2 durante o processo de filtração.	44
Figura 18 – Visualização da amostra após a precipitação da porção sólida.....	44
Figura 19 – Detalhe da porção sólida e do sobrenadante líquido da amostra ST-01_R3 após a segregação dos AH e AF.	45

Figura 20 – Visualização das alíquotas esbranquiçadas, com AgNO ₃ precipitado, indicando a presença de NaCl.....	46
Figura 21 – Porção sólida da amostra ST-01_R2 colocada em vidro de relógio.	47
Figura 22 – Visualização das amostras colocadas na estufa para secagem.....	47
Figura 23 – Detalhe das cápsulas plásticas contendo os ácidos húmicos extraídos das amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas dos AH extraídos.	50
Tabela 2 – Resultados obtidos com a análise elementar das amostras de AH.	51
Tabela 3 – Razões atômicas e índices de polaridade das amostras de AH.....	52
Tabela 4 – Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os resultados anômalos obtidos no estudo prévio para o composto Estireno.....	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- AAP – Avaliação Ambiental Preliminar
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF – Ácidos Fúlvicos
AH – Ácidos Húmicos
AI – Área Contaminada sob Investigação
AR – Avaliação de Risco
ASTM – *American Society for Testing and Materials*
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG – Cromatografia Gasosa
CHN – Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
COV – Compostos Orgânicos Voláteis
GAC – Gerenciamento de Áreas Contaminadas
HS – *Headspace*
IAC – Investigação Ambiental Confirmatória
IAD – Investigação Ambiental Detalhada
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IHSS – *International Humic Substances Society*
IP – Índice de Polaridade
IPR – Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais
LAQ – Laboratório de Análises Químicas
LD – Limite de Detecção
MBA – *Master in Business Administration*
MO – Matéria Orgânica
NBR – Norma Brasileira
NE – Não Estimado
PUCRS – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
RS – Rio Grande do Sul
SH – Substâncias Húmicas
SL – Solo

ST – Sondagem a Trado

US EPA – *United States Environmental Protection Agency*

UV-VIS – Ultravioleta Visível

VI – Valores de Investigação

LISTA DE SÍMBOLOS E FÓRMULAS

AgNO₃ – Nitrato de Prata

AgCl – Cloreto de Prata

C – Carbono

CH₃OH – Metanol

CO₂ – Dióxido de Carbono

g – grama

H – Hidrogênio

HCl – Ácido Clorídrico

HF – Ácido Fluorídrico

H₂O – Água

KOH – Hidróxido de Potássio

Kow – Coeficiente de partição n-octanol-água

M – molar

mg – miligrama

mg/kg – miligrama por quilograma

mL – mililitro

mol/L – mol por litro

m/v – massa por volume

N – Nitrogênio

N₂ – Nitrogênio molecular

NaCl – Cloreto de Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

P – Fósforo

pH – potencial hidrogeniônico

rpm – rotação por minuto

S – Enxofre

SO₂ – Dióxido de Enxofre

v/v – volume por volume

% – porcentagem

°C – Grau Celsius

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	17
3	JUSTIFICATIVA	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
4.1	Gerenciamento de áreas contaminadas	19
4.2	Contaminação do solo e das águas subterrâneas	20
4.3	Principais contaminantes	21
4.3.1	Compostos Orgânicos Voláteis	21
4.4	Composição do solo.....	22
4.4.1	Matéria orgânica.....	22
4.4.1.1	Substâncias não húmicas	23
4.4.1.2	Substâncias húmicas	23
4.5	Trabalhos investigativos em áreas contaminadas.....	24
4.5.1	Técnicas de amostragem e preservação de amostras de solo.....	25
4.6	Técnicas de extração de substâncias húmicas	27
4.7	Caracterização das substâncias húmicas	29
4.7.1	Determinação da composição química – análise elementar.....	30
5	DADOS DO ESTUDO PRÉVIO.....	31
5.1	Coleta de amostras de solo	31
5.2	Preparação das amostras de solo.....	31
5.3	Dopagem das amostras de solo e adição dos solventes de extração.....	31
5.4	Análise laboratorial de Compostos Orgânicos Voláteis	32
6	MATERIAIS E MÉTODOS	35
6.1	Definição e avaliação do problema.....	35
6.1.1	Levantamento bibliográfico e análise de dados	36
6.2	Aquisição de materiais e obtenção das amostras de solo.....	36
6.3	Extração das substâncias húmicas	37
6.3.1	Preparo das soluções.....	37
6.3.2	Tratamento e extração.....	38
6.3.3	Filtração e acidificação	43
6.3.4	Purificação	45
6.3.5	Secagem, pesagem e determinação de teor de cinzas.....	46

6.4	Caracterização das substâncias húmicas	48
6.4.1	Determinação da composição química – análise elementar	48
6.4.2	Cálculos das razões atômicas	49
6.4.3	Cálculos dos índices de polaridade.....	49
7	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	50
7.1	Extração das substâncias húmicas	50
7.2	Caracterização das substâncias húmicas	51
7.2.1	Determinação da composição química – análise elementar	51
7.3	Comparação com estudo prévio	53
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
	ANEXO A – RELATÓRIO DE ENSAIOS	61

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento da população no ambiente urbano após a Revolução Industrial, ocorreu uma mudança na relação do homem com o ambiente, devido ao aumento da utilização dos recursos naturais visando atender às necessidades da sociedade, em busca de maior conforto através da disponibilidade de produtos e tecnologia (DAVID *et al.*, 2004). Dentre esses recursos naturais está o petróleo, que é utilizado em abundância para diversos fins. O petróleo refinado é utilizado como combustível para diversos veículos automotores leves e pesados, que são os principais meios de transporte nacionais.

Vazamentos e derrames de combustíveis fósseis e solventes organoclorados em operações de armazenamento, distribuição ou utilização são frequentes, devido ao amplo emprego destes nos mais variados processos industriais. Tais acidentes ocorrem pela consequência da falta de gerenciamento, de manutenção, assim como por falhas na execução das atividades nestes locais. Além disso, a disposição irregular de resíduos sólidos e líquidos, oriundos destas e outras atividades, pode atuar como fonte de contaminação dos compartimentos subterrâneos, alterando a qualidade ambiental e gerando ameaças à saúde humana (RODRIGUES, 2015).

Tendo em vista que nestas áreas são armazenadas e manuseadas substâncias consideradas tóxicas e geradoras de riscos à saúde humana, devido aos potenciais efeitos mutagênicos e carcinogênicos, estes locais configuram um dos maiores problemas de contaminação ambiental do mundo.

Os combustíveis fósseis derivados do petróleo são misturas complexas e devido à grande presença de hidrocarbonetos em sua constituição, são tóxicos e podem contaminar o solo e as águas subterrâneas, sobretudo com Compostos Orgânicos Voláteis (COV), tornando, por vezes, inviável o uso do solo, bem como a exploração do aquífero para abastecimento de água. Além disso, estes contaminantes são capazes de causar danos aos microrganismos presentes nos solos, assim como de gerarem prejuízos secundários à agricultura (CORSEUIL e MARINS, 1997).

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2021a) define como área contaminada aquela onde existe ou existiu uma fonte de contaminação, que depositou no meio, matéria ou substâncias, cujas concentrações são capazes de causar danos ou riscos aos bens a proteger existentes no local e em seus arredores. Áreas contaminadas são capazes de gerar diferentes problemas, sendo os principais deles, danos à saúde humana pela inalação de

vapores, consumo de solo contaminado, assim como alteração da qualidade dos recursos hídricos, os quais podem culminar em restrições de uso dos bens minerais locais. O gerenciamento de áreas contaminadas visa reduzir ou eliminar riscos à população e ao ambiente e seus ecossistemas.

A tomada de decisão em relação à necessidade de intervenção nestas áreas deve se basear em dados consistentes e confiáveis, principalmente relativos às amostragens em solo e águas subterrâneas e seus respectivos resultados laboratoriais, os quais devem representar, de forma consistente, as concentrações de COV ali presentes, norteando ações para o correto gerenciamento dos riscos aos receptores humanos e ambientais (SIEGRIST *et al.*, 1990).

Cabe salientar que durante muitos anos, no estado do Rio Grande do Sul, as investigações em solos não foram valorizadas por consultores e órgãos ambientais. Atualmente é sabido que, após a ocorrência de acidentes e vazamentos, a maior parte dos contaminantes se mantém retida e adsorvida à superfície dos grãos que compõem a matriz do solo.

A obtenção de dados confiáveis e precisos para os COV nos solos é um problema que merece atenção, considerando que os processos de coleta, preparação, preservação e transporte das amostras requerem ações com difícil controle, tanto nas atividades desenvolvidas em campo, quanto durante as análises laboratoriais. O gerenciamento inadequado pode resultar em dados que podem não representar a real condição dos contaminantes presentes na área sob investigação. Estudos recentes demonstraram que amostras de solo que não foram devidamente preservadas, levaram à baixa recuperação dos COV, resultando em perdas significativas, devido à volatilização e biodegradação dos compostos ali presentes. Neste sentido, identificou-se a necessidade de avaliar a eficiência dos métodos de preservação mais comumente utilizados, tais como água livre de voláteis e álcool metílico (metanol), visando assegurar uma recuperação adequada dos COV para os solos brasileiros (LEWIS *et al.*, 1994; ZAPATA, 2021).

A motivação para a execução deste trabalho surgiu a partir dos resultados obtidos no estudo prévio elaborado por Zapata (2021), cujas análises concluíram que o método que empregou metanol como solvente extrator foi o mais robusto para a recuperação dos COV nas amostras de solo, encontrando relação com o coeficiente de partição n-octanol-água (Kow) dos COV e também a afinidade com solos que apresentam maiores concentrações de matéria orgânica. Além disso, constatou-se que a eficiência do uso de tal método pode estar relacionada com as características físico-químicas dos solos, como a polaridade da matéria

orgânica disponível na matriz. Destaca-se que, com base no estudo previamente conduzido por Zapata (2021), alguns COV apresentaram maior afinidade com o solo do que com os solventes empregados para extração.

Sendo assim, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar a polaridade das substâncias húmicas (SH), extraídas de amostras de solo oriundas de três diferentes localidades. Os resultados obtidos no experimento foram avaliados visando compreender as características da matéria orgânica ali presente de modo a avaliar a afinidade dos COV com a matéria orgânica e com os solventes de extração (água livre de voláteis e metanol).

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é caracterizar as SH extraídas de amostras de solo, visando avaliar a polaridade da matéria orgânica ali presente, de modo a melhor compreender o comportamento dos COV nos solos empregados em um estudo previamente desenvolvido.

Especificamente, o trabalho contempla os seguintes objetivos:

- Tratamento e extração das SH presentes em amostras de solo oriundas de três diferentes áreas localizadas na região metropolitana de Porto Alegre/RS, através de soluções químicas ácidas (HCl) e básicas (NaOH);
- Caracterização das SH extraídas das amostras, através de análise elementar dos ácidos húmicos (AH), com objetivo de compreender a composição química e a polaridade da matéria orgânica presente; e,
- A análise dos resultados obtidos e a avaliação da afinidade dos solos com os COV e com os solventes de extração empregados.

3 JUSTIFICATIVA

A motivação para a execução deste trabalho surgiu com base nos resultados obtidos em um estudo prévio, elaborado por Zapata (2021), onde alguns COV apresentaram maior afinidade com o solo do que com os solventes empregados para extração. O estudo avaliou os fatores interferentes relacionados aos compostos nas condições físico-químicas dos solos. Tais análises concluíram que o método que empregou metanol como solvente extrator foi o mais robusto para a recuperação dos COV. Além disso, constatou-se que este método de preservação encontrou, para os solos avaliados, relação com as concentrações obtidas para matéria orgânica (ZAPATA, 2021).

Além dos resultados obtidos no estudo citado acima, o número reduzido de trabalhos que abordam questões referentes à amostragem de solo, que é parte fundamental dos processos investigativos integrantes do Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC), também serviram como incentivo para execução deste estudo.

Sendo assim, o presente trabalho foi desenvolvido visando melhor compreender a afinidade dos COV com os solos e os solventes de extração empregados, de modo a propor alternativas metodológicas para o emprego de métodos mais robustos e capazes de promover resultados com maior confiabilidade.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Gerenciamento de áreas contaminadas

Com o crescimento populacional, a partir do avanço da industrialização, ocorreu o desenvolvimento de novos compostos químicos, produtos e tecnologias, para a melhoria do conforto e qualidade de vida da população. Entretanto, a inadequada gestão sobre estes elementos culminou no aumento da quantidade de contaminantes oriundos de processos industriais dispostos no meio ambiente, ocasionando a degradação de recursos ambientais como o solo, as águas superficiais e águas subterrâneas (SUTHERSAN e PAYNE, 2005).

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2021a), uma área contaminada é um local ou terreno, onde a introdução de substâncias ou resíduos que nela foram depositados, armazenados, acumulados ou infiltrados comprovadamente causou poluição ou contaminação. Os contaminantes presentes na área podem ficar concentrados na zona saturada ou não saturada do solo, podendo ser transportados a partir destas vias, alterando as características naturais e prejudicando a qualidade dos meios.

O conceito de GAC surgiu com o intuito de propor ações para a recuperação das mesmas, englobando medidas que visam minimizar os riscos existentes na área e no seu entorno a partir da utilização de ferramentas para a tomada de decisão quanto à intervenção cabível, visto que a contaminação pode causar danos ambientais e riscos à saúde humana.

Tendo em vista o avanço no número de áreas contaminadas por substâncias químicas oriundas de atividades antropogênicas em todo o território nacional, que configuraram risco significativo aos bens a proteger e à saúde humana, o Ministério do Meio Ambiente publicou a Resolução nº 420/09 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, cujo item V presente no Art. 6º define como contaminação:

Presença de substância(s) química(s) no ar, água ou solo, decorrentes de atividades antrópicas, em concentrações tais que restrinjam a utilização desse recurso ambiental para os usos atual ou pretendido, definidas com base em avaliação de risco à saúde humana, assim como aos bens a proteger, em cenário de exposição padronizado ou específico.

Por sua vez, perfaz o instrumento normativo, um conjunto de regras e diretrizes para a prevenção da contaminação dos solos e águas subterrâneas, os procedimentos para o adequado gerenciamento das áreas impactadas por substâncias químicas, além do estabelecimento dos valores orientadores para prevenção da qualidade dos solos, bem como

valores que orientam a necessidade de investigação em solos e águas subterrâneas (CONAMA, 2009).

4.2 Contaminação do solo e das águas subterrâneas

Os vazamentos e derramamentos de combustíveis derivados de petróleo e solventes organoclorados constituem um dos acidentes recorrentes na atualidade. Na grande maioria dos casos, a contaminação do solo e das águas subterrâneas em áreas ocupadas por indústrias ou postos revendedores de combustíveis é ocasionada por vazamentos em tanques de armazenamento e/ou tubulações, ou ainda por falhas na execução das atividades nestes locais. Além disso, a disposição irregular de resíduos sólidos e líquidos, oriundos destas e outras atividades, pode atuar como fonte de contaminação dos compartimentos subterrâneos (RODRIGUES, 2015).

O principal impacto ambiental que estes vazamentos ou derramamentos podem ocasionar é a contaminação do solo subsuperficial. Dependendo da magnitude do vazamento e das características geológicas do solo, o contaminante também pode atingir o aquífero (CAETANO, 2014). Os produtos mais recorrentes nos acidentes de vazamentos em postos revendedores são a gasolina e o óleo diesel, ambos combustíveis constituídos por hidrocarbonetos, que são compostos de alto grau de toxicidade e também com potencial carcinogênico e mutagênico, ocasionando riscos à saúde humana (MARANHÃO *et al.*, 2007).

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por derivados de petróleo é um tipo de contaminação peculiar, visto que a maioria dos hidrocarbonetos é imiscível em água (FEITOSA *et al.*, 2008). No caso da gasolina, por apresentar pequena solubilidade em água, o contaminante permanecerá no subsolo, sendo uma fonte contínua de contaminação (FERREIRA, 2000). Enquanto o vazamento não é detectado e controlado, o solo vai ficando saturado de hidrocarbonetos e a pluma de contaminação se migra lentamente, deixando o contaminante adsorvido e retido no solo (TROVÃO, 2006).

A fase adsorvida ocorre quando o contaminante se encontra retido nas partículas do solo abaixo ou acima da superfície freática, por processos de adsorção. Tal fase é observada principalmente em solos com alto teor de argila ou de matéria orgânica, onde o contaminante se adere com facilidade (OLIVEIRA, 1992).

4.3 Principais contaminantes

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, gerado ao longo de milhões de anos através da decomposição da matéria orgânica presente em plantas e animais pré-históricos. Os hidrocarbonetos representam cerca de 90% da composição do petróleo, compreendendo diversas classes de compostos, como os alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (chamados de naftenos) e aromáticos (FOGAÇA, 2015).

O processo de craqueamento do óleo cru separa o petróleo em várias frações que são diferenciadas pelo seu número de carbono e de acordo com seu grau de volatilização. Os principais combustíveis obtidos com a destilação fracionada do petróleo são a gasolina e o óleo diesel. Dentre todos os compostos químicos que constituem os combustíveis, a maior preocupação se refere aos contaminantes que podem ser altamente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, considerando que mesmo quando encontrados em baixas concentrações, podem causar danos ao sistema nervoso central, distúrbios cognitivos, além de tumores cerebrais e leucemias (CALABRESE *et al.*, 1990; CORSEUIL *et al.*, 1997; FOGAÇA, 2015).

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por COV, especialmente decorrentes de vazamentos de combustíveis fósseis, tem sido preocupação de pesquisadores e órgãos regulamentadores há muitas décadas (CALABRESE *et al.*, 1990). Segundo Rodrigues (2015), as propriedades físicas e químicas de um composto dependem do tipo de cada combustível, sendo determinantes na mobilidade e na maneira de interação do contaminante com o meio. Cabe salientar que tais informações sobre as propriedades são fundamentais para as atividades de investigação ambiental realizadas nas áreas contaminadas por combustíveis fósseis.

4.3.1 Compostos Orgânicos Voláteis

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio, divididos, de modo geral, em saturados, insaturados, alifáticos e aromáticos (GALANTE, 2008). Os COV apresentam um ou mais átomos de carbono e fazem parte de uma ampla classe de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que possuem elevada pressão de vapor, evaporando rapidamente para a atmosfera. Os COV podem possuir origem natural ou antropogênica, resultante da utilização de produtos derivados de petróleo, como os combustíveis e demais produtos químicos, principalmente solventes ou produtos contendo solventes na sua composição, utilizados em indústrias e atividades de serviços (CETESB, 2021b).

Existem milhares de compostos que atendem à definição descrita acima, mas a maioria das varreduras analíticas de COV concentra-se nos compostos que possuem entre dois e doze átomos de carbono (C), quantitativo que gira em torno de 50 a 150 compostos mais abundantes (CETESB, 2021b). Neste grupo, encontram-se os compostos monoaromáticos denominados benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, mais conhecidos como BTEX, que são altamente tóxicos ao meio ambiente, além de muito nocivos à saúde humana (GALANTE, 2008). Cabe ressaltar que destes contaminantes, o benzeno é o que causa maior preocupação, por ser considerado o mais tóxico e o mais solúvel em água (CORSEUIL e MARINS, 1997).

4.4 Composição do solo

O solo é o resultado de processos de intemperismo e pedogênese, produzindo um material semiconsolidado e alterado, que constitui o material de origem do solo (saprolito), que é constituído por horizontes capazes de sustentar a vida vegetal em sua superfície. Salienta-se que a formação do solo varia de acordo com a rocha matriz, clima, relevo, organismos e tempo (LIMA *et al.*, 2008).

Os solos são compostos pelas fases líquida (solução), gasosa (ar) e sólida (matéria orgânica e minerais), que podem ser encontradas em diferentes proporções, de acordo com as condições do clima local. A degradação dos solos é uma das mais preocupantes ações antrópicas negativas sobre o meio ambiente, pois o mau uso do solo pode gerar a redução da matéria orgânica e, consequentemente, alterações nas características físicas, químicas e biológicas do solo (GONÇALVES, 2016).

4.4.1 Matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) presente nos solos, sedimentos e águas consiste em uma mistura complexa de substâncias oriundas de diversas naturezas em variados estágios de decomposição. São resultantes da degradação contínua de micro-organismos, resíduos vegetais e animais, que ocorre através de fatores físicos, químicos e biológicos. O material resultante dessa decomposição pode ser classificado como SH e substâncias não húmicas (ROSA, 2001; CIRIACO, 2013).

Primo *et al.* (2011) destacam que a MO desempenha papel fundamental nas funções do solo, apresentando relação com as características físicas, químicas e biológicas do mesmo, sendo constituída por carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S) e fósforo (P). Além disso, a MO em sua fração pesada associada ao material sedimentado

(areia, silte e argila), compreende aproximadamente 80% do carbono orgânico total (COT), onde também estão presentes as frações denominadas SH (PRIMO *et al.*, 2011).

4.4.1.1 Substâncias não húmicas

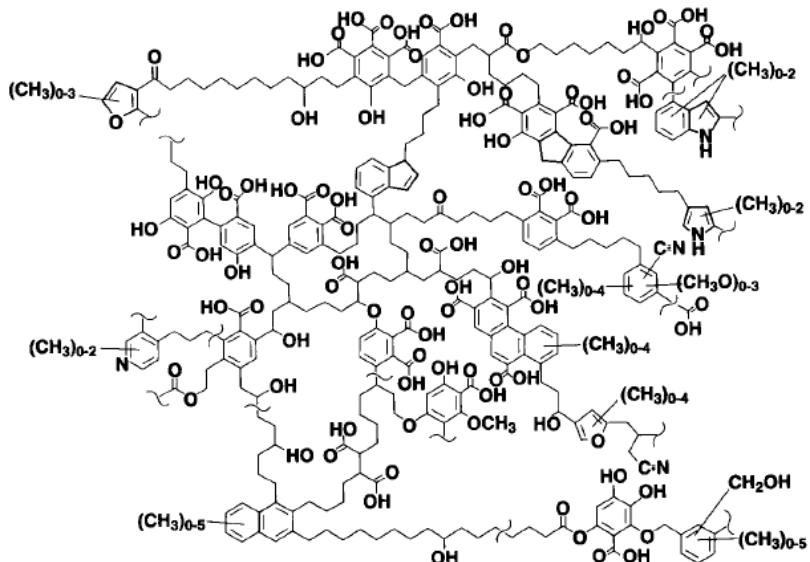
As substâncias não húmicas possuem natureza química definida e de baixa massa molar, sendo constituídas por carboidratos, proteínas, aminoácidos, açúcares, ceras, graxas, resinas e ácidos orgânicos, sendo que aproximadamente 15% da MO é composta pela fração não húmica (GONÇALVES, 2016). Devido a sua composição simples, o que favorece a alta taxa de decomposição por microrganismos, esses compostos são pouco persistentes no solo (ROSA, 2001; ZAPATA, 2021).

4.4.1.2 Substâncias húmicas

As substâncias húmicas (SH) são produtos das transformações químicas e biológicas dos resíduos vegetais e animais, bem como da atividade microbiana que ocorre no solo que apresentam estrutura química indefinida, formando uma mistura de compostos, conforme descrito por Rosa (2001) e Sparks (2002). As SH são o principal componente da MO, representando cerca de 80% do montante, contribuindo com cerca de 90% do carbono orgânico total (COT) do solo (PRIMO *et al.*, 2011).

As SH estão presentes junto às superfícies dos minerais existentes no solo e são distribuídas em três categorias, determinadas com base na solubilidade em meio ácido ou alcalino, os ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e as huminas (ROSA *et al.*, 2000). Gonçalves (2016) ressalta que os AH são substâncias compostas por macromoléculas de massa molecular elevada, insolúveis em meio ácido, apresentando coloração de castanha a preta, que são formadas a partir da decomposição de resíduos animais, vegetais e microbianos. A Figura 1 a seguir apresenta um exemplo de estrutura esquemática de AH. Já os AF são constituídos de polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, possuindo uma grande quantia de grupos carboxílicos e fenólicos. Por fim, as huminas podem apresentar composição variada, contendo compostos lipídicos, estruturas de carboidratos e aromáticos (PRIMO *et al.*, 2011).

Figura 1 – Exemplo de estrutura esquemática de Ácidos Húmicos (AH).



Fonte: Sparks (2002).

As SH se originam de acordo com as características físicas, químicas e biológicas do solo, cuja composição química varia de acordo com o tipo de solo e o clima da região, sendo formadas por uma mistura heterogênea e complexa de moléculas orgânicas, o que dificulta a determinação da estrutura dessas macromoléculas (PRIMO *et al.*, 2011).

Considerando que as SH são formadas por mistura heterogênea e complexa de moléculas orgânicas, não se tem completo conhecimento sobre sua estrutura química. Apresentam-se como moléculas de elevada massa molar, possuindo composição abundante de carboxilas, carbonilas e hidroxilas fenólicas. Cabe salientar que embora as substâncias húmicas apresentem estrutura aromática com grupos polares, elas possuem sítios hidrofóbicos, facilitando a deposição dos COV em sua estrutura (ROSA *et al.*, 2000; ZAPATA, 2021).

4.5 Trabalhos investigativos em áreas contaminadas

De acordo com o Artigo 22 da Resolução nº 420/09 (CONAMA, 2009), o objetivo principal do GAC é a eliminação ou minimização dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente, para que seja possível o planejamento e ocupação do solo para uso futuro da área.

Para atingir este objetivo, deve ocorrer inicialmente a identificação das áreas fonte suspeitas ou potenciais capazes de gerar contaminação no solo e na água subterrânea, informações estas que são obtidas durante a condução de uma Avaliação Ambiental Preliminar (AAP). Salienta-se que nas áreas em que houver indícios da existência de

contaminação, deverá ser realizada uma Investigação Ambiental Confirmatória (IAC) nas áreas estabelecidas durante a Fase I (AAP) do projeto, com o objetivo de confirmar ou não a presença de contaminantes em solo ou águas subterrâneas (ABNT, 2011). Posteriormente, é realizada a etapa de diagnóstico da área, a partir de Investigação Ambiental Detalhada (IAD) e Avaliação de Risco à Saúde Humana (AR), objetivando subsidiar a etapa de intervenção, após a confirmação da existência de substâncias químicas em concentrações superiores aos Valores de Investigação (VI) estabelecidos (CONAMA, 2009).

Cabe salientar que a partir da publicação da Resolução CONAMA nº 420/2009, outros atos foram criados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) com o objetivo de normatizar, em nível nacional, as etapas e procedimentos do GAC, tais como as normas NBR 15515-1:2021 (AAP), NBR 15515-2:2011 (IAC), NBR 15515-3:2013 (IAD) e NBR 16209:2013 (AR).

Na etapa de IAC se empregam diferentes métodos para avaliar se as áreas potenciais ou suspeitas, identificadas durante a condução da AAP, realmente se encontram contaminadas (SILVA e FILHO, 2009). A confirmação ou não da existência de contaminação se dá por meio da coleta e análises físico-químicas de amostras de solo, água subterrânea, água superficial ou vapores existentes na zona não saturada do aquífero. Os métodos que serão empregados para a constatação destas evidências são definidos através do modelo conceitual da AAP (ABNT, 2011).

Destaca-se que os resultados laboratoriais obtidos com as análises das amostras de solo e água subterrânea devem ser comparados aos valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/2009 (Anexo II). Quando confirmada a existência de concentrações acima dos Valores de Investigação (VI) da respectiva norma, a área será declarada como Contaminada sob Investigação (AI) (CONAMA, 2009).

4.5.1 Técnicas de amostragem e preservação de amostras de solo

Para a execução de sondagens para fins de qualidade ambiental, visando a coleta de amostras de solo para a realização de análises físicas e químicas, são utilizados os procedimentos descritos na ABNT NBR 15492:2007 - Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental - Procedimento.

A determinação do equipamento que será utilizado para a execução das sondagens para a coleta de amostras de solo deve levar em consideração as características e peculiaridades da área em estudo, como os parâmetros hidrogeológicos e as condições

ambientais da mesma, além da avaliação das vantagens e desvantagens de cada método. A ABNT NBR 15492:2007 (ABNT, 2007) sugere a utilização dos seguintes métodos: trado manual, trado espiral mecanizado, trado helicoidal oco (*Hollow Stem Auger*), trado helicoidal sólido (*Solid Stem Auger*), rotativa com fluido, rotopneumática, rotativa com cabo, rotativa com circulação reversa, percussora, cravação contínua (*Direct Push*), sônica e percussão com lavagem.

Cabe destacar que alguns dos métodos citados acima utilizam fluidos de perfuração, e por consequência acabam por descaracterizar a amostra de solo, prejudicando a posterior realização de análise laboratorial, e por este motivo acabam não sendo as metodologias mais adequadas para este objetivo. Desta forma, quando a realização das sondagens tem como objetivo a coleta de amostras de solo, devem ser utilizadas as metodologias de trado manual, trado espiral mecanizado, trado helicoidal oco (*Hollow Stem Auger*), trado helicoidal sólido (*Solid Stem Auger*), cravação contínua (*Direct Push*) ou sônica, que não utilizam nenhum fluido de perfuração (ABNT, 2007).

Após a realização das sondagens, dá-se continuidade ao processo com a coleta das amostras de solo, acondicionamento das mesmas na frascaria, com posterior envio para o laboratório selecionado, para a realização das análises físicas e químicas. Zapata (2021) destaca que os processos de coleta, preparação, preservação e transporte de amostras requerem uma série de ações de difícil controle durante as atividades de campo e laboratoriais, possibilitando perdas de COV via volatilização ou por biodegradação, resultando em dados não confiáveis, que podem não representar a real condição da presença de contaminantes na área em estudo.

Além disso, estudos recentes demonstram que procedimentos de amostragem simples, sem a utilização de reagentes de extração, resultaram em erros consideráveis na análise de COV (LEWIS *et al.*, 1994). Desta forma, a US EPA (Agência de Proteção Ambiental Americana) determina três procedimentos de amostragem alternativos para a determinação de COV por Cromatografia Gasosa (CG) a partir de amostrador de *headspace* (HS), sendo eles: I. Amostragem em frascos HS contendo água livre de voláteis; II. Amostragem em frascos HS contendo solvente orgânico, e; III. Amostragem em dispositivos vedados e herméticos (US EPA, 2014).

A amostragem que utiliza a água livre de voláteis como solvente extrator consiste na adição de uma alíquota de solo diretamente em água livre de voláteis durante o campo, visando assim evitar o deslocamento dos COV para a porção vazia do frasco, o que

consequentemente reduz as perdas por volatilização (LEWIS *et al.*, 1994; US EPA, 2014). Salienta-se que a aplicação deste método reduz as possíveis interferências que muitas vezes são ocasionadas com a utilização de solventes orgânicos, além de minimizar o risco da ocorrência de contaminação cruzada por COV, oriundo dos veículos utilizados no local, que estão presentes na atmosfera durante a realização da amostragem (ABNT, 2015).

Nos casos em que ocorre a preservação através do emprego de solvente orgânico, a amostra de solo é adicionada em um frasco contendo metanol, devendo a mesma ficar totalmente submersa no preservante. Esta metodologia apresenta resultados satisfatórios, considerando que não é constatada a ocorrência de processos de biodegradação e volatilização dos COV. Cabe salientar que isso ocorre devido à afinidade que o solvente orgânico (metanol) possui com compostos aromáticos e organoclorados (US EPA, 2014; ABNT, 2015).

Já a amostragem em dispositivos vedados e herméticos não requer a utilização de reagentes de extração, sendo uma alíquota de solo adicionada em um frasco vedável em vidro, que deve ser imediatamente fechado e refrigerado. Chegando ao laboratório, esta amostra é particionada e inserida em frascos de HS contendo algum solvente de extração, que pode ser água livre de voláteis ou metanol, para a realização de análise em CG (US EPA, 2014).

4.6 Técnicas de extração de substâncias húmicas

Objetivando uma melhor compreensão a respeito do comportamento das SH, as mesmas estão sendo estudadas sob diferentes aspectos, cuja primeira etapa é a extração destas SH presentes nos solos (ROSA *et al.*, 2000). A extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas são procedimentos prévios à caracterização das SH, os quais devem ocorrer com mínimas alterações estruturais, para que não ocorram erros nas futuras interpretações (GONÇALVES, 2016).

Rosa *et al.* (2000) destacam que ainda não existe uma única metodologia oficialmente adotada para extração das SH. Desta forma, vários métodos têm sido aplicados por pesquisadores para a extração e posterior fracionamento das SH, com a utilização diversas substâncias extratoras como agentes complexantes, misturas ácidas, solventes orgânicos ou até mesmo álcalis, sendo que o método mais amplamente empregado e citado como o mais eficiente é o procedimento proposto pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Esta metodologia consiste em 4 horas de extração através de solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) a 0,1 mol/L, mantida em temperatura ambiente, na razão solo/extrator 1:10

(m/v) sob atmosfera de nitrogênio (DICK *et al.*, 1998; ROSA *et al.*, 2000; PRIMO *et al.*, 2011; GONÇALVES, 2016).

A extração das SH pelo método descrito acima ocorre por meio de dois principais mecanismos, sendo o primeiro deles o rompimento de pontes de hidrogênio entre as moléculas orgânicas e a superfície do mineral, ou ainda a reação de troca de ligantes entre as hidroxilas do meio e os grupos carboxílicos e fenólicos da molécula da SH (DICK *et al.* 1998). Gonçalves (2016) destaca que dependendo do objetivo da análise, outros métodos de extração podem ser empregados.

Rosa *et al.* (2000) avaliaram diversos parâmetros do processo completo de extração de SH em amostras de turfa. Durante os estudos foram realizadas extrações variando-se as concentrações das soluções extratoras de Hidróxido de Sódio (NaOH) e Hidróxido de Potássio (KOH) entre 0,1; 0,5 e 1,0 mol/L, com razão turfa/extrator de 1:10 (m/v). As amostras com os extratores foram agitadas mecanicamente durante quatro horas, a temperatura ambiente (25-30 °C) e sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). Após a extração, a amostra foi centrifugada por dez minutos para a separação da fração insolúvel, denominada humina. O extrato húmico que possuía 50 mL foi concentrado em evaporador rotativo a 55 °C até chegar a cerca de 10 mL, onde posteriormente foi seco em estufa com circulação de ar. Salienta-se que o procedimento foi repetido variando-se o tempo de extração entre uma e oito horas.

Para a etapa de fracionamento das SH em AH e AF, o pH foi ajustado com solução de HCl a 6,0 mol/L até chegar em 1,5. Após decantação e centrifugação por 10 minutos, o AH foi seco em estufa de circulação de ar a 55 °C. Já o AF foi concentrado em evaporador rotativo operado a uma mesma temperatura e posteriormente seco em estufa. Por fim, determinou-se o teor de MO, através da diferença entre a massa de material seco que foi submetido à calcinação durante quatro horas e o resíduo obtido (ROSA *et al.*, 2000).

De acordo com Primo *et al.* (2011), o método de extração de Benites utiliza o NaOH a uma concentração de 0,1 mol/L, em uma relação solo/extrator de 1:10. Neste método a amostra permanece sob agitação durante quatro horas, com posterior centrifugação durante 15 minutos. Já o método de Swift usa Ácido Clorídrico (HCl) e NaOH em concentração de 0,1 mol/L, em uma relação solo/extrator de 1:10, cuja amostra permanece sendo agitada durante uma hora e centrifugada por 10 minutos.

Enquanto os pesquisadores Canellas *et al.* (2001) realizaram a extração dos AH com solução extratora de NaOH a uma concentração de 0,5 mol/L, na razão solvente/solo de 1:10

(v/v), sob atmosfera inerte de N₂. Já a separação dos AH se deu com a redução do pH da solução até 1,0, através da utilização de Ácido Clorídrico (HCl) a uma concentração de 6 mol/L. Destaca-se que a etapa de redissolução e precipitação foi repetida por três vezes. Em seguida, foram adicionados 200 mL de solução aquosa diluída de Ácido Fluorídrico (HF) e Ácido Clorídrico (HCl), e a amostra foi agitada por oito horas. Após, os AH foram lavados com água destilada até teste negativo com Nitrato de Prata (AgNO₃), com posterior secagem.

Gonçalves (2016) ressalta que as SH extraídas do solo costumam apresentar uma quantidade elevada de impurezas, que devem ser eliminadas antes da continuidade do processo com os estudos de caracterização. A diminuição ou remoção das impurezas inorgânicas ocorre através de repetidas dissoluções e precipitações.

Por fim, após os processos de extração, fracionamento e purificação, as SH são secas em estufa. Após a secagem, ocorre a determinação do teor de cinzas, através de calcinação, e as amostras são enviadas para caracterização (DICK *et al.*, 1998; CANELLAS *et al.*, 2001).

4.7 Caracterização das substâncias húmicas

De acordo com Primo *et al.* (2011), as SH são quimicamente semelhantes, cujas frações (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) podem ser diferenciadas por determinadas características como massa molecular, cor, grau de polimerização, presença de grupos funcionais e seus teores de carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). Cabe salientar que o estudo das SH no solo desenvolveu-se significativamente nas últimas décadas com a criação de novas metodologias e equipamentos, porém, ainda não há um modelo definido para a estrutura química das substâncias humificadas da MO, que são formadas por uma mistura heterogênea e complexa de moléculas orgânicas, polimerizadas e com massa molecular bastante variada (PRIMO *et al.*, 2011). Cabe salientar que os AH representam a fração reativa mais estável da matéria orgânica humificada (CANELLAS *et al.*, 2001).

Os estudos realizados para a compreensão das SH ocorrem em diversas fases, desde a definição da metodologia de extração, fracionamento e posterior purificação das SH. Por fim, realiza-se a caracterização destas SH extraídas, na grande maioria dos casos através de técnicas espectroscópicas, que proporcionam a compreensão da composição química e estrutura das substâncias húmicas. Além disso, são utilizadas ferramentas como análise da composição elementar, análise termogravimétrica e quantificação de grupos funcionais (GONÇALVES, 2016).

4.7.1 Determinação da composição química – análise elementar

A análise elementar é uma metodologia utilizada mundialmente para a avaliação da composição química da matéria orgânica, através da determinação dos seus principais elementos constituintes (C, O, H, N, S) via processo automatizado e com precisão elevada. Cabe salientar que este método de análise pode ser empregado a amostras de solo ou diretamente às SH (GONÇALVES, 2016).

O equipamento analisador elementar aquece a amostra em temperatura próxima a 1.000 °C, em meio rico em oxigênio, convertendo todo o carbono (C) existente na amostra a dióxido de carbono (CO₂) (GONÇALVES, 2016). Sato (2013) ressalta que o CO₂, assim como os demais gases de combustão (N₂, H₂O e SO₂), são segregados por cromatografia e detectados através de condutividade térmica ou pela metodologia de infravermelho.

Cabe salientar que a análise elementar apresenta uma desvantagem em seu uso, que é a pouca acessibilidade devido ao seu custo elevado, o que acaba tornando a disponibilidade de equipamento (analisador elementar) limitada a poucos laboratórios de órgãos de pesquisa e universidades em determinadas regiões do Brasil (SATO, 2013).

5 DADOS DO ESTUDO PRÉVIO

Previamente ao início das atividades deste estudo, foi conduzida uma avaliação dos procedimentos realizados por Zapata (2021) para a coleta de amostras de solo, preparo destas amostras, dopagem controlada das mesmas e análises laboratoriais das amostras de solo para os parâmetros de COV, procedimentos estes que se encontram descritos nos subitens a seguir.

5.1 Coleta de amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas em três áreas distintas, anteriormente submetidas a processos investigativos, nos quais a suspeita de contaminação por COV fora descartada. Estas áreas estão localizadas nos municípios gaúchos de Novo Hamburgo (SL-01), São Leopoldo (SL-02) e na capital, Porto Alegre (SL-03). As amostras foram coletadas através da metodologia de trado manual, de acordo com as normativas estabelecidas, em profundidade entre 0,90m e 1,10m. Salienta-se que todos os solos coletados foram enquadrados, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), como Argissolos (ZAPATA, 2021). Sabe-se que a matéria orgânica se concentra nos primeiros 20 cm de solo, mas as amostras foram coletadas em maiores profundidades, considerando que em áreas contaminadas, os contaminantes raramente ficam em uma porção tão superficial do solo.

5.2 Preparação das amostras de solo

Posteriormente à coleta, todas as amostras oriundas das três áreas foram quarteadas, selecionadas e submetidas à secagem em estufa durante 8 horas. Após a secagem, as amostras foram deformadas, com auxílio de um almofariz, até a granulometria desejada (<2 mm), com posterior peneiramento. As amostras foram novamente quarteadas e selecionadas, acondicionadas em sacos plásticos herméticos (*ziplock*) e encaminhadas para os laboratórios para a realização de análises físico-químicas e ensaios teste entre os métodos avaliados (ZAPATA, 2021). Cabe salientar que dentre as análises físico-químicas está o parâmetro Teor de Matéria Orgânica (%), informação esta que é de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

5.3 Dopagem das amostras de solo e adição dos solventes de extração

De acordo com Zapata (2021), para os solos oriundos das três áreas, foram preparadas amostras para os três métodos de preservação: sem preservação química, preservação em água

livre de voláteis e em solvente orgânico (metanol), para posterior análise laboratorial do parâmetro varredura de VOC pelo método analítico de Cromatografia Gasosa (CG) a partir de amostrador de *headspace* (HS).

Para o preparo da solução de dopagem, foi utilizada Gasolina Comum e água mineral comercial. As amostras de solo foram contaminadas com volumes de solução de dopagem que variaram de acordo com o tipo de preservante utilizado. Após a dopagem do solo, os frascos foram imediatamente fechados e armazenados em refrigeradores em temperatura estabelecida pela normativa. Por fim, as amostras foram encaminhadas para o laboratório para a realização das análises em método sensível para a varredura de 61 (sessenta e um) COV, incluindo compostos como hidrocarbonetos aromáticos, metanos, etanos e etenos clorados (ZAPATA, 2021).

5.4 Análise laboratorial de Compostos Orgânicos Voláteis

Além das análises químicas, as amostras de solo foram submetidas a análises para a avaliação das características físico-químicas. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2 abaixo.

Figura 2 – Principais características físico-químicas e de granulometria dos solos avaliados no estudo anterior.

Parâmetros	SL-01	SL-02	SL-03
pH	4,60	4,50	5,20
MO (%)	3,30	0,30	0,70
fOC (%)	2,78	0,30	0,53
Sat_CTC (%)	37,00	14,00	59,00
Sat_Al (%)	14,90	54,40	3,00
Argila (%)	22	14	13
Areia (%)	35	78	43
Silte (%)	43	8	44

LEGENDA: MO: Matéria Orgânica; fOC: Fração Orgânica de Carbono; Sat_CTC: Saturação das Bases_Capacidade de Troca de Cátions; Sat_Al: Saturação de Alumínio.

Fonte: Zapata, 2021.

Cabe salientar que a amostra denominada SL-01 foi extraída de uma porção do terreno que é alagável em determinados períodos do ano, com baixa atividade oxidativa e atividade microbiana decompositora, resultando em condição de matéria orgânica elevada (3,3%) (ZAPATA, 2021).

A Figura 3 abaixo apresenta os resultados analíticos obtidos (média das triplicatas) para as análises dos COV.

Figura 3 – Resultados das análises químicas para varredura de COV nos solos avaliados no estudo anterior.

Composto	S/P (1A)	Método de Amostragem	
		Água (1B)	Metanol (1C)
SL-01 (mg/kg)			
1,2,4-TB	0,04830 ± 0,0119	0,18935 ± 0,0373	0,37701 ± 0,0949
1,3,5-TB	0,02004 ± 0,0044	0,06826 ± 0,0119	0,14263 ± 0,0313
Est	<LQA	0,01194 ± 0,0004	0,07912 ± 0,0083
IsoPB	0,00681 ± 0,0008	0,01716 ± 0,0019	0,07072 ± 0,0066
n-PB	0,01234 ± 0,0025	0,04496 ± 0,0108	0,12412 ± 0,0276
Ben	0,02755 ± 0,0072	0,28812 ± 0,0551	1,75594 ± 0,1942
E-Ben	0,03840 ± 0,0057	0,24896 ± 0,0279	0,80758 ± 0,1161
m,p-Xil	0,07515 ± 0,0112	0,32806 ± 0,0326	1,11564 ± 0,1453
o-Xil	0,09703 ± 0,0227	0,06161 ± 0,0036	0,63580 ± 0,0786
SL-02 (mg/kg)			
1,2,4-TB	0,00568 ± 0,0003	0,18508 ± 0,0196	0,36704 ± 0,0904
1,3,5-TB	0,00448 ± 0,0000	0,05390 ± 0,0058	0,14263 ± 0,0002
Est	<LQA	0,10416 ± 0,0437	0,09259 ± 0,0130
IsoPB	<LQA	0,01274 ± 0,0015	0,06581 ± 0,0039
n-PB	<LQA	0,03239 ± 0,0042	0,11829 ± 0,0214
Ben	<LQA	0,25552 ± 0,0295	1,46684 ± 0,1143
E-Ben	0,00444 ± 0,0003	0,08429 ± 0,0115	0,73792 ± 0,1004
m,p-Xil	0,00878 ± 0,0004	0,14140 ± 0,0191	1,04444 ± 0,1332
o-Xil	0,00548 ± 0,0002	0,09773 ± 0,0165	0,61165 ± 0,0725
SL-03 (mg/kg)			
1,2,4-TB	0,00681 ± 0,0008	0,23081 ± 0,0163	0,36509 ± 0,0324
1,3,5-TB	0,00479 ± 0,0002	0,06895 ± 0,0063	0,14373 ± 0,0126
Est	<LQA	0,16622 ± 0,1662	0,09194 ± 0,0080
IsoPB	<LQA	0,01804 ± 0,0044	0,06403 ± 0,0066
n-PB	<LQA	0,04962 ± 0,0065	0,10242 ± 0,0168
Ben	0,00221 ± 0,0004	0,38235 ± 0,0760	1,47558 ± 0,2081
E-Ben	0,00509 ± 0,0003	0,08512 ± 0,0100	0,70680 ± 0,0774
m,p-Xil	0,00975 ± 0,0004	0,13924 ± 0,0136	1,05018 ± 0,1271
o-Xil	0,00662 ± 0,0008	0,10316 ± 0,0141	0,53995 ± 0,0556

LEGENDA: S/P: Sem Preservação; LQA: Limite de Quantificação da Amostra.

Fonte: Zapata, 2021.

Conforme descrito por Zapata (2021), considerando que o método sem preservação tenha apresentado concentrações muito baixas, os resultados obtidos indicam relação direta com a composição da matriz mineral dos solos, tendo em vista que os solos com maiores teores de matéria orgânica (SL-01 e SL-03) apresentaram concentrações mais elevadas. A autora ainda destacou que os COV possuem um maior potencial de se difundir em meio à matriz porosa através da adsorção. Neste processo, as substâncias húmicas presentes na

matéria orgânica atuam como agente solubilizante, retendo a partição hidrofóbica da solução dopante em sua estrutura.

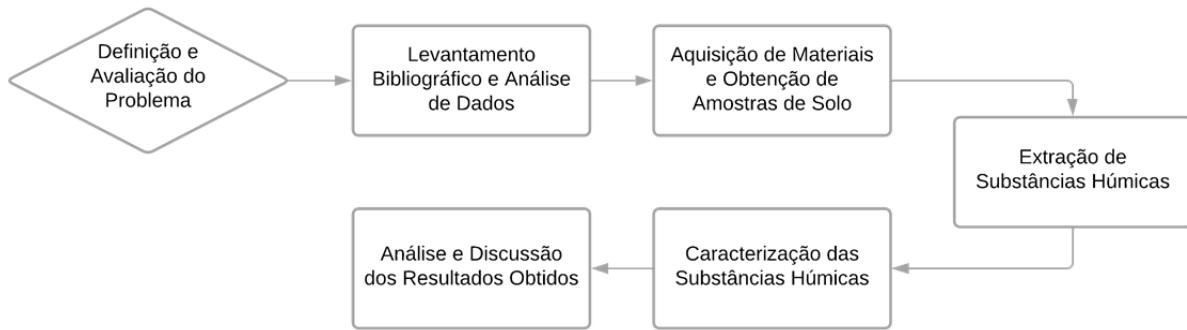
Já para as amostras preservadas em água livre de voláteis, os compostos que apresentam baixa pressão de vapor e altos coeficientes de partição n-octanol-água (Kow) apresentaram as menores concentrações. Salientou-se que a partição hidrofóbica pode ser determinada pelo Kow, parâmetro este que define a relação entre a concentração do composto que possui maior afinidade com as fases orgânica e aquosa. Desta forma, quanto menor a polaridade do composto, maior será a afinidade com a fase orgânica. Logo, quanto maior o Kow, mais hidrofóbica ela será e consequentemente encontrará tendência de absorção pela fração orgânica. Essa relação demonstra que, por se tratar de um solvente polar (água), os compostos apolares buscam permanecer adsorvidos na superfície da matéria orgânica, partição pela qual encontram maior afinidade (ZAPATA, 2021).

Para as amostras preservadas em metanol, assim como para o solvente água, as concentrações obtidas acompanharam a pressão de vapor dos compostos avaliados. A autora destacou que ainda que o método tenha conseguido uma boa recuperação das concentrações, essas guardam relação com as características físico-químicas dos solos. Por fim, concluiu-se que o método de preservação em água apresentou concentrações inferiores, quando comparado à preservação com metanol, uma vez que os COV (compostos apolares) possuem maior hidrofobicidade, encontrando maior afinidade com o solvente orgânico apolar (ZAPATA, 2021).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia aplicada na realização deste estudo consiste em cinco etapas principais que estão interligadas entre si, de maneira que a execução da fase seguinte depende das informações obtidas na anterior. Os procedimentos que foram realizados estão apresentados no fluxograma da Figura 4 e encontram-se detalhados a seguir.

Figura 4 – Fluxograma da metodologia de trabalho aplicada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Cabe destacar que a coleta, preparo, contaminação e análise laboratorial das amostras de solo foram etapas realizadas por Zapata (2021), conforme informações contidas no Capítulo 5 deste documento.

6.1 Definição e avaliação do problema

Nesta etapa ocorreu a definição do problema, bem como as estratégias e procedimentos que poderiam ser utilizados para saná-lo. No estudo previamente elaborado por Zapata (2021), constatou-se que a extração empregando metanol foi o método mais robusto para a recuperação dos COV e que tais resultados apresentaram relação com as concentrações de matéria orgânica nos solos avaliados. Neste sentido, foi identificada a oportunidade de avaliar a relação com as concentrações de matéria orgânica através da condução do presente trabalho.

Salienta-se que o acesso aos dados laboratoriais e amostras de solo, obtidos no trabalho elaborado por Zapata (2021) foi concedido pela autora, face o interesse na continuidade dos estudos nesse tema.

6.1.1 Levantamento bibliográfico e análise de dados

Nesta etapa buscou-se a pesquisa, a reunião e a análise das informações necessárias acerca da problemática e do tema proposto para este estudo, visando a avaliação das metodologias já empregadas para a extração das SH presentes em amostras de solo. Por meio da consulta em trabalhos acadêmicos relacionados ao assunto, foi possível obter as informações necessárias para subsidiar a revisão bibliográfica, assim como para o planejamento e execução das atividades de preparo de amostras.

6.2 Aquisição de materiais e obtenção das amostras de solo

Após o levantamento bibliográfico e a análise de dados, foi realizada a aquisição dos materiais necessários pela empresa LZ Ambiental, que seriam utilizados para o preparo das amostras no laboratório da Universidade La Salle, localizado na cidade de Canoas/RS.

Além disso, foram obtidas as amostras de solo (ST-01 - anteriormente SL-01, ST-02 - anteriormente SL-02 e ST-03 - anteriormente SL-03), devidamente preparadas para uso, oriundas de três diferentes áreas localizadas em Porto Alegre/RS e sua região metropolitana, como mostra a Figura 5. Cabe salientar que estas amostras foram fornecidas voluntariamente pela pesquisadora Zapata (2021), que na ocasião da execução do seu Trabalho de Conclusão de Curso coletou um volume de solo maior do que seria utilizado em seu estudo, as mantendo devidamente armazenadas para a continuidade do mesmo, que se deu a partir da realização desta monografia. As três amostras de solo fornecidas por Zapata (2021) já haviam passado por preparação prévia, que contemplou o quarteamento e seleção das amostras, secagem em estufa, deformação e posterior peneiramento até a granulometria desejada (<2 mm).

Figura 5 – Visualização das três amostras de solo (ST-01, ST-02 e ST-03) fornecidas por Zapata (2021) para a realização dos ensaios laboratoriais.



Fonte: Da autora.

6.3 Extração das substâncias húmicas

As atividades práticas laboratoriais para extração das SH das três amostras de solo (ST-01, ST-02 e ST-03) foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade La Salle em Canoas/RS, utilizando como base a metodologia adaptada de Rosa *et al.* (2000), cujas etapas e procedimentos encontram-se detalhados nos subcapítulos apresentados a seguir. Destaca-se que todas as etapas e preparações foram realizadas em triplicata (R1, R2 e R3), resultando em nove amostras de solo no total.

6.3.1 Preparo das soluções

A primeira etapa para a extração das SH se deu com o preparo das soluções extratoras. Foi realizado o preparo de 2 litros de solução ácida (HCl) com concentração de 0,5 M, bem como 2 litros de solução básica (NaOH) com concentração de 0,5 M, conforme apresentado nas Figuras 6 e 7 a seguir.

Figura 6 – Visualização do preparo da solução ácida de HCl, que será utilizada para o tratamento das amostras de solo.



Fonte: Da autora.

Figura 7 – Homogeneização da solução extratora básica de NaOH.



Fonte: Da autora.

Por fim, as soluções foram homogeneizadas e transferidas para embalagens plásticas, para o armazenamento das mesmas até o próximo procedimento prático.

6.3.2 Tratamento e extração

Após o preparo das soluções, deu-se início à etapa de tratamento em meio ácido e extração das SH em meio básico. O procedimento foi iniciado com a pesagem e colocação de 5 g de cada amostra de solo em um frasco plástico. Considerando que para cada tipo de solo (ST-01, ST-02 e ST-03) foram preparadas amostras em triplicata (R1, R2 e R3), ao final do preparo foram obtidas nove amostras, denominadas ST-01_R1, ST-01_R2, ST-01_R3, ST-02_R1, ST-02_R2, ST-02_R3, ST-03_R1, ST-03_R2 e ST-03_R3.

Em cada frasco plástico, contendo 5 g de solo, para o tratamento inicial de solubilização dos metais, compostos orgânicos e carboidratos, foram colocados 30 mL da solução ácida (HCl) com concentração de 0,5 M, com razão solo/extrator de 1:6 (m/v). Os frascos foram colocados em um equipamento agitador orbital, modelo Incubadora Shaker SP 222, da marca SP Labor, e foram agitados durante duas horas, à temperatura ambiente, conforme apresentado na Figura 8 a seguir. Após este período, os frascos foram retirados do agitador orbital e o sobrenadante líquido foi colocado em tubos de ensaio (Figura 9). Já os nove frascos contendo os resíduos sólidos, foram reservados em geladeira.

Figura 8 – Visualização das amostras de solo no equipamento agitador orbital, após a adição da solução ácida.



Fonte: Da autora.

Figura 9 – Colocação do sobrenadante líquido das amostras em tubos de ensaio, após a etapa de agitação.



Fonte: Da autora.

Os tubos de ensaio contendo os sobrenadantes foram colocados em Centrifuga para Tubo, modelo Q222, da marca Quimis, em velocidade de 176 rpm por cinco minutos, conforme apresentado na Figura 10. Após o término da centrifugação, a porção sobrenadante líquida das três triplicatas (R1, R2 e R3) de cada amostra foi removida dos tubos de ensaio e colocada em frascos plásticos limpos (Figuras 11 e 12). Os frascos contendo os sobrenadantes das três amostras (ST-01, ST-02 e ST-03) foram acondicionados em geladeira para a

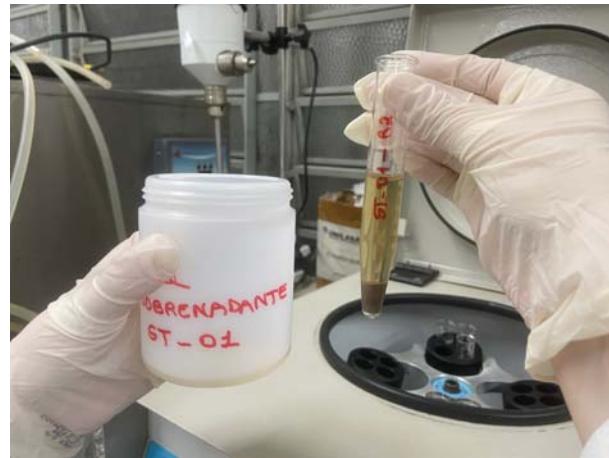
continuidade do procedimento. A porção sólida das amostras que estava nos tubos de ensaio foi unificada com os sólidos contidos nos nove frascos, com a repetição de todo o procedimento citado acima, por mais duas vezes, totalizando três tratamentos através de solução ácida de Ácido Clorídrico (HCl) a 0,5 M.

Figura 10 – Visualização dos tubos de ensaio no equipamento centrífuga.



Fonte: Da autora.

Figura 11 – Tubo de ensaio contendo a amostra ST-01_R2 após a centrifugação.



Fonte: Da autora.

Figura 12 – Visualização dos frascos plásticos contendo o sobrenadante do tratamento das amostras ST-01, ST-02 e ST-03 com solução ácida.

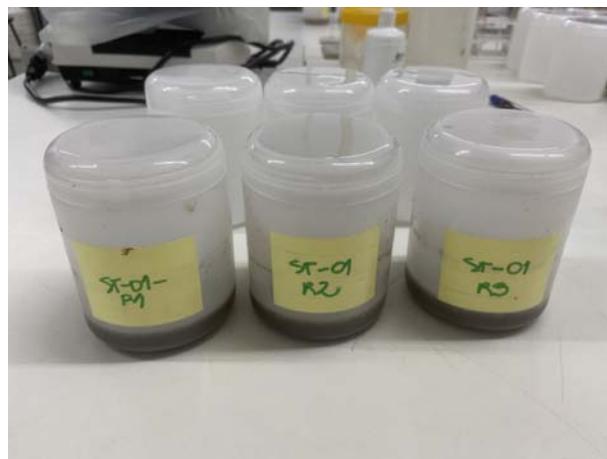


Fonte: Da autora.

A porção sólida das amostras foi unificada no seu respectivo frasco plástico e em cada frasco foram colocados 30 mL da solução extratora básica (NaOH) com concentração de 0,5 M, com razão solo/extrator de 1:6 (m/v). Os frascos foram colocados no equipamento agitador orbital e foram agitados durante duas horas. Após este período, os frascos foram retirados do agitador orbital (Figura 13) e o sobrenadante líquido, contendo a matéria orgânica da amostra, foi separado por centrifugação (Figura 14), reservado e armazenado sob refrigeração.

Cabe destacar que os sobrenadantes das triplicatas das amostras ST-01 e ST-03 apresentaram coloração escura, possivelmente devido à quantidade de matéria orgânica existente nas referidas amostras, enquanto o sobrenadante da amostra ST-02 apresentou uma coloração mais clara.

Figura 13 – Frascos contendo as amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 após a agitação.



Fonte: Da autora.

Figura 14 – Tubos de ensaio contendo as amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 após a centrifugação.



Fonte: Da autora.

O procedimento de extração em meio básico foi realizado repetidas vezes para cada uma das três amostras (ST-01, ST-02 e ST-03), até que o sobrenadante apresentasse uma coloração mais clara e translúcida, conforme apresenta a Figura 15. Para as amostras ST-01 e ST-02 foram realizadas três extrações, já para a amostra ST-03 foram realizadas quatro extrações com a solução de NaOH. Após as extrações, as frações líquidas de cada uma das nove amostras foram unificadas em um recipiente plástico. Os frascos contendo os sobrenadantes, bem como os tubos de ensaio contendo a porção sólida, foram acondicionados em geladeira até a próxima etapa do procedimento.

Figura 15 – Detalhe das amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 após a realização das três extrações com NaOH.



Fonte: Da autora.

Cabe salientar que as extrações em meio básico foram realizadas visando à separação das SH, presentes no sobrenadante líquido, das huminas, existentes na porção sólida das amostras.

6.3.3 Filtração e acidificação

Após as repetidas extrações, os sobrenadantes líquidos (SH) das nove amostras foram filtrados, com o auxílio de filtros de papel, para a remoção da porção de argila que não sedimentou com a centrifugação (Figuras 16 e 17). Salienta-se que a amostra ST-02 apresentou a maior quantidade de argila após a etapa de filtração.

Figura 16 – Visualização da filtragem das amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 para remoção da porção argilosa.



Fonte: Da autora.

Figura 17 – Detalhe da amostra ST-01_R2 durante o processo de filtração.

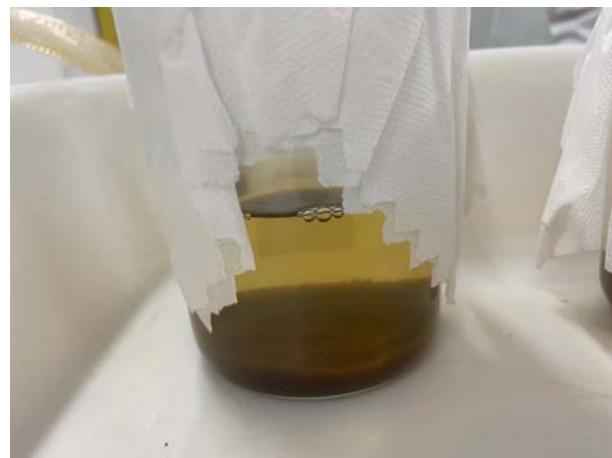


Fonte: Da autora.

As amostras filtradas foram acondicionadas em Béquer e tiveram seu volume completado com água destilada. Posteriormente as amostras foram acidificadas com HCl concentrado até alcançarem o pH 2. Os recipientes foram colocados em repouso na geladeira, para que ocorresse a precipitação da porção sólida da amostra.

Para continuidade à etapa prática de separação das SH, os Béquer contendo as amostras acidificadas foram retirados cuidadosamente do refrigerador. Após o repouso, a porção sólida precipitou para o fundo, conforme apresenta a Figura 18.

Figura 18 – Visualização da amostra após a precipitação da porção sólida.



Fonte: Da autora.

6.3.4 Purificação

A porção líquida sobrenadante de cada uma das nove amostras foi removida e colocada em copos de Béquer limpos, que foram reservados, conforme demonstra a Figura 19. Cabe salientar que nestes sobrenadantes encontram-se os ácidos fúlvicos (AF) das amostras.

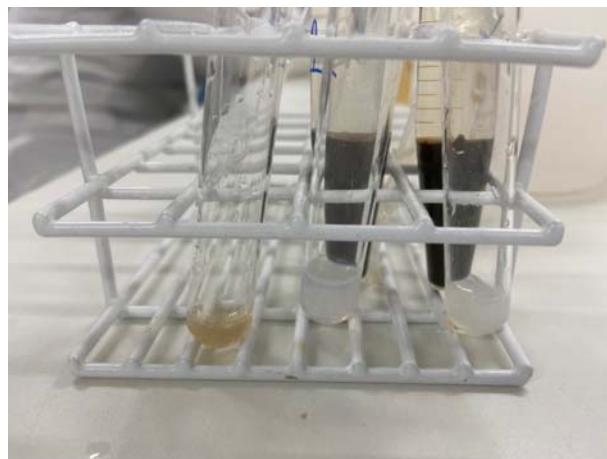
Figura 19 – Detalhe da porção sólida e do sobrenadante líquido da amostra ST-01_R3 após a segregação dos AH e AF.



Fonte: Da autora.

A porção sólida precipitada de cada uma das amostras, que contém os AH, foi ressolvabilizada com o auxílio de água destilada e posteriormente centrifugada para segregação da porção sólida e líquida. Após a centrifugação, removeu-se uma pequena alíquota de cada amostra, que foi colocada em tubos de ensaio limpos, para a realização de teste para Cloreto de Sódio (NaCl). Este teste é realizado com a aplicação de uma gota de Nitrato de Prata (AgNO_3) na alíquota. Caso ocorra a precipitação do AgNO_3 e a alíquota fique com a aparência esbranquiçada, é porque ainda há a presença de NaCl na amostra, conforme apresenta a Figura 20.

Figura 20 – Visualização das alíquotas esbranquiçadas, com AgNO_3 precipitado, indicando a presença de NaCl .



Fonte: Da autora.

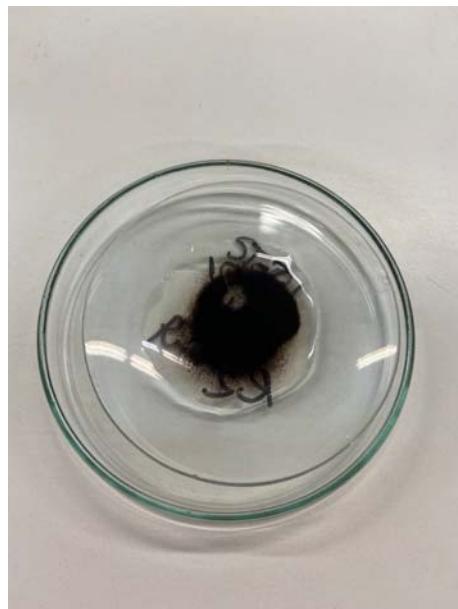
Com a reação do AgNO_3 confirmando a presença de NaCl , o procedimento de lavagem das amostras com água destilada foi repetido até que não ocorresse mais a formação de precipitado de Cloreto de Prata (AgCl), o que indicava que o sobrenadante das alíquotas estava livre de cloretos.

As amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3 passaram por onze lavagens. Já para as amostras ST-02_R1, ST-02_R2 e ST-02_R3 foram necessárias apenas três purificações. Por fim, nas amostras ST-03_R1, ST-03_R2 e ST-03_R3 a etapa de lavagem foi realizada nove vezes. Finalizadas as purificações, a porção líquida fora removida e segregada para descarte, restando apenas a fração sólida de AH. Desta forma, as amostras encontravam-se prontas para as próximas etapas, que contemplam a secagem, pesagem e determinação de teor de cinzas.

6.3.5 Secagem, pesagem e determinação de teor de cinzas

A porção sólida das nove amostras, onde estão presentes os AH, foi removida dos tubos de ensaio com o auxílio de água destilada e colocada em vidros de relógio (Figura 21) para posterior secagem em estufa (Figura 22).

Figura 21 – Porção sólida da amostra ST-01_R2 colocada em vidro de relógio.



Fonte: Da autora.

Figura 22 – Visualização das amostras colocadas na estufa para secagem.



Fonte: Da autora.

As amostras permaneceram na estufa, a uma temperatura de 70°C, durante oito horas, até a sua secagem completa. Os AH extraídos foram retirados dos vidros de relógio e pesados em balança analítica. Após a pesagem, os AH foram colocados em cápsulas plásticas para armazenamento (Figura 23) em temperatura ambiente e posterior envio ao laboratório para a realização das análises elementares.

Figura 23 – Detalhe das cápsulas plásticas contendo os ácidos húmicos extraídos das amostras ST-01_R1, ST-01_R2 e ST-01_R3.



Fonte: Da autora.

O teor de cinzas dos AH extraídos foi determinado calcinando-se o material em forno mufla, a 750 °C durante quatro horas, em cadinho de porcelana previamente tarado. Após o resfriamento das amostras à temperatura ambiente, é realizada uma nova pesagem. A determinação do teor de cinzas se dá pela relação entre a massa de amostra seca, que foi submetida à calcinação, e o resíduo obtido após a calcinação (ROSA, 2001). Cabe salientar que os elementos orgânicos são calcinados nesta etapa, restando apenas a porção inorgânica da amostra, incluindo resíduos de argila (DICK *et al.*, 1998).

6.4 Caracterização das substâncias húmicas

6.4.1 Determinação da composição química – análise elementar

As três amostras de AH extraídas de solos urbanos (ST-01, ST-02 e ST-03) foram enviadas ao Laboratório de Análises Químicas (LAQ) para a realização da análise elementar de CHN (carbono, hidrogênio e nitrogênio). O LAQ pertence ao Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), localizado na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), na cidade de Porto Alegre/RS.

Para a análise elementar foi utilizado método interno denominado POP.LAQ.03, para a determinação de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) em solos, carvão, rochas e minerais. Vale salientar que o método utilizado para análise elementar das amostras de AH é baseado nas normas ASTM D5373 e ASTM D4239.

Destaca-se que as amostras foram analisadas em um analisador elementar denominado “Equipamento 0035LAQ Leco Truspec CHN”, que determina as percentagens de carbono,

hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio em microamostras sólidas ou líquidas. De acordo com o fabricante LECO (2021), uma amostra pesada é colocada no equipamento e lançada no forno de combustão de alta temperatura, permitindo a combustão da mesma. Para a detecção de carbono, hidrogênio e enxofre são utilizados detectores infravermelhos independentes, enquanto o nitrogênio é medido usando um sistema de detecção de condutividade térmica. Dentre os padrões utilizados estão os Leco EDTA LRM Lote 1061 e Leco COAL LCRM Lote 15030, onde a curva de calibração construiu-se com pontos de (0,03 a 2,5) mg de cada elemento a partir do padrão utilizado.

No dia 13 de janeiro de 2022 foi emitido o Relatório de Ensaios, contendo os resultados obtidos na análise das três amostras de AH, que serão avaliados e discutidos no capítulo seguinte. O Relatório de Ensaios das amostras ST-01, ST-02 e ST-03, oriundo do Laboratório de Análises Químicas (LAQ) encontra-se apresentado integralmente no Anexo A deste documento.

6.4.2 Cálculos das razões atômicas

Após a realização da análise elementar CHN das amostras de AH, foram realizados os cálculos das razões atômicas C/N, H/C e O/C. Os cálculos foram efetuados através da divisão das porcentagens dos elementos, por suas respectivas massas atômicas, conforme equações apresentadas abaixo.

$$\frac{C}{N} = \frac{\%C}{\frac{\%N}{14}} \quad \frac{H}{C} = \frac{\%H}{\frac{\%C}{12}} \quad \frac{O}{C} = \frac{\%O}{\frac{\%C}{12}}$$

6.4.3 Cálculos dos índices de polaridade

Por fim, como informação adicional, realizaram-se os cálculos dos índices de polaridade (IP) das amostras de AH, que foram efetuados através da divisão das porcentagens dos elementos O e N, pela porcentagem de C, conforme equação apresentada a seguir.

$$IP = \frac{(\%O + \%N)}{\%C}$$

7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 Extração das substâncias húmicas

As massas das amostras de ácidos húmicos (AH) extraídos encontram-se apresentados na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Massas dos AH extraídos.

Amostra de Solo	Massa de Ácidos Húmicos (AH)	Soma	Média	Desvio Padrão
ST-01_R1	87,8 g	742,9 g	247,6 g	322,65 g
ST-01_R2	619,0 g			
ST-01_R3	36,1 g			
ST-02_R1	4,3 g	12,7 g	4,2 g	0,31 g
ST-02_R2	4,5 g			
ST-02_R3	3,9 g			
ST-03_R1	143,2 g	465,2 g	155,1 g	103,51 g
ST-03_R2	264,0 g			
ST-03_R3	58,0 g			

Fonte: Da autora.

A discrepância significativa entre os valores de massa dos AH das triplicatas das amostras ST-01 e ST-03 se deve às perdas ocorridas durante o processo de extração das SH, principalmente na etapa de filtração e também nas transferências entre frascos e tubos de ensaio. Salienta-se que essas perdas eram esperadas, considerando que não se trata de um processo controlado.

Com base nas massas dos AH extraídos das amostras após a etapa de extração de SH, foi possível realizar uma comparação com os valores obtidos por Zapata (2021) para a análise do parâmetro MO presente em cada uma das três amostras de solo.

Analizando os valores, verifica-se que as quantidades de AH extraídos foram diretamente proporcionais à quantidade de MO presente nas amostras de solo analisadas por Zapata (2021). Desta forma, conclui-se que os resultados obtidos foram coerentes com os resultados apresentados no estudo prévio.

Cabe destacar que a amostra denominada SL-01/ST-01, oriunda de uma área localizada no município de Novo Hamburgo/RS, apresentou os maiores valores de MO presente no solo (3,3%) e para o somatório das massas de AH (742,9 g) oriundo das extrações realizadas em triplicatas. Tais resultados apresentam uma relação direta com o local onde a

amostra foi coletada, sendo que o mesmo encontra-se em uma porção do terreno que é alagável em determinados períodos do ano, possuindo baixa atividade oxidativa e atividade microbiana decompositora, resultando em condição de concentração de MO, e consequentemente dos seus AH, mais elevadas (ZAPATA, 2021). Já a amostra ST-02 apresentou os menores valores de MO e de AH extraídos, o que pode ser explicado pela granulometria do solo, que é mais arenoso, e também pela localização do ponto de coleta, que se encontrava em área de várzea, local este onde o solo passa por repetidos processos de lixiviação.

7.2 Caracterização das substâncias húmicas

7.2.1 Determinação da composição química – análise elementar

Na Tabela 2, apresentada abaixo, encontram-se descritos os resultados analíticos obtidos com a caracterização elementar CHN das amostras de AH.

Tabela 2 – Resultados obtidos com a análise elementar das amostras de AH.

Amostra de AH	% Cinzas	% C	% H	% N	% O*
ST-01	35,55	16,72	2,15	1,31	44,27
ST-02	22,22	25,74	6,07	<0,02	45,95
ST-03	21,17	14,29	2,08	0,50	61,95

“<LD”: menor que o Limite de Detecção, que é de 0,02%. “*”: o conteúdo de O foi determinado por diferença.

Fonte: Da autora, 2022.

Para as amostras de AH foram determinados os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e, descontado o teor de cinzas obtido pela calcinação, foi calculado o teor de oxigênio (O) por diferença.

Na literatura existem propostas estruturais para as frações humificadas da MO, entretanto, ainda não há um modelo definido para a estrutura química destas frações, devido à complexidade e heterogeneidade estrutural das SH (ROSA, 2001; PRIMO *et al.*, 2011).

De acordo com Dick *et al.* (1998), na correção dos valores elementares para uma base livre de cinzas, especialmente nas amostras de AH extraídas com NaOH, a eventual presença de minerais que se decompõem em temperaturas inferiores a 750°C, como por exemplo a caulinita, poderia levar a um valor de teor de cinzas superestimado.

Após a avaliação dos valores obtidos com a análise elementar, foram observadas diferenças significativas nas características químicas dos AH de cada um dos três solos

avaliados. As porcentagens dos elementos acima mencionados variaram entre 14,29 e 25,74% de C, entre 2,08 e 6,07% de H, entre <0,02 e 1,31% de N e 44,27 e 61,95% de O. Cabe destacar que a amostra de AH denominada ST-02 apresentou maiores conteúdos de C e H, enquanto não houve detecção de concentração de N.

Tendo em vista que as folhas e galhos de árvores possuem elevadas concentrações de N, os baixos valores obtidos para o elemento N podem possuir relação com a pequena quantidade, ou ainda inexistência, de serrapilheira nas áreas onde as amostras de solo foram coletadas, considerando que ficam em zonas urbanizadas e com baixa cobertura vegetal. Ou ainda, a não detecção de N pode ter relação com a pequena quantidade de amostra de AH disponível.

Enquanto isso, todas as três amostras apresentaram porcentagens elevadas de O, com valores acima da faixa observada para AH de solos, que normalmente encontra-se entre 32,8 e 38,3%, segundo Calderoni *et al.* (1984). Tais resultados podem estar relacionados com o alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, como as carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, presentes nos AH (ROSA, 2001).

Com o decorrer do tempo, a quantidade de H presente nos AH tende a diminuir, tendo em vista que a MO vai se decompondo e consequentemente acaba se estabilizando, formando estruturas mais condensadas e aromáticas.

Na Tabela 3, apresentada abaixo, estão apresentadas as razões atômicas C/N, H/C e O/C das amostras de AH, bem como os índices de polaridade (IP), calculados a partir das porcentagens elementares obtidas.

Tabela 3 – Razões atômicas e índices de polaridade das amostras de AH.

Amostra de AH	C/N	H/C	O/C	IP
ST-01	14,89	1,54	1,99	2,73
ST-02	NE	2,83	1,34	1,79
ST-03	33,34	1,75	3,25	4,37

“NE”: Não Estimado.

Fonte: Da autora, 2022.

Como é possível observar na Tabela 3, quanto às relações atômicas, a amostra de AH do solo ST-01 apresentou menor razão molar C/N do que a amostra ST-03. Salienta-se que a amostra denominada ST-02 demonstrou-se pobre em N, e por este motivo, não foi possível estimar a sua relação C/N. Gonçalves (2016) destaca que a relação molar C/N indica o grau de

incorporação de N na estrutura húmica, bem como informa sobre a presença de grupamentos orgânicos polares nos AH extraídos e, além disso, indica o nível de estabilização da MO pelos microrganismos do solo.

Cabe destacar que AH de solos bem desenvolvidos apresentam relações C/N mais baixas, com valores entre 10 e 15, indicando a maior estabilidade química desta fração humificada (CANELLAS *et al.*, 2001; GONÇALVES, 2016). Considerando isto, é possível concluir que a amostra ST-01 possui a fração de MO mais condensada e estabilizada, possuindo caráter mais aromático, ou seja, apresentando mais anéis aromáticos em sua estrutura. Desta forma, é possível concluir que a MO presente no solo da amostra ST-01 é mais apolar.

A razão molar H/C é uma medida indireta das características estruturais dos AH, que permite avaliar a presença de grupamentos alifáticos, bem como o grau de condensação das amostras. Quanto menor a relação, maior a quantidade de anéis aromáticos em uma estrutura mais condensada. Valores elevados para a razão molar podem indicar predominância de estruturas alifáticas (CANELLAS *et al.*, 2001). No presente estudo a razão variou entre 1,54 e 2,83, cujo maior valor foi encontrado na amostra ST-02, indicando que a mesma possui um caráter mais alifático e é mais polar, com presença de cadeias menos estabilizadas, quando comparado às demais amostras.

O grau de oxigenação, representado pela razão O/C, indica a presença de grupamentos orgânicos polares nos AH extraídos das amostras de solo. Quanto menor o valor da razão O/C, maior a presença de grupamentos polares como grupos carboxílicos, fenólicos e demais grupos oxigenados. Desta forma, conclui-se que a amostra ST-02 é mais polar, tendo em vista que apresentou o menor valor para esta razão atômica.

O índice de polaridade (IP) indica a capacidade de reação das substâncias, sendo que quanto maior o valor obtido, maior será a polaridade da amostra (FONTANA, 2009). Analisando os resultados obtidos, é possível constatar que os ácidos húmicos da amostra ST-03 são mais polares dentre os solos avaliados.

7.3 Comparação com estudo prévio

A Tabela 4, a seguir, demonstra a avaliação dos resultados obtidos no presente estudo, em comparação com os resultados anômalos obtidos no estudo prévio conduzido por Zapata (2021) para o composto Estireno, objetivando compreender a afinidade dos solos com os COV e com os solventes de extração empregados nas análises laboratoriais.

Tabela 4 – Comparação dos resultados obtidos no presente estudo com os resultados anômalos obtidos no estudo prévio para o composto Estireno.

Amostra de Solo		ST-01	ST-02	ST-03
MO (%)		3,30	0,30	0,70
Polaridade		Mais Apolar	Mais Polar	Mais Polar
Estireno	Água	0,01	0,10	0,17
(mg/kg)	Metanol	0,08	0,09	0,09

Fonte: Adaptado de Zapata (2021).

A realização deste estudo foi motivada principalmente pelos resultados anômalos obtidos para o Estireno no trabalho da autora Zapata (2021). Para o solo ST-01, considerando a presença de uma maior quantidade de MO, esperava-se uma maior recuperação deste composto na extração realizada com o solvente metanol. Contrariando as expectativas, este foi o solo que apresentou a menor recuperação do composto para o método de extração com metanol. Além disso, salienta-se que para todos os outros COV os maiores valores das concentrações recuperados foram com o extrator metanol, diferentemente do que ocorreu com o composto Estireno, que recuperou maiores concentrações em água para as amostras de solo ST-02 e ST-03.

Considerando os resultados obtidos nos cálculos das relações atômicas e dos índices de polaridade, foi possível concluir que a matéria orgânica da amostra ST-01 é mais apolar, enquanto a MO das amostras ST-02 e ST-03 é mais polar. Além disso, cabe destacar que o Estireno é um composto apolar.

A recuperação do composto Estireno no solo ST-01 foi menor para a extração em água. Já para a amostra denominada ST-02, tanto quanto para a amostra ST-03, que são mais polares, a recuperação do Estireno em água foi maior do que em metanol, ou seja, o composto preferiu migrar para a água (solvente) a ficar adsorvido na MO existente no solo, o que pode indicar que a água é menos polar do que a MO presente nestes solos.

Para o metanol, a amostra do solo ST-01 foi a que apresentou a menor recuperação para o Estireno, o que indica que o composto preferiu ficar adsorvido na MO existente no solo, que é mais apolar. Além disso, como este solo possui uma maior quantidade de matéria orgânica, consequentemente o contaminante encontrou mais áreas de superfície para ficar adsorvido.

Já para as amostras denominadas ST-02 e ST-03, a recuperação do Estireno através da extração por metanol foi exatamente a mesma. Desta forma, considerando que o solo ST-03

possui mais do que o dobro de MO do que o solo ST-02, conclui-se que o Estireno não ficou retido na matéria orgânica existente no solo. Neste caso, a questão da polaridade da matéria orgânica foi mais determinante do que a quantidade da mesma presente no solo.

Os resultados desse trabalho indicam que a matéria orgânica presente no solo afeta a sorção e a mobilidade dos COV, principalmente em termos de polaridade e quantidade de MO. Desta forma, ressalta-se a importância da avaliação detalhada das características físico-químicas do solo durante a condução de trabalhos investigativos durante o GAC, visando uma melhor compreensão das interações dos contaminantes com o meio.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Vazamentos e derrames de combustíveis fósseis e solventes organoclorados configuram um dos maiores problemas de contaminação ambiental do mundo, alterando a qualidade do meio e gerando ameaças à saúde humana. Estes produtos podem contaminar o solo e as águas subterrâneas, sobretudo com COV, cuja tomada de decisão em relação à necessidade de intervenção nestas áreas deve se basear em dados consistentes e confiáveis relativos às amostragens em solo e águas subterrâneas.

Após a definição do problema e das estratégias e procedimentos que poderiam ser utilizados para saná-lo, foram realizadas as atividades práticas laboratoriais para o tratamento e extração das SH de três amostras de solo oriundas de três localidades da cidade de Porto Alegre/RS e região metropolitana. Analisando os valores das massas dos AH extraídos, verificou-se que as quantidades foram diretamente proporcionais à quantidade de MO presente nas amostras de solo analisadas por Zapata (2021). Cabe salientar que a amostra denominada SL-01/ST-01, apresentou os maiores valores de MO presente no solo (3,3%) e para o somatório das massas de AH (742,9 g) extraídos.

As amostras de AH foram enviadas para a realização das análises elementares de teores de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) e também foi determinado o teor de cinza das amostras, através de calcinação. Por fim, foi calculado o teor de oxigênio (O) por diferença. Após a avaliação dos valores obtidos, foram observadas diferenças significativas nas características químicas dos AH de cada um dos três solos. A amostra denominada ST-02 apresentou maiores conteúdos de C e H, enquanto não houve detecção de concentração de N. Enquanto isso, todas as três amostras apresentaram porcentagens elevadas de O, com valores acima da faixa observada para AH de solos, cujos resultados podem estar relacionados com o alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, como as carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, presentes nos AH.

Quanto às relações atômicas, a amostra de AH do solo ST-01 apresentou menor razão molar C/N do que a amostra ST-03, indicando que a amostra ST-01 possui a fração de MO mais condensada e estabilizada, possuindo caráter mais aromático, ou seja, é mais apolar. Enquanto isso, a razão molar H/C variou entre 1,54 e 2,83, cujo maior valor foi encontrado na amostra ST-02, indicando um caráter mais alifático, com presença de cadeias menos estabilizadas. Quanto ao grau de oxigenação, representado pela razão O/C, conclui-se que a

amostra ST-02 é mais polar, tendo em vista que apresentou o menor valor para esta razão atômica.

Considerando as análises elementares, os cálculos das relações atômicas e dos índices de polaridade, foi possível concluir que a matéria orgânica da amostra ST-01 é mais apolar, enquanto as das amostras ST-02 e ST-03 são mais polares.

A realização deste estudo foi motivada principalmente pelos resultados anômalos obtidos para o Estireno no trabalho da autora Zapata (2021). Comparando os resultados obtidos no presente estudo com os resultados do estudo prévio, a amostra do solo ST-01 foi a que apresentou a menor recuperação para o Estireno em metanol, o que indica que o composto preferiu ficar adsorvido na matéria orgânica existente no solo, que é mais apolar. Além disso, como este solo possui uma maior quantidade de MO, consequentemente o contaminante encontrou mais áreas de superfície para ficar adsorvido.

Os resultados desse trabalho indicam que a matéria orgânica presente no solo afeta a sorção e a mobilidade dos COV, principalmente em termos de polaridade e quantidade de MO. Desta forma, ressalta-se a importância da avaliação detalhada das características físico-químicas do solo durante a condução de trabalhos investigativos em áreas contaminadas, visando uma melhor compreensão das interações dos contaminantes com o meio.

Para a compreensão do comportamento dos outros COV, como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se a realização de análises complementares através de outras técnicas, como, por exemplo, a análise UV-VIS, que não foi realizada neste estudo devido às pequenas quantidades de ácidos húmicos obtidas nos solos ST-02 e ST-03.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15492:2007.** Sondagem de reconhecimento para fins de qualidade ambiental - Procedimento. Rio de Janeiro, 2007.
- _____. **NBR 15515-2:2011.** Passivo ambiental em solo e água subterrânea Parte 2: Investigação confirmatória. Rio de Janeiro. 2011.
- _____. **NBR 16434:2015.** Amostragem de resíduos sólidos, solos e sedimentos – Análise de compostos orgânicos voláteis (COV) – Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **D5373. Standard Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.** EUA, 1993.
- _____. **D4239. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods.** EUA, 1997.
- CAETANO, M. O. **Equipamento compacto para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por BTEX e TPH.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014. 197 p.
- CALABRESE, E.; KOSTECKI, P. **Petroleum Contaminated Soils.** 1990.
- CALDERONI, G.; SCHNITZER, M. **Effects of age on the chemical structure of paleosol humic acids and fulvic acids.** *Geochemistry Cosmochim. Acta.*, v. 48, p. 2045-2051, 1984.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** 3ed. São Paulo, 2021a.
- _____. **Estudo Dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVS) na Atmosfera do Município de Paulínia - SP.** 37 p. São Paulo, 2021b.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.** Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial da União nº 249 de 30 de dezembro de 2009, Seção 1, p. 81-84, Brasília, DF, 2009.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?.** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental. v.2, n.2, p. 50-54, 1997.
- CIRIACO, M. F. **Degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos arenosos empregando processos oxidativos.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013. 97 p.

DAVID, J. dos S.. *et al.* **Análise do Entorno dos Postos de Combustíveis da Ilha do Maranhão.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA. São Luís, MA, 2004. 01 p.

DICK, D. P., GOMES, J., ROSINHA P. B. **Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 22:603-611, 1998.

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações.** CPRM, Rio de Janeiro, 2008, 812 p.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e do solo por gasolina oxigenada.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2000. 229 p.

FOGAÇA, P. H. C. **Contaminação do lençol freático por hidrocarbonetos na região de Avaré – SP.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP, 2015. 174 p.

FONTANA, A. **Fracionamento da Matéria Orgânica e Caracterização dos Ácidos Húmicos e Sua Utilização no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Dissertação de Doutorado. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009. 82 p.

GALANTE, G. C. S. **Plumas de contaminação por hidrocarbonetos em diferentes cenários hidrogeológicos paulistas.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008. 150 p.

GONÇALVES, M. G. **Caracterização Química e Espectroscópica de Substâncias Húmicas Extraídas de Solo Com Aplicação de Doses Cumulativas De Xisto Retortado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2016. 146 p.

LECO, *Solutions for Inorganic Materials. Analisador elementar TruSpec Micro series.* 2021.

LEWIS, T. E.; CROCKETT, A. B.; SIEGRIST, R. L. *Soil Sampling and Analysis for Volatile Organic Compounds.* 1994.

LIMA, J. G. C; SCHULZE, S. M. B. B; RIBEIRO, M. R; BARRETO, S. B. **Mineralogia de um Argissolo Vermelho-Amarelo da zona úmida costeira do Estado de Pernambuco.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 32 (2), 2008.

MARANHÃO, D.; TEIXEIRA, C. A.; TEIXEIRA, T. M. A. **Procedimentos de investigação e avaliação da contaminação em postos de combustíveis, utilizando metodologias de análise de risco: aplicação da ACBR em estudo de caso na RMS.** Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais). Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2007. 121 p.

OLIVEIRA, E. de. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992. 112 p.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. da. **Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro.** *Scientia Plena*, Vol. 7, Num. 5, 2011.

RODRIGUES, G. M. A. **Atividade de armazenamento e distribuição de combustível nos centros urbanos: os postos de combustíveis e a saúde pública.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, São Paulo, SP, 2015. 88 p.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M.; **Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina.** *Química Nova*, v. 23 (4), p. 472-476, 2000.

ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas: Extração, Caracterização, Novas Perspectivas e Aplicações.** Tese de Pós Graduação. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, SP, 2001. 112 p.

SATO, J. H. **Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do cerrado.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2013. 90 p.

SIEGRIST, R. L; JENSSSEN, P. D. *Evaluation of Sampling Method Effects on Volatile Measurements in Contaminated Soils*. 1990.

SILVA, R. W. da C.; FILHO, W. M.. **O emprego de métodos geofísicos na fase de investigação confirmatória em cemitérios contaminados.** Rio de Janeiro, Vol. 14, n° 3, 2009.

SPARKS, D. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd Edition. 2002.

SUTHERSAN, S. S.; PAYNE, F. C. **In Situ Remediation Engeneering.** CRC Press: Boca Raton, Florida, USA. 2005. 511 p.

TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no Município de Guarulhos – SP.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006. 157 p.

US EPA – *United States Environmental Protection Agency. SW-846 – M:5021A – Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis.* Washington. 2014.

ZAPATA, R. E. dos S., **Estudo Comparativo de Eficiência Entre Métodos de Preservação de Amostras de Solos para Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade La Salle, Canoas, RS, 2021. 19 p.

ANEXO A – RELATÓRIO DE ENSAIOS

Relatório de Ensaios – Laboratório de Análises Químicas (LAQ)

Código do Relatório (Code): LAQ 02/2022

CLIENTE (CUSTOMER)

Empresa/Pessoa: Juliana Gomes

CNPJ/CPF: 900129170-87

Endereço: Rua Mário Totta, 1191/5, Bairro Tristeza, Porto Alegre/RS

CEP: 91920-930

Telefone: (51) 984 653 559

Orçamento: PSE 147_2021.

DESCRIÇÃO DA AMOSTRA E MÉTODO (SAMPLE AND METHOD)

Data do recebimento da amostra: 05/01/2022.

Obs.: as quantidades de amostras enviadas não estavam de acordo com as orientações estabelecidas no documento POP_LMA_05_Manuel de Amostragem IPR.

Descrição da(s) Amostra(s): 3 amostras. Amostras ácidos húmicos extraídos de solos urbanos.

Código da amostra:

ID IPR	Código de descrição do cliente
00016	ST 01 R2
00017	ST-02 R1
00018	ST-03 R2/AH

Condições ambientais: As amostras foram acondicionadas em temperatura (23 ± 5)°C e umidade de (50 ± 15)%u.r.

Relatório de Ensaios – Laboratório de Análises Químicas (LAQ)

Método utilizado: POP.LAQ.03 Método para determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em solos, carvão, rochas e minerais.

Nota: O método utilizado para análise é baseado nas normas ASTM D5373 e ASTM D4239.

Rastreabilidade Metrológica:

Equipamento 0035LAQ Leco Truspec CHN.

Padrões utilizados: Leco EDTA LRM Lote 1061 com teores $(41,09 \pm 0,23)$ % de carbono, $(5,51 \pm 0,05)$ % de hidrogênio e $9,56 \pm 0,04$ de % nitrogênio e Leco COAL LCRM Lote 15030 com teores de $71,40 \pm 1,10$ % de carbono, $4,76 \pm 0,14$ % de hidrogênio e $1,44 \pm 0,06$ % de nitrogênio. A curva de calibração construiu-se com pontos de (0,03 a 2,5) mg de cada elemento a partir do padrão utilizado.

RESULTADOS (RESULTS)

Período de realização das Análises: 13/01/2022.

As amostras foram analisadas sem replicatas.

ID amostra	00016
% C	25,94
% H	3,34
% N	2,03

ID amostra	00017
% C	33,09
% H	7,81
% N	< LD

ID amostra	00018
% C	18,13
% H	2,64
% N	0,64

LD %N: 0,02%

Nota: os ensaios foram realizados nas dependências do IPR.

Relatório de Ensaios – Laboratório de Análises Químicas (LAQ)

RESPONSÁVEIS (SIGNATURES)

Data de emissão: 13/01/2022

Assinatura Signatários Autorizados

Eduardo do Canto Bruzza

Auxiliar de Pesquisa

Nota: Este documento diz respeito apenas à(s) amostra(s) ensaiada(s) não extensivo a lotes ou similares. A reprodução deste relatório só poderá ser na sua integra. As amostras foram ensaiadas conforme condições de recebimento.

HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES

Revisão	Mudança no documento	Elaboração/Revisão	Aprovação
00	Emissão	Alexandra Schuh	Filipe Albano