

# IDENTIFICAÇÃO DA REMEDIAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ÓLEO DIESEL UTILIZANDO GLICERINA BRUTA A PARTIR DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO ASSOCIADO À ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) E DE GRUPAMENTOS HIERÁRQUICOS (HCA)

Landson Soares Marques<sup>1</sup>

## RESUMO

A grande produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina, que em breve excederá a sua demanda, ocasionando problemas para o mercado desse biocombustível. Logo, é necessário o desenvolvimento de outras técnicas, além das já existentes, que utilizem esse co-produto para os mais variados fins. O presente trabalho avaliou a remediação de dois horizontes superficiais do Neossolo quartzarênico, contaminados artificialmente com óleo diesel, a partir da espectroscopia no infravermelho associada às análises de componentes principais (PCA) e de grupamentos hierárquicos (HCA), utilizando três tipos de gliceras diferentes. Através da associação entre a técnica analítica utilizada e as análises multivariadas foi possível discriminar os horizontes contaminados com óleo diesel dos horizontes remediados com a glicerina bruta de soja, a glicerina bruta de OGR e a glicerina purificada. Os resultados obtidos pelo presente trabalho podem encorajar a ampliação do uso da associação das técnicas para avaliar a remediação de solos através de suas ligações químicas, pois demonstram que se trata de uma ferramenta útil.

**Palavras-chave:** Remediação. Solo. Óleo diesel. Glicerina. PCA. HCA.

## ABSTRACT

The large biodiesel production in Brazil increased the market for glycerin, which will soon exceed its demand, causing problems for the market of biofuel. It is therefore necessary to develop other techniques beyond those already existing, using this co-product for various purposes. This study evaluated the remediation of two surface horizons Psament, artificially contaminated with diesel oil, from infrared spectroscopy associated with principal component analysis (PCA) and hierarchical groupings (HCA), using three different types of glycerides. Through the association between the analytical technique and multivariate analyzes was possible to discriminate contaminated with diesel fuel from crude glycerin remedied with soy horizons, crude glycerin OGR and purified glycerin horizons. The results of the present study may encourage increased use of the association of techniques to evaluate the remediation of soils by their chemical bonds, they show that it is a useful tool.

**Keywords:** remediation, soil, diesel oil, glycerin, PCA, HCA.

---

<sup>1</sup> Mestre em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente (UFBA). Professor do curso de Petróleo e Gás do Centro Universitário Estácio da Bahia.

## INTRODUÇÃO

Os principais combustíveis derivados do petróleo são a gasolina e o óleo diesel (MACHADO, 2003). Os motores a diesel são mais eficientes que os motores a gasolina, razões principais para se utilizar motores a diesel em veículos pesados, tais como ônibus e caminhões (DO, 2009). Além disso, veículos com motores a diesel em geral apresentam uma maior economia de combustível e produzem menos gases de efeito estufa que os equivalentes a gasolina (OBERT, 1971). Por essas vantagens, esse combustível é o mais consumido no Brasil, sendo fortemente utilizado no transporte rodoviário, tanto de passageiros quanto de cargas (MASJUKI, 1993).

Desde 2008, em função da n.º. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, todo óleo diesel produzido no Brasil disponível ao consumidor final é acrescido de 3% de biodiesel, mistura denominada de óleo diesel B3 (BRASIL, 2005). Essa mistura além de corrigir a lubricidade do óleo diesel, reduz os níveis de emissão dos veículos. Entretanto, estudos demonstram que quanto maior o teor de biodiesel, maior é a biodegradabilidade que, como consequência, altera as propriedades físicas do combustível (CNT, 2012).

O óleo diesel é constituído pela mistura de gasóleos, querosene e nafta, entre outros elementos químicos, tóxicos tanto para a saúde do homem quanto para o meio ambiente (CNT, 2012). Assim como a maior parte dos produtos derivados do petróleo, o óleo diesel também pode apresentar compostos do grupo BTEX, representado pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os isômeros xilenos (orto, meta e para) e 16 HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (BONO et al., 2011). Os HPA são compostos orgânicos, que podem ser gerados a partir de bactérias, fungos, plantas, da pirólise da matéria orgânica, de combustíveis fósseis ou derramamento acidental de petróleo. A origem biogênica destes compostos raramente ocorre, sendo os principais contribuintes da origem antropogênica as fontes pirolítica e petrogênica (LAW; BISCAYA, 1994; YUNKER; MACDONALD, 2003).

Quando esse combustível entra em contato com o solo através de vazamentos em postos de abastecimento, tubulações, tanques de estocagem, entre outros, o seu mecanismo de migração é bastante complexo, variando com as

propriedades físicas dos líquidos, as propriedades físicas do solo, a natureza do sistema aquífero, o tempo, o volume liberado e a área de derramamento (CHIARANDA, 2011; SOUZA, 2012).

O tratamento de solos contaminados por poluentes orgânicos tem representado um grande desafio, pois esta matriz é bastante complexa e apresenta grande afinidade por diversos compostos do contaminante, sendo necessário o uso de processos eficientes para remoção dos contaminantes, no entanto muitas técnicas de remediação não permitem a remoção total dos compostos ou a redução de suas concentrações dentro de valores determinados pela legislação. Assim, o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias de remediação ou até mesmo o aperfeiçoamento das já existentes tem aumentando nos últimos anos (MARQUES, 2012).

A remediação de solos pode ocorrer de duas maneiras: no próprio local da contaminação (*in situ*), ou em outro local que não seja a área contaminada (*ex situ*). O tratamento *ex situ* apresenta um menor período de tempo requerido para a remediação, além de se ter uma certeza maior sobre a uniformidade do tratamento (NASH et al., 2006). Uma das técnicas *ex situ* mais utilizadas pela relação custo/benefício ser positiva é a lavagem *ex situ* de solos (*soil washing*) (ANDRADE et al., 2010).

Essa técnica utiliza a combinação da separação física e separação aquosa para reduzir as concentrações dos contaminantes a níveis que se situem dentro dos objetivos definidos pela remediação (BRUM, 2010). O objetivo desse método não é desintoxicar ou alterar significativamente os contaminantes, mas sim transferi-los para fora dos espaços vazios do solo ou para o fluido de lavagem.

O fluido de lavagem mais utilizado para separar e segregar os contaminantes é a água, podendo ser aditivada com um ácido, um solvente orgânico, entre outros. No entanto esses aditivos podem interferir no processo de tratamento da água de lavagem e, neste caso, os mesmos devem ser removidos ou neutralizados, gerando gastos ao processo. Logo, torna-se necessário a descoberta de novos fluidos de lavagem que remova altas concentrações de contaminantes, sem precisar ser tratado posteriormente.

Recentemente, a glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel, foi utilizada como fluido de recuperação avançada de petróleos parafínicos. A injeção contínua desse co-produto permitiu um fator de recuperação pelo menos duas vezes

superior, comparados aos obtidos com surfactantes, polímeros, e com a glicerina purificada (MUSSE, 2009).

Nos últimos anos a produção de biodiesel no Brasil aumentou o mercado de glicerina. Em média, para cada 100 litros de biodiesel produzido geram-se 10 quilos de glicerina, o que corresponde a cerca de 10% a 12% do produto final (VASCONCELOS, 2012). Acredita-se que o mercado químico atual não terá condições de absorver tal oferta e novas aplicações deverão ser desenvolvidas (QUINTELLA et al., 2009).

Muitas análises geoquímicas associadas às análises multivariadas (PCA, *Principal Component Analysis*) e (HCA, *Hierarquic Cluster Analysis*) têm sido utilizadas para identificar a eficiência de vários métodos de remediação. O PCA consiste na realização de tratamentos matemáticos em dados unitários ou espectros ou ainda mapas ou Figuras, objetivando uma análise exploratória e classificação dos dados, bem como o planejamento e a otimização de um experimento. O HCA é um método de reconhecimento de padrões que interliga as amostras em função da sua semelhança, facilitando o reconhecimento de classes (BORGES, 2009). Técnicas analíticas, como a espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho médio e próximo associada à PCA, tem sido empregada para identificar adulterações no óleo diesel (MEIRA et al., 2011).

A espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas e se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específica, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos presentes na substância (HOLLER et al., 2009; LOPES, 2004).

No presente trabalho utilizou-se a espectroscopia no Infravermelho (FTIR) em combinação com PCA e HCA para discriminar as amostras dos horizontes A e C do solo estudado, contaminados artificialmente com óleo diesel, das amostras dos mesmos horizontes remediados através da técnica de lavagem *ex situ*, utilizando a glicerina bruta de soja (GB SOJA), a glicerina bruta de OGR (GB OGR) e a glicerina P.A..

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE COLETA DO SOLO

O Neossolo quartzarênico utilizado nos testes de contaminação e lavagem *ex situ* foi coletado no município de Jaguaripe situado no Estado da Bahia, com o objetivo de delimitar a área de estudo. A coleta foi realizada no dia 04 de setembro de 2013 e as coordenadas geográficas do local são: 05° 21' 9" S, 85° 62' 9" W, altitude de 84 m e temperatura média anual de 25°C.

Com o objetivo de analisar o comportamento desse solo quando contaminado com óleo diesel, foram coletados o horizonte A e o horizonte C do solo estudado. Cada horizonte foi coletado através de uma pá, sendo descartadas as partes em contato com a pá, e armazenado em uma caixa revestida com papel alumínio, com capacidade máxima de 45 Kg. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Cinética e Dinâmica Molecular (LABLASER), localizado no Instituto de Química da UFBA, para serem caracterizadas.

### 2.2 APARATO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados em uma coluna de aço, posicionada na vertical, com dimensões externas de 46 cm de comprimento, 11 cm de largura e 5 cm de espessura e internas de 40 cm de comprimento, 5 cm de largura e 4 cm de espessura. A coluna dispõe de orifícios, em sua parte superior e inferior, adequados para a adição e remoção dos fluidos utilizados no experimento. Para garantir a vedação da coluna foi feito um molde nas laterais internas com um polímero de silicone RTV (*Room Temperature Vulcanization – Vulcanização a Temperatura Ambiente*) misturado a um catalisador (na proporção de 5% em massa do polímero).

Após ter sido calcinado e caracterizado, um volume de aproximadamente 800 cm<sup>3</sup> de cada horizonte foi colocado dentro da coluna. A mesma foi tampada com uma janela de policarbonato que permite a aquisição de imagens do seu interior e posteriormente lacrada com uma tampa de aço, que fica firmemente presa à coluna

através da utilização de parafusos. Depois de montada, a coluna é acoplada a um silo de pistão interno flutuante onde são armazenados os fluidos que posteriormente serão injetados na coluna. O fluido colocado no interior do silo é injetado na coluna com o auxílio de uma bomba de HPLC da marca Shimadzu, modelo LC 10AD VP. Essa bomba impulsiona o êmbolo flutuante do silo com a injeção de água destilada, e também controla a pressão e a vazão de todo sistema de injeção.

## 2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ANÁLISE

Inicialmente o solo foi saturado artificialmente com óleo diesel através da bomba de HPLC, operando com uma vazão constante de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . A pressão de injeção variou de acordo com a injeção do contaminante e dos três fluidos de lavagem. Para o processo de descontaminação foi injetado um volume variável de glicerina em cada horizonte saturado com óleo diesel, e a injeção foi cessada quando a mesma ultrapassou toda a coluna (*breakthrough*). Ao final de cada processo de lavagem a coluna foi aberta, o solo foi homogeneizado com uso de um bastão de vidro durante dois minutos. Depois do processo de homogeneização o solo foi submetido aos procedimentos de extração e análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

## 2.4 EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS

Cada amostra foi previamente liofilizada por 120 horas. Após o processo de desumidificação, foi pesada cerca de 10g da amostra, adicionado 20 mL de solventes orgânicos (Diclorometano/Hexano – 1:1 v/v) e levada a um banho de ultrassom, da marca Quimis, modelo USC 2800A, frequência 40kHz, por 3 ciclos de 10 min (Banjo e Nelson, 2005). Os extratos orgânicos obtidos foram pré-concentrados utilizando um rota evaporador.

## 2.5 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os extratos de cada amostra foram analisados por espectroscopia no infravermelho. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro da PerkinElmer, modelo 91411, por meio da técnica de transmissão, região espectral  $400\text{-}650\text{cm}^{-1}$ , acumulação de 16 scan e uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram gerados com auxílio do Origin 8.0<sup>®</sup>.

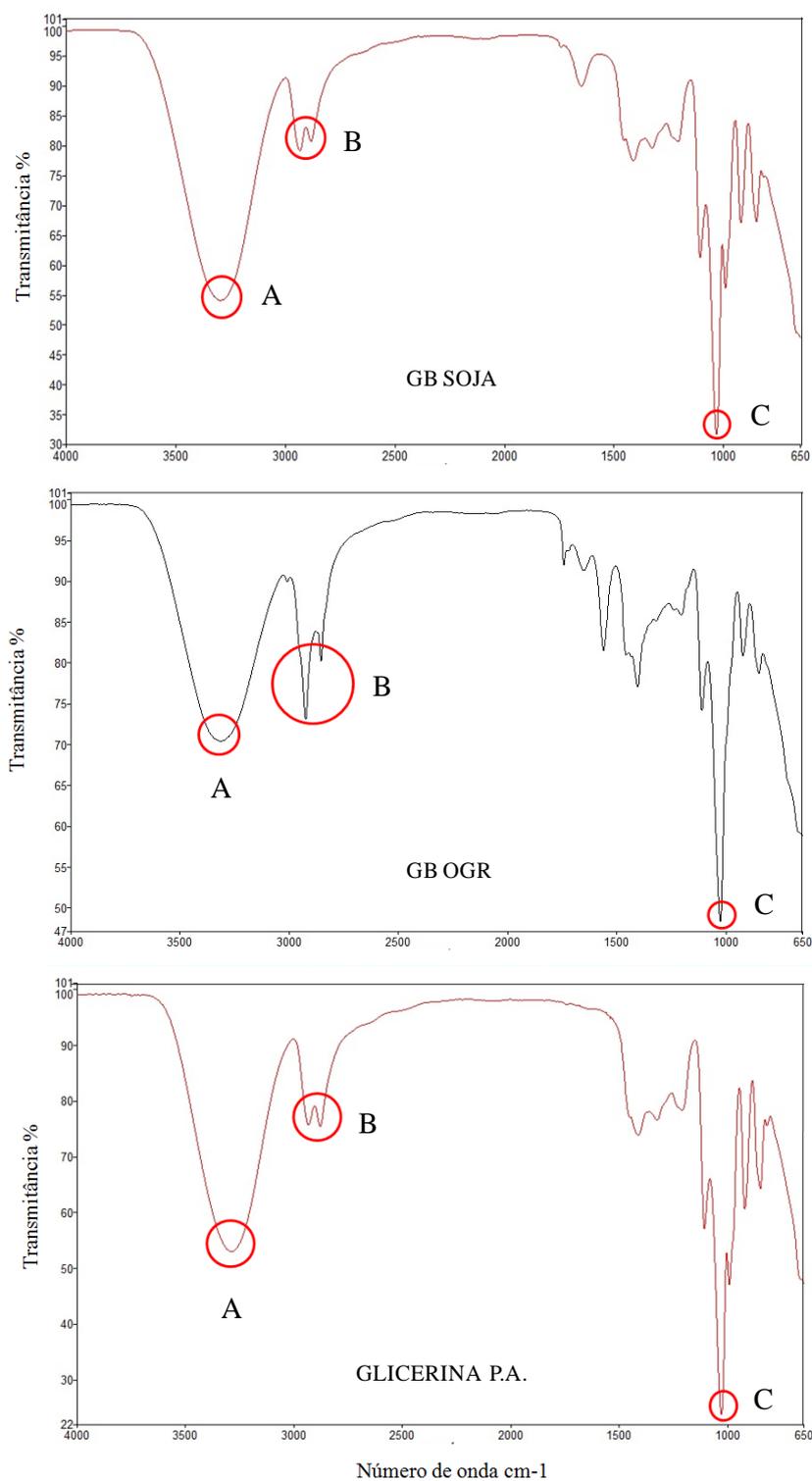
## 2.6 ANÁLISE MULTIVARIADA

Após os espectros terem sido gerados no origin 8.0<sup>®</sup>, os mesmos foram exportados para o software Mat.Lab 6.1<sup>®</sup>. Os dados dos espectros foram agrupados em uma matriz geral com dimensões iguais a  $8 \times 3351$ . Esta matriz foi centrada na média e em seguida foi submetida a análise multivariada, para a construção do PCA e HCA. A ordem das matrizes no software correspondeu à seguinte: 1 (Horizonte A remediado com glicerina bruta de OGR); 2 (Horizonte A remediado com glicerina P.A.); 3 (Horizonte A saturado com óleo diesel); 4 (Horizonte A remediado com glicerina bruta de soja); 5 (Horizonte C remediado com glicerina bruta de OGR); 6 (Horizonte C remediado com glicerina P.A.); 7 (Horizonte C saturado com óleo diesel); 8 (Horizonte C remediado com glicerina bruta de soja).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente os horizontes estavam saturados com óleo diesel, composto basicamente por hidrocarbonetos, principalmente alcanos. Há a presença de estiramentos da ligação  $\sigma$   $\text{sp}^3$ -s de C-H em  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se estiramento assimétrico e simétrico em  $2922\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e deformação associado à banda de cadeia longa em  $720\text{ cm}^{-1}$  referente a grupos metilênicos. Na faixa de  $1495\text{ cm}^{-1}$  a  $1420\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a sobreposição das deformações de metileno ( $1465\text{ cm}^{-1}$ ) com a de metílico assimétrico ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ). A absorção em  $1377\text{ cm}^{-1}$  se refere à deformação simétrica do grupo metila.

Os co-produtos utilizados no processo de lavagem apresentavam basicamente bandas de hidroxilas próximas a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , representadas pela letra A. Em  $2987\text{ cm}^{-1}$  e  $2885\text{ cm}^{-1}$  apresentaram bandas relativas ao grupo  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , representadas pela letra B e próximas a  $1000\text{ cm}^{-1}$  apresentaram bandas referentes à ligação C-O, representadas pela letra C. A Figura 1 apresenta os espectros no infravermelho (FTIR) de cada glicerina utilizada como fluido de lavagem nos testes de remediação.



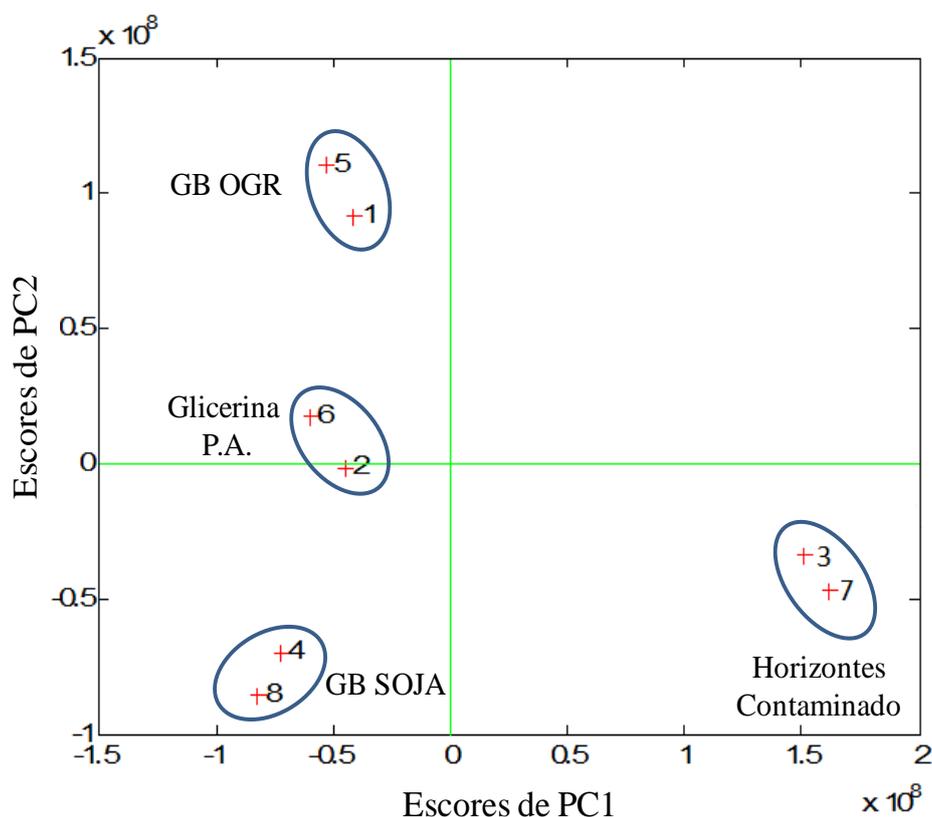
**Figura 1:** Imagem ilustrativa dos espectros no infravermelho (FTIR) da GB de Soja da GB de OGR e da glicerina P.A.

Após o processo de remediação, os extratos de cada horizonte estudado apresentaram grupos funcionais característicos tanto do óleo diesel quanto da glicerina utilizada como fluido de lavagem em cada ensaio. A discriminação das

amostras se deu pela absorção dos ligantes presentes em cada amostra, o que revela de maneira qualitativa que a remediação foi eficaz, já que as amostras após o processo de remediação apresentaram menor absorção da banda de cadeia longa em  $720\text{ cm}^{-1}$  referente a grupos metilênicos, e menor absorção em  $1377\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação simétrica do grupo metila.

As diferenças de absorção dos ligantes em cada amostra podem ser melhor identificadas através da análise dos componentes principais (PCA) e de agrupamentos hierárquicos (HCA). Após os espectros terem sido gerados no Origin 8.0®, os cálculos foram feitos no “software” MATLAB 8.1, utilizando-se o pacote “PLS Toolbox” versão 2.0.

A análise de componentes principais (PCA), reportada na Figura 2, exhibe a eficiência de cada uma das três glicerinas utilizadas no processo de lavagem dos horizontes A e C do Neossolo quartzarênico contaminados artificialmente com óleo diesel.



**Figura 2:** PC1 versus PC2 das amostras dos horizontes antes e após o processo de lavagem analisadas por infravermelho.

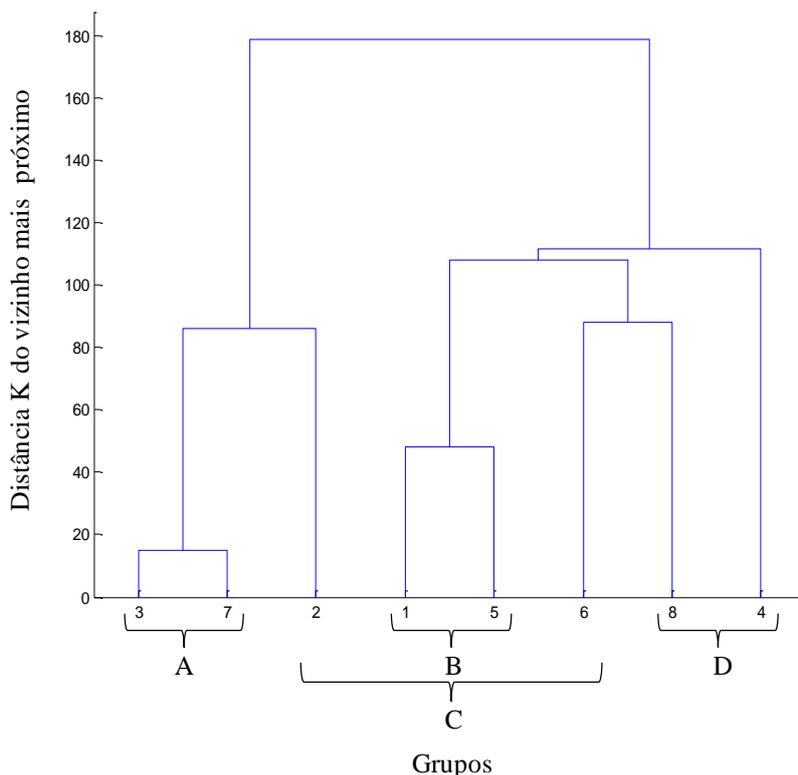
Duas componentes principais (PCs) explicaram 97,53% da variância dos dados sendo 72,48% para PC1 e 19,66% para PC2. Através do PC1 versus PC2 foi

possível separar as amostras conforme o tipo de glicerina utilizado no processo de lavagem em quatro regiões distintas: horizontes A e C contaminados com óleo diesel (agrupamento 3 e 7), horizontes A e C submetidos ao processo de lavagem utilizando como fluido a glicerina bruta de OGR (agrupamento 5 e 1), horizontes A e C submetidos ao processo de lavagem utilizando como fluido a glicerina bruta de soja (agrupamento 4 e 8) e horizontes A e C submetidos ao processo de lavagem utilizando como fluido a glicerina P.A (agrupamento 6 e 2).

A concentração dos compostos do óleo diesel presentes em cada amostra após o processo de remediação está diretamente relacionada aos quatro agrupamentos observados na PCA que resulta na eficiência de cada um dos fluidos de lavagem utilizados no processo de lavagem *ex situ*. A viscosidade das glicerinias testadas e a tensão interfacial entre elas e o solo contaminado com óleo diesel, podem se apresentar como os fatores mais relevantes para se obter diferentes concentrações de óleo diesel em cada amostra, já que os mesmos apresentam baixa miscibilidade. O comportamento da glicerina foi bastante semelhante a um pistão não ultrapassando o banco de óleo diesel, conduzindo o máximo de contaminante para fora da coluna. Como a pressão aplicada no interior da coluna advém da passagem da glicerina, a força motora que promove o escoamento faz com que as interfaces microscópicas escolham as constituições mais acessíveis do fluido deslocado.

Na segunda etapa do tratamento estatístico foi feito o HCA (que analisa o grau de similaridade entre o grupo de amostras) e o dendograma foi obtidos através do método do vizinho mais próximo (KNN). A classificação por KNN é um método de agrupamento de dados no qual uma amostra se associa a uma determinada classe, dependendo do número de K de vizinhos mais próximos, segundo um critério de distância.

As amostras foram separadas em quatro grupos distintos, como mostra a Figura 3 e classificadas de acordo com o fluido de lavagem utilizado em cada etapa do experimento.



**Figura 3:** Dendrograma (HCA) da matriz formada a partir dos dados da análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) das amostras de horizontes contaminados com óleo diesel e lavados com três gliceras diferentes

O grupo A agrupa as amostras dos horizontes A e C contaminados com óleo diesel e que não foram lavados por nenhum dos fluidos estudados, com uma distância K de aproximadamente 15 do vizinho mais próximo. O grupo B agrupa as amostras dos horizontes A e C lavados com glicerina bruta de OGR, com distância K do vizinho mais próximo de aproximadamente 50. O grupo C agrupa as amostras dos horizontes A e C lavados com glicerina P.A., com distância K do vizinho mais próximo de aproximadamente 90 e o grupo D agrupa as amostras dos horizontes lavados com glicerina bruta de soja, com distância K do vizinho mais próximo de aproximadamente 180.

## 4 CONCLUSÕES

A metodologia de avaliação da eficiência de co-produtos da produção do biodiesel na remediação de solos contaminados com óleo diesel por infravermelho associado às análises multivariadas de componentes principais (PCA) e de agrupamentos hierárquicos (HCA) apresenta vantagens, dentre as quais se podem

citar, rapidez na liberação de resultados, custos reduzidos e baixa carência na preparação das amostras. Ainda assim, seu uso com essa finalidade é pouco disseminado nos trabalhos científicos. Comumente a associação entre essas duas técnicas vem sendo empregada na determinação da qualidade de misturas de diesel em biodiesel, seja para quantificar seu teor de biodiesel ou para detectar a presença de elementos traços, como glicerol e álcool, buscando verificar adulteração ou contaminação do combustível. Os resultados obtidos pelo presente trabalho podem encorajar a ampliação do uso da associação das técnicas para avaliar a remediação de solos através de suas ligações químicas, pois demonstram que se trata de uma ferramenta útil.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, J. A., AUGUSTO, F., JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Revista Eclética Química**, Campinas, v. 35, n. 3, p. 17-43, set. 2010.

BONO, R.; BUGLIOSI, H. E.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. The Lagrange Street story: the prevention of aromatics air pollution during the last nine years in a European city. **Atmospheric Environmental**, v. 35, n. 1, p. 107-113, mai. 2001.

BORGES, S. M. S. **Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) com a Utilização da Glicerina Bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BRASIL. Lei 11.097 de 13/01/2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 15 jan. 2005. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20042006/2005/Lei/L11097.htm)>. Acessado em 26 jun. 2014.

BRUM, T. **Remediação ambiental de áreas contaminadas por explosivos**. 2010. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Defesa) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. 2011. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

CNT - Confederação Nacional do Transporte. **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro**. Brasília, 2012.

DO, S. H.; JO, J. H.; JO, Y. H.; LEE, H. K.; KONG, S. H. Application of peroxymonosulfate/ cobalt (PMS(Co(II)) system to treat diesel-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, p. 1127–1131, nov. 2009.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analyses and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 235-241, jan. 1994.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, mai. 2004.

MACHADO, P. R. M. **Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel**. 2003. 212f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2003.

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

MASJUKI, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. A rapid test to measure performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel. **JAOCs**, Kuala Lumpur, v. 70, n. 10. p. 1021-1022, out. 1993.

MEIRA, M.; QUINTELLA, C. M. ; FERRER, T. M.; SILVA, H. R. G.; KAMEI, A. G.; SANTOS, M. A.; COSTA NETO, P. R.; PEPE, I. M. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, Salvador, v. 34, n. 4, p. 621-624, fev. 2011.

MUSSE, A. P. S. **Recuperação avançada de petróleo (EOR) pela injeção de glicerina bruta (GB) e integração do EOR à captura de CO<sub>2</sub> para armazenamento geológico (CCGS) em campos maduros**. 2009. 288f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

NASH, J. H.; TRAVER, R. P. Field Studies of In Situ Soil Washing. In: **Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils**. 3. ed. Florida: Lewis Publishers, 2006.

OBERT, E. F. **Motores de combustão interna**. 2ª Ed. Porto Alegre, RS: Editora Globo, 1971.

QUINTELLA , C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimentos didáticos de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

VASCONCELOS, Y. Resíduos bem-vindos: Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério. Revista Pesquisa FAPESP. Edição 196. São Paulo, 2012. Disponível em: < <http://revistapesquisa.fapesp.br>> Acesso em: 27 jul. 2012.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1429-1454, out. 2003.