

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA AMBIENTAL**

Giovana Palermo Schifino

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DAS
TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE SÍTIOS CONTAMINADOS
POR COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO EM
SOLOS POUCO RESISTENTES A IMPACTOS AMBIENTAIS
NO RIO GRANDE DO SUL**

Porto Alegre

2015

GIOVANA PALERMO SCHIFINO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE
TRATAMENTO DE SÍTIOS CONTAMINADOS POR COMBUSTÍVEIS
DERIVADOS DO PETRÓLEO EM SOLOS POUCO RESISTENTES A
IMPACTOS AMBIENTAIS NO RIO GRANDE DO SUL**

Trabalho de Diplomação apresentado ao curso de
Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção
do título de Engenheiro Ambiental

Orientadora: Karla Salvagni Heineck

Porto Alegre

2015

GIOVANA PALERMO SCHIFINO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DE APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE
TRATAMENTO DE SÍTIOS CONTAMINADOS POR COMBUSTÍVEIS
DERIVADOS DO PETRÓLEO EM SOLOS POUCO RESISTENTES A
IMPACTOS AMBIENTAIS NO RIO GRANDE DO SUL**

Trabalho de Diplomação apresentado a Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental. Foi defendido e aprovado em **03/12/2015** pela banca examinadora.

BANCA EXAMINADORA

.....

Prof. Ivo André Homrich Schneider (UFRGS)

Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....

Prof. Lucas Festugato (UFRGS)

Ph. D pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

.....

Prof^a Karla Salvagni Heineck (UFRGS)

Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, dezembro de 2015

Dedico esse trabalho a meus pais, Angélica e Flávio, que sempre me apoiaram, incentivaram e ensinaram os valores da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Universidade Federal do Rio Grande do Sul; em especial ao seu corpo docente que, ao desempenhar com dedicação as aulas ministradas, contribuiu para minha formação.

Agradeço a Prof. Karla Salvagni Heineck pela orientação e disponibilidade durante a realização desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos e colegas de curso pelos conhecimentos partilhados durante a graduação e bons momentos vivenciados. Muitos de vocês farão parte de minha vida para sempre.

Agradeço em especial aos meus pais, Flávio Schifino e Angélica Palermo, que possibilitaram a minha formação. Sem seus esforços eu não teria alcançado essa etapa, essa conquista também é de vocês.

A minha irmã gêmea, Giulia Schifino, pelo apoio e companheirismo durante toda a minha vida.

Agradeço ao meu namorado Vicente Meirelles Leite, por todo incentivo e confiança que depositou em mim durante todo período da minha graduação.

A todos que contribuíram para a conclusão desse ciclo, meu muito obrigada.

RESUMO

O vazamento e/ou derramamento de combustíveis derivados do petróleo no solo são a principal causa da poluição do subsolo. Ao atingirem a subsuperfície, parte dos contaminantes volatiliza-se na atmosfera, e parte infiltra na superfície do solo atingindo camadas mais profundas; comprometendo a qualidade desse meio. A mobilidade e o transporte dos contaminantes no solo são fenômenos bastante complexos, influenciados por propriedades específicas dos poluentes e do meio poroso. Dentre as propriedades dos combustíveis que delineiam o deslocamento dos mesmos destacam-se: densidade, viscosidade, solubilidade e pressão de vapor. As características do solo, além de delimitarem o transporte de substâncias na subsuperfície, ainda, definem a sua susceptibilidade a poluição e governam o processo de seleção da tecnologia de remediação a ser aplicada na área contaminada. Alguns parâmetros do solo de fundamental importância são: textura, heterogeneidade, condutividade hidráulica, teor de material orgânico e umidade. Dessa forma, a presente monografia versa acerca da aplicabilidade técnica de mecanismos de tratamento em solos contaminados por gasolina e óleo diesel. Realiza-se uma análise descritiva da viabilidade de utilização de algumas tecnologias comumente aplicadas em solos com baixa resistência a poluição no estado do Rio Grande do Sul, a fim de criar uma referência prática para auxiliar no processo de planejamento de remediação e gestão de sítios contaminados.

Palavras-chave: Contaminação por gasolina e óleo diesel. Solos com baixa resistência a impactos ambientais. Remediação de sítios contaminados. Técnicas de tratamento do solo.

ABSTRACT

Leakage and/or spillage of petroleum fuels in the soil are the major cause of pollution subsurface. Upon reaching the subsurface part of the contaminants volatilize in atmosphere, and part infiltrates the soil surface reaching deeper layers; compromising the quality of the environment. The mobility and transport of the contaminants in the soil are very complex phenomenon, influenced by specific properties of pollutants and soil type. Among the fuel properties that delineate the displacement thereof highlights - are: density, viscosity, solubility and vapor pressure. The soil characteristics, in addition to delineate the transport of substances into the subsurface, also define its susceptibility to pollution and govern the selection process of remediation technology to be applied. Some soil parameters of fundamental importance are: texture, heterogeneity, hydraulic conductivity, organic matter content and moisture. Thus, the present monograph concern on the technical applicability of treatment technologies of cleanup of soils contaminated with gasoline and diesel fuel. Conducts a descriptive analysis of the feasibility of use of certain technologies commonly applied on soils with low resistance to pollution in the state of Rio Grande do Sul; in order to create a practical reference to assist in remediation planning process and management of contaminated sites.

Keywords: Contamination by gasoline and diesel. Soils with low resistance to environmental impacts. Remediation of contaminated sites. Remediation technologies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fases distintas de LNAPL após um vazamento.....	18
Figura 2 - Modelo simplificado do comportamento do LNAPLs no meio poroso.	24
Figura 3 - Particionamento do LNAPL no solo.....	25
Figura 4 - Esquematização do transporte por dispersão.	29
Figura 5 - Fatores causadores do transporte por dispersão, em microescala.....	30
Figura 6 - Distribuição esquemática das fases do solo.....	39
Figura 7 - Diagrama de fase dos solos. Fonte: Adaptado de Sharma et al. (2004).	40
Figura 8 - Porcentagem de areia, silte e argila nas principais classes texturais do solo, de acordo com Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Fonte EMBRAPA (2009)	42
Figura 9 - Classificação dos Solos.....	56
Figura 10 - Unidades taxonômicas do solo no estado do Rio Grande do Sul - classificados segundo EMBRAPA, 2006 -	56
Figura 11 - Profundidade do solo no estado do Rio Grande do Sul.	58
Figura 12 - Textura predominante do solo no estado do Rio Grande do Sul.	59
Figura 13 - Situação da drenagem natural do solo no estado do Rio Grande do Sul	59
Figura 14 - Ocorrência de gradiente textural no território do Rio Grande do Sul.....	60
Figura 15 - Interface do software ArcGIS.....	63
Figura 16 - Janela de classificação de dados e seleção do método de quebras naturais.....	64
Figura 17 - Janela da função select by attributes do software ArcGIS.....	65
Figura 18 - Quantificação da resistência através do VR.	67
Figura 19 - Mapa de resistência do solo a contaminação por gasolina e óleo diesel	68
Figura 20 - Unidades taxonômicas dos solos com reduzida resistência a poluição.	71

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados do petróleo – 2004 a 2013 (milhões m ³).....	16
Quadro 2 - Propriedades físico-químicas de LNAPLs selecionados, dá água e dos derivados do petróleo: gasolina e óleo diesel.....	23
Quadro 3- Classificação das partículas do solo, da acordo com diâmetro, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)	42
Quadro 4 - Fatores do solo e suas fundamentações teóricas; e classes de classificação. Fonte: Adaptado de (FEPAM, 2008).....	57
Quadro 5 - Pesos de cada fator do solo e notas referentes às classes dentro dos fatores.	60
Quadro 6 - Unidades taxonômicas dos solos gaúchos classificados como muito baixa a baixa resistência a impactos ambientais decorrentes da contaminação por combustíveis.....	70
Quadro 7 - Quadro síntese da análise de viabilidade das tecnologias de remediação para os solos pouco resistentes a impactos ambientais.	79

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CO – Monóxido de Carbono

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DNAPL - *Dense Non-aqueous Phase Liquid*

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA - *Environmental Protection Agency*

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

LNAPL - *Light Non-aqueous Phase Liquid*

MTBE - *Methyl tert-butyl ether*

NAPL - *Non-aqueous Phase Liquid*

RS – Rio Grande do Sul

S/S - *Solidification/ Stabilization*, Solidificação/ Estabilização

SiBCS – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

SIG – Sistema de Informação Geográfica

SVE - *Soil Vapor Extraction*, Extração de Vapores do Solo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	A CONTAMINAÇÃO POR COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO	16
3.1.1	Vazamentos	17
3.1.2	Características dos combustíveis derivados do petróleo	19
3.2	COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NA SUBSUPERFÍCIE	21
3.2.1	Parâmetros de transportes dos contaminantes	22
3.2.2	Fase dos contaminantes LNAPLs no subsolo	23
3.2.3	Mecanismos de transporte e destino dos contaminantes	25
3.2.3.1	Processos de transporte	26
3.2.3.1.1	Advecção	26
3.2.3.1.2	Difusão	27
3.2.3.1.3	Dispersão	29
3.2.3.2	Processos químicos de transferência de massa	32
3.2.3.2.1	Sorção e Dessorção	32
3.2.3.2.2	Dissolução	34
3.2.3.2.3	Volatilização	35
3.2.3.2.4	Biodegradação	36
3.3	CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO SOLO E SUBSOLO	37
3.3.1	O solo: propriedades relevantes	38
3.3.1.1	Relações massa – volume	40
3.3.1.2	Textura do solo	41
3.3.1.3	Heterogeneidade do solo	43
3.3.1.4	Condutividade Hidráulica	44
3.3.1.5	Teor de matéria orgânica	44
3.3.1.6	pH - Potencial Hidrogeniônico	45
3.4	REMEDIÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR COMBUSTÍVEIS	45
3.4.1	Técnicas de remediação	46
3.4.1.1	Extração de Vapores do solo	47

3.4.1.2	Lavagem do solo	48
3.4.1.3	Estabilização /Solidificação	49
3.4.1.4	Remediação Eletrocinética	50
3.4.1.5	Dessorção Térmica	50
3.4.1.6	Oxidação Química	51
3.4.1.7	Biorremediação	52
3.4.1.8	Fitorremediação	53
4	METODOLOGIA	55
4.1	OS SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL.....	55
4.1.1	Os solos com baixa resistência a impactos ambientais	56
4.2	ANÁLISE DE APLICABILIDADE DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO.....	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
6	CONCLUSÕES	81

1 INTRODUÇÃO

No cenário nacional, a cada ano, aumenta a demanda e o consumo de combustíveis derivados do petróleo – em especial da gasolina e óleo diesel -, impulsionados pelo incremento no número de veículos automotivos circulantes. Segundo a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustível (ANP), registrou-se um acréscimo de 4,7% do volume de combustível consumido entre os anos de 2012 e 2013. O aumento no consumo de gasolina e óleo diesel está relacionado com o aumento do risco de contaminação do solo, já que, além de implicar em maior circulação destes derivados, impulsiona a instalação de mais postos de abastecimento e, conseqüentemente, tanques de armazenamento. (FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001). Os quais, devido a sua vida útil média de 20 anos, constitui a principal fonte de contaminação por combustíveis, uma vez que provocam vazamentos contínuos de difícil detecção. Apenas no estado do Rio Grande do Sul, segundo a ANP, contabiliza-se mais de três mil postos de abastecimento.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) contabiliza que em mais de 70% dos casos de contaminação do solo e subsolo, os contaminantes encontrados são o derivado do petróleo, atribui-se esse alto valor ao elevado número de postos de combustíveis distribuídos pelo país. Aliado a isso, a toxicidade dos poluentes em questão, aponta a problemática da contaminação por combustíveis. Os impactos ambientais causados por derrames e vazamentos no solo são: a poluição da subsuperfície, alterações significativas na estrutura e características, além de deterioração ou perda das funções próprias desse meio.

A escolha de utilização de determinada técnica de remediação do solo depende de diversos fatores, desde aspectos locais e características do contaminante, até aspectos econômicos e sociais. Dentre a série de variáveis consideradas na análise de viabilidade de aplicação de determinada tecnologia de tratamento, destaca-se as propriedades físico-químicas dos poluentes e aspectos do solo e subsolos da área.

Os parâmetros físico-químicos dos combustíveis mais relevantes, no que diz respeito a mobilidade na subsuperfície, são: densidade, viscosidade, solubilidade e pressão de vapor. E, dentre os aspectos do solo que determinam a dinâmica e comportamento dos poluentes no meio percolante, destacam-se: as relações massa - volume (porosidade, teor de humidade, densidade do solo e das partículas), textura do solo, heterogeneidade do solo, condutividade hidráulica, teor de matéria orgânica, pH e potencial redox do solo. Genericamente, solos

homogêneos com textura arenosa tendem a ser mais susceptíveis ao espalhamento da contaminação do que solos heterogêneos e pouco permeáveis. Ou seja, menos resistentes ao principal impacto ambiental decorrente do vazamento de combustíveis: a poluição do subsolo.

A presente monografia pretende analisar a viabilidade técnica de tecnologias específicas utilizadas no tratamento de solos contaminados por gasolina e óleo diesel, segundo características físico-químicas dos solos com baixa resistência à poluição do estado do Rio Grande do Sul. Para isso, criou-se um método de classificação do solo segundo a resistência a impactos ambientais e qualificou-se as unidades de solo em quatro classes de resistência. As tipologias de solo com mais susceptibilidade a contaminação foram selecionadas para análise de aplicabilidade das técnicas de remediação, baseadas nas características representativas dessas ordens de solo.

Esse trabalho pretende servir como ferramenta auxiliar na tomada de decisão e no planejamento da remediação de solos contaminados no estado do Rio Grande do Sul, e, ainda, fornecer diretrizes para avaliação de áreas para instalação de postos de abastecimento já que, identifica regiões em que o solo é menos resistente a contaminação.

2 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho são classificados em geral e específico e são descritos a seguir:

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é avaliar a aplicabilidade das técnicas de remediação mais comumente utilizadas quando os contaminantes são combustíveis derivados do petróleo em solo com baixa resistência ao impacto ambiental – poluição da subsuperfície - no estado do Rio Grande do Sul, a fim de servir como instrumento auxiliar no processo de tomada de decisão dos órgãos ambientais competentes que buscam escolher a tecnologia de tratamento mais adequada a determinada área contaminada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos consistem em:

- Classificar os solos do Rio Grande do Sul conforme a resistência aos impactos ambientais referente a vazamento de combustível;
- Gerar um mapa de resistência a impactos ambientais com auxílio do software ArcGIS;
- Analisar viabilidade e eficiência das tecnologias de remediação segundo características e propriedades do solo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desse trabalho está dividida em quatro principais tópicos a serem explorados; são eles:

- A contaminação do solo por combustíveis derivados do petróleo;
- Comportamento e destino dos contaminantes no solo e subsolo;
- Características e propriedades do solo e subsolo;
- Tecnologias de remediação de sítios contaminados.

3.1 A CONTAMINAÇÃO POR COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO

Nas últimas décadas, o incremento populacional e aumento da frota automotiva, motivou o crescimento no consumo de combustíveis e consequente número de postos de abastecimento. Em dez anos, a frota veicular brasileira cresceu mais de 120% (DENATRAN, 2014).

Acompanhando o incremento do número absoluto de veículos em circulação no país, a comercialização de combustíveis derivados do petróleo no mercado nacional também aumentou nos últimos anos. No ano de 2013, registrou-se um acréscimo de, aproximadamente, 4,7% no volume consumido em 2012. A demanda de combustíveis derivados do petróleo, atingiu 125,4 milhões de m³ em 2013 sendo mais de 79,6% gasolina e óleo diesel (ANP, 2014).

Quadro 1 - Vendas nacionais, pelas distribuidoras, dos principais derivados do petróleo – 2004 a 2013 (milhões m³).

Derivados de Petróleo	Ano										Incremento entre 2012 e 2013 (%)
	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	
Total	83,9	84,14	84,49	88,42	92,68	92,33	102,88	111,33	119,84	125,43	4,67
Gasolina	23,17	23,55	24,01	24,32	25,17	25,41	29,84	35,49	39,7	41,36	4,2
Óleo Diesel	39,23	39,17	39,01	41,56	44,76	44,3	49,24	52,26	55,9	58,49	4,64
Outros	21,5	21,42	21,47	22,54	22,75	22,62	23,8	23,58	24,24	25,58	1,06

Fonte: ANP. Dados até 2006, conforme a Portaria CNP n° 221/1981. Dados a partir de 2007, conforme Resolução ANP n° 17/2004.

Nota: Até 2006, inclui as vendas e o consumo próprio das distribuidoras. A partir de 2007, inclui apenas as vendas.

O elevado consumo atual de combustíveis – em especial gasolina e óleo diesel – exige uma ampla e complexa rede de distribuição e abastecimento. Ao fim do ano de 2013, operavam no país cerca de 38,9 mil postos revendedores de derivados do petróleo, dos quais 7,94 mil localizam-se na região sul. E, aproximadamente, 3,1 mil estão instalados no estado do Rio Grande do Sul (ANP, 2014).

Embora os grandes vazamentos acidentais de combustível recebam um enfoque midiático maior, a principal fonte de contaminação por hidrocarbonetos são os pequenos e contínuos vazamentos em postos de distribuição ocasionados pelo envelhecimento dos tanques de armazenamento de combustível (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA e LEAL, 2004). De acordo com a CETESB, o vazamento e infiltração de contaminantes, em postos de abastecimento, são responsáveis por cerca de 74% dos casos de contaminação do solo e subsolo.

Devido ao número elevado de ocorrências relatadas e a gravidade em que o meio ambiente é afetado, a contaminação por combustíveis vem ganhando um enfoque maior no mundo todo. Apenas no estado de São Paulo, registra-se cerca de 3,8 mil áreas contaminadas por derivados do petróleo oriundos da atividade de revenda de combustíveis (CETESB, 2014). Os poluentes comumente encontrados refletem essa realidade, sendo: hidrocarbonetos monoaromáticos - BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) -, combustíveis líquidos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's).

3.1.1 Vazamentos

Quando ocorre um vazamento e/ou derramamento de combustível os contaminantes orgânicos formam um pluma de contaminação, e migram verticalmente em movimento descendente através subsolo em direção ao aquífero. Na subsuperfície, podem ser encontrados em cinco fases distintas: livre, residual, vapor, dissolvida e adsorvida. (PENNER, 2000). O contaminante pode transitar entre as cinco fases, ao passo que, de uma forma geral, os combustíveis apresentam uma composição variada e complexa com um grande número de substâncias orgânicas encontradas, o que determina a transferência entre fases ou permanência em determinada fase são as propriedades físicas e químicas (solubilidade, densidade, polaridade, adsorção no solo, entre outras) (TROVÃO, 2006) e (BOSCOV, 2008).

Ambas, fase livre e residual, correspondem ao produto puro. Porém, a fase livre é um reservatório alojado acima da franja capilar que possui mobilidade e pode fluir ao longo do

meio; já a fase residual – glóbulos ou agrupamento de vários glóbulos que ficam retidos no meio poroso -, é imóvel (PENNER, 2000) e (FERREIRA, 2003). A Figura 1 ilustra o comportamento da gasolina e óleo diesel após vazamento de um reservatório de combustível enterrado em um posto de abastecimento.

Os componentes voláteis presentes no composto contaminante, volatilizados na zona não-saturada, representam a fase vapor. Já a fase dissolvida corresponde ao produto dissolvido na água subterrânea (PENNER, 2000). A parte do contaminante que encontra-se aderida as partículas sólidas do solo compõem a fase adsorvida (FERREIRA, 2003).

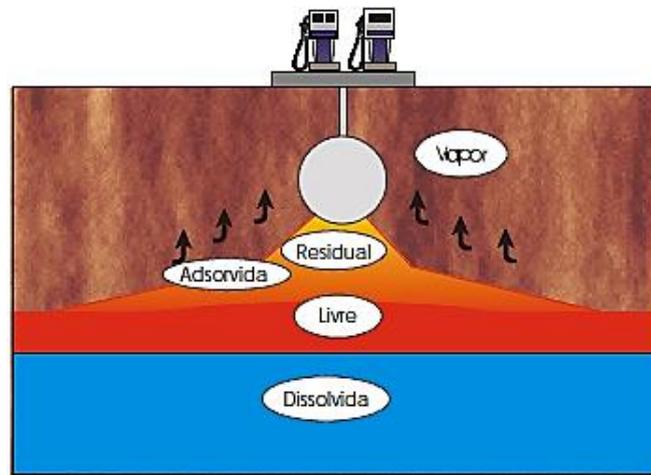


Figura 1 - Fases distintas de LNAPL após um vazamento.

Fonte: Ferreira, 2003.

Na ocorrência de derrame ou vazamento de gasolina ou óleo diesel duas das principais preocupações são: a contaminação do solo e da água subterrânea e o elevado risco de explosões e incêndios. O comprometimento da qualidade das reservas subterrâneas de água não só prejudica o abastecimento humano local, como, também, pode afetar grandes extensões de área vizinha através dos poços de abastecimento de água para consumo (ROCHA, DA SILVA e DE MEDEIROS, 2004). Os incêndios emitem gases poluentes e tóxicos provenientes da combustão incompleta de combustíveis: os monóxidos de carbono (CO). Ao serem inalados, causam graves intoxicações e danos ao sistema respiratório (ROCHA, DA SILVA e DE MEDEIROS, 2004).

Ao infiltrar nas camadas do solo, os compostos orgânicos de baixa densidade podem atingir o lençol freático deslocando-se na direção do fluxo de água comprometendo a

qualidade do solo e das águas subterrâneas. Para (TIBURTIUS, 2004) , “o maior problema da contaminação por gasolina está relacionado a fração constituinte de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), os quais possuem toxicidade elevada e mobilidade no sistema solo-água acentuada, conferindo a esses contaminantes uma maior potencial poluidor”.

Para Penter (2004, p.02), dentre os BTEX, o benzeno é o que apresenta maior toxicidade. Exposições crônicas podem causar severos danos à saúde humana, como: leucopenia, câncer, tremores, vertigens e alterações no funcionamento do sistema nervoso.

3.1.2 Características dos combustíveis derivados do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de substâncias. Em sua maioria, hidrocarbonetos e pequenas quantidades de compostos, como: oxigênio, nitrogênio e enxofre. A sua exata composição química e aspecto pode variar de acordo com as características geológicas do local de onde é extraído (FERREIRA, 2003).

O processo de refino do petróleo consiste em uma série de operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido para a obtenção de produtos finais específicos. A etapa inicial envolve a separação das frações constituintes conforme seus pontos de ebulição, através do processo de destilação fracionada. É nesse estágio que são extraídas as principais frações que dão origem à gasolina e ao óleo diesel, dois combustíveis de grande importância econômica no cenário mundial

a) Gasolina

A gasolina é constituída, basicamente, por uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos (ex: benzeno, tolueno e xilenos – BTEX) e alifáticos, e, em menor quantidade, por aditivos incorporados com a finalidade de melhorar o desempenho do motor, reduzir a emissão de poluentes atmosféricos e atenuar o processo de abrasão e desgaste mecânico (ex: inibidores de corrosão e volatilidade/aumento de octanos). Sua composição específica depende de alguns fatores variáveis, como a origem do petróleo, as substâncias adicionadas, e o processo de refino (FERNANDES, 1997).

Os hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) presentes na gasolina apresentam elevada mobilidade no sistema solo-água, sua solubilidade é na ordem de 3 a 5 vezes maior que a dos

hidrocarbonetos alifáticos constituintes do combustível (TIBURTIUS, 2004). Dessa forma, são os contaminantes que primeiro atingem e poluem o lençol freático.

Estudos demonstram que diferentes formulações de aditivos agregados à gasolina podem afetar o destino e a facilidade de transporte dos BTEXs na subsuperfície (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA e LEAL, 2004). O uso de compostos oxigenados – tais como álcoois e éteres – como ingredientes na formulação da gasolina tem aumentado mundialmente. Nos Estados Unidos, o MTBE (*methyl tert-butyl ether* ou éter metil-terc-butílico) é o principal aditivo utilizado. Porém, nos últimos anos sua utilização vem sendo revista. (FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001).

A gasolina comercializada no Brasil difere da encontrada em outros países. Já que apresenta um percentual de 22% de etanol aditivo em sua formulação, com intuito de elevar o índice de octanagem da gasolina e controlar a poluição do ar (CORSEUIL e MARINS, 1997). As interações entre os compostos aromáticos, presentes na gasolina, e o etanol incorporado podem afetar o comportamento padrão de deslocamento da pluma de contaminação. Para Kulkamp et al. (2003), a adição de etanol pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos em água (efeito co-solvência), aumentar a mobilidade dos BTEX presentes na gasolina e, ainda, elevar a persistência dos BTEXs no meio.

Sendo a gasolina pura imiscível em água e o etanol completamente miscível em gasolina e em água, quando ocorre a mistura da gasolina comercializada (com etanol aditivo) e água a água particiona-se dentro da fase aquosa, aumentando a solubilidade dos compostos BTEX. Dessa forma, com uma proporção suficiente de etanol adicionado à gasolina, essa torna-se completamente miscível em água (TROVÃO, 2006). A principal consequência do efeito co-solvência é o provável aumento da magnitude da contaminação, pelo aumento da concentração dos compostos tóxicos BTEX na água, o que eleva os custos com remediação local.

b) *Óleo Diesel*

O óleo diesel é constituído, em sua maior parte, por hidrocarbonetos de cadeia longa, contendo de 8 a 38 átomos de carbono em sua formulação. Em menor quantidade aparecem os isoprenóides (ex.: enxofre, nitrogênio e oxigênio) (MAZZUCO, 2004). Assim como a gasolina, a composição específica do diesel depende da origem do petróleo, dos métodos de produção e destilação e dos aditivos incorporados. (MAZZUCO, 2004).

Devido ao seu elevado peso molecular, as substâncias constituintes do óleo diesel são menos voláteis e solúveis em água quando comparadas com os compostos presentes na formulação da gasolina. E, ainda, apresentam menor mobilidade no ambiente (FINOTTI, CAICEDO e RODRIGUEZ, 2001).

Dentre os hidrocarbonetos totais que compõem o óleo diesel comercializado, incluem-se os hidrocarbonetos policíclicoaromáticos (HPA) – série de compostos com dois ou mais anéis aromáticos condensados -. São substâncias pouco solúveis em água que apresentam moderada a elevada afinidade lipofílica (MAZZUCO, 2004), implicando absorção reduzida no solo, então, uma maior mobilidade em água. As propriedades físico-químicas dos HPAs são determinadas pelo número de anéis em sua formulação e conseqüente peso molecular.

Para Mazzuco (2004) muitos HPAs são de grande interesse como contaminantes ambientais, uma vez que apresentam características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas. A Agência de Proteção Ambiental americana (EPA), passou a incluir 16 formulações de hidrocarbonetos policíclicosaromáticos em sua lista de poluentes prioritários (MAZZUCO, 2004).

3.2 COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NA SUBSUPERFÍCIE

De uma maneira geral, os combustíveis derivados do petróleo comportam-se no solo como NAPL (Non Aqueous Phase Liquid – Fase Líquida Não Aquosa), ou seja, são hidrocarbonetos imiscíveis em água e/ou ar. São as diferenças nas propriedades físico-químicas da água e dos NAPL que resultam na formação de uma interface entre os líquidos, impedindo que ambos se misturem (NEWELL, ACREE, *et al.*, 2012).

Os NAPLs podem ser mais densos que a água (DNAPL – Dense Non Aqueous Phase Liquid – Fase Líquida Não Aquosa Mais Densa que a Água) e percolar no sentido descendente através da zona saturada, ou menos densos que a água (LNAPL - Light Non Aqueous Phase Liquid – Fase Líquida Não Aquosa Menos Densa que a Água) e migrar através da zona não-saturada do solo, tendendo a flutuar sobre o aquífero e depositar-se superficialmente.

A gasolina e o óleo diesel são menos densos que a água, por isto são classificados como LNAPLs (FERREIRA, 2003). As propriedades físico-química dos compostos NAPLs e as características do meio poroso contaminado influenciam a mobilidade e retenção dos

contaminantes no solo, e, ainda, são determinantes na escolha dos métodos de remediação a serem utilizados para uma eficiente remoção dos mesmos no ambiente (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001).

3.2.1 Parâmetros de transportes dos contaminantes

As características dos NAPLs e os materiais constituintes da zona subsuperficial governam o transporte e destino dos contaminantes. Alguns parâmetros dos contaminantes a serem analisados são as propriedades físico-químicas dos combustíveis: densidade, viscosidade, solubilidade e pressão de vapor. O Quadro 2 apresenta as propriedades de alguns compostos LNAPL selecionados, da gasolina, do óleo diesel e da água.

Guinguer (2000) conceitua *densidade* como a massa de fluido por unidade de volume; e, a *viscosidade* como a medida da resistência de um fluido para escoar. Contaminantes NAPLs líquidos que apresentem a densidade, genericamente, menor que $1,0 \text{ g/cm}^3$ - os LNAPLs - irão flutuar sob a água; essa diferença causa um significativo efeito no escoamento e retenção de LNAPLs em solo úmido ou saturado em água (GUINGUER, 2000).

A densidade e a viscosidade representam variáveis importantes na mensuração da habilidade do solo em transmitir água - condutividade hidráulica do solo -. A medida que a densidade aumenta a facilidade de transmissão do líquido no meio poroso também aumenta. Já, em relação a viscosidade, com aumento da resistência do fluido em escoar, mais energia é requerida e menor é a condutividade hidráulica (NEWELL, ACREE, *et al.*, 2012).

A *solubilidade* de um composto é a medida da máxima concentração desse composto que vai se dissolver em água, em uma determinada temperatura. A solubilidade afeta de forma importante o transporte de contaminantes em meios porosos, configurando uma das mais relevantes propriedades a se avaliar ao delinear o processo de migração de misturas no solo (FERREIRA, 2003).

Quando um líquido entra em contato com o ar, moléculas são transferidas da fase líquida para fase vapor, em um processo denominado volatilização (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001). A propriedade das substâncias que mede essa tendência de transferência é a *pressão de vapor*. Quanto menor a pressão de vapor, maior é a volatilização. Nos combustíveis, os compostos menores apresentam uma menor pressão de vapor e conseqüente elevada volatilidade.

Quadro 2 - Propriedades físico-químicas de LNAPLs selecionados, da água e dos derivados do petróleo: gasolina e óleo diesel.

Químico	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade Dinâmica (cp)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de Vapor (mm Hg)
Benzeno	0,8765	0,6468	1,78 E+03	76
Etil-Benzeno	0,867	0,678	1,52 E+02	7
Tolueno	0,8669	0,58	5,15 E+02	22
Xileno-m	0,8642 ⁽¹⁾	0,608	2 E+02	9
Xileno-o	0,88 ⁽¹⁾	0,802	1,7 E+02	7
Xileno-p	0,861 ⁽¹⁾	0,635	1,98 E+02 ⁽¹⁾	9
Água	0,998 ⁽²⁾	1,14 ⁽²⁾	-	-
<u>Derivados do Petróleo</u>				
Gasolina	0,72-0,76 ⁽³⁾	0,36 - 0,49	98-240	413-775
Óleo Diesel	0,8-0,89 ⁽⁴⁾	2,6-4,1	2,7-3,2	10,34

Os valores medidos a 20 oC não foram assinalados.
 (1): Valor a 25 oC; (2): Valor a 15 oC; (3): Valor a 15,6 oC; (4): Valor a 24 oC.
 Fonte: Adaptado de Newell et al. (2012), Mazzuco (2014) e Guinguer (2000).

3.2.2 Fase dos contaminantes LNAPLs no subsolo

Devido à grande complexidade das formulações da gasolina e do óleo diesel, esses combustíveis contêm uma grande variabilidade de substâncias com características diferentes de adsorção no solo, densidade, viscosidade, pressão de vapor, solubilidade (PENNER, 2000). Ao entrar em contato com o solo, podem situar-se em até cinco fases distintas. A compreensão qualitativa sobre o comportamento das fases no solo é essencial para se selecionar e implementar a ação corretiva mais efetiva (PENNER, 2000). Na Figura 2, observa-se um modelo simplificado da migração de LNAPLs no solo, após um lançamento superficial.

Após a liberação de gasolina ou óleo diesel no ambiente, sob influência da gravidade e das forças capilares, os contaminantes líquidos vão migrar em movimento vertical descendente até atingirem uma camada de baixa permeabilidade ou encontrar a superfície freática. Ao atingir a franja capilar, o LNAPL contaminante, move-se lateralmente formando uma camada contínua de fase livre ao longo do limite superior da zona saturada. O movimento

lateral ocorre preferencialmente no sentido do escoamento da água subterrânea; ou seja, em direção da diminuição da elevação do nível freático (NEWELL, ACREE, *et al.*, 2012).

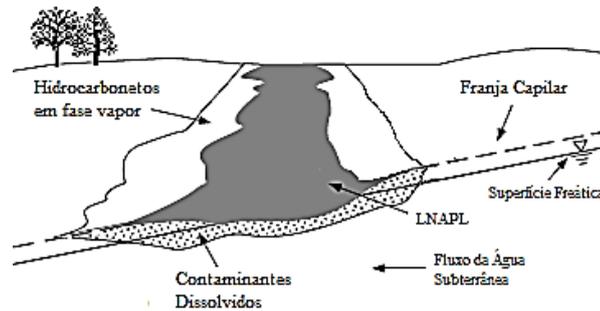


Figura 2 - Modelo simplificado do comportamento do LNAPLs no meio poroso.

Fonte: Adaptado de Mercer and Cohen (1990).

Por tratar-se de contaminantes de fase líquida não aquosa menos densa que a água, a gasolina e o óleo diesel transitam através da zona não-saturada do solo. Ao migrar através dessa zona, parte do LNAPL líquido em trânsito descendente pode ficar retido pelas partículas do solo - formando a fase adsorvida -; ou preencher os vazios do solo, tornando-se imóvel – a fase residual - (PENNER, 2000). A fase residual constitui uma fonte permanente de contaminação, pela liberação constante e lenta de contaminante para as outras fases.

A infiltração da água da chuva no solo, o contato da parcela móvel de LNAPL com a água presente no subsolo e com a água subterrânea irão dissolver as substâncias solúveis dos combustíveis, configurando a fase dissolvida. A parcela do produto que volatiliza durante o processo de migração e aloja-se nos poros do solo é a fase vapor. Na zona saturada, os poros completamente preenchidos por água impossibilitam a formação dessa fase.

Adicionalmente, pode haver trocas entre as fases. Uma mesma molécula em fase adsorvida, retida em uma superfície sólida do solo, pode, com a passagem da água do solo, dissolver-se, integrando a fase dissolvida. E, ainda, compostos em fase vapor podem vir a condensar e serem adsorvidos em sólidos do solo (NEWELL, ACREE, *et al.*, 2012). A partição dos constituintes para o solo, água, ar e LNAPL, exerce uma grande influência no seu destino no meio ambiente.

A Figura 3 apresenta esquematicamente o particionamento do LNAPL dentre as fases encontradas do solo insaturado. No esquema, as fases adsorvida e residual formam uma única fase: solo. A fase livre é chamada de LNAPL. O contaminante pode existir em qualquer uma das quatro fases em equilíbrio termodinâmico, ou seja, se o constituinte sai de uma fase, a outra serve como reservatório de contaminante que reabastece a fase que está perdendo massa.

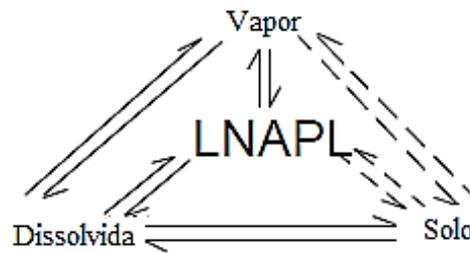


Figura 3 - Particionamento do LNAPL no solo.

Fonte: Newell et al. (2012).

3.2.3 Mecanismos de transporte e destino dos contaminantes

Conforme visto anteriormente, os compostos orgânicos que compõem a gasolina e o óleo diesel podem particionar em cinco fases distintas na zona não-saturada do solo. O destino e o transporte desses poluentes LNAPLs, nessas fases, podem ser agrupados em três categorias: processos de transporte, processos químicos de transferência de massa e biodegradação (SHARMA e REDDY, 2004). Abaixo, detalham-se os processos a serem abordados em cada categoria.

- Processos de transporte: advecção, difusão e dispersão;
- Processos químicos de transferência de massa: volatilização, sorção/dessorção e dissolução;
- Biodegradação.

O fenômeno de transporte de contaminantes no solo é um processo bastante complexo: compreende o movimento de determinado composto em meio a uma ou mais camadas de solo (THOMÉ e KNOP, 2006). O solo é um meio poroso composto por um sistema de partículas sólidas, seus poros são preenchidos por água e/ou ar, e a migração do contaminante ocorre através dos poros presentes no solo.

O transporte através do solo não depende apenas dos meios fluídos (água e ar), no qual o contaminante se dissolve. Mas, também, de mecanismos associados a processos químicos, físicos e biológicos aos quais esses contaminantes são submetidos (THOMÉ e KNOP, 2006).

3.2.3.1 Processos de transporte

Os processos de transporte controlam a extensão da migração da contaminação no subsolo; não envolvem reações químicas ou processos microbiológicos. São os únicos mecanismos de transporte que se deve considerar ao lidar com contaminantes não reativos (SHARMA e REDDY, 2004).

3.2.3.1.1 Advecção

Processo pelo qual os contaminantes são transportados pelo fluxo de água no solo, em resposta a um gradiente hidráulico (SHARMA e REDDY, 2004); ou seja, conforme a água infiltra, devido a uma inclinação da superfície, os contaminantes dissolvidos são transportados com ela. O solo é composto por pequenas partículas sólidas e espaços vazios – os poros – interconectados entre si, a água e os contaminantes escoam através dos poros e seus interconectores (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001).

A velocidade de migração dos contaminantes é igual a velocidade média de transporte da água; e, os poluentes dissolvidos – soluto - não alteram sua concentração na solução (THOMÉ e KNOP, 2006). A velocidade de fluxo da água (unidimensional e em estado estacionário) é dada pela Lei de Darcy. E a velocidade de infiltração, ou seja, a taxa a qual o fluxo de água cruza uma unidade de área do espaço poroso (FETTER, 1993), pode ser calculada pela Equação 2. Onde, a porosidade efetiva é a relação entre o volume de vazios e o volume total de solo.

Equação 1 - Lei de Darcy

$$V = Ki$$

Equação 2– Velocidade de infiltração

$$V_s = \frac{Ki}{n_e}$$

Onde,

$V = \text{velocidade de Darcy (cm/s)}$;

$K = \text{condutividade hidráulica (cm/s)}$;

$i = \text{gradiente hidráulico (cm/cm)}$;

$V_s = \text{velocidade de infiltração (cm/s)}$;

$n_e = \text{porosidade efetiva}$

A equação diferencial do transporte por advecção é dada pela Equação 3. Essa sentença matemática modela o transporte advectivo.

Equação 3- Equação Diferencial do Transporte por Advecção

$$\frac{dC}{dt} = -V_s \frac{dC}{dx}$$

Onde,

$V_s = \text{velocidade de infiltração (cm/s)}$;

$C = \text{concentração do soluto (g/cm}^3\text{)}$.

3.2.3.1.2 Difusão

Também chamada de *difusão molecular*, refere-se ao movimento de contaminantes devido a um gradiente de concentração existente no fluido. Os contaminantes dissolvidos na água deslocam-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração (SHARMA e REDDY, 2004). O processo difusivo apenas cessa quando deixa de existir um gradiente de concentração.

O transporte por difusão ocorre independentemente da velocidade de infiltração e da direção de escoamento; podendo ocorrer na direção oposta ao fluxo. E, é proporcional ao gradiente de concentração (SHARMA e REDDY, 2004).

A difusão é caracterizada usando a primeira Lei de Fick (condições unidimensionais). Os valores do coeficiente de difusão não variam muito conforme o contaminante e o solo, girando em uma faixa entre 1×10^{-9} a 2×10^{-9} (SHARMA e REDDY, 2004)

Equação 4– Primeira Lei de Fick

$$F_d = -D^* \frac{dC}{dx}$$

Onde,

F_d = *fluxo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo;*

D^* = *coeficiente de difusão efetiva (cm²/s);*

$\frac{dC}{dx}$ = *gradiente de concentração (g/cm³/cm).*

Para Thomé et al. (2006), o sinal negativo presente na primeira Lei de Fick indica que o movimento ocorre de uma área mais concentrada para uma de menor concentração. E, ainda complementa que para sistemas em que a concentração varia com o tempo aplica-se a segunda Lei de Fick.

Equação 5- Segunda Lei de Fick

$$\frac{dC}{dt} = D^* \frac{d^2C}{dx^2}$$

Devido a tortuosidade dos solos e das trajetórias de fluxo, a difusão em meios porosos é menor que em soluções livres, assim, faz-se necessário a utilização do coeficiente de difusão efetiva. A Equação 6 relaciona o coeficiente de difusão em soluções livres (D_o) e o coeficiente de difusão efetiva (D^*) – em meios porosos - através do coeficiente de tortuosidade (τ).

Equação 6 – Coeficiente de Difusão Efetiva

$$D^* = \tau D_o$$

Onde,

D^* = coeficiente de difusão efetiva (cm^2/s);

τ = coeficiente de tortuosidade;

D_o = coeficiente de difusão (cm^2/s).

3.2.3.1.3 Dispersão

O solo, ou meio poroso, é composto por pequenas partículas sólidas e poros, os espaços vazios, os quais, na zona não-saturada do solo, estão preenchidos por água e/ou ar. Ao infiltrar, o fluido contendo contaminantes dissolvidos, escoa através dos vazios do solo e das interconexões entre eles. Esse conceito é apresentado na Figura 4.

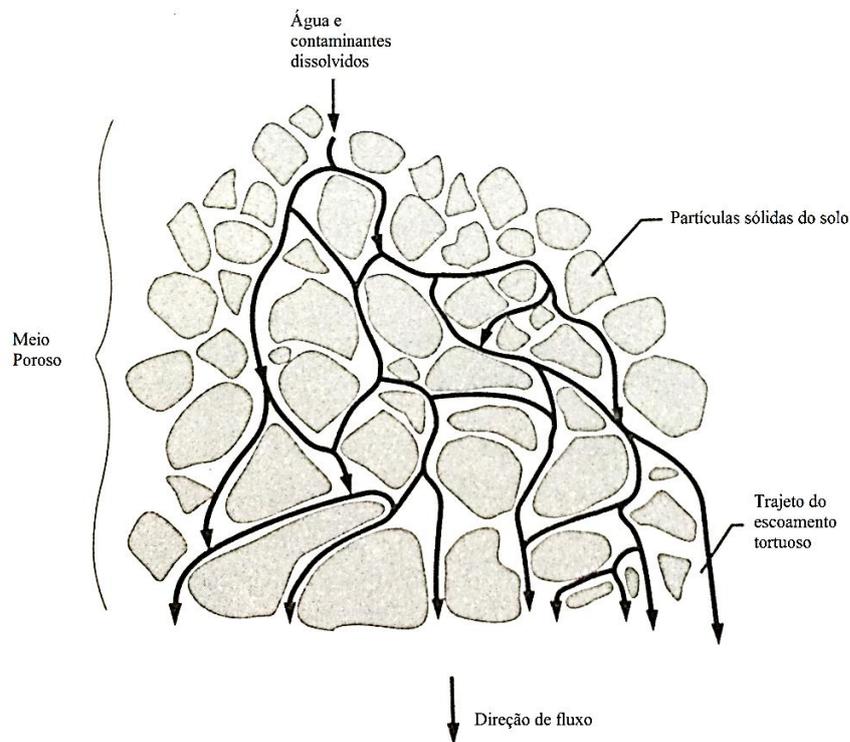


Figura 4 - Esquemática do transporte por dispersão.

Fonte: Adaptado de LaGraga et al. (2001).

O fluido percolante, em macroescala, migra em uma velocidade média ao longo do trajeto de fluxo. Porém, em microescala, essa velocidade pode variar, sendo ora maior, ora menor que a velocidade média de infiltração (FETTER, 1993). Essa diferença acontece devido a tortuosidade existente no trajeto. Sharma et al. (2004) aponta três fatores específicos: tamanho

dos poros, comprimento do trajeto e fricção entre os poros. Os fatores estão ilustrados na Figura 5.

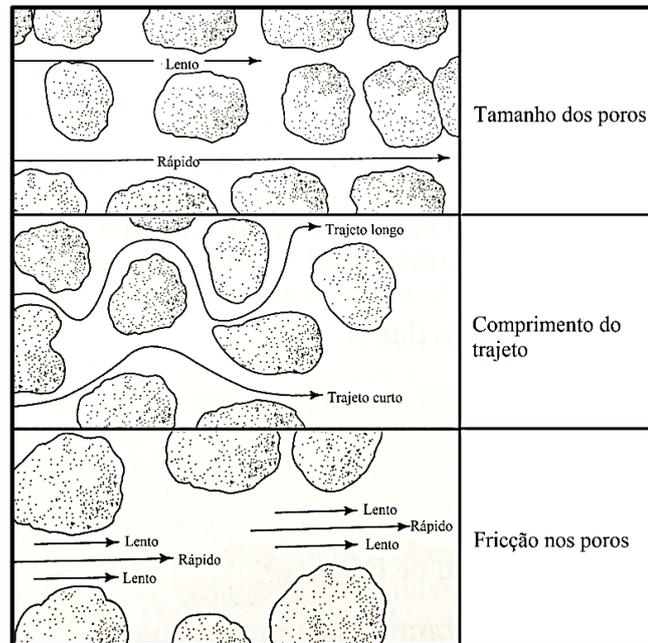


Figura 5 - Fatores causadores do transporte por dispersão, em microescala.

Adaptado de Fetter (1993).

Devido a esses aspectos anteriormente apontados, ocorre uma mistura mecânica do fluido que escoar, chamada de *dispersão mecânica* (ou *dispersão hidrodinâmica* (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001)). O efeito mais importante da dispersão é o espalhamento do contaminante no meio poroso (FETTER, 1993).

Se o espalhamento do contaminante no solo ocorrer na direção de fluxo, denomina-se *dispersão longitudinal*. Já, se ocorrer na direção normal ao escoamento, denomina-se *dispersão transversal*. Ambas se relacionam com a velocidade média de infiltração (V_s), conforme as equações que seguem:

Equação 7 – Coeficiente de dispersão longitudinal

$$D_L = \alpha_L V_s$$

Equação 8 – Coeficiente de dispersão transversal

$$D_T = \alpha_T V_s$$

Onde,

D_L = *coeficiente de dispersão longitudinal*;

D_T = *coeficiente de dispersão transversal*;

α_L = *dispersividade longitudinal*;

α_T = *dispersividade transversal*.

Na prática, em meios porosos, a *difusão molecular* e a *dispersão mecânica* acontecem de maneira combinada; dessa forma, não podem ser separadas no processo de análise do transporte de contaminantes no solo (THOMÉ e KNOP, 2006). Sharma et al. define o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal e transversal como:

Equação 9 – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal

$$D^*_L = \alpha_L V_s + D^*$$

Equação 10 – Coeficiente de dispersão hidrodinâmica transversal

$$D^*_T = \alpha_T V_s + D^*$$

Onde,

D^*_L = *coeficiente de dispersão longitudinal (cm²/s)*;

D^*_T = *coeficiente de dispersão transversal (cm²/s)*.

Em condições unidimensionais, considera-se apenas a dispersão hidrodinâmica longitudinal. Porém, em sistemas bidimensionais, ambos coeficientes de dispersão passam a ser considerados na análise do transporte dispersivo.

3.2.3.2 Processos químicos de transferência de massa

Os processos químicos envolvidos na transferência de massa afetam o destino dos contaminantes no subsolo. Eles podem agir no sentido de retardar o movimento, atenuar a concentração, e, ainda, aumentar a mobilidade da substância na subsuperfície. Os processos que retardam a migração agem impedindo o transporte através do solo, removendo ou imobilizando os poluentes (ex.: sorção/dessorção). Já os mecanismos de atenuação podem reduzir a massa da substância contaminante; ou, ainda, alterar a sua fase (ex.: volatilização) (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001).

3.2.3.2.1 Sorção e Dessorção

É o processo de aderência de contaminantes nos grãos minerais e no material orgânico presente no solo. Genericamente, representa o movimento de um soluto – contaminantes – de um solvente, para um sorvente – solo. O fenômeno da sorção está intimamente relacionado com o conteúdo de material orgânico presente no solo (PIGNATELLO, 1989), e, a quantidade de poluentes acumulada no subsolo (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001).

O fenômeno de sorção é reversível; o processo reverso chama-se *dessorção*. No processo de dessorção os contaminantes separam-se dos grãos minerais sólidos ou da matéria orgânica e passam a integrar novamente a solução (FETTER, 1993).

Sorção engloba vários sub-fenômenos, como: adsorção, absorção e sorção química (quimiossorção). Embora sejam considerados processos químicos, já que a composição química do solo exerce grande influência, não alteram as substâncias envolvidas (SILVA, 2005).

A *adsorção* refere-se a acumulação de uma substância em uma superfície sólida. Ou seja, adesão do contaminante à matriz sólida do solo, devido, principalmente, às interações de atração entre íons e a superfície sólida, e às forças eletromagnéticas. É o principal mecanismo de retenção de metais, mas deixa de ter tanta influência quando se trata de contaminantes orgânicos (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001).

O potencial de interação do solo com as substâncias dissolvidas é maior na fração argila (argilominerais), principalmente, em consequência da grande superfície específica e as

cargas elétricas negativas, com tendência de atrair cátions (SILVA, 2005). O sub-fenômeno de *sorção química* ocorre quando o soluto (contaminante dissolvido) é incorporado na superfície sólida do solo através de uma reação química (FETTER, 1993).

A *absorção* é o processo em que o contaminante difunde-se através das partículas do solo (matriz porosa) é adsorvido nas superfícies interiores (FETTER, 1993). Um caso especial de sorção é a *sorção hidrofóbica*. Ocorre quando o soluto (contaminante) - composto orgânico, preferencialmente apolar, - é retido nas partículas orgânicas presas na subsuperfície. Nesse caso, a matéria orgânica, age como um meio solubilizante para o poluente.

Esse processo de sorção caracteriza-se pela distribuição ou partição da substância em duas fases, sendo na solução e na matéria orgânica do solo, por dissolução. Os compostos apolares possuem mais afinidade com solventes orgânicos; dessa forma, solubilizam-se na fase orgânica (hidrofóbica). Quanto mais apolar for o contaminante, maior é a tendência de ser particionado na fase hidrofóbica (SILVA, 2005).

A partição pode ser quantificada através do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}); o qual, mede a tendência de uma substância a dissolver-se, preferencialmente na água ou no solvente orgânico (THOMÉ e KNOP, 2006). Ou seja, mensura quão hidrofóbico é o contaminante. O coeficiente é a razão entre as concentrações da substância no octanol e na água; tanto maior é seu valor, maior é a capacidade da substância de difundir-se na matéria orgânica.

Equação 11– Coeficiente de partição octanol-água

$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{H_2O}}$$

Onde,

$C_{octanol}$ = concentração no octanol (g/cm^3);

C_{H_2O} = concentração na água (g/cm^3).

A relação entre o contaminante sorvido nos sólidos e o que está presente em solução no solo em equilíbrio é chamada de isoterma; e, é quantificada através do coeficiente de distribuição (K_d), que representa a capacidade de um poluente ficar adsorvido nas partículas

sólidas. Em virtude da clara relevância do material orgânico presente no solo, utiliza-se o coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica (K_{oc}) para avaliar a força de sorção dos contaminantes e expressar o coeficiente de distribuição.

Existem três tipos básicos de isothermas de sorção; sendo, o modelo linear de sorção o mais comumente utilizados na análise de migração de contaminantes apolares. Principalmente pela sua simplicidade de aplicação (SHARMA e REDDY, 2004). Matematicamente, o modelo de sorção linear é expresso conforme Equação 13.

Equação 12– Coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

Equação 13– Modelo linear de sorção

$$S = K_d C$$

Onde,

K_{oc} = coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica (L/kg);

f_{oc} = fração de carbono orgânico (kg/kg);

S = massa de contaminante sorvido por unidade de solo seco (mg/kg);

C = concentração de contaminante em solução no equilíbrio (mg/L);

K_d = coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição (L/kg).

3.2.3.2.2 Dissolução

Ao entrar em contato físico com a água presente no solo, o contaminante irá solubilizar (particionar) e formará a fase aquosa. Esse processo de partição fase sólida-líquida é a dissolução. A solubilidade consiste na maior concentração de contaminante que pode dissolver-se na água; essa variável é afetada por diversos valores, como: pH, temperatura, pressão.

Para contaminantes compostos por várias substâncias, como gasolina e óleo diesel, a máxima concentração de uma substância específica presente na fase dissolvida pode ser estimada usando a *solubilidade específica*; expressa matematicamente na Equação 14.

Equação 14– Solubilidade Efetiva

$$S_i^e = X_i S_i$$

Onde,

S_i^e = *solubilidade efetiva da substância i no contaminante (mg/L)*;

X_i = *fração molar da substância i no contaminante*;

S_i = *solubilidade do composto i puro (mg/L)*.

3.2.3.2.3 Volatilização

Distribuição dos contaminantes orgânicos das fases dissolvida e livre para fase gasosa. Ou seja, conversão dos constituintes químicos voláteis - em fase líquida ou sólida - presentes no solo, em vapor. A volatilização pode ocorrer em três fontes no subsolo: fase livre, zona vadosa e água do solo. As variáveis chaves para que ocorra são: baixa pressão de vapor do poluente e área de contato entre ar, solo e fonte de contaminante no subsolo (LAGREGA, BUCKINGHAM e EVANS, 2001). A principal consequência da volatilização, em relação ao transporte de contaminantes, é a transferência de substâncias para o meio atmosférico.

A Lei de Raoul descreve a volatilização de um componente orgânico em fase livre ou em alta concentração em solução, e, a Lei de Henry descreve a partição do contaminante orgânico entre fase gasosa e fase diluída em baixas concentrações. (SHARMA e REDDY, 2004). A Lei de Raoul afirma que a pressão de vapor do orgânico em solução é igual a fração molar do orgânico multiplicado pela do orgânico puro. Já a Lei de Henry, declara que a tendência de volatilização do poluente orgânico dissolvido é proporcional a sua concentração em solução. Matematicamente, as leis são expressas pelas Equação 15 e Equação 16.

Equação 15– Lei de Raoul

$$P_a = X_a P_0^a$$

Equação 16– Lei de Henry

$$C_a = K_H C_w$$

Onde,

P_a = pressão de vapor do componente a na mistura (atm);

X_a = fração molar do componente a na mistura;

P_0^a = pressão de vapor do componente a em fase pura (atm);

C_a = concentração do contaminante no gas (mg/L);

K_H = constante de Henry;

C_w = concentração do contaminante em solução (mg/L).

3.2.3.2.4 Biodegradação

Processo biológico que deve ser considerado ao tratar-se de uma contaminação por derivados do petróleo e orgânicos no geral. Genericamente, trata-se de uma reação de oxirredução mediada por microrganismos específicos; em que, o poluente orgânico é oxidado (perde elétrons) para um acceptor de elétrons, o qual é reduzido na reação (SHARMA e REDDY, 2004). O fenômeno de biodegradação pode ser de dois tipos: aeróbica (com presença de oxigênio) e anaeróbia (sem a presença de oxigênio).

Na degradação aeróbia, as condições ambientais envolvidas contam com a presença de oxigênio molecular, o qual serve como acceptor de elétrons na reação. Já na situação anaeróbia, o oxigênio não está presente; assim, os microorganismos utilizam o substrato orgânico como acceptor e doador de elétrons. Nesse processo o contaminante é metabolizado, gerando um produto orgânico em forma reduzida (SHARMA e REDDY, 2004). Os requisitos básicos para que ocorra o processo de degradação biológica são (BEDIENT, RIFAI e NEWELL, 1994):

- presença de microorganismos adequados;
- fonte de energia: carbono orgânico é usado pelos organismos para manutenção celular e crescimento;
- aceptor de elétrons;
- nutrientes: nitrogênio, fósforo, magnésio, ferro;
- condições ambientais adequadas: pH, temperatura, salinidade, pressão.

O decaimento (remoção) do contaminante no solo define a taxa de biodegradação. Embora seja um fenômeno natural, o processo de degradação de contaminantes no solo é bastante utilizado na remediação de sítios contaminados; no qual, as variáveis são manejadas e o fenômeno é administrado e mantido artificialmente. O objetivo é transformar um contaminante altamente tóxico em uma substância menos tóxica para o meio ambiente e populações.

3.3 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO SOLO E SUBSOLO

A compreensão das características e propriedades físico-químicas do solo permite: avaliar os processos de migração e permanência dos poluentes na subsuperfície, mensurar a magnitude da contaminação, executar ações corretivas apropriadas. E, ainda, limitam a seleção do processo de remediação.

No meio ambiente, o solo atua como uma espécie de “filtro”; possui a capacidade limitada de imobilizar e depurar grande parte dos contaminantes nele depositados. Porém, com acúmulo contínuo de substância, essa tolerância em degradar e imobilizar é extravasada e a qualidade da matriz do solo é comprometida. A partir daí, a habilidade do solo em permitir a mobilidade de fluídos pelos seus poros está relacionada com a porosidade (SOARES, 2008).

A capacidade de imobilização ou atenuação de compostos está intimamente ligada com as qualidades e peculiaridades dos solos. Cada tipo de solo (argiloso, arenoso, etc) tem uma porosidade e permeabilidade específica, que está relacionada com a sua condutividade hidráulica (SOARES, 2008), que influencia na difusão e transporte do contaminante através do meio poroso. E, a migração e destino do contaminante são de notável importância na análise e desenvolvimentos de sistemas efetivos de remediação de áreas.

Como visto anteriormente, o contaminante pode estar distribuídos em várias formas distintas no subsolo ou zona insaturada, como: fase residual, fase vapor, fase adsorvida. Dependendo do tipo de fase a qual encontra-se o poluente, bem como, a caracterização do meio, sua percolação até a superfície freática será mais ou menos acentuada. As propriedades do solo, ainda delineiam as possibilidades de remoção direta do contaminante, e, as alternativas existentes para a promoção da remediação dos solos.

3.3.1 O solo: propriedades relevantes

O solo constitui a camada mais superficial da crosta terrestre, sendo formado por várias camadas horizontais (horizontes do solo) com composições químicas e físicas diferentes. De uma maneira geral, é composto por rocha em desagregação, matéria orgânica, ar, água, e substâncias químicas em dissolução (MOTA, 2006). Os solos têm composições distintas nas várias regiões do planeta. Sua caracterização depende de uma série de fenômenos de natureza físico-química e biológica, muitas vezes associadas a fatores ambientais, como: clima, matérias de origem da rocha matriz, topografia, atividade dos microrganismos e o tempo (MOTA, 2006).

O solo consiste em um sistema complexo, constituído por três fases: sólida, líquida e fase gasosa. O comportamento de um solo depende da quantidade relativa de cada uma dessas três fases no meio (PINTO, 2006). A fase sólida refere-se a mistura de materiais sólidos que compõe a estrutura do esqueleto do solo (SHARMA e REDDY, 2004). Pode ser dividida em *compostos inorgânicos* (minerais de vários tamanhos e formulações; como: carbonatos e silicatos) e *compostos orgânicos* (matéria orgânica derivada da biomassa do solo). E, é classificada segundo o tamanho das partículas do solo (pedregulho, areias, silte, argila) (BRADY, 1984).

No interior da estrutura do solo existe um sistema de poros – espaços intragranulares – interconectados entre si. As fases líquida e gasosa estão presentes nesses vazios da subsuperfície. Na *zona saturada* do solo, os poros estão completamente preenchidos por líquido, enquanto que, na *zona não-saturada* (ou zona vadosa) os vazios estão parcialmente preenchidos. Para Guinguer (2000, p.04), “ [...] a distribuição da água no solo é amplamente determinada pela quantidade de água disponível e pelo tipo, estrutura e estratificação do solo”. A distribuição genérica da água e ar no solo pode ser exemplificada pela Figura 6.

A fase líquida (também conhecida como: água do solo, água dos poros, solução do solo) é a maior transportadora e acumuladora de contaminantes (SOARES, 2008); em geral, é composta de água. Porém, em solos contaminados, substâncias químicas podem estar presentes em dissolução e/ou fase livre (contaminante puro). A fase líquida pode existir como água de constituição, (presente na formulação dos minerais do solo), adsorvida (retida na superfície das partículas sólidas), higroscópica (associada a grão da porção seca do solo), água livre (preenchendo os vazios) e água capilar (presente nos interstícios granulares do solo, atraindo os grãos entre si) (SOARES, 2008).

A fase gás (também chamada de ar do solo) está presente, apenas, na zona insaturada do solo; uma vez que, a quantidade de gás no solo é controlada pela fase líquida. Quando a quantidade de água livre no solo aumenta, o ar presente nos espaços intragranulares é forçado para fora; quando a quantidade decresce, o ar é transportado, por difusão, para o interior dos vazios do solo (SHARMA e REDDY, 2004). A fase gasosa é constituída de ar; genericamente, os mesmo gases encontrados na atmosfera. Entretanto, em solos contaminados, poluentes volatilizados também são encontrados na fase gasosa; nesse caso, o ar do solo é composto por uma mistura de gases atmosféricos e contaminantes vaporizados.

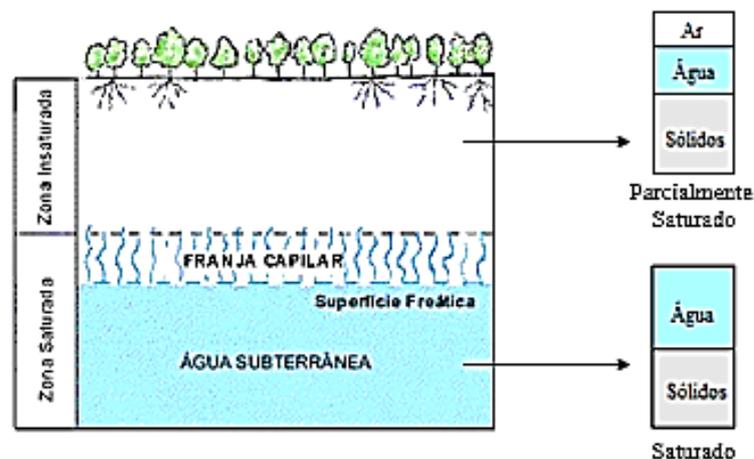


Figura 6 - Distribuição esquemática das fases do solo.

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Água Subterrânea – ABAS <<http://www.abas.org/index.php>> Acesso em: 29/set/2015

As propriedades físicas e químicas dos solos que mais influenciam a dinâmica e o comportamento dos contaminantes, bem como, na seleção e aplicação do método de remediação são: relações massa-volume – porosidade, teor de umidade e densidade do solo -, textura do solo, heterogeneidade do solo, condutividade hidráulica, teor de matéria orgânica e pH

3.3.1.1 Relações massa – volume

Representam as proporções das três fases no solo – sólida, líquida e gás -. Utiliza-se volumes e massas das fases para definir as relações. Na Figura 7 está representado o diagrama de fases do solo.

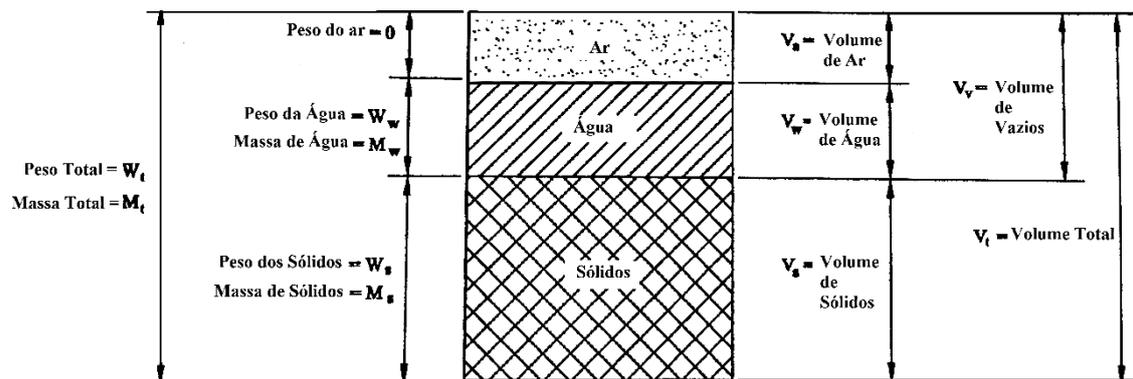


Figura 7 - Diagrama de fase dos solos. Fonte: Adaptado de Sharma et al. (2004).

a) Porosidade ou porosidade total

É uma grandeza expressa em porcentagem, mede o armazenamento nos espaços vazios da subsuperfície. Calculada pela proporção entre volume de espaços vazios no solo e o volume total da matriz (GUINGUER, 2000). A porosidade depende, principalmente, do tamanho e formatos das partículas sólidas e do arranjo dos grãos no esqueleto da matriz do solo. Segundo Pinto (2006), valores típicos de porosidade situam-se na faixa de 30 a 70%.

b) Teor de umidade

Relação entre o peso de água contida em um substrato e o peso de sólidos secos (PINTO, 2006), e representa a quantidade de água armazenada no solo. Os resultados são, comumente, expressos em porcentagem. De uma maneira prática, uma amostra do solo é pesada antes e após o processo de secagem em estufa; a diferença entre as duas pesagens corresponde a massa de água, e, o peso da amostra seca, a massa de sólidos secos. Os valores percentuais de umidade encontram-se na faixa de 10 a 40%, podendo ser maiores ou menores, dependendo do tipo de solo (PINTO, 2006).

É um parâmetro importante na escolha eficiente do método de remediação do sítio contaminado. A quantidade de água no solo, pode dificultar a aplicação de algumas técnicas, como: extração de vapor do solo; uma vez que a técnica baseia-se na movimentação de gases, e a água dificulta esse processo. A dinâmica do transporte de hidrocarbonetos no solo, também é influenciada pela umidade presente no meio. Solos com baixa umidade e conteúdo elevado de material orgânico, tende a reter os constituintes (sorver) de massa molecular maior (SOARES, 2008).

c) *Densidade do solo: ou densidade aparente*

Representa um indicador de compactação do solo. É definida como a relação entre a massa de sólidos do solo e o volume total da matriz. Essa medida, inclui o espaço poroso do solo; assim, solos mais compactos possui valores maiores de densidade. Solos com textura argilosa e/ou com elevado teor de material orgânico, possuem, em via de regra, valores maiores de densidade. E, ainda, quanto maior a densidade do solo, menor é a porosidade total. De uma maneira geral, a densidade do solo depende da natureza, tamanho, forma e disposição dos grãos sólidos do solo (BRADY, 1984).

No que tange a remediação e tratamento de solo contaminado, a análise da densidade, permite avaliar alguns parâmetros importantes no processo de escolha assertiva do método a ser implementado, como: taxa de infiltração e drenagem (quanto maior é a densidade do solo, menor é a taxa de infiltração de substâncias), permeabilidade do ar e da água (solos mais compactos tendem a ser menos permeáveis), condutividade hidráulica.

3.3.1.2 Textura do solo

O solos são constituídos de grãos minerais que diferenciam-se entre si pelo seu tamanho (granulometria); a porção mais importante é a menor que 2 milímetros. A textura do solo corresponde à proporção relativa das frações granulométricas constituintes, ou seja, refere-se à proporção relativa das partículas de argila, silte e areia que compõe a fração com diâmetro menor de 2 mm do solo (STRECK, KAMPF, *et al.*, 2002). A classificação das partículas, por distribuição de tamanho é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3- Classificação das partículas do solo, da acordo com diâmetro, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

Fração Granulométrica		Diâmetro (mm)
Argila		< 0,002
Silte		0,002-0,06
Areia	Fina	0,06 - 0,2
	Média	0,2 - 0,6
	Grossa	0,6 - 2,0
Pedregulho		2,0 - 60
Pedra de mão		60 - 200
Matacão		>200

Fonte: (ABNT, 1995) – NBR6502

A proporção de cada grupo (textura), consiste em uma propriedade básica dos solo; já que não pode ser alterada (BRADY, 1984). A classificação e proporção das partículas são adotadas para a qualificação do solo em três grandes grupos: argiloso, siltoso e arenoso; porém, graduações intermediárias podem ser encontradas (FERREIRA D. G., 2010; BRADY, 1984). A Figura 8 apresenta os grupamentos texturais das proporções das frações, segundo EMBRAPA, 2009.

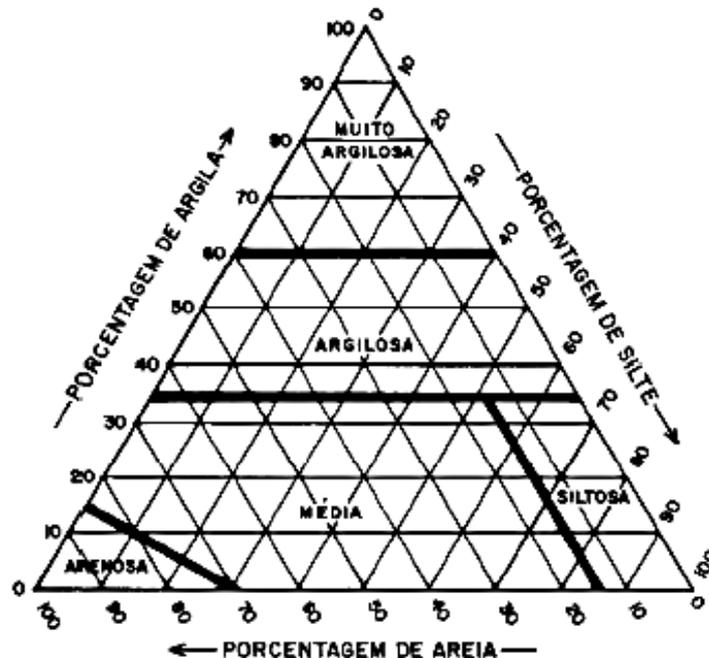


Figura 8 - Porcentagem de areia, silte e argila nas principais classes texturais do solo, de acordo com Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Fonte EMBRAPA (2009)

Solos arenosos incluem todos os solos que possuem, pelo menos, 70% de fração granulométrica de areia, e, no máximo, 15% de fração argila, em sua constituição. Esse tipo de material é caracteristicamente arenoso; possui baixa capacidade de retenção de água, alta permeabilidade e porosidade (FERREIRA, 2010). Já os solos argilosos, possuem: elevada capacidade de retenção de líquido, lenta movimentação de fluídos através de seu corpo material, além de: elevado poder de adsorção de substâncias e facilidade em mudar de forma (plasticidade). Para ser qualificada como argiloso, o solo deve conter, no mínimo, 35% da fração argila em seu peso total. Os solos siltoso, apresentam no máximo 15% de areia em sua composição, e no mínimo 70% de silte.

O grupo dos solos com textura média (ou seja, possuem de 15 a 70% da fração areia e 15 a 35% da fração argila em sua composição), apresenta características de solos argilosos e arenosos no que diz respeito a suas propriedades. Em comparação com solos arenosos, os solos siltosos apresentam menor permeabilidade e tendência a retenção de água (FERREIRA, 2010).

Em solos contaminados por substâncias orgânicas, a distribuição granulométrica das partículas e a qualificação do solo, é de grande importância no processo tomada de decisão da técnica a ser empregada no seu tratamento. A técnica de remediação eletrocinética é mais efetivas para o tratamento de solos argilosos, devido a sua baixa permeabilidade. Entretanto, o método de lavagem do solo é mais eficiente se aplicados em solos arenoso; já que possuem uma baixa capacidade de retenção de água

3.3.1.3 Heterogeneidade do solo

A estrutura do solo é composta pelos agregados (agrupamento) de partículas das frações areia, silte e argila interligados entre si. Conforme a distribuição dos agregados, define-se seis tipos de estruturas: laminar, granular, blocos angulados e subangulados, prismática e colunar (STRECK, KAMPF, *et al.*, 2002). A heterogeneidade do solo refere-se à variação da estrutura, tipo e tamanho das partículas no solo. E, acarreta discrepâncias na porosidade e permeabilidade, dentro de um mesmo estrato, ou entre camadas do solo (GUINGUER, 2000).

A configuração dos estratos (ou camadas) do solo, influenciam na migração e transporte de contaminantes na zona insaturada. Por exemplo, um vazamento de contaminante migrando através de em um perfil de solo, constituído por uma camada arenosa seguida verticalmente por uma camada argilosa, tende a ficar acumulado sobre o estrato argiloso -

devido à baixa permeabilidade desse substrato -; ou, ainda, pode mover-se horizontalmente (GUINGUER, 2000).

3.3.1.4 Condutividade Hidráulica

Esse parâmetro hidráulico define-se como a facilidade com que a água pode fluir através dos vazios do solo. E, constitui uma das propriedades físicas mais importantes que governa o movimento e transporte de contaminantes na zona insaturada (FERNANDES, 2011). A condutividade hidráulica não é apenas uma propriedade do solo; mas, também do fluido. Já que, depende da sua densidade e viscosidade; bem como, do tamanho das partículas, índice de vazios, teor de umidade, estrutura do meio poroso (FERNANDES, 2011).

Devido à grande influência deste parâmetro hidráulico no transporte dos contaminantes no solo e subsolo, sua análise é de fundamental importância no processo de tratamento do solo contaminado. Algumas técnicas de remediação só serão efetivas para solos com altos valores de condutividade; para solos com baixa permeabilidade, a utilização desses métodos de remediação torna-se extremamente oneroso, ou, até mesmo inviável.

3.3.1.5 Teor de matéria orgânica

A matéria orgânica natural é derivada da biomassa do solo, e concentra-se nas camadas superficiais; inclui, predominantemente, componentes húmicos e não-húmicos. Substâncias não-húmicas - carboidratos, ácidos, lipídios - são lançadas no solo pela decomposição de plantas, animais; e, substâncias húmicas compreendem compostos complexos derivados da síntese de material não-húmico (SHARMA e REDDY, 2004). A matéria orgânica apresenta influência reconhecida no comportamento do solo e transporte de contaminantes; e, ainda, afeta suas propriedades químicas, físicas e biológicas.

O teor de matéria orgânica é expresso pelo carbono orgânico total do solo, uma vez que, quantitativamente, é o maior componente da matéria orgânica (BRADY, 1984). Além de ser o principal responsável pela capacidade de troca de cátions na superfície do solo – o que aumenta a retenção desses íons -, o teor de carbono orgânico exerce influência na migração de

e substâncias dissolvidas através do solo, incrementando a capacidade de adsorção de compostos em solução.

O incremento de matéria orgânica reduz a mobilidade da água, e, conseqüentemente, de contaminantes em solução ou fase livre. E, ainda, pode ser utilizada como índice da quantidade de matéria disponível para degradação; já que serve como fonte de energia e nutrientes. Em algumas situações de vazamento e poluição do solo, a presença de material orgânico, impede que os contaminantes - dissolvidos ou em fase livre -atinjam camadas mais profundas da subsuperfície ou o lençol freático (o que tornaria o processo de remediação mais dispendioso e demorado), já que reduzem sua mobilidade no meio poroso.

3.3.1.6 pH - Potencial Hidrogeniônico

Configura a característica química mais importante dos solos (SHARMA e REDDY, 2004). Os valores de pH vão de 0 a 14; sendo 7 o valor neutro. Valores maiores que 7 indicam solos alcalinos (ou básicos), e, valores menores que 7 indicam solos ácidos. O pH é uma parâmetro químico que afeta o comportamento dos solos. Tem influência sobre os processos de sorção e dessorção, precipitação e dissolução e oxidação-redução. Esses processos, por sua vez, controlam a migração e destino dos contaminantes no solo.

Algumas técnicas de remediação de solos contaminados também são governadas pelo potencial hidrogeniônico do meio. A biorremediação, tipicamente, é mais eficiente para pH próximo a neutro; sendo totalmente ineficaz para pH menor que 5,5 ou maior que 8,5. A fitorremediação - método de tratamento que envolve a remoção ou degradação de contaminantes pelas plantas - pode ter sua eficiência aumentada através da manipulação do pH do solo. O manejo do pH potencializa a dessorção, aumentando a concentração de substâncias - dissociadas das partículas de solo – no meio, habilitando a fitoextração do contaminante. (SHARMA e REDDY, 2004).

3.4 REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS POR COMBUSTÍVEIS

A remediação de solos contaminados visa, fundamentalmente, conter, reduzir ou remover a contaminação da área degradada, evitando o contato dos seres humanos com

contaminante e preservando o meio ambiente de uma forma geral. Denomina-se técnica de remediação todos métodos de recuperação de um sítio contaminado; seja através da remoção do material contaminado, do impedimento de sua migração na subsuperfície, ou diminuição do seu potencial tóxico (SCHMIDT, 2010).

Os combustíveis derivados do petróleo (gasolina e óleo diesel), em termos de remediação, representam um desafio. Apesar de concentrarem-se na zona vadosa (insaturada) do solo, aparecerem em diversas fases. Portanto, são de difícil identificação e quantificação, principalmente a fase residual, que representa uma contínua fonte de contaminação.

A escolha da técnica a ser aplicada em um sítio contaminado depende de diversos fatores. Como: localização e extensão da área contaminada, condições geotécnicas e hidrológicas locais, forma de ocorrência da contaminação (fase dos compostos, concentração), características dos contaminantes, viabilidade técnica e econômica do método escolhido (SCHMIDT, 2010). Neste trabalho, considerar-se-ão os contaminantes combustíveis gasolina e óleo diesel, e como fator de escolha da técnica de remediação, apenas as condições locais da área (propriedades físicas, químicas e biológicas do solo).

3.4.1 Técnicas de remediação

Existem dois modos de operação das tecnologias de tratamento do solo contaminado. A aplicação do tratamento fora da área contaminada (*ex situ*) ou diretamente na área degradada (*in situ*). Os métodos *in situ*, tratam o solo contaminado no local, eliminando a necessidade de escavar a região, remover e transportar o material contaminado. As vantagens da remediação direta são: baixo custo (já que, não ocorre a etapa de escavação; principalmente para grandes extensões e volumes de contaminação), causa menores perturbações na área, mantém a contaminação restrita apenas ao local a ser tratado. Porém, o sucesso de implementação e eficiência no tratamento de métodos *in situ*, requer um minucioso entendimento das condições e características do solo.

O modo de operação *ex situ*, envolve a escavação do solo antes de seu tratamento; que pode ser no mesmo local (*on site*), ou fora dele (*off-site*). O método *ex situ* - além de apresentar elevados custos de aplicação, devido a etapa de escavação -, pode aumentar a extensão da contaminação, já que, durante a execução do processo de manipulação e remoção do material contaminado do seu meio natural ocorre a exposição dos compostos poluentes.

As tecnologias de remediação são classificadas em dois grupos baseados na zona de aplicação: tecnologias aplicadas na zona vadosa e tecnologias aplicadas na zona saturada (SHARMA e REDDY, 2004). No presente trabalho, abordar-se-á somente as tecnologias aplicadas a zona vadosa do solo; uma vez que, conforme citado anteriormente, os contaminantes considerados serão gasolina e óleo diesel (LNAPLs). Em termos da seleção da técnica a ser utilizado no processo de remediação; como se utilizará, unicamente, as condições locais como critério de escolha da alternativa, analisar-se-á apenas as técnicas *in situ*. Já que, operações *ex situ* alteram algumas propriedades e características do solo.

A utilização de apenas uma tecnologia pode não ser eficiente na remediação de áreas contaminadas por mais de uma substância; ou, ainda, quando os contaminantes estão presentes em mais de uma fase no solo. Assim, pode-se fazer necessária a aplicação sequencial de diferentes tecnologias de tratamento para que os objetivos de remediação sejam atingidos (SHARMA e REDDY, 2004).

Nos últimos anos, a escolha por métodos de tratamento *in situ* tem aumentado bastante, chegando a 50% dos casos de remediação nos Estados Unidos no ano de 2013 (EPA, 2013). Essa tendência pela adoção da remediação no próprio local é decorrente das várias vantagens em relação as tecnologias *ex situ*. Como exemplo: menor custo e reduzido risco de contaminação secundária – já que não ocorre deslocamento e transporte do material contaminado -. As tecnologias *in situ* a serem abordadas são: extração de vapores do solo, lavagem do solo, estabilização/solidificação, remediação eletrocinética, dessorção térmica, oxidação química, biorremediação e fitorremediação. Essas técnicas são baseadas na manipulação física, química elétrica, térmica ou biológica de processos que visam extrair, imobilizar, destruir ou reduzir a toxicidade do contaminante (SHARMA e REDDY, 2004).

3.4.1.1 Extração de Vapores do solo

Na técnica de extração de vapores (ou *SVE*), há a remoção de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis - encontrado em produtos do petróleo - da zona insaturada; através de diversos processos de transporte e transferência de massa (como: volatilização, difusão, advecção, e desorção) (SHARMA e REDDY, 2004). A extração de vapores do solo, envolve a injeção de grande quantidade de ar no solo contaminado, a fim de promover a volatilização dos contaminantes (em fases livre e residual); e, posterior extração dos vapores através aplicação

de vácuo por meio de poços de extração, cria-se um gradiente de pressão negativa no solo, que induz movimento de vapores em direção aos poços extratores. O gás que é coletado ao fim do processo precisa passar por processo de tratamento para remoção ou destruição dos contaminantes (como: filtro de carvão ativado ou combustão).

SVE é aplicada quando se pretende remover compostos voláteis; de uma forma geral, compostos com pressão de vapor maior que 0,5 mmHg e constante de Henry maior que 0,01, são bons candidatos a remoção através da técnica de SVE (SHARMA e REDDY, 2004). Essa tecnologia vem mostrando-se muito efetiva e configurando-se um dos processos mais importantes na remediação de compostos NAPL, já é largamente utilizado nos Estados Unidos e Brasil (SCHMIDT, 2010).

Algumas das vantagens de utilização da técnica SVE são a simplicidade dos equipamentos e instalação envolvidos, o curto tempo de tratamento (entre 6 meses a 2 anos), o relativo baixo custo e a remoção de contaminante em fase livre, residual e dissolvida. A possível utilização de um sistema de tratamento de ar, aplicado ao vapor extraído do solo, configura uma relevante desvantagem da técnica SVE. E, ainda, a tecnologia é ineficiente se aplicada em solos muito heterogêneos, com baixa permeabilidade, e alto teor de material orgânico e de umidade.

3.4.1.2 Lavagem do solo

A tecnologia de lavagem do solo, é usada para separar a substância contaminante da fase sólida do solo; e, pretende reduzir sua concentração. A técnica baseia-se na injeção ou infiltração de uma solução aquosa (água e aditivos) na zona vadosa, seguido da aplicação de um gradiente hidráulico para extração do efluente (mistura da solução e contaminantes) para posterior tratamento. (ROOTE, 1998). Após sua aplicação, a solução aquosa percola através da zona insaturada contaminada até a superfície freática; os compostos poluentes são mobilizados por meio de vários processos (dissolução, formação emulsões, reações químicas). Ao atingir a superfície da zona saturada, o lixiviado – contendo os contaminantes, água e aditivos – mistura-se com a água subterrânea e é removido pelos poços de extração (SHARMA e REDDY, 2004).

A lavagem do solo, é aplicada quando pretende-se remover uma variedade de contaminantes, destaca-se os NAPL e os orgânicos voláteis e semi-voláteis. Ainda, pode ser usada em conjunção com outra técnica, a fim de que os objetivos da remediação sejam atingidos. As soluções utilizadas no processo de lavagem do solo, em termos de contaminantes

com baixa solubilidade em água (NAPL); tais como: gasolina, BTEX, PAH), contém surfactantes e co-solventes (álcoois). O objetivo é aumentar a solubilidade e/ou mobilidade na matriz sólida, elevando a eficiência da técnica. O parâmetro físico do solo que determina a viabilidade da aplicação da técnica é a permeabilidade ou condutividade hidráulica. Genericamente, solos com valores de condutividade maior 1×10^{-8} cm/s podem ser tratados por lavagem do solo; porém, a eficiência na aplicação da técnica é máxima para solos com condutividade hidráulica maior que 1×10^{-3} cm/s (ROOTE, 1998).

Algumas desvantagens da tecnologia são a sua ineficiência ao tratar solos heterogêneos, ou com 30 a 50% de fração argila. A existência de alto teor de material orgânico também pode inviabilizar a aplicação. É uma técnica relativamente dispendiosa, devido aos custos adicionais associados ao tratamento do efluente extraído da zona contaminada. Porém, por potencialmente eliminar uma série de compostos orgânicos e inorgânicos e por ter um tempo de aplicação de médio prazo é bastante utilizada na remediação de sítios contaminados.

3.4.1.3 Estabilização /Solidificação

A estabilização compreende os processos químicos que convertem os contaminantes em formas menos solúveis, móveis e tóxicas; a solidificação abrange processos físicos que tornam um material sólido. A tecnologia de estabilização e solidificação (ou S/S) refere-se a imobilização, fixação e encapsulamento, através do uso de aditivos ou processos de imobilização de compostos no solo contaminado; de uma forma geral, processo de S/S é o aprisionamento físico e retenção química de contaminantes. Essa técnica não degrada nem remove a substância poluente presente no solo, apenas impede a sua mobilidade na matriz sólida.

A S/S consiste na injeção e/ou mistura de agentes estabilizantes na zona vadosa do solo, visando imobilizar os contaminantes, para evitar que atinjam a superfície freática e a zona saturada. Essa tecnologia é, também, aplicada a compostos orgânicos não voláteis ou semi-voláteis, presentes nos produtos do petróleo.

As vantagens da técnica são: a possibilidade de aplicação em todos tipos de solos (de arenosos a argilosos), utilização para uma enorme variedade de contaminantes (inorgânicos, orgânicos, metais pesados), simplicidade dos equipamentos envolvidos no processo e relativo baixo custo. As principais desvantagens são que os contaminantes não são destruídos nem

removidos do solo, apenas imobilizados, e o aumento do volume de a ser tratado durante o processo (SHARMA e REDDY, 2004). Outro ponto a ser levado em consideração na utilização da técnica S/S é que, embora seja eficiente tecnicamente no tratamento de solos contaminados por compostos orgânicos, inorgânicos e metais, é comumente aplicada quando a contaminação de um mesmo site se dá por metais e orgânicos, sendo utilizada apenas no tratamento de poluição por hidrocarbonetos em apenas 6% dos casos (EPA, 2000).

3.4.1.4 Remediação Eletrocínética

Essa técnica de remediação remove os contaminantes através da aplicação de um potencial elétrico através da zona instaurada contaminada, por meio de um par de eletrodos. A aplicação do potencial induz a deposição e o transporte de contaminantes em fase dissolvida ou pura em direção ao eletrodo. O sistema de remediação eletrocínética inclui dois eletrodos envoltos em um reservatório cada, chamados de cátodo (atraí compostos com carga positiva) e ânodo (atraí contaminantes com carga negativa), enterrados no subsolo e conectados a uma fonte de energia (SHARMA e REDDY, 2004).

Os mecanismos de transporte incluem a eletro-osmose, a eletro-migração e a difusão. A eletro-migração consiste no movimento de espécies carregadas em direção ao seu respectivo eletrodo (ânions movem-se em direção ao ânodo e cátions em direção ao cátodo). É o processo de migração dominante na técnica de eletrocínética; ocorre até dez vezes mais rápido que a eletro-osmose. Em comparação, a eletro-osmose fundamenta-se no transporte advectivo, movimento da fase dissolvida do contaminante sob a ação do campo elétrico aplicado (SHARMA e REDDY, 2004).

Essa técnica pode ser usada para tratar solos heterogêneos com baixa permeabilidade, altos teores de material orgânico e elevada porcentagem de argila em sua composição granulométrica; além de configurar uma tecnologia de baixo custo de instalação e aplicação. Porém, devido a ocorrência de reações eletrolíticas, o pH natural do solo pode sofrer significativas alterações.

3.4.1.5 Dessorção Térmica

Dessorção térmica é a tecnologia que trata solos contaminados por compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (incluindo hidrocarbonetos e combustíveis); por meio do aquecimento desse material a 200 e 1000 F° (SHARMA e REDDY, 2004). O aumento gradual da temperatura permite que as substâncias poluentes com baixos pontos de ebulição vaporizem, e, assim, separem-se das partículas sólidas da subsuperfície. O aquecimento fornecido na técnica de dessorção térmica não destrói os contaminantes, apenas separa-os da matriz sólida da zona vadosa; após a volatilização, os gases são coletados, por um sistema de vácuo, e encaminhados para tratamento.

O sistema de dessorção térmica compreende cobertores térmicos alocados na superfície do solo, que tratam as contaminações mais superficiais. E, poços térmicos, dispostos no subsolo, para tratar contaminações mais profundas. A técnica ainda conta com poços de extração, os quais removem os vapores do solo, produzidos durante o processo. O calor produzido pelos cobertores e poços térmicos é transmitido para o solo contaminado através dos processos de radiação e condução térmica (EPA, 2012). Simplificadamente, quando o solo começa a ser aquecido, a fase livre do contaminante é facilmente volatilizada; em seguida, com aumento progressivo da temperatura, as substâncias em fase líquida e adsorvidas, começam a ser, também, transferidas para fase vapor.

O grau de eficácia da técnica depende do método aplicado (ou seja, alta ou baixa temperatura), e de algumas propriedades físicas do meio; destaca-se: o teor de umidade e a plasticidade do solo, sua capacidade de aquecimento e tamanho das partículas sólidas. De uma forma geral, solos com partículas grosseiras - como um maior percentual de cascalho e areia - são mais facilmente tratados, que solos siltosos ou argilosos. Quanto ao teor de umidade, apenas solos com teores menores que 15% podem ser tratados por dessorção térmica; valores percentuais de umidade muito elevados afetam a eficiência e custo da operação, tornando-a economicamente e tecnicamente inviável (SHARMA e REDDY, 2004).

3.4.1.6 Oxidação Química

A tecnologia de oxidação química pode ser usada para tratar orgânicos voláteis e semi-voláteis, os compostos BTEX e HPAs. É baseada na aplicação, através da injeção ou infiltração, de um agente oxidante no solo a ser remediado; a fim de converter os contaminantes em formas menos tóxicas, comumente encontradas no meio natural. Os oxidantes aplicados

nesse processo são, tipicamente: peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, oxônio, oxigênio dissolvido. Esses agentes são capazes de destruir ou degradar os compostos através da quebra das ligações químicas entre as moléculas.

Essa técnica pode ser usada em conjunção com outras tecnologias de tratamento para que os objetivos da remediação sejam atingidos. A degradação parcial dos compostos, promovidas pela oxidação facilita, por exemplo, a aplicação da técnica de biorremediação, acelerando o processo de tratamento. Deve-se levar em consideração a ação tóxica de alguns agentes oxidantes sobre a microbiota do solo; além da possibilidade de infiltração dos mesmos através da zona saturada, e a provável contaminação das águas subterrâneas. Além disso, as reações de oxidação que ocorrem no processo de remediação, podem alterar algumas características do meio, como o pH. Essa tecnologia mostra-se mais eficiente se utilizada em solos homogêneos, com elevada condutividade hidráulica e permeabilidade. E, sua aplicação torna-se tecnicamente inviável se efetuada em meios com elevada concentração de carbono orgânico e compostos inorgânico oxidáveis, visto que, a presença dessas substâncias, reduz a permeabilidade do meio poroso e compete com os contaminantes no processo de oxidação (CUNHA e BERTOLO, 2012).

3.4.1.7 Biorremediação

Micróbios são pequenos organismos (como bactérias) que habitam e vivem naturalmente no meio ambiente. A biorremediação é uma tecnologia de tratamento que utiliza esses microorganismos para limpar solos contaminados por químicos orgânicos; como os produtos derivados do petróleo. (EPA, 2012)

No processo de biorremediação, os organismos presentes no solo degradam os compostos orgânicos, metabolizando-os e utilizando-os como fonte de alimento e energia. Sob condições favoráveis, podem degradar completamente os poluentes; a taxa de biorremediação depende da toxicidade do contaminante, dos teores de oxigênio, nutrientes e umidade, além da temperatura e pH do solo. Para elevar as taxas de remediação e possibilitar o tratamento de solos com altos índices de contaminação, pode-se adicionar espécies determinadas de microorganismos; as quais, metabolizam especificamente o poluente que deseja-se eliminar. Esse processo de remediação é chamado de *bioaugmentação*. Os HPA's são resistentes a biorremediação, devido a sua alta toxicidade para população microbiana. O tratamento de solos

contaminados por essas substâncias requer a aplicação de espécies tolerantes aos índices dos tóxicos presentes no meio; assim, utiliza-se a técnica de bioaumentação para a sua remediação (SHARMA e REDDY, 2004).

Na maioria dos sítios contaminados, os microorganismos que naturalmente estão presentes no meio são capazes de degradar os compostos orgânicos poluentes. Porém, se as condições ambientais (teores de oxigênio e umidade, quantidade de nutrientes disponíveis, pH) não são favoráveis, as taxas de degradação serão baixas e ineficientes. A *bioestimulação* consiste no fornecimento de substâncias e manutenção das variáveis ambientais a fim de maximizar o percentual de biorremediação e reduzir os custos e tempo de operação.

A tecnologia de biorremediação, de uma forma geral, pode ser aplicada em todos os tipos de solo; entretanto, os solos com umidade adequada e textura arenosa são mais eficientemente tratados por essa técnica. Ainda, solos com baixa permeabilidade dificultam o processo de bioestimulação, principalmente o suprimento de oxigênio e nutrientes (SHARMA e REDDY, 2004). Altas concentrações do contaminante na subsuperfície, também inviabiliza o tratamento por biorremediação. As vantagens dessa tecnologia são a sua simplicidade e baixo custo. Porém, o tempo de tratamento é longo e o processo é extremamente sensível às variações ambientais, necessitando de constante monitoramento das condições ambientais e taxas de degradação.

3.4.1.8 Fitorremediação

A técnica de *fitorremediação* envolve a utilização de plantas na remoção, estabilização ou degradação de contaminantes do solo. De uma forma geral, a maioria das plantas são capazes de absorver, sequestrar e/ou degradar, através de seus processos metabólicos, compostos orgânicos. Os mecanismos de remediação ocorrem no interior da planta e na zona radicular; no tratamento de solos contaminados por compostos orgânicos, destaca-se o mecanismo de *fitoextração* – no qual o contaminante absorvido pelas raízes é transportado para dentro da planta –, *rizodregadação* – quebra dos poluentes orgânicos pela atividade microbiana aumentada na zona radicular –, *fitoestimulação* – a presença das raízes aumenta os nutrientes do solo, estimulando a degradação dos contaminantes pelos microorganismos – e *fitodegradação* – consiste na absorção direta e na degradação do contaminante nas células vegetais (VASCONCELLOS, PAGLIUSO e SOTOMAIOR, 2012).

A fitorremediação trata solos contaminados por compostos orgânicos (derivados do petróleo, pesticidas), e inorgânicos - além de metais pesados e explosivos – que se encontram até 20 pés (ou 6 metros) de profundidade. A espécie da planta mais adequada no processo de remediação de determinada área depende do tipo e concentração do contaminante e características do solo (SHARMA e REDDY, 2004). Outras limitações do processo estão relacionadas ao clima, à estação do ano, à interferência do contaminante no crescimento da planta (a excesso de contaminante pode acarretar um crescimento lento da planta, aumentando o tempo de operação do processo de descontaminação) (VASCONCELLOS, PAGLIUSO e SOTOMAIOR, 2012).

A aplicabilidade da fitorremediação é determinada pela capacidade de sorção do contaminante no solo, já que, se o mesmo não está disponível para extração, a técnica torna-se inviável. Para os compostos orgânicos, mensura-se a disponibilidade do poluente através do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) (SHARMA e REDDY, 2004). O baixo custo de investimento e operação da técnica, geração mínima de degradação e desestabilização da área são algumas das vantagens que tornam a fitorremediação viáveis. Porém, a tecnologia apresenta algumas desvantagens como o alto tempo de tratamento e o resíduo gerado no processo (a própria planta torna-se resíduo; uma vez que, ocorre a realocação do contaminante do solo para a mesma).

4 METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvido em três etapas. Primeiramente, estabeleceu-se uma metodologia para classificação dos solos do estado do Rio Grande do Sul, conforme a resistência ao impacto ambiental causado pelo vazamento dos combustíveis: gasolina e óleo diesel; a poluição do solo e subsolo. Confeccionou-se um mapa de resistência conforme algumas características e propriedades do solo. Então, avaliou-se descritivamente a viabilidade e aplicabilidade das técnicas de remediação comumente utilizadas, nos solos com baixa resistência a poluição. Para elaboração da presente monografia, foram utilizados diferentes softwares para geração de diversas informações, sendo os principais *ArcGIS 10.2* e as ferramentas do pacote *Office (Excel e Word)*.

4.1 OS SOLOS DO RIO GRANDE DO SUL

O Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS) é amplamente usado no território brasileiro. E, qualifica o solo segundo propriedades de textura, gradação, pH, profundidade, em unidades taxionômicas conforme seis níveis categóricos – são eles: ordem, subordem, grande grupo, subgrupo, família, série -. Para EMBRAPA (1999, p.85), “um nível categórico [...] é um conjunto de classes definidas segundo atributos diagnósticos em um mesmo nível de generalização ou abstração e incluindo todos os solos que satisfizerem a essa definição”. Estes níveis, bem como as unidades taxonômicas, são definidos segundo características e propriedades específicas do solo, que podem ser inferidas no campo ou através de análises baseadas no conhecimento da ciência dos solos (EMBRAPA, 2009).



Figura 9 - Classificação dos Solos.

Fonte: EMBRAPA, 1999.

Os solos brasileiros são divididos em treze ordens no primeiro nível categórico; tendo, o estado do Rio Grande do Sul (RS), as treze ordens em seu território: argissolos, cambissolos, chernossolos, espodosolos, gleissolos, latossolos, luvisolos, neossolos, nilossolos, organossolos, planossolos, plintossolos e vertissolos. Esse fato, evidencia a acentuada heterogeneidade de tipos de solos na região sul do país causada pela grande diversidade de fatores responsáveis pela formação desses solos e ação climática existente (SEPLAN, 2005). Na Figura 10 observam-se as unidades taxonômicas dos solos gaúchos.

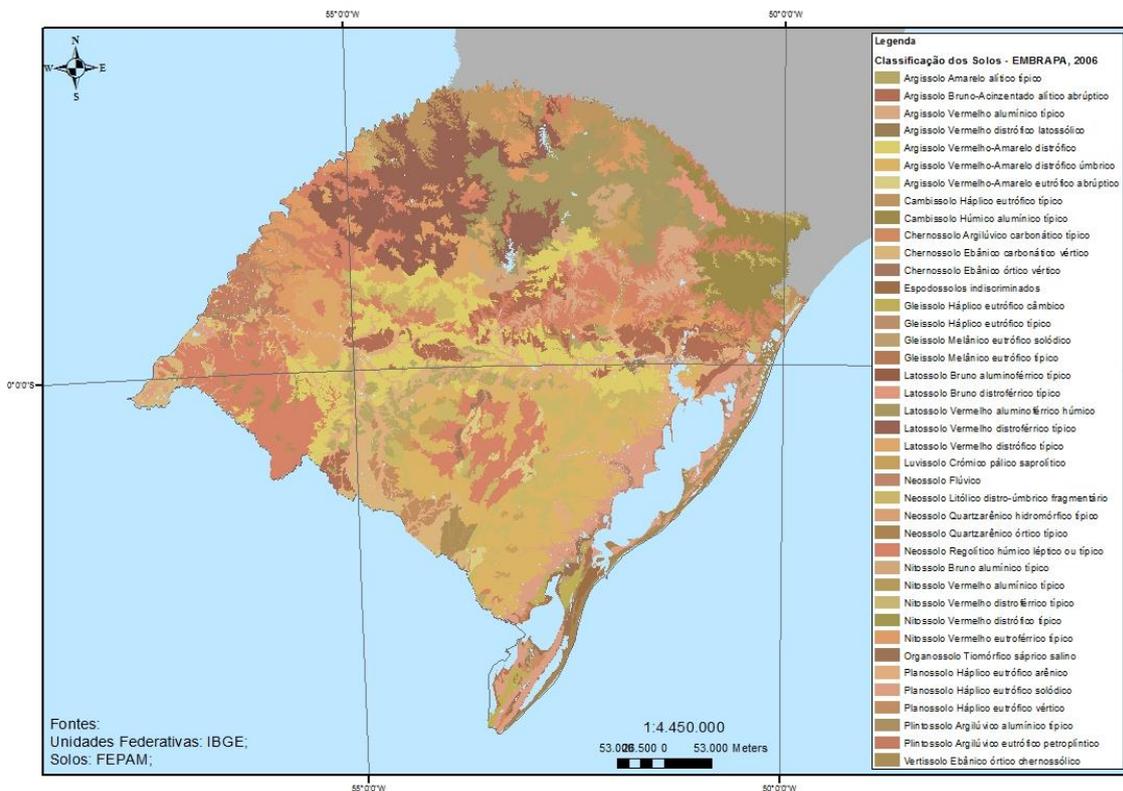


Figura 10 - Unidades taxonômicas do solo no estado do Rio Grande do Sul - classificados segundo EMBRAPA, 2006 -.

4.1.1 Os solos com baixa resistência a impactos ambientais

No processo de classificação dos solos do RS quanto a resistência a impactos ambientais decorrentes do vazamento de gasolina e/ou óleo diesel, desenvolveu-se uma metodologia quali-

quantitativa adaptada da lógica *fuzzy* ou método *fuzzy*. Para Nascimento (2001), o método *fuzzy* foi criado em 1965, por Lotfi Zadeh; e, consiste em um sistema matemático de modelagem espacial que, através da aplicação da função *fuzzy*, permite quantificar e caracterizar atributos qualitativos. Essa lógica representa uma excelente ferramenta para modelar termos conceituais (como classes e critérios) (NASCIMENTO, DE LIMA e GUIMARÃES, 2001).

Visando a geração de um cenário representativo da resistência do solo a poluição, estabeleceu-se alguns fatores, ou seja, critérios que definem graus de susceptibilidade ao solo. Os critérios foram baseados nas propriedades e características dos perfis dos solos identificados no Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul (BRASIL, 1973); adaptados da sistemática desenvolvida pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM, 2008). Porém, nessa monografia, consideraram-se apenas os parâmetros com maior relevância na identificação do impacto e susceptibilidade do solo a infiltração dos contaminantes combustíveis e conseqüente incremento de massa de solo poluído. São eles: profundidade, drenagem natural, textura do solo e a existência de uma camada menos permeável no subsolo (gradiente textural), estão fundamentados no Quadro 4. O Quadro 4, ainda, apresenta as classes de cada fator, segundo FEPAM, 2008, para os perfis de solo.

Quadro 4 - Fatores do solo e suas fundamentações teóricas; e classes de classificação. Fonte: Adaptado de (FEPAM, 2008).

Fator do solo	Fundamentação teórica	Classes (FEPAM, 2008)
Profundidade	É a espessura do perfil de solo; representa o volume de solo disponível para absorção e retenção dos contaminantes, e, conseqüente atenuação da magnitude dos impactos ambientais.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ menor que 50 cm; ▪ entre 50 e 100 cm; ▪ entre 100 e 150 cm; ▪ maior que 150 cm.
Textura	É a proporção das frações (areia, silte e argila) no solo; baseada na classificação genérica da EMBRAPA, 2006 (arenosa, média, argilosa). A presença de material fino no solo é limitante no fenômeno de transporte e retenção dos contaminantes e na permeabilidade do solo.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ argilosa; ▪ média/argilosa; ▪ média; ▪ média/arenosa; ▪ arenosa.
Drenagem Natural	É a capacidade natural do solo de escoar a água proveniente do escoamento superficial e sub-superficial; serve como critério de avaliação da permeabilidade do solo e possibilidade de contaminação de regiões mais profundas do subsolo.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ excessivamente; ▪ acentuada; ▪ imperfeita; ▪ bem; ▪ moderadamente; ▪ mal; ▪ muito mal drenado.

Gradiente Textural	Incremento acentuado no teor de argila do horizonte subsuperficial do solo; ou seja, uma camada mais arenosa seguida por um horizonte mais argiloso. Solos com essa característica possuem uma menor permeabilidade na camada argilosa; de modo que, ao mesmo tempo que retêm o contaminante, possibilitam o espalhamento lateral da pluma de contaminação.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ sem; ▪ com; ▪ pouco gradiente textural; ▪ gradiente textural abrupto (profundidade menor que 100 cm)
---------------------------	---	---

Esses fatores foram analisados e interpretados, a fim de estabelecer uma qualificação genérica da susceptibilidade do solo à extensão da magnitude da poluição causada pelo vazamento de combustíveis. Utilizou-se a base cartográfica desenvolvida pela FEPAM, 2008; onde se encontra a relação entre as unidades de solos (estabelecidas no Levantamento de Reconhecimento dos Solos do Estado do Rio Grande do Sul, 1973) e os parâmetros (profundidade, textura, gradiente textural e drenagem natural) classificados conforme Quadro 4, nas etapas de análise e interpretação dos dados, bem como, na confecção do mapa de resistência do solo. As Figura 11 a 14 espacializam os fatores do solo e suas classes segundo as unidades de solo.

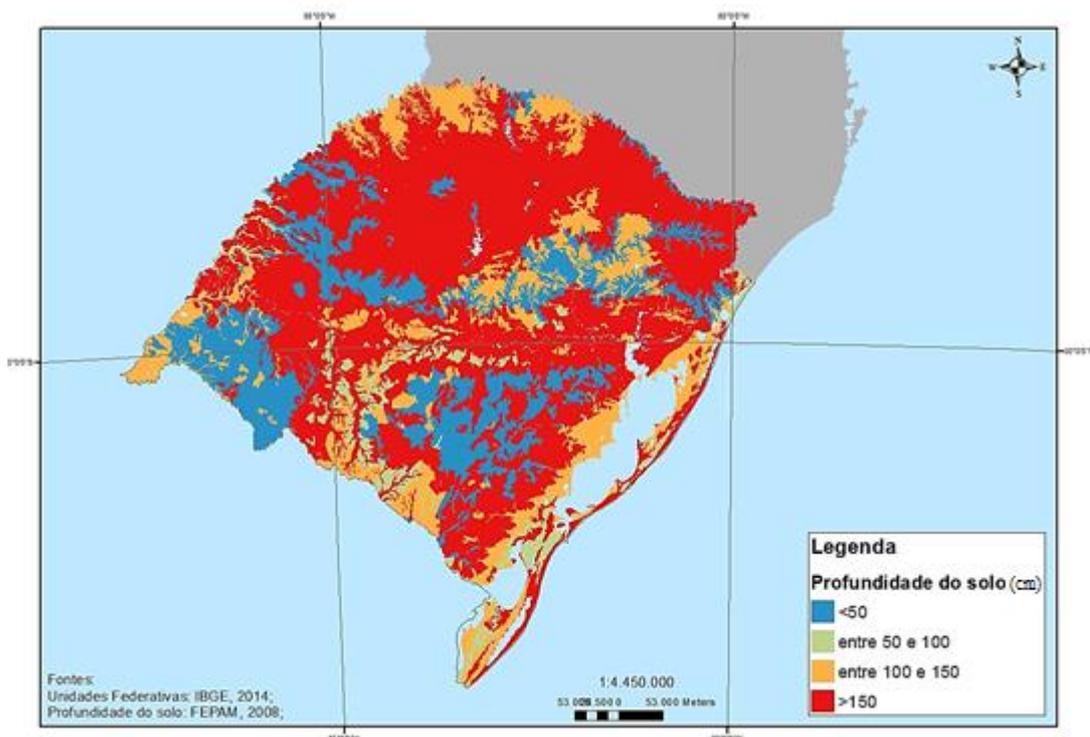


Figura 11 - Profundidade do solo no estado do Rio Grande do Sul.

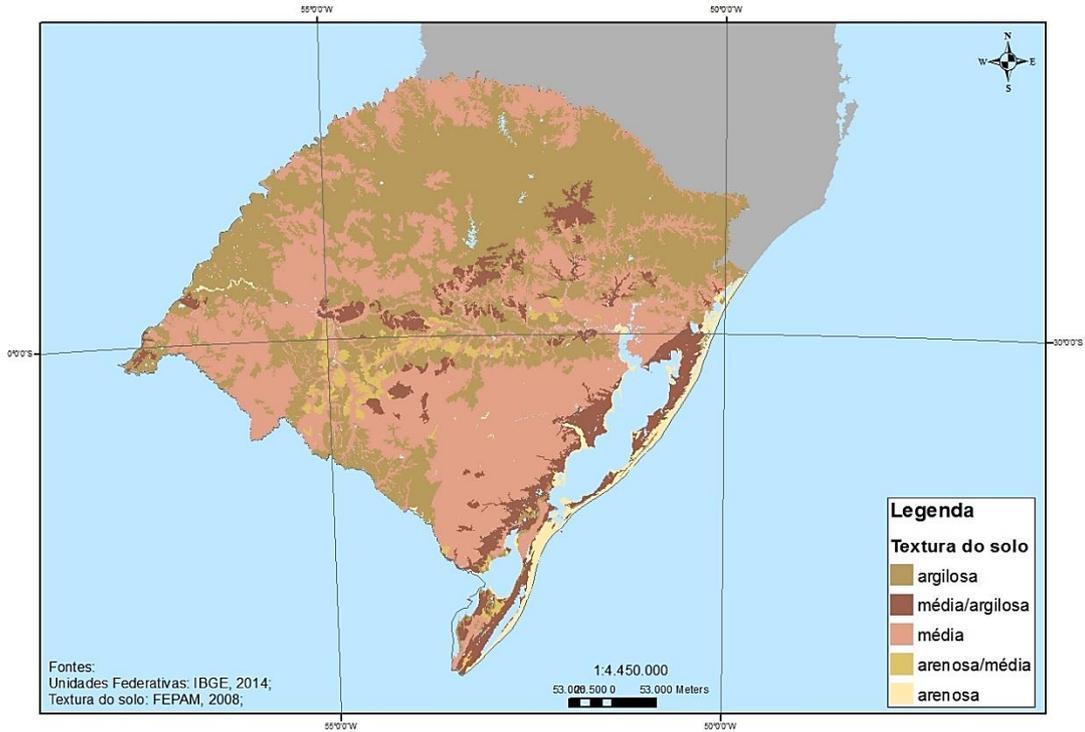


Figura 12 - Textura predominante do solo no estado do Rio Grande do Sul.

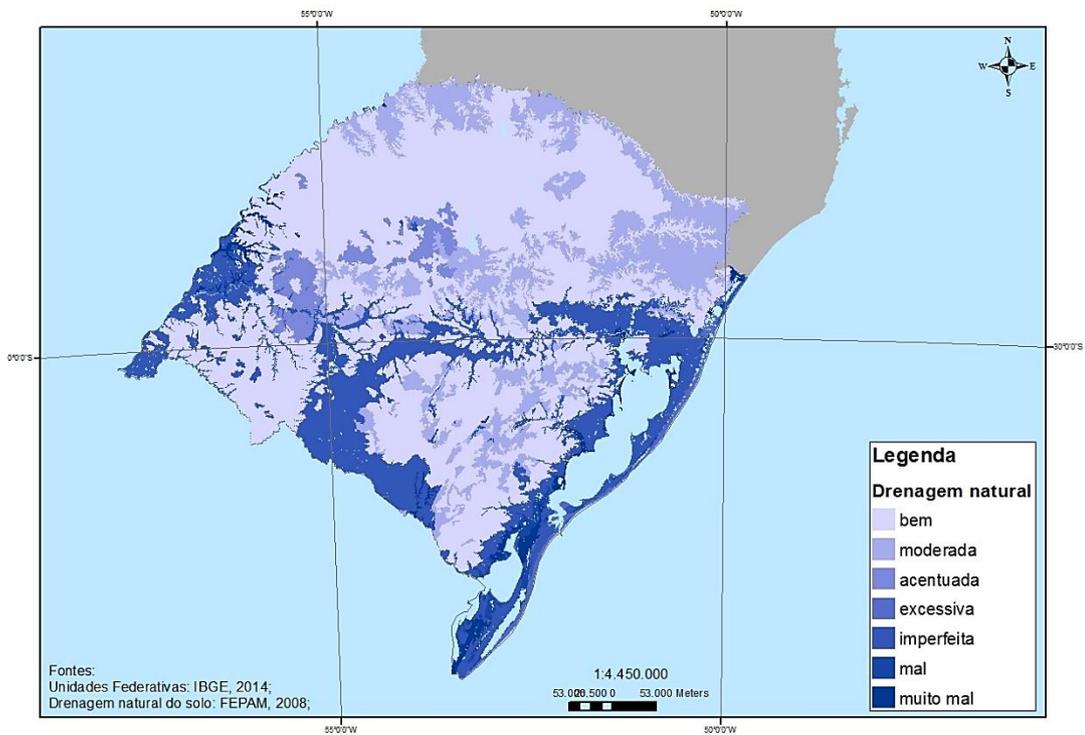


Figura 13 - Situação da drenagem natural do solo no estado do Rio Grande do Sul

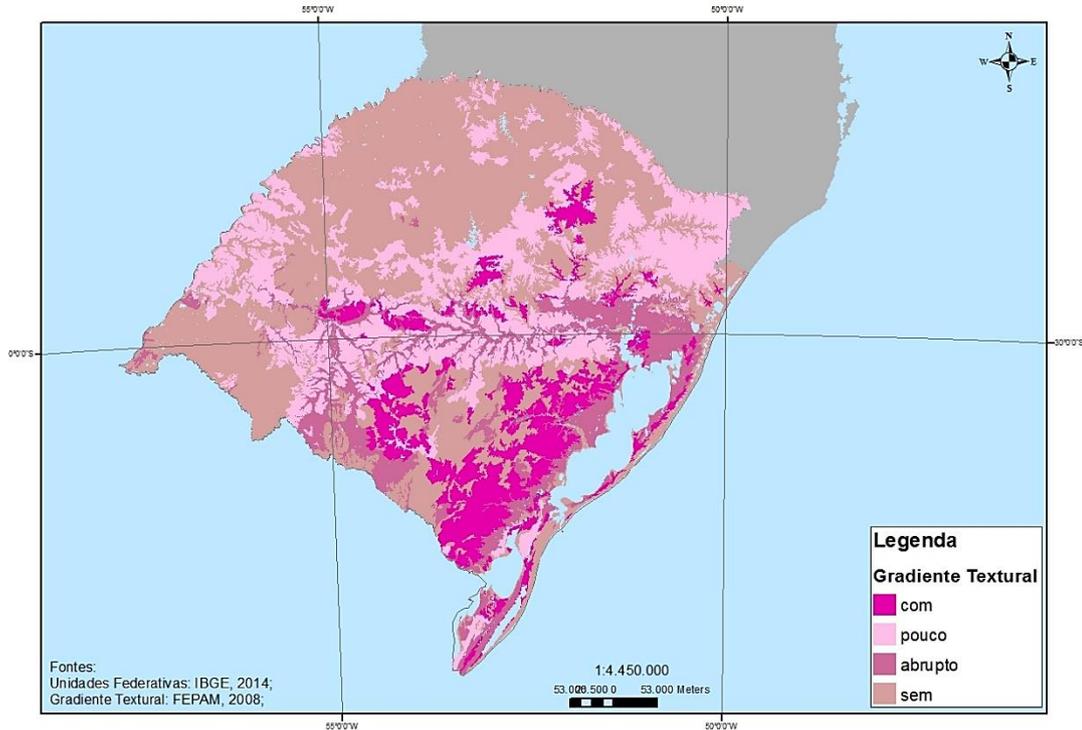


Figura 14 - Ocorrência de gradiente textural no território do Rio Grande do Sul.

Os fatores estabelecidos possuem unidades temáticas diferentes. Assim, surge a necessidade de padronizar os critérios. Uma vez que, a padronização atribui uniformidade aos dados e permite o cruzamento de informações (NASCIMENTO, DE LIMA e GUIMARÃES, 2001). O procedimento desenvolvido no presente trabalho para a padronização dos fatores do solo - e, conseqüente, transformação de informações temáticas em numéricas - consistiu na atribuição de notas genéricas para cada classe dentro dos critérios pré-estabelecidos. As quais variam de 0 a 3 (integrando apenas números inteiros), onde zero corresponde a muito baixa resistência, e 3 alta resistência do solo a poluição decorrente de vazamentos. Cada unidade de solo foi ponderada de acordo com sua importância na susceptibilidade do solo

O Quadro 5 mostra os fatores do solo, as classes e suas notas atribuídas. Os limites das classes utilizados foram os mesmos estabelecidos no trabalho divulgado pela FEPAM, 2008.

Quadro 5 - Pesos de cada fator do solo e notas referentes às classes dentro dos fatores.

Fator do solo	Peso (%)	Classes	Notas
Profundidade	22,22	<50 cm	0

		entre 50 e 100 cm	1
		entre 100 e 150 cm	2
		>150 cm	3
Textura	33,33	arenosa	0
		média/arenosa	1
		média	2
		média/argilosa	2
		argilosa	3
Drenagem Natural	33,33	muito mal	0
		mal	0
		excessiva	1
		imperfeita	1
		acentuada	2
		moderada	3
		bem	3
Gradiente Textural	11,11	sem	1
		abrupto	2
		com	3
		pouco	3

Quanto à profundidade, solos menos profundos apresentam uma menor resistência aos impactos decorrentes do derramamento de combustíveis, já que, conforme exposto anteriormente, por apresentar um volume reduzido de material, possui uma capacidade também reduzida de atenuação da massa e transporte da contaminação. Solos arenosos possuem, genericamente, permeabilidade e porosidade elevadas; ou seja, retêm uma menor quantidade de contaminante na sua matriz; permitindo a infiltração e elevação da magnitude de contaminação, conferindo-os maior susceptibilidade a poluição.

Solos mal drenados (ou muito mal drenados) são muito impermeáveis, fato que possibilita a formação de lençol freático suspenso e susceptível a contaminação; dessa forma, possuem baixa resistência. Assim como os excessivamente drenados – que permitem facilmente a infiltração e contaminação das camadas profundas – e os com drenagem imperfeita. A ocorrência do gradiente textural, cria uma camada intermediária com menor permeabilidade, a qual protege as camadas profundas do combustível percolante, conferindo um alta resistência a contaminação. Porém, se ocorrer de forma abrupta, possibilita o movimento lateral da pluma; o que permite que os poluentes se espalhem e atinjam grandes extensões de solo.

Dentre os quatro fatores do solo utilizados, considerou-se que alguns influenciam mais fortemente o transporte e espalhamento da contaminação na subsuperfície. Portanto, foram

estabelecidos pesos (que variam de 0 a 1) para cada propriedade, conforme seu grau de interferência na susceptibilidade do solo. Às características do solo que afetam sua permeabilidade e porosidade (drenagem natural e textura do solo), foram atribuídos uma maior influência e peso (0,33); à profundidade, conferiu-se um peso intermediário, de valor 0,22. Ao gradiente textural, por sua ocorrência aumentar a resistência do solo aos impactos ambientais decorrentes do derramamento de compostos combustíveis; porém, se for estabelecida de forma abrupta, elevar a susceptibilidade, concedeu-se o menor peso (0,11). No Quadro 5 pode-se visualizar o peso de cada fator do solo.

Utilizou-se a fórmula da *função fuzzy* para quantificação de um índice de resistência das unidades de solo existentes no estado gaúcho, levando em consideração os fatores do solo pré definidos. A Equação 17 apresenta a expressão para cálculo do valor da resistência. Com auxílio do software Excel, calculou-se o *VR* para cada unidade de solo.

Equação 17– Valor de resistência

$$VR = ((0,22 * n_{prof}) + (0,11 * n_{grad}) + (0,33 * n_{text}) + (0,33 * n_{dren}))$$

Onde,

VR = valor de resistência para a unidade de solo;

n_{prof} = notas de classe do fator, profundidade, para unidade de solo

n_{grad} = notas de classe do fator, gradiente textural, para unidade de solo

n_{text} = notas de classe do fator, textura, para unidade de solo

n_{dren} = notas de classe do fator, drenagem natural, para unidade de solo;

A fim de qualificar os valores de resistência em quatro classes: alta resistência, resistência média, baixa e muito baixa resistência do solo à poluição; recorreu-se ao software ArcGIS 10.2. O ArcGIS é o software de SIG (Sistema de Informação Geográfica), desenvolvido pela empresa ESRI (Environmental Systems Research Institute), utilizado na elaboração e manipulação de informações espaciais. Permite visualizar e interpretar informações no formato de mapas.

Os valores de resistência (VR) desenvolvidos no Excel, foram associados às unidades do solo através da base cartográfica anteriormente descrita e da função *Join* do software ArcGIS. Essa função permite vincular dados espaciais (unidades de solo da base cartográfica) a dados numéricos (índices numéricos de VR). Essas informações combinadas foram, então, plotadas no software na forma de mapa espacial. A interface do programa é mostrada na Figura 15. O processo qualificação dos VR, também foi efetuado no ArcGIS. Utilizou-se o método da quebra natural (ou distribuição de Jenks) para definição dos limites das classes, conforme Figura 16. Esse método foi atribuído porque tende a minimizar a variância dentro da classe; portanto, interpreta-se que dentro de uma classe estão todos valores os quais possuem VR estimado semelhante (ALBUQUERQUE, 2008). Unidades de solo com valores do índice VR, menor que 1,45 apresentam muito baixa resistência à infiltração de contaminantes combustíveis, com VR entre 1,45 e 1,90 baixa resistência, valores situados no intervalo 1,90 a 2,33 possuem média resistência; por fim, unidades com VR maior que 2,33 apresentam elevada resistência.

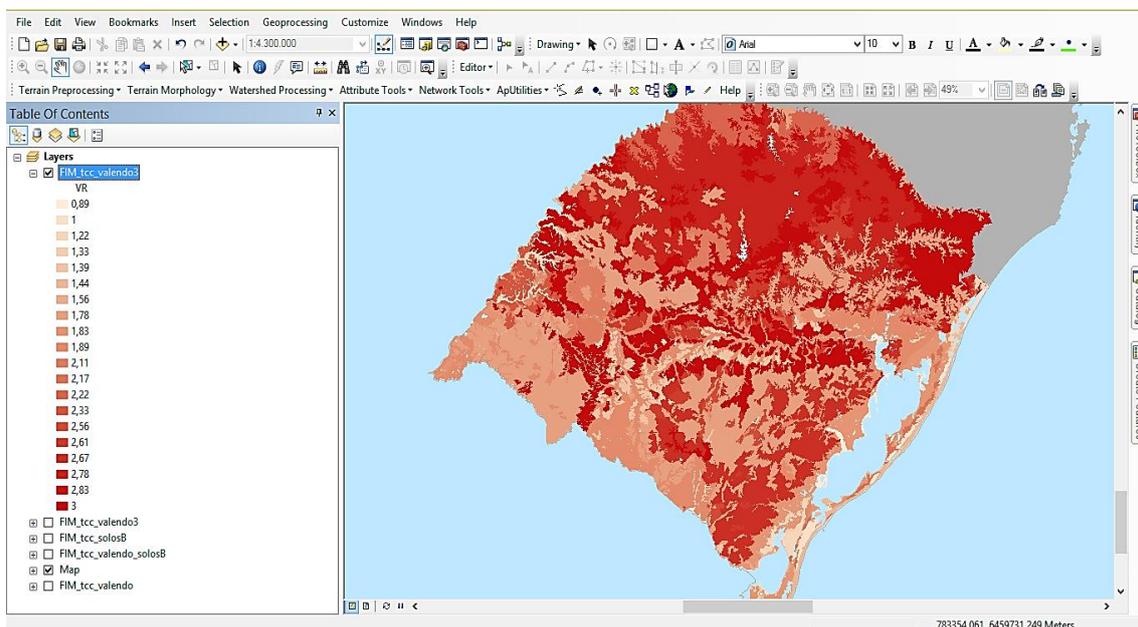


Figura 15 - Interface do software ArcGIS.

Com estabelecimento dos limites numéricos impostos para as classes de resistência, qualificaram-se os valores (VR) conforme os mesmos. No Excel, criou-se uma fórmula lógica bastante simplificada, utilizando a função *SE*; para atribuir a condição de susceptibilidade (classe de resistência) ao índice numérico VR. A ferramenta *Join* do software ArcGIS permitiu

vincular a qualidade de resistência as unidades de solo gaúchas. E, então confeccionou-se o mapa de resistência do solo a poluição por vazamento de gasolina e óleo diesel.

Para a seleção dos solos que apresentam muito baixa, ou baixa resistência, utilizou-se a função *Selected by Attributes* do ArcGIS. Essa função permite distinguir apenas as unidades de solo que apresentam uma considerável susceptibilidade a impactos ambientais. Cria-se uma fórmula simples de seleção, a qual permite que o programa especialize apenas os dados que se pretende analisar. Na Figura 17, pode-se visualizar a interface da ferramenta; e, ainda, a fórmula utilizada no sistema de seleção. Então, extraem-se as classes do solo no estado do Rio Grande do Sul que possuem baixa resistência à poluição por combustíveis, baseadas nos critérios de drenagem, profundidade, textura e incremento argiloso do solo.

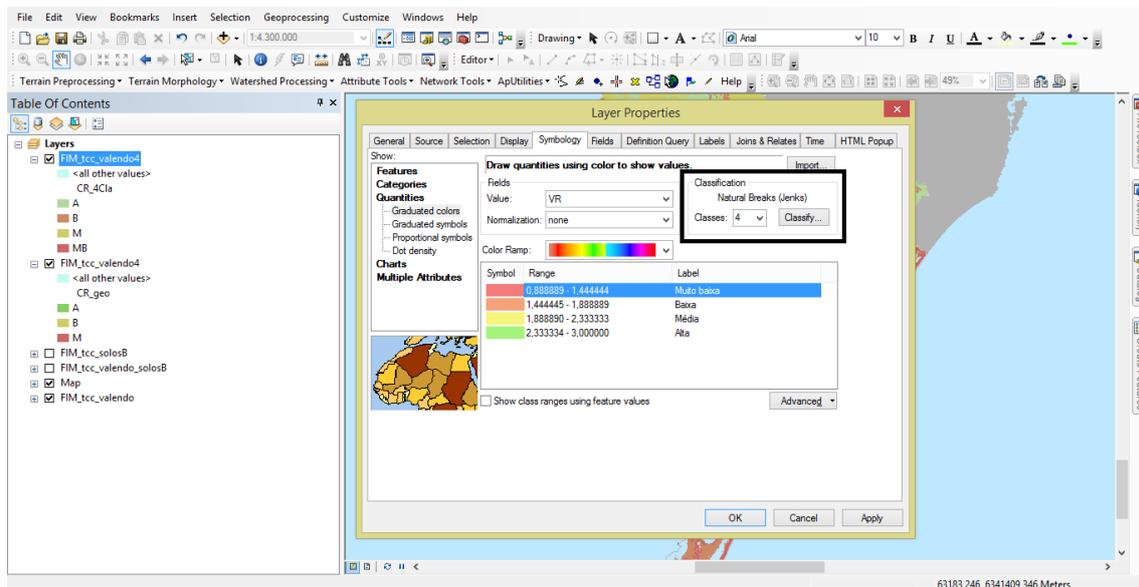


Figura 16 - Janela de classificação de dados e seleção do método de quebras naturais.

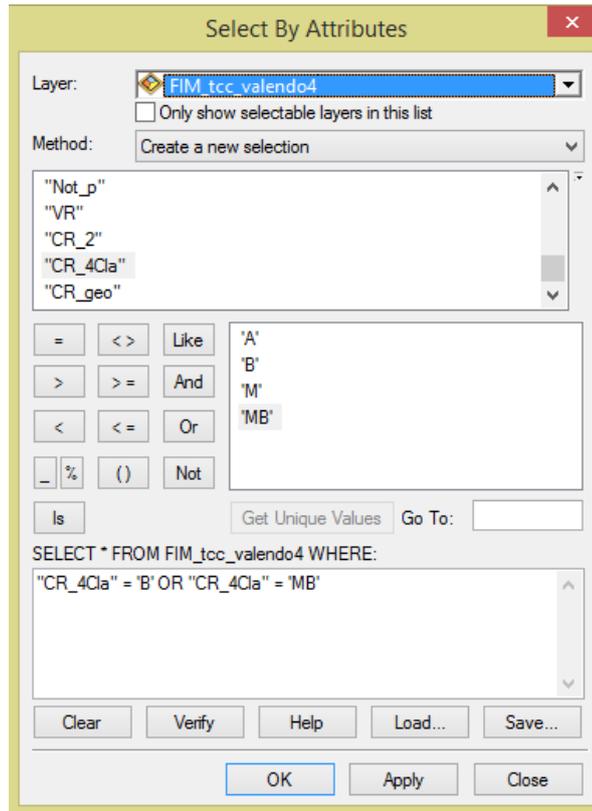


Figura 17 - Janela da função select by atributes do software ArcGIS.

4.2 ANÁLISE DE APLICABILIDADE DAS TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

Sabe-se que a escolha da tecnologia de remediação a ser implementada em determinada área é complexa e multifatorial, conta com aspectos econômicos, tecnológicos e regulamentários. Quando uma ação de tratamento é necessária, deve-se estruturar uma estratégia de remediação baseada na proposta de uso futuro da área – o destino de utilização da região, dita a necessidade e nível de remediação requerido -, que compreende análises de custo e benefício das tecnologias candidatas, levando em conta velocidade de tratamento, custos de operação, compatibilidade com o contaminante local e com características morfológicas e hidrogeológicas do sítio. No presente trabalho, com objetivo de simplificação da análise, considerou-se, no processo de avaliação da viabilidade de aplicação das técnicas de tratamento mais comumente utilizadas - descritas na revisão bibliográfica -, apenas as condições locais (características e propriedades) dos solos com baixa resistência no Rio Grande do Sul e os contaminante combustíveis: gasolina e óleo diesel.

As informações referentes aos aspectos dos solos utilizadas na análise foram disponibilizadas de bibliografia especializada e interpretadas de modo a avaliar e validar a adequabilidade da aplicação de algumas técnicas de remediação de solos. Dados de características morfológicas do solo foram extraídos do Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (EMBRAPA, 2009) e Solos do Rio Grande do Sul (STRECK, KAMPF, *et al.*, 2002); dados complementares, referentes a características hidrogeológicas, foram adicionados a fim de aprofundar a análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor de resistência é um índice numérico que quantifica a resistência de determinada unidade de solo ao impacto ambiental, decorrente do vazamento de gasolina e óleo diesel, analisado: a contaminação do solo. Conforme anteriormente exposto, o VR varia de 0 a 3; sendo quanto mais próximo de três, menor é a susceptibilidade do solo à infiltração e espalhamento do contaminante. A Figura 18 apresenta a quantificação da resistência das unidades de solo identificadas no Levantamento de Reconhecimento de Solos do Estado do RS (BRASIL, 1973) através do índice VR; e, ainda, as classes numéricas do valor de resistência conforme a metodologia da quebra natural. Após a quantificação, qualificou-se a resistência em quatro classes: muito baixa, baixa, média e alta. E, confeccionou-se um mapa de qualificação genérica da resistência do solo a contaminação por combustíveis. Conforme a Figura 19.

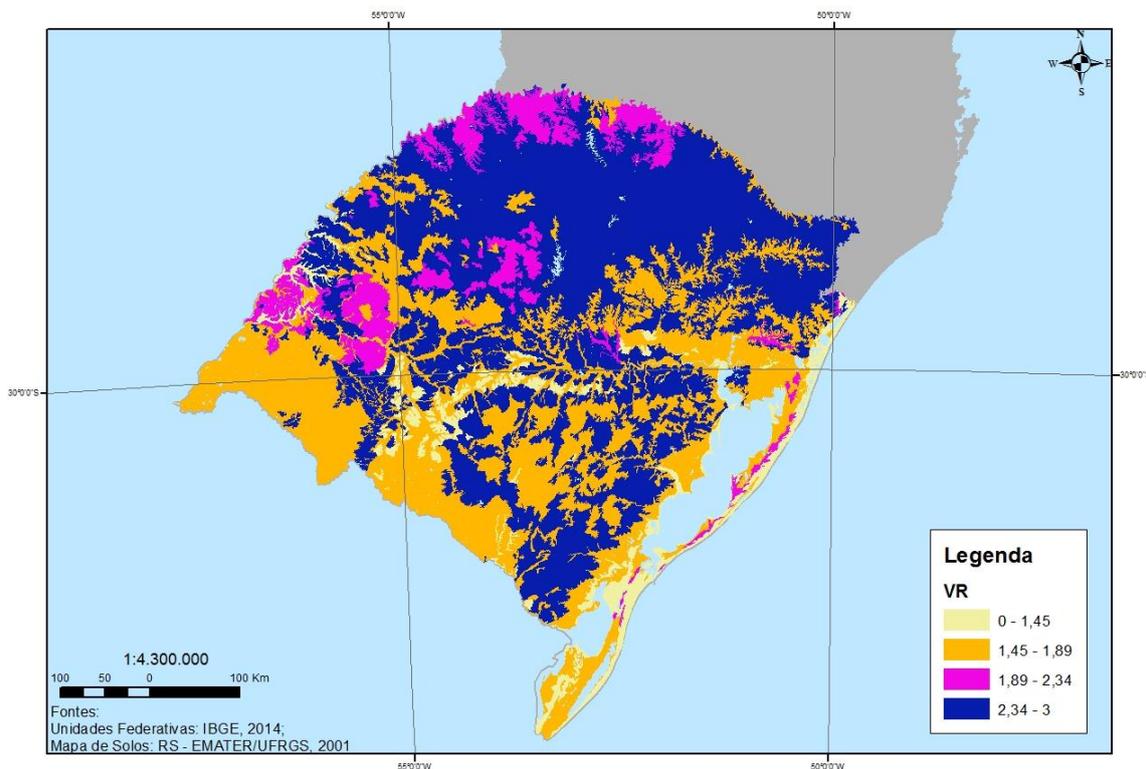


Figura 18 - Quantificação da resistência através do VR.

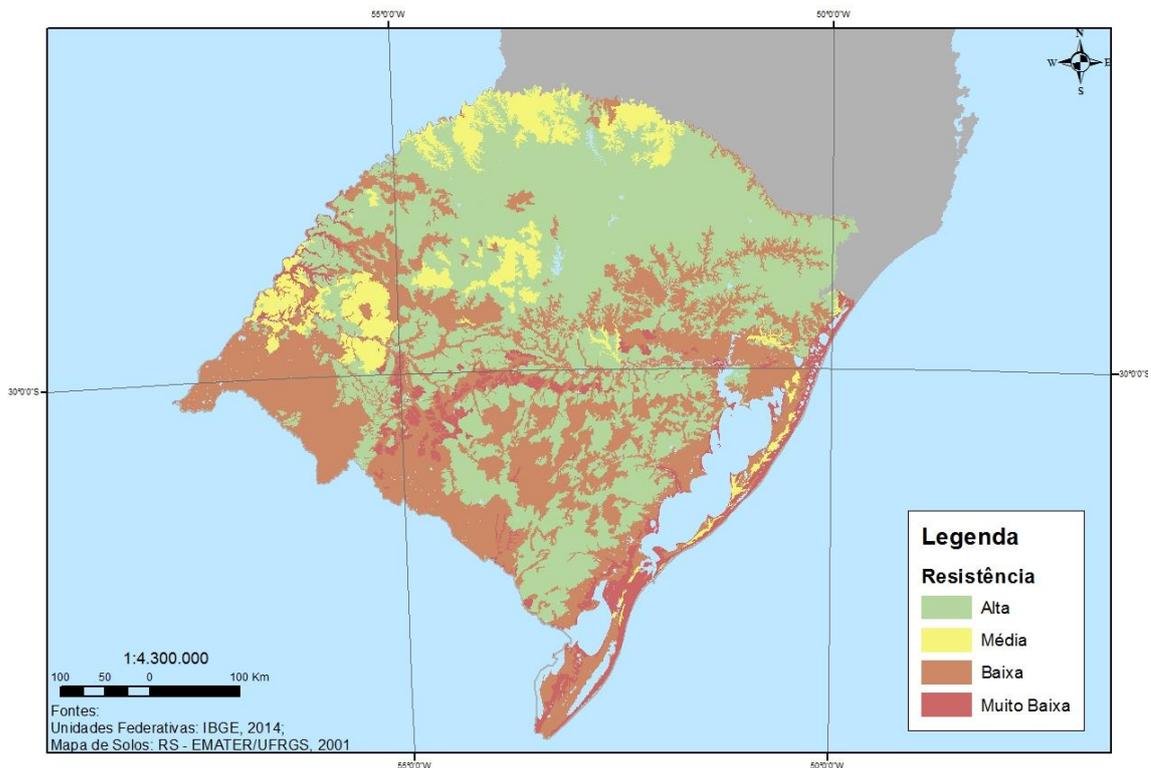


Figura 19 - Mapa de resistência do solo a contaminação por gasolina e óleo diesel

Os solos classificados como pouco resistentes (classes *baixa* ou *muito baixa*), apresentam uma maior tendência ao espalhamento da contaminação; e, ainda, uma maior permissibilidade a infiltração, considerando-se apenas os critérios avaliados: textura, drenagem natural e profundidade do solo e incremento argiloso no subsolo. São, de uma forma geral, pouco profundos, com a textura média a arenosa, mal drenados ou com drenagem imperfeita ou excessiva. Ainda, não possuem camada argilosa impermeável na subsuperfície. Genericamente, os solos suscetíveis, encontram-se, principalmente, na região da Campanha Gaúcha, no Litoral, na Serra, Planalto Meridional e Depressão Central (não significa que solos mais resistentes não estejam presentes nessas regiões ou solos menos resistentes nas demais regiões).

A textura arenosa da região litorânea e da Depressão Central gaúcha permite inferir algumas características e propriedades do solo as quais são de extrema relevância no processo de transporte de contaminantes no solo e na expansão da contaminação nesse meio, as quais, justificam a elevada susceptibilidade a impactos ambientais. Dessa forma, a baixa porcentagem de argila sugere elevados valores de permeabilidade e condutividade hidráulica, baixa capacidade de retenção da fase líquida e pura percolante, o que permite que os contaminantes

não fiquem retidos na matriz sólida, infiltrando com maior facilidade e atingindo grandes extensões de solo, comprometendo, também, a qualidade das águas subterrâneas. A textura também interfere decisivamente no custo de aplicação e viabilidade das tecnologias de remediação.

Uma parte da Depressão Central e o Litoral apresentam um regime de drenagem ineficiente, imperfeito ou, ainda, excessivo. O desequilíbrio na drenagem natural do solo é fator limitante na sua susceptibilidade. Solos excessivamente drenados permitem a rápida passagem de água e contaminantes e não possuem a propriedade de retenção; está vinculado com solos de textura arenosa e elevada permeabilidade. Já os solos mal drenados estão propensos a alagamentos e possuem um elevado teor de umidade dificultando a sorção de partículas contaminantes; ainda, tendem a possuir o lençol freático pouco profundo facilitando e elevando a extensão física da contaminação. Em situações de má drenagem, algumas técnicas de remediação possuem a sua aplicabilidade afetada, já que os poros da matriz sólida passam a estar totalmente preenchidos por água em determinadas épocas de regime hídricos pronunciados.

A existência de uma camada com incremento de argila no subsolo permite uma menor permeabilidade na subsuperfície; ou seja, admite uma taxa de infiltração menor do contaminante. Porém, se o gradiente textural for muito acentuado e estiver presente em baixas profundidades, considera-se o deslocamento lateral da pluma de contaminação, e a facilitação do espalhamento dos poluentes na matriz. E, ainda, ocorrendo de forma abrupta, pode implicar a formação de lençol freático suspenso. As regiões da Serra Gaúcha, Litoral, e algumas unidades de solo localizadas da Depressão Central, possuem gradiente textural abrupto e são classificadas com baixa resistência a impactos ambientais. Na região da Campanha, o solo possui textura média, sem aumento no teor de argila no subsolo; sugerindo relativa susceptibilidade a infiltração e contaminação do solo. Nessa região, ainda, os solos são pouco profundos.

Solos com espessura do perfil de até 50 centímetros apresentam pouco material disponível para sorção e atenuação de substâncias. O volume reduzido torna o solo mais susceptível ocorrência de impactos ambientais. Quanto aos solos com muito baixa a baixa resistência à poluição por combustíveis, os que apresentam pouca profundidade localizam-se na região da Campanha, Planalto Meridional e em alguns pontos do Planalto Setentrional Gaúcho.

Os solos classificados como de alta e média resistência à poluição são aqueles com moderada a boa drenagem, profundos, de textura argilosa a médio-argilosa, com incremento de uma camada menos permeável no subsolo, entretanto sem riscos elevados de inundação. Conforme Figura 19, solos classe alta são mais frequentes na região do Planalto Setentrional Gaúcho e com algumas extensões no Planalto Meridional; e classe média no Planalto Setentrional.

Determinou-se 19 tipos de solo os quais se enquadram nos requisitos de classe muito baixa a baixa resistência; as unidades taxonômicas dos solos classificados estão apresentadas no Quadro 6. Para efeitos de simplificação, essa monografia se propõe a agrupar e analisar os perfis de solo à nível de ordem (primeiro nível). As unidades taxonômicas do solo – descritas no Quadro 6– estão especializadas na Figura 20.

Quadro 6 - Unidades taxonômicas dos solos gaúchos classificados como muito baixa a baixa resistência a impactos ambientais decorrentes da contaminação por combustíveis.

Unidade Taxinômica dos Solos (EMBRAPA, 2006)	Classe de Resistência
ARGISSOLO AMARELO Alítico típico	Muito Baixa
ARGISSOLO BRUNO-ACINZENTADO Alítico abrupático	Baixa
CHERNOSSOLO ARGILÚVICO Carbonático típico	Baixa
CHERNOSSOLO EBÂNICO Carbonático vértico	Baixa
ESPODOSSOLOS Indiscriminados	Muito Baixa
GLEISSOLO HÁPLICO Eutrófico câmbico	Muito Baixa
GLEISSOLO HÁPLICO Eutrófico típico	Muito Baixa
GLEISSOLO MELÂNICO Eutrófico solódico	Muito Baixa
GLEISSOLO MELÂNICO Eutrófico típico	Baixa
NEOSSOLO Flúvico	Muito Baixa
NEOSSOLO LITÓLICO Dstro-úmbrico fragmentário	Baixa
NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Hidromórfico típico	Muito Baixa
NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico típico	Muito Baixa
NEOSSOLO REGOLÍTICO Húmico léptico ou típico	Baixa
ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO Sáprico salino	Baixa
PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico arênico	Baixa
PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico solódico	Baixa
PLANOSSOLO HÁPLICO Eutrófico vértico	Baixa
VERTISSOLO EBÂNICO Órtico chernossólico	Baixa

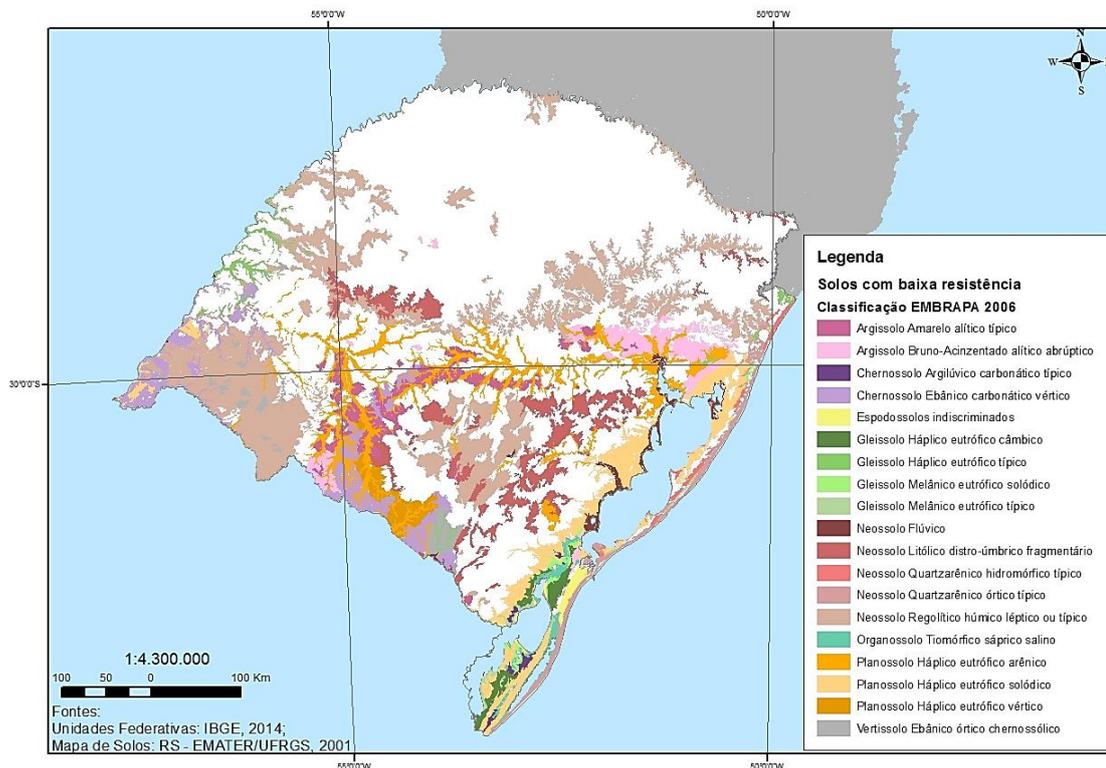


Figura 20 - Unidades taxonômicas dos solos com reduzida resistência a poluição.

a) *Argissolos*

São solos minerais, com elevadas proporções de material inorgânico em sua composição e apresentam uma tendência a heterogeneidade (MONTANARI, 2008). Devido a mobilização e perda de argila nas camadas superficiais, apresentam um incremento na fração de argila nos perfis subsuperficiais (EMBRAPA, 2009), e, conseqüentemente, maior retenção de água e sólidos nessa região. A camada superficial pode ser extremamente permeável e susceptível a erosão e infiltração; com textura variável entre média a arenosa, o que sugere moderado a elevados valores de condutividade hidráulica. Os argissolos possuem profundidades variáveis e são normalmente ácidos. Possuem baixos valores de CTC (capacidade de troca de cátions) correspondente a fração argila; o que acarreta uma menor capacidade de retenção de compostos nas camadas primárias (EMBRAPA, 2009).

Os argissolos verificados na avaliação de resistência do solo como pouco resistentes apresentam, ainda, alto teor de alumínio extraível, configurando caráter alítico, no horizonte superficial. São solos pobres, com baixa fertilidade, e alto potencial de lixiviação (RONQUIM, 2010). Por apresentarem um baixo teor de material orgânico (já que são predominantemente constituídos por material mineral), sugere-se que a pluma de poluição em fase líquida permeia

mais facilmente pelo meio poroso, aumentando a extensão física da contaminação na camada de solo superficial.

Os argissolos apresentados no Quadro 6, são imperfeitamente drenados; já que o horizonte subsuperficial é argiloso. Esse sistema de drenagem natural imperfeito acarreta altos teores de umidade no solo, o qual permanece encharcado por um período prolongado. A alta umidade e tendência a heterogeneidade podem tornar a aplicação da tecnologia de remediação SVE e dessorção térmica onerosas, ao ponto que a relação custo *versus* benefício converte-se a ineficiente. Porém, no caso da remediação por extração de vapores do solo, as baixas concentrações de material orgânico, e elevada permeabilidade nas camadas superficiais viabilizam sua utilização em extensões superficiais da contaminação. Assim como, a escolha pela tecnologia de remediação lavagem de solos deve ser considerada nos horizontes primários do solo; já que, argissolos típicos apresentam textura média a arenosa (com menos de 35% de argila) na zona superficial. As técnicas de contenção de contaminantes, como estabilização/solidificação, também são viáveis de serem aplicadas nessa ordem de solo. Uma vez que, pode ser desenvolvida em solos com diversas texturas predominantes.

A remediação eletrocínica não configura uma opção de grande importância no processo de análise e escolha dos sistemas de tratamento a serem implementados na zona superficial dessa tipologia de solo; já que essa técnica aplica-se a solos argilosos e pouco permeáveis e a zona superficial possui a textura médio-arenosa. Entretanto, devido a significativa diminuição nos valores de permeabilidade a altas profundidades (devido ao incremento de argila nos horizontes profundos), essa técnica pode ser implementada na camada subsuperficial. De maneira análoga, a tecnologia de remediação que emprega processos de oxidação química na limpeza do solo - a qual tem sua eficiência vinculada ao contato do contaminante com agente oxidante - não é aplicável na zona subsuperficial do solo; devido à permeabilidade reduzida e tendência a heterogeneidade. E, ainda, é tecnicamente ineficiente se empregada em solos com elevada concentração de compostos inorgânicos (no caso dos argissolos alíticos: alumínio extraível). Assim, a oxidação química é uma metodologia de tratamento vetada no processo de limpeza de argissolos alíticos representativos.

As tecnologia de biorremediação e fitorremediação devem ter sua aplicação viabilizada com cautela. Os argissolos em estudo são solos ácidos, pobres e inférteis; os quais necessitam da aplicação de métodos e substância para correção de variáveis desfavoráveis ao processo, o que pode tornar o tratamento oneroso e demorado, ou ainda, tecnicamente inviável. A aplicação da bioestimulação utilizado no processo de biorremediação é mais eficiente em solos mais permeáveis, restringindo a aplicação da técnica nas camadas da subsuperfície.

b) *Chernossolos*

Solos com profundidades moderadas a profundos, com elevada quantidade de material orgânico em sua composição, conferindo-o elevados valores de teor de carbono orgânico. A textura é de média a argilosa, possuem elevados valores de CTC correspondente a fração argilosa, e retenção de substâncias. A drenagem natural varia de bom a imperfeita, (os chernossolos apresentados no Quadro 6 são imperfeitamente drenados; o que significa que a água escoar lentamente através do meio poros, de tal modo que permanecem molhados por período significativo). Possuem o pH neutro a fortemente alcalino, são solos ricos e férteis. E, ainda, para os chernossolos, considera-se altos teores de carbonato de cálcio na suas composições.

Assim como os argissolos, o *chernossolo argilúvico* possui uma tendência a heterogeneidade e um incremento de argila na zona subsuperficial – na ordem de 1,4 vezes superior ao horizonte primário (EMBRAPA, 2009) – e textura média na superfície, o que caracteriza a existência de um horizonte com permeabilidade considerável, seguido por uma camada com permeabilidade reduzida. Já o *chernossolo vértico*, por possuir textura predominante argilosa e baixa condutividade hidráulica (STRECK, KAMPF, *et al.*, 2002) em todo perfil do solo; apresenta feições pedológicas (zonas de fricção e fendas) decorrentes da contração e expansão das argilas. São solos densos; pouco porosos, plásticos e impermeáveis (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA e SEMA - RS, 2004).

No que tange as tecnologias de remediação aplicáveis tecnicamente, ou ainda, economicamente viáveis para solos de ordem chernossolos, considera-se que - devido ao elevado teor de carbono orgânico, drenagem imperfeita, textura argilosa, reduzida condutividade hidráulica e permeabilidade – as técnicas de tratamento: SVE, lavagem de solos, oxidação química, dessorção térmica; são de aplicação ineficiente ou demasiado onerosa na remediação de *chernossolos vétricos*. Para *chernossolo argilúvico*, que possui a textura arenosa a média no horizonte superficial e média a argilosa na zona subsuperficial, as técnicas supracitadas (SVE, oxidação química e lavagem de solos) possuem possibilidade técnica de aplicação na camada primária; porém, devido a elevada quantidade de material orgânico, considera-se a possibilidade da utilização ser inviável financeiramente, ou, ainda, ter sua eficiência restrita a valores irrisórios de remoção de contaminante.

As tecnologias de tratamento de conversão e imobilização dos compostos poluentes, como a estabilização/solidificação, podem ser utilizadas na limpeza de chernossolos

representativos. A reduzida permeabilidade dos *chernossolos vérticos* torna a remediação eletrocinética uma importante técnica a ser considerada; o mesmo não aplica-se aos *chernossolos argilúvicos*, que, embora apresentem um camada argilosa na subsuperfície, o horizonte primário é de textura médio-arenosa, com permeabilidade considerável.

A biorremediação e a fitorremediação são, também, tecnologias viáveis no tratamento de chernossolos característicos. Uma vez que, essa tipologia de material poroso, apresenta uma grande quantidade de matéria orgânica e são naturalmente férteis e ricos em nutrientes. Entretanto, a aplicação de técnicas de estimulação é dificultada pela baixa condutividade hidráulica (como os *chernossolos vérticos*). E, ainda, em chernossolos típicos o pH pode ser muito elevado, o que inviabilizaria a aplicação de ambas as técnicas sem a correção das variáveis desfavoráveis.

c) *Espodossolos*

São compostos por materiais arenoquartzosos sob umidade elevada, possuem profundidades variadas; sendo o *espodossolo* qualificado como muito pouco resistente (apresentado no Quadro 6) pouco profundo (espessura menor que 100 centímetros). A textura dos espodossolos característicos é predominantemente arenosa, conferindo-os elevada permeabilidade. São solos ácidos que apresentam acúmulo de material húmico e alumínio na subsuperfície.

A drenagem é variável, assumindo caráter imperfeito para o *espodossolo* em análise. Possuem, ainda, fertilidade e porosidade reduzidas, baixa saturação por bases e elevados teores de alumínio extraível. Podem apresentar um horizonte de impedimento (cimentado) com alta densidade de ocorrência profunda, o qual acarreta perda de permeabilidade (ZARONI e SANTOS, 2015).

A técnica de remediação de solos que utiliza tecnologia eletrocinética é tecnicamente inviável de ser implementada em um sítio contaminado que apresente um solo da ordem espodossolo, com textura arenosa. Outros sistemas de tratamento, como: oxidação química, dessorção térmica, biorremediação e fitorremediação, podem ter sua aplicação extremamente onerosa, o que as tornariam inviáveis economicamente. A presença de alumínio extraível, acompanhado ou não de ferro, nos espodossolos representativos formam precipitados que competem com os compostos contaminantes no processo de oxidação (CUNHA e BERTOLO, 2012), reduzindo a eficiência. A dessorção térmica configura-se mais vantajosa economicamente se aplicada em solos com baixo teor de umidade; sendo os espodossolos solos

drenados imperfeitamente, com elevada umidade, a utilização dessa tecnologia pode ser ineficaz e de alto custo. A presença da umidade também pode dificultar e tornar onerosa a aplicação da SVE. Porém a predominância da textura arenosa torna a SVE uma alternativa importante no processo de tomada de decisão quanto a tecnologia a ser considerada no tratamento.

A biorremediação e fitorremediação aplicadas aos espodossolos exigem a correção de variáveis desfavoráveis; como: pH, suprimento de nutrientes, níveis de alumínio. Já que os solos apresentam-se, genericamente, ácidos, inférteis, com elevada toxicidade por metais (Al e Fe). A lavagem dos solo e as tecnologias de contenção de contaminação são alternativas aplicáveis tecnicamente, no que tange os critérios de análise apresentados na metodologia.

d) *Gleissolos*

Os solos dessa ordem são mal drenados e encontram-se permanentemente saturados por água, a qual pode elevar-se e atingir a superfície. Os elevados teores de umidade criam um ambiente redutor em presença de material orgânico; dessa forma, os gleissolos caracterizam-se pela presença de ferro no seu estado reduzido e ausência de oxigênio dissolvido. São solos pouco profundos, com tendência a acidez; de textura média a argilosa.

Os gleissolos encontrado na análise de resistência, qualificados como vulneráveis a impactos ambientais: *gleissolos melânico e gleissolos hápicos*, apresentam textura predominante argilosa, além de elevada saturação por bases, tornando-os solos moderadamente férteis (EMBRAPA, 2009). O *gleissolo melânico* ainda apresenta elevado teor de material orgânico e alta atividade da fração argila, conferindo-o elevado potencial de reter substâncias em sua matriz sólida.

As técnicas de remediação: extração de vapores do solo e dessorção térmica são ineficientes se aplicadas em solos com elevado teor de umidade; tornando sua utilização inviável em gleissolos característicos. Devido a suas texturas serem predominante argilosas, a tecnologia de lavagem de solos também não é aplicável. Entretanto, as técnicas de contenção (S/S) e remediação eletrocinética são tecnicamente eficientes.

A baixa quantidade de oxigênio no solo pode ser um fator limitante na utilização de microrganismos no tratamento, já que a biorremediação aeróbica (forma mais comumente adotada (ANDRADE, AUGUSTO e JARDIM, 2010)) ocorre apenas na presença de oxigênio. E, ainda, a tendência a pH ácidos e excessiva umidade são variáveis desfavoráveis que devem ser manipuladas afim de validar o processo de biorremediação anaeróbica (sem oxigênio). A

fitorremediação pode ser implementada já que os solos apresentam-se como moderadamente férteis, porém, a má drenagem representa uma barreira a ser transposta, caso a tecnologia seja adotada, o que pode tornar o tratamento dispendioso financeiramente.

e) *Neossolos*

São solos novos e pouco evoluídos que se encontram em processo de formação. Podem ser constituídos de material mineral ou orgânico. De maneira geral, são solos rasos com tendência a acidez. Os neossolos destacados no Quadro 6 apresentam situação de drenagem natural variável e texturas de média a arenosa. Os *neossolos flúvico* são solos mal drenados de textura arenosa que se caracterizam pela presença de material orgânico distribuídos de forma irregular em profundidade; já nos *neossolo litológicos* o elevado teor de carbono orgânico característico é bem distribuído no horizonte superficial. Ainda, são bem drenados, apresentam textura média a arenosa, conferindo-os alta permeabilidade. Já os *neossolos regoíticos* possuem a subsuperfície extremamente impermeável, composta por material resistente que impede a livre circulação de substâncias; porém a camada superficial possui textura média, alto teor de material orgânico e fertilidade, e boa drenagem.

Os *neossolos quartizarênicos* são solos arenosos, com elevada permeabilidade; ainda, imperfeitamente ou excessivamente drenados, o que acarreta elevada saturação de água. Podem apresentar elevado teor de material orgânico na zona superficial (hidromórficos).

Todos os neossolos descritos apresentam textura média a arenosa na zona superficial, desqualificando o tratamento por eletrocinética; o qual, é aplicado a solos com elevado teor de argila e reduzida permeabilidade. *Neossolos flúvico* e *quartzarênico* possuem sistema de drenagem ineficiente, conferindo-os elevado teor de umidade; o que prejudica e/ou inviabiliza a utilização das tecnologias de remediação por SVE e dessorção térmica. Já que, os elevados valores de água contidos no solo podem elevar os custos de aplicação, inviabilizando economicamente o tratamento.

A elevada concentração de carbono orgânico presente nos *neossolos: quartizarênico hidromórfico, regoíticos, e litológicos*; tendem a inviabilizar a aplicação das técnicas SVE, oxidação química e lavagem de solo, nessas tipologias. Entretanto, oxidação química e lavagem, são aplicáveis aos *neossolos flúvico* e *quartzarênico órtico*. A biorremediação e a fitorremediação, são, de uma forma genérica, viáveis de serem utilizadas no tratamento de neossolos característicos; com tanto que algumas medidas sejam tomadas para que variáveis indesejáveis nos processos sejam administradas, tais como: correção de acidez,

drenagem artificial, controle de nutrientes no solo. A relação custo *versus* benefício dessas tecnologias deve ser levada em conta no processo de correção de variáveis.

f) *Organossolos*

Constituídos predominantemente por material orgânico, apresentam elevados valores de carbono orgânico e umidade; permanecem saturados por um período intermediário. São fortemente ácidos e muito mal drenados. Possuem alta capacidade de retenção de compostos e baixa fertilidade. O *organossolo* presente no Quadro 6, ainda apresenta uma camada sulfídrica altamente tóxica, formada pela oxidação de materiais ricos em sulfeto e outro horizonte que conta com a presença de sais; ambas substâncias são altamente tóxicas para a maioria das plantas. O *organossolo* qualificado como pouco resistente possui textura médio-argilosa e profundidade elevada.

Devido a elevada toxicidade do solo, as tecnologias de tratamento que contam com a presença de organismos vivos torna-se desfavorável. Assim, a biorremediação e a fitorremediação não são alternativas preferenciais na remediação dessa tipologia de solo. As tecnologias: extração de vapores, lavagem do solo, oxidação química e dessorção térmica, também não possuem sua aplicação viável no tratamento de organossolos; principalmente pelo elevado teor de carbono orgânico e umidade, aliados a textura médio-argilosa. Já os métodos de contenção de contaminação, ou, ainda, de conversão de contaminantes em formas menos tóxicas (S/S) são aplicáveis tecnicamente; uma vez que pode ser utilizada em diversos tipos de solo (arenosos, argilosos...).

g) *Planossolos*

Caracterizam-se pela existência do horizonte superficial de textura arenosa, seguido por uma camada subsuperficial com teores elevados de argila e permeabilidade muito lenta. A restrição de permeabilidade interfere no regime hídrico do solo, que é imperfeitamente a mal drenado, e na infiltração. Devido a mudança textura abrupta – decorrente do processo de desargilização da superfície e acúmulo desse mineral em subsuperfície - existente no subsolo, pode ocorrer o escoamento lateral de contaminantes; e, ainda, a formação de lençol freático suspenso. Os planossolos possuem elevado teor de umidade, alta atividade da fração argila; o que acarreta tendência a retenção de substâncias na matriz sólida e resistência a percolação de soluções.

Os planossolos classificados como susceptíveis a contaminação por combustíveis, mostrados no Quadro 6, ainda apresentam alta concentração de nutrientes no solo; conferindo-os alta fertilidade. O planossolo *arênico* possui textura arenosa e elevadas profundidades. O planossolo *solódico* é saturado por sódio; e o *planossolo vértico* é dotado de fendas que incrementam a permeabilidade.

As tecnologias de remediação que possuem aplicabilidade em solos com elevada permeabilidade e textura arenosa são viáveis de utilização nas camadas superficiais dos *planossolos*. Ou seja, aplicam-se caso a contaminação estenda-se verticalmente até o topo do horizonte argiloso e pouco permeável. Destacam-se: SVE, lavagem de solo, oxidação química. Atenta-se o fato de que a presença de sódio em quantidades de saturação (existente no *planossolo solódico*), pode prejudicar ou inviabilizar a aplicação da técnica de oxidação química nessa tipologia de solo. A metodologia de tratamento utilizada para limpeza de solos pouco permeáveis e teor elevado de argila e carbono – remediação eletrocinética -, são efetivas se empregadas na zona subsuperficial do planossolo. As tecnologias de contenção e estabilização são operáveis em todos os tipos de solo (argiloso, arenoso, franco); portanto, é viável de adoção no tratamento dessa tipologia de solo.

A técnica de limpeza por aquecimento – dessorção térmica – não é eficiente, se aplicada em solos com elevado teor de umidade; dessa forma, não pode ser utilizada em planossolos característicos. As medidas de remediação que implementam seres vivos (seja microrganismos ou espécies de plantas) no processo de tratamento, são passíveis de emprego em planossolos representativos. Entretanto, a possível saturação de água e tendência a presença de elevados teores de sódio são barreiras a serem transportadas na utilização dessas tecnologia, a fim de elevar a eficiência e reduzir os custos.

h) *Vertissolos*

Solos que modificam suas características físicas por contração e expansão, construídos, predominantemente, por argilas expansivas de alta atividade; o que acarreta grande capacidade de movimentação do material (contração quando secos e expande quando úmido), e fendas profundas na época de seca. São solos de consistência muito plástica e com altas: CTC, retenção de compostos, fertilidade; ainda, elevados teores de umidade, cálcio e magnésio. O pH situa-se na faixa neutro a alcalino. Os vertissolos característicos variam de mal a imperfeitamente drenados, possuem a textura argilosa a muito argilosa - com pequena mudança textural ao longo do seu perfil – e, alternam-se de pouco a muito profundos. O organossolo

descrito no Quadro 6 apresenta drenagem imperfeita e profundidade inferior a 150 centímetros. E, ainda, contém elevado teor de carbono orgânico na camada superficial.

As tecnologias de biorremediação e fitorremediação são tecnicamente aplicáveis em vertissolos representativos, levando-se em consideração apenas os aspectos físicos do solo (teor de umidade, profundidade, textura, fertilidade...); já que, são solos com alto teor de nutrientes – devido à elevada saturação por bases (EMBRAPA, 2009) -, umidade, e tendência a pH neutro. Porém, devido a drenagem imperfeita, a técnica de fitorremediação pode ser prejudicada em períodos de chuva intensa, requerendo métodos de correção; a fim de elevar a eficiência do processo.

Por ser um solo de textura argilosa com potencial retentor de substâncias em sua matriz e reduzida permeabilidade, as técnicas que exigem solos arenosos e permeáveis tornam-se inviáveis no ponto de vista técnico e econômico. Assim, desqualificam-se as tecnologias: extração de vapores, oxidação química e lavagem dos solos. O método de limpeza que utiliza tecnologia de aquecimento – dessorção térmica – pode ser aplicado apenas em períodos de seca; onde o teor de umidade, naturalmente presente nos vertissolos, é reduzido e o processo de remediação torna-se economicamente viável.

As tecnologias de contenção de contaminação (estabilização e solidificação) e remediação eletrocinética são aplicáveis em solos com elevado teor de carbono, alta umidade e reduzida permeabilidade; características presentes em vertissolos típicos. Portanto, podem ser utilizadas na limpeza dessa tipologia de solo.

O Quadro 7 sintetiza as tecnologias de limpeza do solo, empregadas in situ, quando os poluentes consistem em gasolina e óleo diesel, aplicáveis a cada tipo de solo de baixa resistência a contaminação no estado do Rio Grande do Sul. O Quadro 7 ainda mostra as técnicas inaplicáveis e as parcialmente aplicáveis; ou seja, as que podem, ser utilizadas, segundo parâmetros textural utilizado na análise, porém, existe alguma ressalva na aplicação e/ou deve-se atentar a algumas variáveis que podem tornar o processo de tratamento inviável economicamente.

Quadro 7 - Quadro síntese da análise de viabilidade das tecnologias de remediação para os solos pouco resistentes a impactos ambientais.

Ordem do solo	Tecnologias de Remediação		
	Inviáveis	Parcialmente viáveis	Viáveis

Argissolo	Dessorção térmica, oxidação química	Extração de vapores do solo (SVE), lavagem do solo, remediação eletrocinética, biorremediação, fitorremediação	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação)
Chernossolo	Dessorção térmica, oxidação química	Extração de vapores do solo (SVE), lavagem do solo, remediação eletrocinética, biorremediação e fitorremediação	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação)
Espodossolo	Remediação eletrocinética	Biorremediação, fitorremediação, extração de vapores do solo (SVE), dessorção térmica, oxidação química	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação), lavagem de solos
Gleissolo	Extração de vapores do solo (SVE), lavagem do solo, dessorção térmica, biorremediação, oxidação química	Fitorremediação	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação), remediação eletrocinética
Neossolo	Remediação eletrocinética, extração de vapores do solo (SVE)	Biorremediação, fitorremediação, lavagem do solo, oxidação química, dessorção térmica	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação)
Organossolo	Biorremediação, fitorremediação, extração de vapores do solo, lavagem do solo, dessorção térmica, oxidação química.	-	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação), remediação eletrocinética.
Planossolo	Dessorção térmica	Biorremediação, fitorremediação, extração de vapores do solo, lavagem do solo, oxidação química, remediação eletrocinética	Tecnologias de contenção (estabilização e solidificação)
Vertissolo	Extração de vapores do solo (SVE), lavagem do solo, oxidação química	Fitorremediação, dessorção térmica	Biorremediação, remediação eletrocinética, tecnologias de contenção (estabilização e solidificação)

6 CONCLUSÕES

A contaminação, decorrente do vazamento de combustíveis derivados do petróleo, causa diversos impactos no solo. Desde mudanças significativas em suas propriedades básicas até a perda das funções características (substrato para plantas, manutenção da qualidade das águas subterrâneas utilizadas no abastecimento humano, armazenamento de nutrientes...). As propriedades do meio interferem na facilidade com que os poluentes infiltram e percolam no subsolo, e na magnitude da área a ser tratada e volume de solo afetado. Recomenda-se que solos com maior susceptibilidade a poluição e espalhamento da mancha contaminante devam receber uma atenção maior por parte dos órgãos responsáveis no que diz respeito a remediação; e, ainda, a possível utilização para construção de empreendimentos potencialmente poluidores (como os postos de abastecimento). No estado gaúcho, esses solos encontram-se, principalmente, na região da Campanha Gaúcha, no Litoral, na Serra, Planalto Meridional e Depressão Central.

A atividade de remediação de sites contaminados pelos combustíveis: gasolina e óleo diesel; conforme verificado no decorrer do trabalho, constitui na aplicação de tecnologias de limpeza, imobilização ou atenuação dos poluentes no solo; que visam, a recuperação do solo, através da limpeza ou atenuação do impacto a níveis tolerados. A escolha da tecnologia a ser implementada – ou a necessidade de associação de duas técnicas - em determinada área, além de contar com diversos fatores de ordem técnica (características locais, propriedades dos contaminantes), econômica (custo de aplicação, tempo de remediação) e social; deve contar com a atuação de equipe de trabalho multidisciplinar no processo de estudo e seleção da alternativa a ser utilizada.

Com base nos parâmetros do solo - (como: textura, teor de material orgânico, grau de umidade, drenagem natural, profundidade), considerados de maior relevância na escolha a tecnologia de tratamento a ser implementada, bem como, na avaliação de impactos ambientais e resistência do solo aos mesmos – qualificou-se os solos do estado do Rio Grande do Sul conforme sua resistência a poluição e escolheu-se técnicas de aplicação viável tecnicamente para cada ordem de solo, também segundo características locais; criando uma referência prática a fim de subsidiar os estudos de viabilidade de remedição de solos contaminados por gasolina e óleo diesel. No Rio Grande do Sul, destaca-se, segundo sua aplicabilidade nos solos característicos, as tecnologias de contenção da contaminação (S/S), lavagem dos solos, remediação eletrocinética e tratamento do solo através de organismos vivos.

Embora, sirva como ferramenta interessante no processo de planejamento e gestão de sites contaminados, não deve-se excluir a necessidade de estudos mais específicos para aferição dos parâmetros do solo, viabilidade técnica e econômica das metodologias de tratamento e a utilização de uma equipe multidisciplinar no gerenciamento de áreas contaminadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6502**. Rio de Janeiro. 1995

ALBUQUERQUE, P. H. M. **Conglomerados espaciais: uma nova proposta**. Dissertação (Mestrado em Estatística). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais. 2008. p. 110.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Revista Eclética Química**, São Paulo, v. 35, p. 17-43, Set 2010. ISSN 3. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702010000300002&script=sci_arttext>. Acesso em: 24 agosto 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEL (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustível 2014**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Rio de Janeiro. 2014.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. **Ground water contamination, transport and remediation**. NJ: Prentice Hall, 1994.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

BRADY, N. C. **The Nature and Properties of Soils**. 14. ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1984.

BRASIL. Ministério de Agricultura. Divisão de Pesquisas Pedológicas **Levantamento de reconhecimento dos solos do Rio Grande do Sul**. Recife, p. 431. 1973.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo**. [S.l.]. 2014.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamento de Gasolina: o Problema é Grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997. Disponível em: <<http://remas.ufsc.br/programas/ENS5115/Artigo.pdf>>. Acesso em: 5 set 2015.

CUNHA, A. S.; BERTOLO, A. Aplicação da técnica de oxidação química in situ com permanganato de potássio para remediação de um aquífero raso contaminado por solventes clorados. **Revista do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo**, v. 12, p. 85-97, 2012. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/guspsc/article/view/54075>>. Acesso em: 10 set 2015.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO. Frota de Veículos, 2014. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>>. Acesso em: 6 set 2015.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2009. 397 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Solidification/stabilization use at superfund sites**, 2000. Disponível em: <<https://clu-in.org>>.

_____. **A citizen's guide to thermal desorption**, Setembro 2012. Disponível em: <<https://clu-in.org>>.

_____. **A citizen's guide to bioremediation**, Setembro 2012. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/remedytech/solidificationstabilization-use-superfund-sites>>.

_____. **Superfund Remedy Report 14 Edition**. Environmental Protection Agency. Washington, p. 44. 2013. Disponível em: <<https://clu-in.org/asr/>>.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER (FEPAM). Metodologia para classificação de solos quanto à resistência a impactos ambientais decorrentes da disposição final de resíduos. **Fepam em Revista**, Porto Alegre, v. 2, n. 1, p. 11-17, 2008. ISSN 1982-2162.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Florianópolis: Universidade de Santa Catarina. 1997. p. 112 p.

FERNANDES, M. A. **Condutividade hidráulica não saturada de um solo arenoso: aplicação do infiltrômetro de disco**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia). São Carlos: Universidade de São Paulo. 2011. p. 161.

FERREIRA, D. G. **Biorremediação de Solo Argiloso Contaminado com Gasolina Aditivada com Diferentes Teores de Etanol**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010. p. 116.

FERREIRA, S. M. **Relação entre a Espessura Real e Aparente da Gasolina com Etanol e da Gasolina Pura em Colunas de Laboratório**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrologia). São Paulo: Universidade de São Paulo. 2003. p. 104.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. New York: Macmillan, 1993.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminação Subterrânea com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n. 2, p. 29-46, abr/jun 2001.

GONÇALVES, D. M. D. A.; LIBARDI, P. L. Análise da determinação da condutividade hidráulica do solo pelo método do perfil instantâneo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 1174-1184, 2013.

GUINGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento**. Ontario: Waterloo Hidrogeologic Inc., 2000.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L.; EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management**. New York: McGraw-Hill Inc., 2001.

- MAZZUCO, L. M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Março 2004. p. 98.
- MONTANARI, R. E. A. Variabilidade espacial de atributos químicos em latossolos e argissolos. **Ciência Rural, Santa Maria**, v. 38, n. 5, p. 1266-1272, 2008. ISSN 1678-4596.
- MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.
- NASCIMENTO, V. M. L. C.; DE LIMA, E. R. V.; GUIMARÃES, C. A. **SIG na avaliação de áreas para ocupação urbana de João Pessoa, PB**. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 9, n. 1, p. 107-123, jan/mar 2001.
- NEWELL, C. J. et al. Environmental Protection Agency (EPA). **Ground water issue: light nonaqueous phase liquids**, Novembro 2012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/remedytech/tsp/download/lnapl.pdf>>. Acesso em: 15 set 2015.
- PENNER, G. C. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detectores de fotoionização**. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). São Paulo: Universidade de São Paulo. 2000. p. 109.
- PIGNATELLO, J. J. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. **Soil Science Society of America**, New Haven, v. 22, n. Special Publication, p. 45-80, 1989.
- PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas**. 3ª. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2006.
- ROCHA, S. P. B.; DA SILVA, G. C. S.; DE MEDEIROS, D. D. **Análise dos impactos ambientais causados pelos postos de distribuição de combustíveis: uma visão integrada**. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Florianópolis: [s.n.]. 2004.
- RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. EMBRAPA - Monitoramento por Satélite. Campinas, p. 26. 2010.
- ROOTE, D. S. **In situ flushing**. Ground Water Remediation Technologies Analysis Center. Pittsburgh, p. 41. 1998.
- SCHMIDT, C. A. B. Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs). **Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 1, p. 1-61, 2010.
- SECRETARIA DO PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO REGIONAL (SEPLAN). Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul. **Governo do Estado do Rio Grande do Sul**, 2005. Disponível em: <<http://www.atlassocioeconomico.rs.gov.br/>>. Acesso em: 23 setembro 2015.
- SHARMA, H. D.; REDDY, K. R. **Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies**. Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2004.

SILVA, B. C. D. P. **Elementos finitos para modelagem da sorção de contaminantes orgânicos na fração orgânica dos solos**. Dissertação (Mestrado em Infra-Estrutura Aeroportuária). São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). 2005. p. 94.

SOARES, A. **Bases técnicas para remediação de solos e águas subterrâneas utilizando processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado em Ciências). Campinas: Universidade Estadual de Campinas. 2008. p. 133.

STRECK, V. E. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. 1ª. ed. Porto Alegre: EMATER/RS - UFRGS, 2002.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no Solo. **II Simpósio Nacional do Uso da Água na Agricultura**, Passo Fundo, p. 14, 2006.

TIBURTIUS, E. R. L. **Degradação de benzeno, tolueno e xileno (BTX) via processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Curitiba: Universidade Federal do Paraná. 2004. p. 95.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTEX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300014>. Acesso em: 1 out 2015.

TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e água subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de guarulhos - SP**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). São Paulo: Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Universidade de São Paulo. 2006. p. 157.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA; SEMA - RS. Inventário Florestal Contínuo, 2004. Disponível em: <<http://coralx.ufsm.br/ifcrs/frame.htm>>. Acesso em: 18 nov 2015.

VASCONCELLOS, M. C.; PAGLIUSO, D.; SOTOMAIOR, V. S. Fitorremediação: Uma proposta de descontaminação do solo. **Estudos de Biologia - Ambiente e Diversidade**, v. 34, n. 83, p. 261-267, jul./dez. 2012.

ZARONI, J.; SANTOS, H. G. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **Agência EMBRAPA de Informação Tecnológica (Ageitec)**, 2015. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONTAG01_9_2212200611539.html>. Acesso em: set 2015.