

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais  
PPGEM

**Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais  
pesados em diques de contenção**

**Simone Picarelli**

Dissertação para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS  
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais  
PPGEM

**Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais  
pesados em diques de contenção**

Simone Picarelli  
Eng. Agrônoma

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre, RS  
2003

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. João Felipe Coimbra Leite Costa

Prof. Dra. Teresinha Guerra

Prof. Dra. Liliana Amaral Féris

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira  
Coordenador do PPGEM

À minha mãe por ter sempre  
acreditado em mim, muita vezes, mais que eu mesma.

Eu pedi forças....  
E Deus deu-me  
Dificuldades  
para fazer-me forte.

Eu pedi sabedoria....  
e Deus deu-me  
problemas para resolver.

Eu pedi prosperidade....  
e Deus deu-me  
cérebro e músculos para trabalhar.

Eu pedi coragem....  
e Deus deu-me  
obstáculos para superar.

Eu pedi amor....  
E Deus deu-me  
pessoas com problemas para ajudar.

Eu pedi favores....  
e Deus deu-me  
oportunidades.

Eu não recebi o que pedi....  
mas recebi tudo  
o que precisava.

## **Agradecimentos**

Ao meu marido, Eng. Pedro Paulo, pelo companheirismo, amor e apoio. Ao meu enteado Marcos, pela parceria e amizade nos estudos de sábado e domingo.

Ao meu pai pelo exemplo de dedicação, esforço, trabalho e honestidade.

Ao meu orientador, Dr. Jair Carlos Koppe, pelo incentivo à realização desse trabalho e as palavras positivas.

Ao professor, Dr. João Felipe Coimbra Leite Costa, pelas conversas decisivas e esclarecedoras e o constante apoio.

A todos os colegas do PPGEM que de uma maneira ou outra contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho e para o meu amadurecimento pessoal. Em especial a Eng. Daiane Folle, Eng. Enrique Munaretti e ao Eng. Paul Cézanne pela amizade, apoio e compreensão em momentos difíceis.

À UFRGS, ao CNPQ pela bolsa concedida e a toda sociedade brasileira que apóia e contribui no desenvolvimento da ciência, mantendo a “nossa” Universidade pública, gratuita e de grande qualidade.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xvi</b>

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>5</b>
1.1. Meta e Objetivos	6
1.2. Metodologia de desenvolvimento da dissertação	7
1.2.1. Interpretação dos Dados	8
1.3. Estrutura da dissertação	9
<b>2. O AMBIENTE E OS CONTAMINANTES</b>	<b>10</b>
2.1. Ciclo hidrogeológico	10
2.2. O solo e suas interações com os contaminantes	12
2.3. Os hidrocarbonetos como contaminantes	14
2.3.1. Os contaminantes de fase líquida não aquosa	16
2.3.2. Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's)	20
2.4. Os metais pesados	21
2.4.1. Cádmió	23
2.4.2. Mercúrio	24
2.4.3. Cromo	24
2.4.4. Níquel	25
2.4.5. Chumbo	25
2.5. As barreiras argilosas	26
2.6. Os parâmetros para comparações das amostras reais	28
2.6.1. A metodologia baseada no risco	30
2.6.1.1. Advecção	31
2.6.1.2. Dispersão	31
2.6.1.3. Difusão	32

2.6.1.4.	Equilíbrio de partição	32
2.6.1.5.	Biodegradação e biotransformação	32
2.6.1.6.	Fluxo aquoso - Transporte de substância no solo	33
2.6.1.7.	Tipos de destino e modelos de transporte	33
2.6.1.8.	Modelos analíticos	33
2.6.1.9.	Modelos numéricos	33
2.6.1.10.	Fonte origem dos parâmetros	34
2.6.2.	A metodologia Holandesa (STI)	35
2.6.3.	Metodologia gerada pela CETESB	37
2.6.3.1.	Gerenciamento de áreas contaminadas	38
2.6.3.2.	A avaliação confirmatória – primeira etapa	38
<b>3.</b>	<b>PROPOSTA METODOLÓGICA</b>	<b>43</b>
3.1.	Considerações sobre coleta e análise das amostras	43
3.2.	Estabelecimento da Metodologia	44
3.3.	Identificação e reconhecimento da área	44
3.3.1.	Avaliação preliminar e seleção dos pontos de amostragem	45
3.3.2.	Avaliação confirmatória – Malha pioneira	46
3.3.2.1.	Equipamentos utilizados	46
3.3.2.2.	Amostragem	48
3.4.	As análises realizadas	49
3.5.	Avaliação dos resultados laboratoriais	51
3.6.	Limitações do método utilizado	51
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E ANÁLISES DOS DADOS</b>	<b>52</b>
4.1.	Resultados	52
4.2.	Análise dos resultados obtidos	52
4.2.1.	A eficiência das barreiras argilosas	52
4.2.2.	Os teores dos contaminantes no solo	62
4.2.2.1.	Os hidrocarbonetos totais de petróleo	62
4.2.2.2.	Os metais ao longo do perfil	67
4.3.	Considerações sobre o sítio estudado	86
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b>	<b>89</b>



5.1. Conclusões	89
5.2. Recomendações	90

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>92</b>
-----------------------------------	-----------

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Elementos do ciclo hidrogeológico. ....	11
Figura 2-2: O equilíbrio dinâmico que ocorre nas diferentes porções dos solos. ....	15
Figura 2-3: A variação da concentração do NAPL ao longo do tempo quando ocorre um derramamento .....	17
Figura 2-4: A saturação residual da água e do NAPL e suas variações conforme a saturação dos fluídos Saturação Residual. ....	18
Figura 2-5 Comportamento esquemático do DNAPL e LNAPL quando derramados no ambiente. ....	21
Figura 2-6 Valores de permeabilidade com diferentes teores de caulinita(%). ....	27
Figura 2-7 Valores de permeabilidade com diferentes teores de bentonita(%). ....	27
Figura 2-8 etapas a serem desenvolvidas para a avaliação preliminar.....	39
Figura 3-1 Fluxograma-resumo do programa de investigação utilizado.....	47
Figura 3-2 Exemplo do código utilizado para identificação das alíquotas.....	49
Figura 3-3: O amostrador contendo a amostra de 0,50m de solo. ....	50
Figura 4-1 Variação da concentração dos contaminantes ao longo do tempo. ....	56
Figura 4-2 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque R. ....	58
Figura 4-3 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque T. ....	58
Figura 4-4 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque U. ....	59
Figura 4-5 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque X.....	59
Figura 4-6 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque T. ....	60
Figura 4-7 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque R. ....	60
Figura 4-8 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque U. ....	61

Figura 4-9 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque X.....	61
Figura 4-10 Variação dos teores de TPH no tanque U ao longo do perfil de solo amostrado. ....	63
Figura 4-11 Variação dos teores de TPH no tanque R ao longo do perfil de solo amostrado. ....	64
Figura 4-12 Variação dos teores de TPH no tanque X ao longo do perfil de solo amostrado. ....	66
Figura 4-13 Variação dos teores de TPH no tanque T ao longo do perfil de solo amostrado. ....	66
Figura 4-14 Variação de chumbo ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC. ....	73
Figura 4-15 Variação de cromo ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC. ....	73
Figura 4-16 Variação de níquel ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC. ....	74
Figura 4-17 Variação do mercúrio ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC. ....	74
Figura 4-18 Variação de TPH ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC. ....	75
Figura 4-19 Variação de cromo ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC. ....	76
Figura 4-20 Variação de níquel ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC. ....	76
Figura 4-21 Variação de chumbo ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC. ....	77
Figura 4-22 Variação de mercúrio ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC. ....	77
Figura 4-23 Variação nos teores de TPH ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC.....	78
Figura 4-24 Variação de cromo ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC. ....	79
Figura 4-25 Variação de níquel ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC. ....	79
Figura 4-26 Variação de chumbo ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC. ....	80

Figura 4-27 Variação de mercúrio ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC.....	80
Figura 4-28 Variação de TPH ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC. ....	81
Figura 4-29 Variação nos teores de cromo ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.....	81
Figura 4-30 Variação nos teores de níquel ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.....	82
Figura 4-31 Variação nos teores de chumbo ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.....	82
Figura 4-32 Variação nos teores de mercúrio ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.....	83
Figura 4-33 Variação nos teores de TPH ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.....	83
Figura 4-34 A média dos teores de Pb no sítio estudado (coluna em azul) e as linhas pretas representam teores que se diferenciam da média.....	85
Figura 4-35 A média dos teores de Hg no sítio estudado (coluna em azul) e as linhas pretas representam teores que se diferenciam da média.....	86
Figura 4-36 A média dos teores de Cr no sítio estudado (coluna em azul) e as linhas pretas representam teores que se diferenciam da média.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 As diferentes áreas específicas e CTC de diversos argilominerais .....	13
Tabela 2-2: A afinidade dos fluidos não aquosos com os componentes do meio .....	16
Tabela 4-1– Resultados para amostras coletadas no tanque R.....	54
Tabela 4-2– Resultados para amostras coletadas no tanque T. ....	54
Tabela 4-3– Resultados para amostras coletadas no tanque U.....	55
Tabela 4-4– Resultados para amostras coletadas no tanque X .....	55
Tabela 4-5 Valores S (meta) e I (intervenção) para os teores de TPH nos tanques amostrados. ....	67
Tabela 4-6 Relação dos valores de referência. ....	68
Tabela 4-7- Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque U .....	69
Tabela 4-8- Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque T. ....	69
Tabela 4-9 Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque R.....	70
Tabela 4-10- Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque X. ....	70

## **LISTA DE SIGLAS**

**ASTM** American Society for Testing Material

**BTEX** Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

**CETESB** Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental (SP)

**CTC** Capacidade de Troca de Cátions

**DNAPL** Dense Non-Aqueous Phase Liquids

**EPA** U.S. Environmental Protection Agency's

**FEPAM** Fundação Estadual de Proteção Ambiental (RS)

**LNAPL** Light Non-Aqueous Phase Liquids

**MTR** Risco Máximo Aceitável

**NBR** Norma Brasileira Registrada

**PAH** Polycyclic aromatic hydrocarbons

**RBCA** Risk-Based Corrective Action

**RIVM** National Institute for Public Health and Environmental Protection – Holanda

**SPT** Standard Penetration Test

**TDI** Tolerable Daily Intake

**TPH** Total Petroleum Hydrocarbon

**VROM** Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment – Holanda

## RESUMO

A meta dessa dissertação foi estudar a possibilidade de contaminação de um solo por hidrocarbonetos e metais pesados associados em zona industrial, estabelecendo uma metodologia de amostragem para avaliação de solos potencialmente contaminados. Para estudo de caso foi selecionada uma refinaria de petróleo localizada em território nacional. Conjuntamente com a metodologia de amostragem, foram estabelecidos como objetivos: a caracterização e avaliação do solo, a identificação dos possíveis “hot spot’s” para servir de subsídios para o monitoramento em investigações mais detalhadas do local e a avaliação da eficiência das barreiras argilosas que compõem os diques dos tanques.

Foram investigados os solos que compõem os diques de contenção dos tanques armazenadores de petróleo. As diversas operações realizadas na área são fontes potenciais de adição de contaminantes, que ocorrem, normalmente, em pequenas doses e de maneira contínua, pois a fonte nunca é estancada. Foram estabelecidas duas etapas de investigação: uma preliminar, que se consistiu em um levantamento do histórico da área, listando as evidências que pudessem indicar quais locais poderiam ser focos de contaminação. A partir dos dados levantados na investigação preliminar foi feito o planejamento de uma campanha de amostragem para a coleta de amostras de solo. Além das análises usuais de caracterização, foram executadas análises de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH *Total Petroleum Hydrocarbon*) e dos metais cádmio, chumbo, cromo, níquel e mercúrio. Para o enquadramento da área sob o ponto de vista de área contaminada foram utilizados como valores orientadores a “Nova Lista da Holanda” e os “Valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o estado de São Paulo”.

Dos quatro pontos amostrados, um foi classificado como um “hot spot”, atingindo valores que classificam a área como contaminada. Foi constatado que as barreiras argilosas que compõem os diques de contenção junto aos tanques de armazenamento são ineficientes, ou seja, os hidrocarbonetos estão percolando através dos diques de contenção.

## ABSTRACT

The goal of this study is evaluate the possibility of contamination of soils by hydrocarbons and associated heavy metal in industrial areas, establishing a sampling methodology for investigation of contaminated areas. An oil refinery was selected for case study. Other objectives include: local soil evaluation and characterization, identification of “hot spot’s”, and evaluate the efficiency of the clay barrier to retain oil and contaminants in the tanks site.

Field work was carried out sampling soils within protecting dykes surrounding large oil tanks at a brazilian refinery. Distinctly of the spills, the process of addition of contaminant in the soil do in small doses and continuous. The constants operations realized around the area and in the pipeline are fonts of addition of contaminants, is necessary consider that the fountain never is stoped. Furthermore, the evaluation of the clay barriers efficiency showed that they were inefficient indicating the possibility of the hydrocarbons migrate to the groundwater after crossing the clay barriers.

Two stages of investigation were defined: the first stage was represented by the information collection, analysis of the available data and selection of the best sites for the sampling survey considering the characteristics of the area. In the second stage (“Pioneer Investigation”), the sampling survey was performed. Besides regular characterization analysis, several chemical analyses comprising Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) and the metals cadmium, mercury, lead, zinc and chromium were carried out. The general evaluation of the area was done using the New Netherlands List and the Orientations Values for Soil and Groundwater of São Paulo state, Brazil.

One of the investigated sites was classified as hot spot. This place can be considered as contaminated and the clays barriers was considerate inefficient.



# 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional observado nas últimas décadas, em particular, o crescimento dos setores ligados à produção de energia, estão relacionados com um grande número de ações que põem em risco o meio ambiente, dentro do qual se insere o homem. A questão energética é o alicerce para os planos de desenvolvimento das nações, porém, os governos, a sociedade, as instituições de pesquisa e as próprias empresas geradoras precisam se responsabilizar por uma gestão responsável e sustentável dos recursos naturais.

O petróleo tem presença importantíssima nesse contexto, sendo utilizado nos mais diversos produtos, dos combustíveis à cosméticos. Porém, todas as fases que compõem os processos de utilização do petróleo podem gerar grandes impactos ambientais.

Uma das fases importantes para a utilização/beneficiamento do petróleo explorado é feita nas refinarias. Essas indústrias, normalmente próximas aos grandes centros urbanos, possuem inúmeras variáveis dentro de seu processo de produção/armazenamento dos produtos e matéria prima passíveis de causar danos ambientais de grandes proporções, sendo necessário caracterizar, monitorar, minimizar e remediar seus passivos. Para tanto é fundamental conhecer os diferentes aspectos de interação entre os seus procedimentos e produtos com o ambiente.

O conhecimento dos riscos ambientais presentes nas diversas áreas operacionais de uma refinaria viabiliza procedimentos de minimização em casos de problemas e facilita a escolha de técnicas eficientes de remediação. Contribuindo dessa forma para o bem estar social, diminuindo o investimento econômico, normalmente de grandes proporções, pois tornam mais efetivos os planos de controle – remediação.

Um potencial passivo ambiental está relacionado com vazamentos e derramamentos junto aos tanques de estocagem da matéria prima e dos produtos beneficiados. A adição desses produtos ao ambiente pode advir de problemas operacionais, bem como de problemas inerentes às estruturas como corrosão, falhas

nas estruturas de vedação, drenagem de águas tanto pluviais quanto da água misturada ao óleo cru quando chega à refinaria.

Nessa dissertação foi investigada a possível contaminação dos solos das barreiras de contenção junto aos tanques de estocagem de petróleo. Contrariamente aos derramamentos, o processo de adição dos contaminantes nos solos dos diques se dá de forma crônica. As constantes operações realizadas nas áreas adjacentes aos tanques, bem como do oleoduto, são fontes potenciais de adição de contaminantes ao meio, considerando que a fonte nunca é estancada.

Destaca-se a não existência de uma legislação brasileira específica para a contaminação de solos bem como teores de base das substâncias investigadas. O comportamento dos compostos orgânicos no ambiente, como o petróleo, é influenciado por uma série de fatores ambientais como o clima, permeabilidade do meio, precipitação etc., ou seja, influenciados diretamente pelas características do meio. Já quanto aos metais pesados são necessários parâmetros regionais, baseados nos teores de base dos solos, para que os valores encontrados nas investigações de contaminação possam ser atribuídos à ação antrópica.

### **1.1. Meta e Objetivos**

A meta dessa dissertação foi estudar a possibilidade de contaminação de um solo por hidrocarbonetos e metais pesados associados em zona industrial estabelecendo uma metodologia de amostragem para avaliação de solos potencialmente contaminados. Para estudo de caso foi selecionada uma refinaria de petróleo localizada em território nacional.

Além da definição de uma metodologia específica para amostragem e análise, foram estabelecidos os seguintes objetivos, visando atender a meta proposta:

(i) caracterização dos solos dos diques dos tanques armazenadores de óleo, onde potencialmente ocorreram vazamentos decorrentes das atividades operacionais;

(ii) investigação e identificação de possíveis “hot spots” para servir de subsídios para o monitoramento e investigações mais detalhadas do local;

(iii) avaliação da eficiência das barreiras argilosas que compõem os diques dos tanques armazenadores de óleo.

## **1.2. Metodologia de desenvolvimento da dissertação**

Para alcançar a meta e objetivos propostos foi definida uma estratégia de trabalho embasada numa seqüência lógica de eventos voltadas a um programa de investigação de sítios contaminados. A coleta de amostras em campo foi precedida de etapas importantes para que os resultados das análises tivessem representatividade, caracterizando as reais condições do sítio estudado.

Para a execução de investigações com combustíveis derivados de petróleo na região do estudo, destaca-se a não existência de laboratórios privados que executem as análises necessárias e citadas pela bibliografia e que, devido as suas complexidades e, principalmente, pelos procedimentos de conservação, dificultam seu envio a outras regiões. Como se tratava de uma “Malha Pioneira”, ou seja, os primeiros dados obtidos sobre a área considerou-se uma alternativa viável e adequada a utilização de uma análises orientativa da presença ou não de hidrocarbonetos no solo. Optou-se pelas análises para hidrocarbonetos totais de petróleo, sendo sua sigla em inglês e internacionalmente conhecida como TPH – *Total Petroleum Hydrocarbon*. A utilização do parâmetro “TPH” possibilitou que as análises fossem realizadas por laboratório localizado na região do estudo.

O objetivo principal foi averiguar a suspeita de contaminação dos solos e levantar informações para servir de subsídios para estimar a eficiência das barreiras argilosas e sua composição em poucos pontos. Em relação aos metais pesados, procurou-se investigar os normalmente associados ao petróleo e seus derivados como o chumbo e o mercúrio além de outros considerados de importância ambiental, como o cromo, níquel e o cádmio.

O planejamento da coleta de amostras, chamado “Avaliação Preliminar”, constituiu-se em um levantamento de informações sobre o local. Baseando-se nas informações preliminares obtidas, foi elaborado o procedimento de campo para a coleta das amostras, chamada de “Malha Pioneira”. Nesse procedimento foram executados quatro furos com cinco metros de profundidade sendo planejadas 10 amostras por furo, seguido de interpretação dos dados obtidos nos laboratórios.

### 1.2.1. Interpretação dos Dados

A interpretação dos resultados das análises no caso de contaminações é, sem dúvida, um processo com muitos passos a serem traçados no Brasil. O órgão ambiental responsável pela fiscalização no estado baseia-se em duas normatizações bastante aceitas atualmente, a chamada “Lista Holandesa” e a recentemente lançada “Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas no Estado de São Paulo” (Casarini *et al.*, 2001). Essas duas normatizações têm características bem semelhantes, pois buscam através de estudos de análises de risco estipular valores para uma interpretação rápida e clara dos dados obtidos a partir dos resultados das amostras de campo, facilitando a adoção de políticas públicas mais eficientes e adequadas. As listas de valores orientadores facilitam ao “poluidor” tomar atitudes de mitigação/compensação dos impactos gerados, além de permitir ações como o estancamento da fonte antes que sejam atingidos os valores de intervenção, ou seja, antes que a contaminação atinja valores que coloquem em risco a saúde da população e o ambiente, tornando ações de intervenção necessárias e imediatas. A definição pelos órgãos de pesquisa e fiscalização de valores orientadores desobriga os “poluidores” das avaliações de risco casos a caso. Essas avaliações demandam tempo, muitas vezes são necessárias adaptações nos modelos existentes, têm custos altos e, acima de tudo, precisam de recursos humanos especializados (Casarini *et al.*, 2001). Mesmo com o uso das listas de valores orientadores muitos fatores e tomadas de decisões nos processos de avaliações de contaminações são tomadas baseadas na experiência da equipe técnica envolvida em sua realização, o que pode gerar muitas controvérsias em função das diferentes interpretações possíveis.

Há ainda muito a esclarecer em relação aos processos de contaminação, tanto de parte técnica como científica, para possibilitar a avaliação do risco que determinada substância oferece, seus processos de dispersão no meio, a eficiência dos procedimentos de remediação/contenção adotados. Mas principalmente é necessário a criação de políticas públicas com apoio da comunidade científica, que contribuam para uma uniformização dos parâmetros e procedimentos a serem adotados na fiscalização e avaliação das atividades potencialmente poluidoras, partindo de um conhecimento prévio do estágio atual dos recursos naturais os quais se quer preservar, visando a proteção da saúde e bem estar da comunidade.

Com base nessas considerações preliminares os seguintes passos foram realizados na elaboração dessa dissertação:

- (I) Levantamento bibliográfico;
- (II) Trabalhos de campo;
- (III) Análises laboratoriais;
- (IV) Análise dos dados obtidos;
- (V) Conclusões e Recomendações.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

- ? Capítulo 1 – O capítulo 1 refere-se à motivação à realização dessa dissertação, relacionando as metas e objetivos.
- ? Capítulo 2 – No capítulo 2 foram feitas considerações sobre a interligação dos contaminantes com o meio ambiente. Foram abordados os parâmetros de comparação das amostras reais e as discussões que pautam o assunto.
- ? Capítulo 3 – O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para a avaliação da contaminação no sítio estudado.
- ? Capítulo 4 – O capítulo 4 consiste na apresentação dos resultados das análises de laboratório obtidas a partir das amostras colhidas em campo e suas interpretações.
- ? Capítulo 5 – O capítulo 5 tem como objetivo fazer uma síntese das principais conclusões obtidas no desenvolvimento da investigação da contaminação dos solos nos diques de contenção de tanques de óleo cru em ambiente de refinaria de petróleo. São apresentadas recomendações sobre estudos complementares às informações obtidas nesse trabalho.

## 2. O AMBIENTE E OS CONTAMINANTES

Nesse capítulo são feitas considerações sobre a interligação dos sistemas solo, água, ar dentro do ecossistema e seus processos de contaminação quando uma substância potencialmente contaminadora é adicionada ao meio. Apesar de todos os sistemas se comunicarem, enfocou-se mais especificamente o meio “solo”. Sendo assim, são apresentadas algumas características do meio estudado, consideradas importantes para o entendimento do sistema solo-substâncias contaminantes. As substâncias contaminantes investigadas são os hidrocarbonetos e os metais pesados associados. São apresentadas as principais características do comportamento desses compostos no ambiente.

O sítio investigado é classificado como uma “barreira argilosa” que compõe os diques dos tanques de armazenagem dos produtos armazenados/gerados na refinaria. As “barreiras argilosas” foram construídas paralelamente à instalação dos tanques de armazenamento, no início da década de 70. Seu principal objetivo é reter em sua estrutura o mesmo volume dos líquidos armazenados em caso de rompimento dos tanques e evitar a dispersão das substâncias para o meio externo à área industrial.

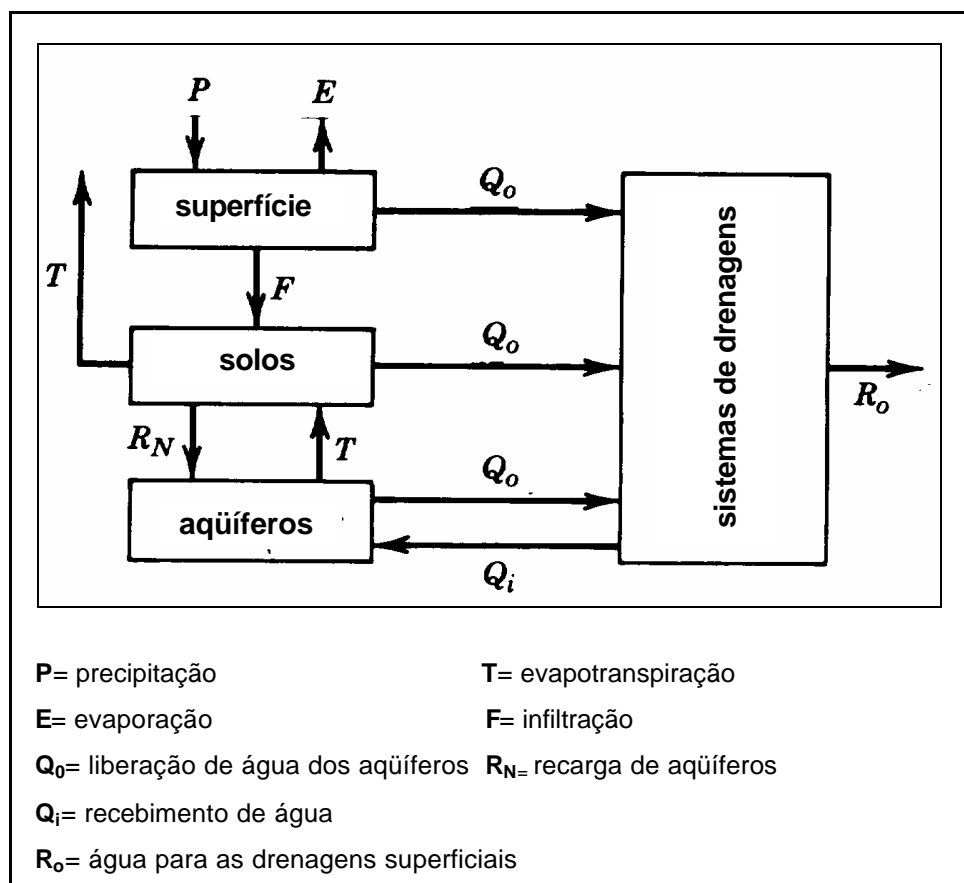
Aborda-se, também, os parâmetros de comparação das amostras reais e discussões, metodologias e divergências sobre a maneira de interpretar os dados laboratoriais e as conseqüentes conclusões e recomendações sobre o sítio investigado e o risco que este oferece ao ambiente. Foram escolhidas três metodologias bastante aceitas e citadas na bibliografia nacional, sendo elas a “Nova Lista da Holanda”, a “Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas no Estado de São Paulo” e os conceitos básicos da metodologia de análise de risco RBCA (*Risk-Based Corrective Action*).

### 2.1. Ciclo hidrogeológico

A equação hidrogeológica (Domenico *et al.*, 1990) demonstra a interligação entre as zonas saturadas e insaturadas do solo através do fluxo da água dentro do sistema. Essa interligação dos sistemas, onde qualquer elemento exógeno pode potencialmente contaminá-lo, torna fundamental o conhecimento de cada parte

integrante, buscando compreender a sua correlação no sistema como um todo: solo, ar, água e meio antrópico. Assim, os solos juntamente com os corpos d'água superficiais e o ar são os receptores de todos os elementos gerados pela ação antrópica.

A equação do ciclo hidrogeológico representada na figura 2-1, é descrita pela interação entre precipitação pluviométrica ( $P$ ), a evaporação ( $E$ ) e a evapotranspiração ( $T$ ). Parte da água precipitada na superfície do terreno sofre infiltração ( $F$ ), parte será evaporada e parte sofre o escoamento superficial até um corpo receptor. A água infiltrada poderá suprir a recarga ( $R_N$ ) dos aquíferos subterrâneos ou mesmo sofrer evapotranspiração. Os aquíferos recebem ( $Q_i$ ) e liberam ( $Q_o$ ) água para os sistemas de drenagens superficiais ( $R_o$ ).



Adaptado de Domenico *et al.* (1990).

Figura 2-1 Elementos do ciclo hidrogeológico.

Dentro desse sistema comunicante temos o meio “solo”. A visão do solo como uma simples mistura de material inconsolidado é um conceito simplista que não representa a sua realidade complexa. O solo é um corpo natural, com uma composição extremamente diversa, em que interagem com uma enormidade de fatores, como o clima, material de origem e sua utilização pelo homem, entre outros (Kabata-Pendias *et al.*, 1986 e Streck *et al.*, 2002). Suas interações entre as propriedades químicas, físicas e biológicas extremamente complexas e, inclusive as condições locais com as interações antropogênicas, criam especificidades que precisam ser consideradas para a análise de processos de contaminação, pois cada sítio é um ambiente específico, com características únicas.

## **2.2. O solo e suas interações com os contaminantes**

As trocas iônicas representam as principais interações entre o solo e as substâncias nele adicionadas e estão diretamente relacionadas com a fração argila e silte do solo. Os solos são em sua grande maioria eletronegativos, sendo capazes de adsorver as cargas opostas, os cátions, como o  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$  e os metais pesados como  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ . Essa capacidade dos solos é chamada de capacidade de troca de cátions (CTC), que é a quantidade de cátions que um solo é capaz de reter por unidade de peso (Tedesco *et al.*, 1992). Os argilominerais juntamente com a matéria orgânica são os principais responsáveis pela troca de cátions no solo. A origem das cargas negativas na superfície das partículas minerais e orgânicas tem duas formas principais: substituição isomórfica na estrutura cristalina e por dissociação de íons  $\text{H}^+$  (Tedesco *et al.*, 1992). Um dos fatores que interferem diretamente na CTC é o pH, pois as cargas superficiais originadas da dissociação de íons  $\text{H}^+$ , formam-se quando há um aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  na solução, provocando a saída de íons  $\text{H}^+$  da superfície dos óxidos, argilominerais e matéria orgânica. Ou seja, a CTC aumenta com o pH. Quando se realiza a calagem, alteramos o pH do solo, altera-se as reações nos sítios ativos do solo, tornando-o mais eletronegativo, há um conseqüente aumento na sua CTC, e torna-se maior a capacidade do solo de reter cátions. Os solos tropicais têm, em geral, o pH ácido e necessitam de calagem para aumentarem a sua CTC.

Essas reações explicam o fato de que quando é adicionado a um solo argiloso e a um solo arenoso as mesmas quantidades de um determinado elemento



fitotóxico, as plantas do solo arenoso serão mais rapidamente afetadas (Kabata-Pendias *et al.*, 1986). A CTC de um solo arenoso, via de regra, é menor do que os solos com maiores teores de argila, têm uma menor capacidade de adsorver (reter) os elementos a ele adicionados, pelo menor número de sítios de trocas. Assim os elementos ficam prontamente disponíveis para as plantas, fato considerado, também, quando são feitas recomendações de adubações para culturas em geral, onde para os solos argilosos as doses de calcáreo e adubações normalmente são maiores.

As argilas diferem quanto ao tamanho das áreas específicas de absorção, nem toda a fração argila tem a mesma origem nem a mesma CTC. A tabela 2-1 demonstra a área específica de diversos argilominerais.

Tabela 2-1 As diferentes áreas específicas e CTC de diversos argilominerais.

Mineral ou Partícula	Estrutura	Área Específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Capacidade de troca catiônica (cmol/kg)
Caulinita <sup>31</sup>	1:1	10-20	3-15
Haloisita <sup>32</sup>	1:1	21-43	5-50
Ilita <sup>33</sup>	2:1	70-120	10-40
Clorita	2:1	79-150	10-40
Vermiculita <sup>34</sup>	2:1	300-500	100-150
Esmectita <sup>35</sup>	2:1	700-800	60-150
Alofana <sup>36</sup>	amorfa	70-300	25-70
Silte		<0,1	muito pequena
Areia fina		<0,1	muito pequena
Areia grossa		<0,01	muito pequena

Russel (1973) e Bohn *et al.* (1979) apud RESENDE *et al.*, (1997)

Nas relações entre o solo e as substâncias nele adicionadas, é importante considerar o teor e o tipo de matéria orgânica presente. A matéria orgânica desempenha um papel crucial na adsorção dos compostos apolares e pouco polares como alguns PAH's (Gaboriau *et al.*, 2001) O teor e o tipo de matéria orgânica

presente nos solos devem ser considerados quando são feitas avaliações de sítios contaminados e principalmente nos cálculos sobre a mobilidade dos compostos orgânicos considerados.

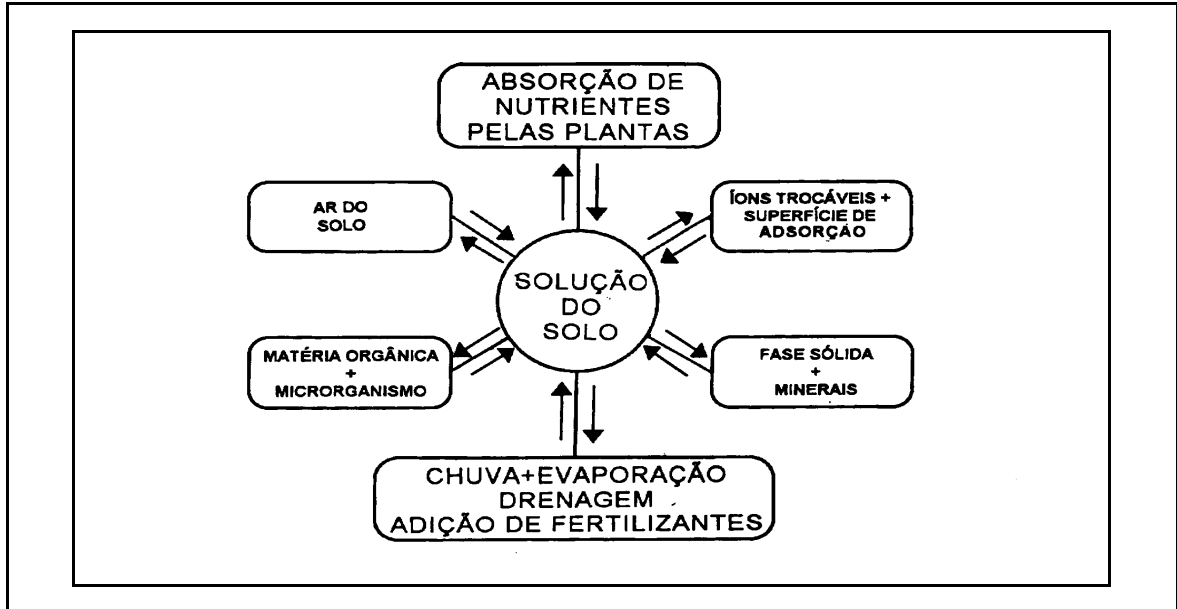
O termo matéria orgânica do solo se refere a todas as formas de carbono orgânico, estão incluídos aqui microorganismos vivos ou mortos, resíduos de plantas e animais parcialmente decompostos, substâncias orgânicas microbiologicamente e/ou quimicamente alteradas (Meurer, 2000). O húmus, formado no processo de humificação da matéria orgânica, encontra-se normalmente associado a outros constituintes e junto aos agregados do solo e está envolvido em reações como adsorção e precipitação com partículas de natureza inorgânica (Meurer, 2000). A grande reatividade da matéria orgânica deve-se principalmente a sua grande área superficial específica, ou seja, a área disponível para que ocorram reações químicas.

Conjuntamente com a dinâmica da matéria orgânica do solo, a biota (macro e micro) tem fundamental importância nas reações que ocorrem nos solos e principalmente sobre a interação com os compostos orgânicos como os hidrocarbonetos. A energia para o crescimento microbiano provem da decomposição enzimática dos compostos orgânicos e da oxidação de compostos inorgânicos e metais (Alexander, 1977). Há muitos exemplos de biorremediação e fitoremediação (Hutchinson *et al.*, 2001) de sítios contaminados que se valem justamente desses mecanismos para sua eficiência. Inclusive há indicação que a biorremediação poderá ser usada para o tratamento de constituintes inorgânicos em acidentes ambientais. Um exemplo interessante e bem documentado é o derramamento de petróleo na *Prince William Sound* no sul do Alaska, onde com o uso de microorganismos e adição de substâncias inorgânicas como fósforo e nitrogênio, o procedimento de remediação foi considerado muito eficiente (Hasan, 1996 e Prince *et al.*, 1994). A figura 2-2 mostra o equilíbrio dinâmico do solo em suas diferentes porções.

### **2.3. Os hidrocarbonetos como contaminantes**

O petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos, com predominância de hidrocarbonetos, correspondendo a mais de 90% de sua

composição, o restante é representado por compostos sulfurados, organo-metálicos, oxigenados e sulfurados (Zílio, 2002 e Iorio, 2001).



Lindsay, 1979 apud Resende *et al.* (1997).

Figura 2-2: O equilíbrio dinâmico que ocorre nas diferentes porções dos solos.

O benzeno está presente na fração leve (nafta) do petróleo, e os compostos aromáticos estão presentes em toda sua extensão. Os petróleos das bacias brasileiras contêm teores médios de compostos aromáticos, a bacia atualmente em operação com os maiores teores de aromáticos é a Unidade de Negócios da Bacia de Campos/Rio de Janeiro. Seguindo em ordem decrescente aparecem a Unidade de Negócios do Espírito Santo, a do Rio Grande do Norte e do Ceará (Iorio *et al.*, 2001). Por outro lado, a Unidade de Negócios da Bacia de Campos/Rio de Janeiro apresenta os menores teores médios de benzeno e a Unidade de Negócios do Sul os maiores valores médios.

Dos milhares de hidrocarbonetos individuais que compõem o petróleo, somente 250 são atualmente identificados. Desses 95 têm valores de toxicidade conhecidos (Franken *et al.*, 1999). Além de hidrocarbonetos estão presentes no petróleo outros elementos como o nitrogênio, o fósforo, enxofre e os metais pesados.

### 2.3.1. Os contaminantes de fase líquida não aquosa

Os hidrocarbonetos são classificados como contaminantes de fase líquida não aquosa (NAPL) e podem ser divididos em duas subfases: (i) fase líquida não aquosa densa (DNAPL-*dense non-aqueous phase liquids*) e (ii) fase líquida não aquosa leve (LNAPL-*light non-aqueous phase liquids*) (Hasan, 1996).

O fluxo dos contaminantes imiscíveis é controlado por fatores diferentes daqueles que controlam o fluxo aquoso (forças gravitacionais). Assim, os compostos solúveis dos NAPL's são dissolvidos pela água de infiltração que os transportam das zonas insaturadas até as zonas saturadas (Hasan, 1996).

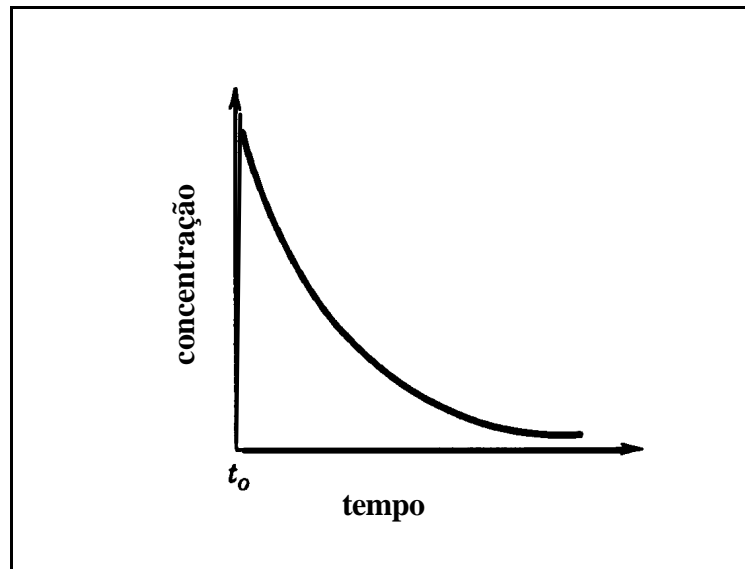
A afinidade dos fluidos não aquosos pelo material sólido (sólidos inorgânicos) é maior do que o ar em zonas não saturadas, assim o NAPL é o líquido "molhante" no meio não saturado como demonstra a tabela 2-2. Já em zonas saturadas, a água é o líquido molhante, caso o material sólido seja inorgânico.

Tabela 2-2: A afinidade dos fluidos não aquosos com os componentes do meio.

Sistema	Meio	Fluído Molhante
<b>Tri-fásico</b> (ar, água e óleo)	saturado	Água
<b>Tri-fásico</b> (ar, sólido inorgânico e óleo)	insaturado	Óleo
<b>Tri-fásico</b> (água, sólido orgânico, óleo)	saturado	Óleo
<b>Quatro fases</b> (água, ar, óleo, sólidos orgânicos)	saturado/insaturado	Óleo

A permeabilidade do meio na presença de dois fluidos, no caso água e NAPL, é diferente daquela na qual há somente a presença de um líquido. Por causa da imiscibilidade do NAPL, quando há um aumento do volume de água no meio ocorre uma expulsão do NAPL, o que diminui a permeabilidade para o NAPL para perto de zero (Ferreira *et al.*, 1998). Esse valor não significa uma saturação zero do NAPL e sim o ponto chamado de saturação residual, considerada uma fase imóvel (Hasan, 1996). Da mesma forma, ocorre quando o volume de NAPL é de grande monta, como em um derramamento (Domenico *et al.*, 1990), onde a concentração de NAPL (Figura 2-3) é elevada, a permeabilidade da água também é reduzida.

Com a presença de duas fases, a chamada permeabilidade zero não significa que a água ou o óleo tenham saturação de 0%. Segundo as referências encontradas, os respectivos valores residuais são 10% para água e 20% para o NAPL (Ferreira *et al.*, 1998 e Hasan, 1996).



Adaptado de Domenico *et al.* (1990)

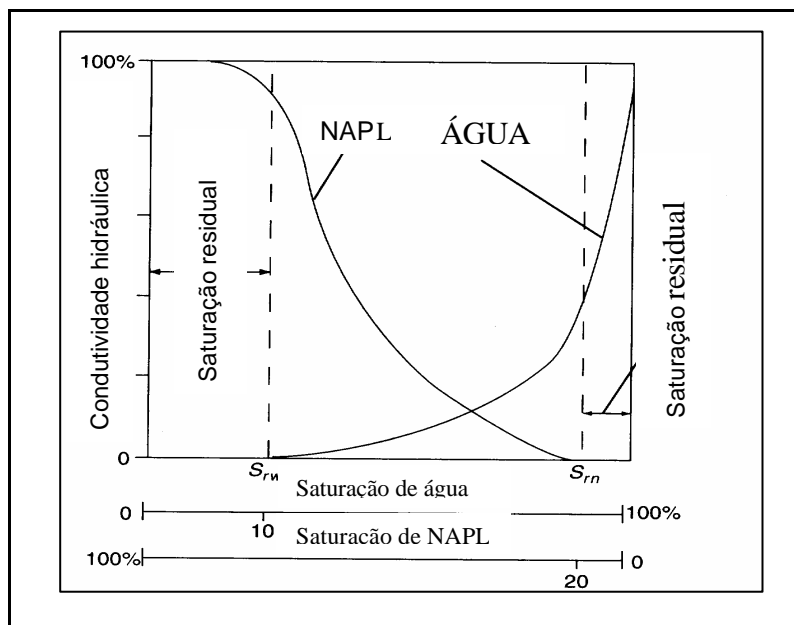
Figura 2-3: A variação da concentração do NAPL ao longo do tempo quando ocorre um derramamento.

A figura 2-4 demonstra a variação das concentrações de NAPL e da água no meio em relação à variação da permeabilidade e as respectivas saturações residuais.

A saturação residual ( $S_r$ ) é definida como o volume de hidrocarbonetos ou qualquer outro NAPL nos poros em relação ao volume total de poros. Esse parâmetro pode ser expresso pela seguinte equação:

$$S_r = V_h / V_t \times 100$$

Onde  $V_h$  é o volume de hidrocarbonetos nos poros e  $V_t$  é o volume de poros. A saturação residual é descrita como um conjunto de gotas desconectadas que não formam uma fase contínua e que esta imobilizada por tensão interfacial (Domenico *et al.*, 1990, Hasan, 1996). Segundo Hasan (1996), mais importante que as propriedades dos fluidos para a saturação residual é a porcentagem de silte e argila presentes e a permeabilidade do meio. Os líquidos com alta viscosidade, como o óleo diesel tem uma tendência maior a ficarem retidos nos poros por forças físicas (Oliveira, 2001).



Adaptado de Schwille apud Domenico *et al.* (1990).

Figura 2-4: A saturação residual da água e do NAPL e suas variações conforme a saturação dos fluidos Saturação Residual.

Na zona não saturada, o hidrocarboneto é o líquido “molhante”, assim se espalha ao longo do meio poroso, o que resulta em uma pequena concentração perto da fonte e, também, em um volume relativamente grande do NAPL ficar retido na zona insaturada. Os poros dos solos são divididos em micro e macroporos. Os poros menores retêm a água com mais forças que os poros maiores, sendo esses mais facilmente drenados e ocupados pelo ar (Kämpf *et al.*, 1985), o que pode ser estendido aos NAPL’s, assim os fluidos molhantes tendem a ocupar os microporos

existentes na massa de solo, enquanto os líquidos não molhantes tendem a ocupar os macroporos (Ferreira *et al.*, 1998).

Nas saturações residuais, os fluidos não podem se mover, o principal mecanismo de transporte durante o estágio de saturação residual é a solubilização dos componentes solúveis em água, criando uma fonte de contaminação que pode atingir grandes extensões. Esses fatores precisam ser considerados em programas de descontaminação (Domenico *et al.*, 1990).

O transporte do LNAPL e do DNAPL são funções do volume derramado (Hasan, 1996). O transporte de DNAPL que tem como características alta densidade, baixa viscosidade e solubilidade fazem com que o DNAPL seja altamente mobilizado em subsuperfície. Pois quanto maior é a cadeia carbônica menor é a mobilidade do hidrocarboneto no solo e maior a sua afinidade com a matéria orgânica (Finotti *et al.*, 2001). A solubilidade baixa impossibilita a mistura do DNALP com a água, gerando com isso duas fases. A combinação da alta densidade e baixa viscosidade faz com que o DNALP infiltre até atingir a zona saturada associada ao deslocamento da água.

Uma vez atingida a zona saturada, o DNALP continua movendo-se até atingir a condição de saturação residual, que representa um sistema trifásico constituído de DNALP, água e sólidos. Assim, as fases móveis são representadas pela água e os componentes solúveis do DNAPL, a saturação residual e os componentes do DNALP adsorvidos nos sólidos representam as fases sorbidas e sem movimento (Hasan, 1996). O DNAPL continua se movendo verticalmente, ultrapassa o lençol freático, continuando seu movimento até atingir uma barreira física, conforme demonstra as etapas de propagação da figura 2-5.

Os LNAPL's são mais móveis que os DNAPL's. Os componentes mais solúveis tais como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que também são mais leves e conseqüentemente mais móveis são rapidamente transportados até a zona saturada contaminando o lençol freático. Os chamados BTEX são os principais constituintes da gasolina, representados por hidrocarbonetos de pequenas cadeias carbônicas, compostas de 6 a 8 carbonos, o que lhes confere maior volatilidade pois, quanto menor é a cadeia carbônica mais volátil é o hidrocarboneto (Finotti *et al.*, 2001). Quanto a parte gasosa dos BTEX, uma parte dos gases ficam

retidos no ar do solo e outra passa para o ar externo (Ferreira *et al.*, 1998). Quando os poros estão saturados por água, causando uma diminuição da permeabilidade do LNAPL, esse se espalha em uma interface com a água, tendendo a seguir o mesmo fluxo. Dessa forma, esses fluídos continuam movendo-se até a zona saturada, deixando para trás a saturação residual, conforme demonstra a figura 2-5.

Tanto a água precipitada como a elevação do nível do freático em determinados períodos podem continuar dissolvendo os materiais residuais, portanto, a saturação residual pode criar uma pluma de contaminação. Acontecendo o mesmo quando o nível d'água é rebaixado, o que promove um abaixamento do LNAPL, e quando a água torna a elevar-se, o LNAPL é empurrado para cima, porém, deixa para trás uma saturação residual, demonstrando a capacidade desses compostos atingirem grandes volumes d'água e solos.

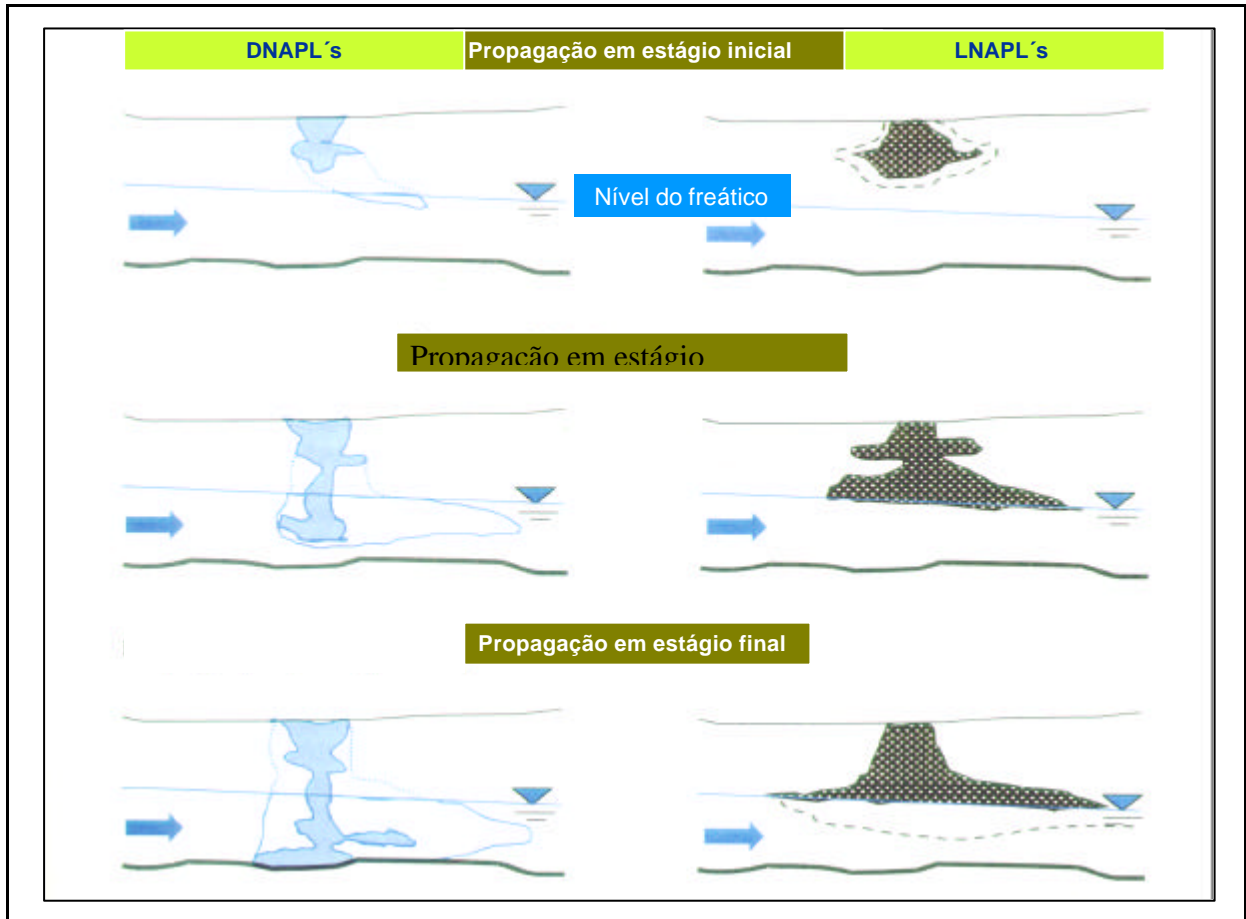
### 2.3.2. Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH's)

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são citados na bibliografia por sua sigla em inglês: PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Estes compostos são formados naturalmente na combustão incompleta de material orgânico, como por exemplo, em incêndios florestais, na queima de carvão, hulha, derivados de petróleo entre outros. São consideradas substâncias químicas bastante estáveis (Mielke *et al.*, 2001) e classificados como compostos carcinogênicos. Estes compostos, durante a sua degradação no organismo, deterioram o DNA provocando mutações que podem desenvolver o câncer (Morrison *et al.*, 1986). Portanto, são substâncias consideradas de alto potencial de risco, merecendo a atenção de diversos trabalhos de pesquisa. Um exemplo de produto carcinogênico é o benzo(a)pireno, presente no óleo diesel e como outros compostos tem evidências de estarem associados ao câncer. Os PAH's são formados por três ou mais anéis de benzeno, classificados como semivoláteis, e o aumento na cadeia de carbonos está associado a uma menor mobilidade no solo e água subterrânea, como são pouco solúveis, com cadeia carbônica muito grande, tem a tendência de ficarem retidos próximo à fonte. Quanto maior o teor de matéria orgânica presente no sítio maior a capacidade de adsorção do solo (Finotti *et al.*, 2001, Gaboriau *et al.*, 2001 e Schianetz, 1999).

Normalmente estão associados a contaminações por vazamento de óleo cru ou a destilação de petróleo (Domenico *et al.*, 1990), classificando as áreas de



refinarias como áreas com grande potencial de ocorrerem contaminações com esses compostos.



Adaptado de Schianetz (1999).

Figura 2-5 Comportamento esquemático do DNAPL e LNAPL quando derramados no ambiente.

#### 2.4. Os metais pesados

Os metais chamados de elementos traços são originados de várias fontes naturais, ligadas às rochas e processos que deram origem ao solo. Estudos têm demonstrado que existe uma grande correlação entre a quantidade de metais no material de origem e os solos que se originaram a partir do seu intemperismo (Matos *et al.*, 1995). No entanto, pequenas adições de metais pesados, devidas à ação antropogênica, podem levar a alterações nos teores desses elementos nos solos.

Essas variações nos teores originais são suficientes para a contaminação dos recursos naturais. Pesquisas recentes (Kabata-Pendias *et al.*, 1986) têm demonstrado que o aumento dos teores desses elementos nos solos vem crescendo junto com as atividades agrícolas e industriais. Porém, os metais acumulados no solo são exauridos lentamente e são mais persistentes no meio do que outros elementos da biosfera, portanto, as contaminações dos solos pelos metais traços podem ser consideradas praticamente permanentes. Sua depleção se dá principalmente pelo processo erosivo, absorção das plantas passando para a cadeia alimentar e lixiviação (Kabata-Pendias *et al.*, 1986). Os solos contaminados com metais pesados são de difícil tratamento, assim muitos autores consideram a contaminação por metais como permanente.

O tipo de solo influencia na capacidade de absorção, dessa forma, solos básicos, com altos teores de matéria orgânica têm uma capacidade de reter, sem demonstrar fitotoxicidade às plantas, maiores concentrações do que os solos ácidos, normalmente pobres em matéria orgânica e com baixa CTC (capacidade de troca de cátions) (Kabata-Pendias *et al.*, 1986). A dinâmica do solo depende de propriedades como pH, teor de matéria orgânica, temperatura, potencial redox, umidade e outras características químicas e físicas, sendo sua composição diretamente influenciada por inúmeros fatores, como condições climática e material de origem (Soares, 1995). Além disso, é composto por três fases: sólida, líquida e gasosa, sendo que suas propriedades químicas e físicas dependem da interação dessas três fases (Meurer, 2000 e Kabata-Pendias *et al.*, 1986). Na tentativa de remediação dos solos contaminados com metais pesados há inúmeros exemplos de tratamentos com calcário, adubos fosfatados e matéria orgânica (Kabata-Pendias *et al.*, 1986 e Soares, 1995).

Quanto à complexação dos metais, pode se formar um complexo metálico chamado quelato. Esse complexo é uma interação de caráter covalente, uma ligação mais forte e, portanto, mais estável. A capacidade de formação dos quelatos nos solos influencia na fertilidade dos solos e atua na redução da atividade dos elementos tóxicos como o Pb, Cd, Cr e Ni, entre outros, atenuando sua capacidade de produzir efeitos de fitotoxicidade e contaminação das águas (Meurer, 2000). O pH do solo pode afetar significativamente a mobilidade de vários íons metálicos, pois

dependendo de sua variação eles podem formar óxido, hidróxidos, carbonatos e sulfetos insolúveis (Meurer, 2000).

Nos solos com pH's baixos, as cargas positivas prevalecem na superfície dos sólidos, já nos pH's altos as cargas da superfície dos sólidos tendem a ser negativas (Kabata-Pendias *et al.*, 1986).

Os óxidos metálicos podem adsorver fortemente os metais pesados, os óxidos de ferro, por exemplo, goethita e hematita tem preferência de adsorção na seguinte ordem: Cu>Pb>Cd>Co>Ni>Mn. A adsorção pelos óxidos metálicos tem interferência principalmente na mobilidade dos íons, como, por exemplo, o chumbo e cromo III. A complexação dos cátions pela matéria orgânica afeta a mobilidade dos cátions, e isso está ligado a sua estabilidade e solubilidade dos complexos formados (Meurer, 2000).

Na publicação da CETESB (Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP), “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” (Casarini *et al.*, 2001), os parâmetros dos solos determinados em laboratório, por teoricamente estarem relacionados com as concentrações naturais de metais no solo, foram: matéria orgânica, granulometria (frações areia, silte e argila); pH; resíduo volátil, capacidade de troca catiônica (CTC), óxidos de ferro, manganês e alumínio.

Variações na ocorrência de metais ao longo do perfil do solo são uma consequência natural do processo de formação do solo e do intemperismo. Assim, a distribuição desses elementos ao longo do perfil do solo depende do mecanismo de dispersão, do comportamento de cada metal e obviamente, do tipo de solo (Rose *et al.*, 1979).

Os metais considerados na coleta de amostras nos diques de contenção analisados nessa dissertação foram cádmio, mercúrio, chumbo, cromo e o níquel e algumas de suas propriedades químico-físicas estão relacionadas a seguir:

#### 2.4.1. Cádmio

O cádmio é fortemente absorvido pela matéria orgânica, sendo que o pH do solo afeta diretamente a sua solubilidade (Jonh, 1972). Em solos com pH em torno

de 4,5 a 5,5 o cádmio torna-se bastante móvel enquanto em solos considerados alcalinos pode ser considerado praticamente imóvel (Kabata-Pendias *et al.*, 1986).

Em solos desenvolvidos em climas úmidos, ou seja, em regiões com altas pluviosidades e com a ocorrência de solos ácidos, o cádmio tem a tendência a percolar, não permanecendo nas camadas superiores do solo. Assim a presença de cádmio nos horizontes superiores do solo em regiões com essas características climáticas é um indicativo que atividades antropogênicas podem estar contaminando o ambiente (Kabata-Pendias *et al.*, 1986).

#### 2.4.2. Mercúrio

Em termos mundiais os teores de base de mercúrio nos solos estão na ordem de grandeza de 1 décimo de ppm, quando esses valores são excedidos podem ser considerados como prováveis contaminações antropogênicas.

As formas metálicas do mercúrio podem ser transformadas para formas solúveis e altamente tóxicas, fatores que devem ser considerados quando forem feitas análises de amostras com suspeitas de contaminação com mercúrio. Um dos aspectos geoquímicos importantes é a volatilidade dos compostos orgânicos com mercúrio. As formas solúveis são rapidamente absorvidas por animais e plantas, entrando na cadeia alimentar e tem a tendência a bioacumular (Casarini *et al.*, 2001). É considerado um elemento traço de média mobilidade (Meurer, 2000 e Kabata-Pendias *et al.*, 1986).

#### 2.4.3. Cromo

O cromo como o chumbo é considerado como um metal pouco móvel no solo, sendo muitas vezes inacessível às plantas, pois esse elemento participa da nutrição de plantas e animais, sendo considerado um micronutriente em formulações de adubos.

O cromo, visto como um contaminante, vem sendo adicionado ao solo por várias fontes antropogênicas, como resíduos industriais e esgotos urbanos. Devido à baixa mobilidade, o cromo tem a tendência de permanecer na camada superficial dos solos (Kabata-Pendias *et al.*, 1986).

O cromo se apresenta em vários estágios de oxidação, do  $+2$  ao  $+6$ , e na valência  $+3$  concorre com o alumínio e o ferro nas trocas iônicas junto aos argilo-minerais que, também, são de valência  $+3$ . O cromo nessa valência é pouco móvel em solos ácidos, com pH's em torno de 5,5 fica praticamente precipitado, considerado muito estável nos solos. Já o cromo de valência  $+6$ , ao contrário é muito instável em solos, e facilmente mobilizado em qualquer pH, sendo necessário reduzi-lo a  $Cr^{+3}$  para precipitá-lo.

#### 2.4.4. Níquel

Segundo Kabata-Pendias *et al.* (1986), a média normal dos solos para esse elemento é de 20 ppm. As principais fontes antropogênicas são a combustão do carvão e óleos combustíveis, bem como o esgoto urbano. Esse elemento é bastante fitotóxico e a aplicação de fósforo e matéria orgânica pode fazer com que decaia a quantidade de metal absorvido pelas plantas pelo fato de estar adsorvido. A inalação é o principal meio de contaminação dos trabalhadores, tendo a via gastrointestinal pequena importância. A ocorrência de asma, sinusites entre outras tem sido relatados em trabalhadores expostos em refinarias e siderúrgicas (Who e Moore, 1990 apud Casarini *et al.*, 2001).

#### 2.4.5. Chumbo

O chumbo, é considerado dentre os metais pesados um dos menos móveis (Kabata-Pendias *et al.*, 1986). O teor de chumbo nos solos é originado da rocha de origem, porém as contaminações com esse metal normalmente são nos horizontes superficiais, devido a sua pequena mobilidade nos solos. Segundo o mesmo autor, a matéria orgânica pode ser considerada como um importante sorvedor do chumbo em solos contaminados e a elevação do pH causa sua precipitação e a formação de complexos orgânicos, retendo-o. Os óxidos metálicos, goetita e hematita, podem adsorver fortemente o chumbo, tornando-o de muito baixa mobilidade (Meurer, 2000). Sua avaliação é importante tanto pelos danos que podem ser causados pela inalação e sua inserção na cadeia alimentar (Casarini *et al.*, 2001).

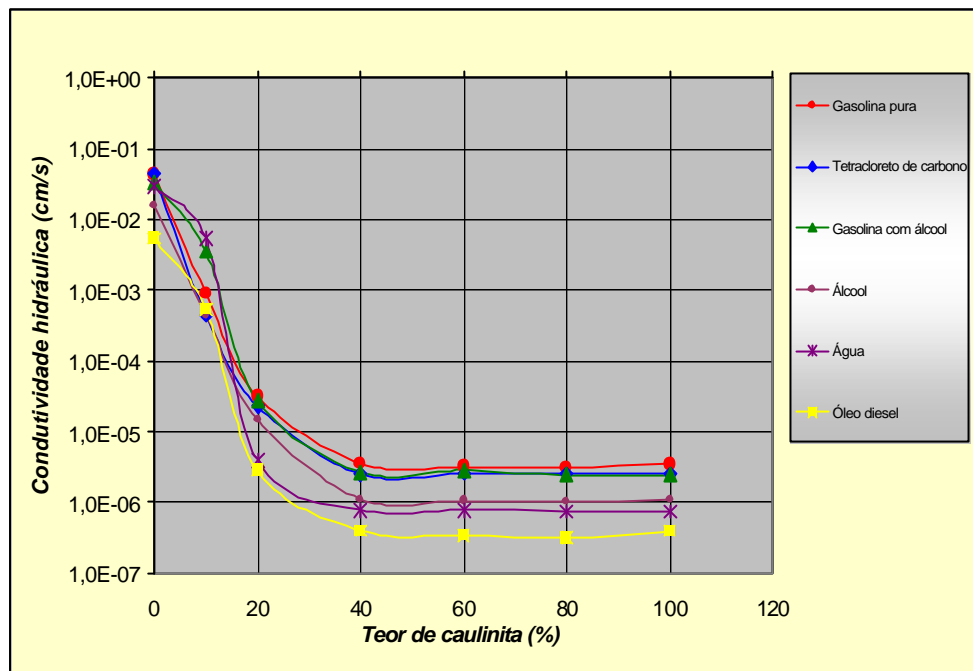
O chumbo é principalmente associado às argilas, óxidos de manganês, ferro e alumínio e matéria orgânica, considerados como importantes sorvedores de chumbo adicionados aos solos advindo de fontes contaminantes. Em solos com pHs altos, o com hidróxidos fosfatos ou carbonatos há a formação de complexos orgânicos, tornando o elemento temporariamente indisponível.

## **2.5. As barreiras argilosas**

Valendo-se das propriedades reativas das argilas e a capacidade de compressibilidade, os argilominerais são usados buscando-se diminuir a condutividade hidráulica e formar uma barreira de contenção em aterros sanitários, aterros para resíduos perigosos e diques de contenção.

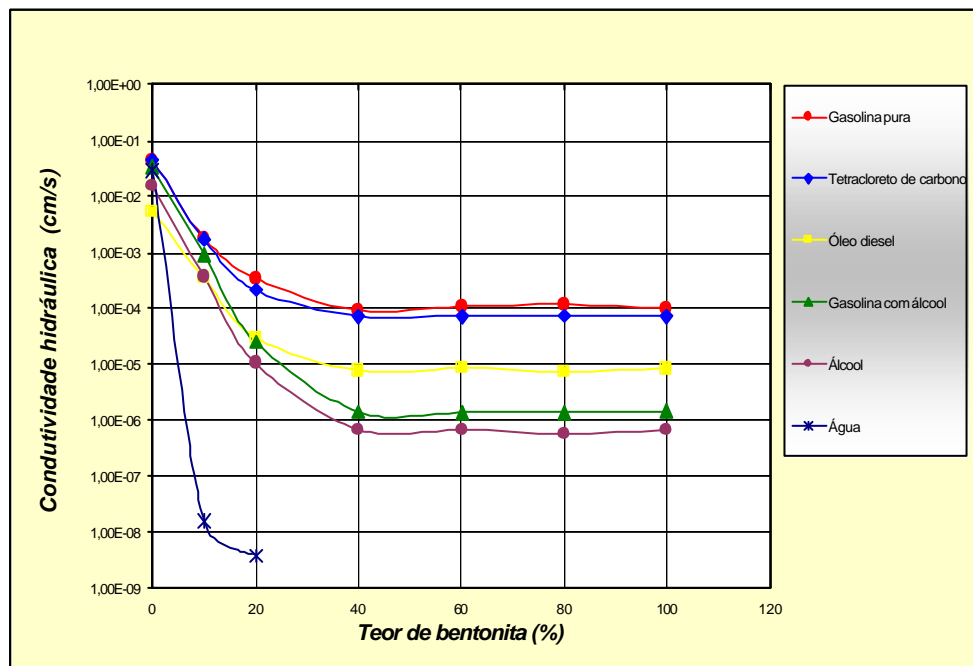
A eficiência dessas barreiras argilosas e a validade das normas como as da U.S. EPA e as NBR para a construção de tanques para armazenamento de combustíveis foram discutidos em trabalhos como os desenvolvidos por McCaulou *et al.* (1999) e Oliveira *et al.* (2001/2002). Uma série de características diferenciam os hidrocarbonetos da água: a densidade dos fluidos, a viscosidade, a apolaridade, a constante dielétrica da água que é em torno de 80 enquanto os hidrocarbonetos têm a sua constante dielétrica em torno de 5 (Oliveira, 2002), características essas que imprimem comportamentos diferentes aos fluidos (Hasan, 1996). Segundo Oliveira *et al.* (2002), as barreiras argilosas têm limitações quanto à contenção de substância apolares e são ineficientes na contenção de líquidos orgânicos como os hidrocarbonetos. McCaulou *et al.*, (1999) reporta a incompatibilidade entre a bentonita e os DNAPL's, por meio de trabalhos experimentais em bancada, demonstrando o comprometimento da integridade da barreira de contenção pela abertura de fendas em sua estrutura, mesmo quando esta se encontra saturada por água. Oliveira (2001) conclui em sua tese que as características dos argilominerais e as características físico-químicas dos líquidos percolantes influenciam na condutividade hidráulica dos solos. As argilas, conforme discutido anteriormente, têm diferentes influências sobre a condutividade dos diferentes líquidos. Isso está demonstrado nas figuras 2-6 e 2-7 onde Oliveira (2001) demonstra que, conforme ensaios realizados, a condutividade hidráulica dos líquidos percolantes em barreiras construídas com os argilominerais bentonita e caulinita tendem a diminuir até uma

certa porcentagem de argila, em torno de 40% e, a partir desse ponto, mantêm-se constante mesmo com o aumento na porcentagem de argila no meio.



Adaptado de Oliveira (2001).

Figura 2-6 Valores de permeabilidade com diferentes teores de caulinita(%).



Adaptado de Oliveira (2001).

Figura 2-7 Valores de permeabilidade com diferentes teores de bentonita(%).

As curvas das condutividades demonstradas nas figuras 2-6 e 2-7 para os diferentes líquidos testados mostram uma tendência a estarem mais próximas e uniformes quando o argilomineral usado foi a caulinita, ocorrendo maiores variações nas permeabilidades na barreira construída com bentonita. Essa observação reforça a hipótese que características dos argilominerais e as características físico-químicas dos líquidos percolantes influenciam na condutividade hidráulica dos solos (Oliveira, 2001). A bentonita é um argilomineral com uma superfície específica maior, ou seja, com uma capacidade reativa maior, sofrendo uma maior influência na sua permeabilidade pelos líquidos percolantes do que a caulinita, argila caracterizada pela estrutura 1:1, área específica bem menor que a bentonita e que, conseqüentemente, sofreria uma menor influência das características do líquido percolante.

Os hidrocarbonetos consistem em cadeias carbônicas com as ligações entre dois átomos de mesma espécie que divergem muito pouco em eletronegatividade, e são por isso muito pouco polares e, pela simetria da orientação dessas ligações, essas polaridades tendem a ser anuladas (Morrison *et al.*, 1986). Há indicações de que líquidos apolares não são adsorvidos pelas cargas das argilas, e em relação ao ar são o líquido molhante, ou seja, vão ocupando os espaços (macro e microporos) entre as partículas. Além dos fatores químicos que afetam a permeabilidade e a movimentação dos líquidos devem ser considerados, também, os fatores físicos. A dispersão é um processo físico e dependente do tempo, a pluma vai enfraquecendo em contaminação, porém aumenta o tamanho da área contaminada. Causando a mistura da parte contaminada do meio e a parte sem contaminação, é o movimento através dos poros que causa dispersão. O formato, tamanho e o arranjo dos minerais, do meio poroso controlam a dispersão. Quando o espaço poroso estiver preenchido por água, segundo Oliveira *et al.* (2002) há indicativos que as barreiras argilosas tornem-se mais eficientes no controle da contaminação, evitando-se o processo de dispersão.

## **2.6. Os parâmetros para comparações das amostras reais**

Para a avaliação de resultados de análise de áreas suspeitas de contaminação são necessários parâmetros confiáveis e que tenham aceitação da comunidade científica e dos órgãos de fiscalização. A dificuldade em firmar esses



critérios de avaliação para o enquadramento de áreas contaminadas, viabilizando a fiscalização dos órgãos ambientais, torna difícil a identificação de situações de risco e aplicação de multas e advertências (Corseuil *et al.*, 1997).

Como proceder para o enquadramento da área como contaminada ou não? Quais substâncias devem ser investigadas? Como definir o que é um solo contaminado? Quais as utilizações possíveis do sítio investigado? Qual a interação entre a contaminação e características ambientais locais? Qual é o risco que a área oferece? Quem são esses receptores para as análises de risco? Qual o custo da remediação? Qual é o nível de remediação que devemos/queremos chegar?

As listas de valores, como a adotada recentemente pela CETESB e GTZ (1999), vem ganhando espaço há muitos anos nos países industrializados, principalmente no continente europeu, buscando responder ou auxiliar no caminho às respostas dessas indagações. O objetivo maior é definir o grau de poluição e quais medidas precisam ser tomadas para o procedimento de análise/remediação do sítio investigado. Esses parâmetros são balizadores para as tomadas de decisões necessárias durante o processo de investigação de uma possível fonte de contaminação.

Segundo a CETESB (2001), o desenvolvimento de parâmetros locais/regionais é fundamental para a correta avaliação dos valores obtidos a partir da análise de amostras de campo. A comparação de valores com normas e parâmetros internacionais não é adequado, é necessária uma integração dos conhecimentos e análises multidisciplinares para uma visão sistêmica do ambiente em que o poluente está inserido permitindo a quantificação do risco. A obtenção de valores médios ou teores de base de um elemento (*background*), de acordo com as características de cada região, torna-se fundamental.

No Brasil, o estado de São Paulo a partir da metodologia desenvolvida pela CETESB iniciou o processo de avaliação dos teores de base e referências de qualidade para os solos e águas subterrâneas. A metodologia considera os metais como substâncias naturalmente presentes nos solos, assim o conhecimento dos valores de ocorrência regionais (teores de base) permite uma interpretação correta dos dados obtidos a partir das análises das amostras, pois os teores do elemento investigado estão relacionados diretamente ao material de origem e o processo

pedogenético. Quanto aos compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, considerados como substâncias naturalmente ausentes, sua ocorrência está diretamente ligada à ação antrópica e sua permanência no ambiente está relacionada a fatores climáticos, condicionando sua permanência e dispersão no ambiente e a interpretação dos dados.

A primeira etapa no planejamento das investigações de contaminação é relacionar quais substâncias contaminantes podem estar presentes no sítio. No caso de hidrocarbonetos e metais há uma gama muito variada de substâncias que podem estar presentes em solos e águas contaminadas. Muitas análises são específicas, exigem profissionais treinados, equipamentos sofisticados, laboratórios com estrutura e credibilidade, portanto representam valores econômicos consideráveis no processo de investigação. Em muitos trabalhos de investigação em sítios suspeitos de contaminações com hidrocarbonetos, devido às inúmeras substâncias consideradas tóxicas ou carcinogênicas, as análises tornam-se muito complexas. Assim, em alguns casos, pode ser utilizado um índice geral chamado TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) (Finotti *et al.*, 2001). Esse índice indica a presença ou não de hidrocarbonetos no meio porém, não é um indicador da gravidade da contaminação, pois não fornece indicações de quais substâncias estão presentes e ainda não há dados sobre as doses diárias máximas permitidas para exposição oral ou inalação para os TPH (Franken *et al.*, 1999). Os riscos ecológicos das substâncias normalmente são derivados de compostos simples com substâncias individuais e os TPH são uma mistura de compostos. Por isso, muitos países, como Canadá e EUA adotam análises para as substâncias consideradas mais tóxicas ou carcinogênicas primando pela segurança, o que também aumenta em muito o custo e o tempo da investigação, já que essas são análises mais caras e mais complexas. Algumas das metodologias mais citadas estão resumidas a seguir.

#### 2.6.1. A metodologia baseada no risco

A proposta da metodologia RBCA (*Risk-Based Corrective Action*) é a revisão dos padrões de remediação a serem atingidos nos procedimentos de recuperação, auxiliando na tomada de decisão sobre o nível de risco à saúde humana. A metodologia foi desenvolvida pela *American Society for Testing and Materials* - ASTM (1998) buscando determinar o destino dos contaminantes e seus meios de

migração no ambiente. De acordo com o risco que o sítio expõe o receptor, são indicadas determinadas atitudes de recuperação. O software usado para os cálculos matemáticos que definem as direções seguidas na série de passos da metodologia, permite a entrada de dados do cenário da área contaminada (*input*), influenciando os dados de saída (*output*) e no tipo de ação a ser tomada para a sua remediação (Finotti, 1997).

Os modelos usados para determinar o destino do contaminante no meio de migração, identificam a exposição dos bens aos quais queremos proteger para quantificar o risco e o nível de remediação necessário a padrões aceitáveis. O principal objetivo é evitar que grandes gastos sejam feitos em áreas que oferecem pouco risco ao ambiente (Corseuil *et al.*, 1997).

Os modelos para o cálculo do destino e transporte das substâncias incluem (ASTM, 1998):

- ? Advecção.
- ? Dispersão/difusão.
- ? Equilíbrio de massa dos constituintes entre sólido e líquido.
- ? Biodegradação fases de separação em líquidos imiscíveis.

#### 2.6.1.1. Advecção

É a quantificação do movimento dos fluídos e precisa ser modelado. Na água ocorre através dos poros e fraturas do solo e rochas e por isso são necessárias informações sobre a condutividade hidráulica, gradiente hidráulico etc.. Quando se trata de contaminantes orgânicos são necessárias informações complementares como densidade e porosidade e fração de carbono orgânico.

#### 2.6.1.2. Dispersão

Dispersão é caracterizado como um movimento tortuoso através do meio, resultando em um espalhamento da massa ao redor da região (Domenico *et al.*, 1990). É o processo que causa a mistura da parte contaminada com a parte sem contaminação do lençol freático. O movimento através dos poros é que causa

dispersão. A dispersão é um processo físico dependente do tempo. A pluma do contaminante vai enfraquecendo em contaminação, porém aumenta o tamanho da área contaminada. O formato, tamanho e o arranjo dos minerais do meio poroso controlam a dispersão (Hasan, 1996).

#### 2.6.1.3. Difusão

É o resultado da diferença de concentração ao contrário da dispersão, ocorre sem ou com fluxo advectivo. Indica que o transporte ocorre em direção à região que decresce a concentração (Domenico *et al.*, 1990). O coeficiente que descreve esse espalhamento é maior em gases do que em líquidos, e maior em líquidos do que em sólidos. A difusão dos vapores no solo ocorre, também, como resultado das concentrações.

#### 2.6.1.4. Equilíbrio de partição

A massa de um constituinte no meio é a soma de suas porções presentes no meio líquido, sólido e gasoso, partindo-se do princípio de que há um equilíbrio entre os meios (Domenico *et al.*, 1990). Assim cada substância tem características intrínsecas que influenciarão no equilíbrio de suas partes no meio. Os cálculos são baseados nas constantes da lei Henry, no coeficiente de partição solo-água, nas características intrínsecas dos contaminantes envolvidos e nas características do solo (ASTM,1998).

#### 2.6.1.5. Biodegradação e biotransformação

São processos nos quais há redução da concentração dos constituintes pela mudança da forma como os constituintes existem (Meurer, 2000). Para a ocorrência da biodegradação em níveis ótimos são necessárias condições adequadas do meio. A temperatura influencia não só sobre os microorganismos responsáveis pela biodegradação como também sobre as substâncias sob as quais os microorganismos estão agindo (Schianetz, 1999). Outras variáveis são importantíssimas para a velocidade e eficiência da biodegradação como o pH, disponibilidade de nutrientes (Hasan, 1996 e Prince *et al.*, 1994), disponibilidade de oxigênio, umidade (Schianetz, 1999). Estudos têm sido desenvolvidos objetivando medir a taxa de biodegradação dos compostos no solo (Miles *et al.*, 2001).

#### 2.6.1.6. Fluxo aquoso - Transporte de substância no solo

Os hidrocarbonetos mais leves, com 4 a 12 carbonos são os primeiros a volatilizarem, pois quanto maior o número de carbonos, menos volátil é o hidrocarboneto. O aumento da cadeia de carbonos normalmente esta associada à menor mobilidade do composto no solo e a maior facilidade em ficar adsorvido à matéria orgânica. Os hidrocarbonetos com 10 a 20 carbonos, mais densos, são menos voláteis, menos solúveis em água e apresentam menor mobilidade no ambiente do que os mais leves (Finotti *et al.*, 2001).

#### 2.6.1.7. Tipos de destino e modelos de transporte

Para a suposição do destino e escolha do modelo de transporte das substâncias temos de conhecer as características químicas e físicas dos constituintes (contaminantes), o mecanismo de liberação do constituinte para o meio, e as características químicas físicas e biológicas no meio onde a migração irá ocorrer, prováveis interações entre o meio e o constituinte ao longo da migração.

Os modelos são divididos em duas categorias: analíticos e numéricos, podendo também ser um híbrido dos dois. O analítico é usado em investigações simples, enquanto os modelos numéricos, mais complexos, são usados quando são necessários maiores detalhes principalmente em relação ao “output”.

Na metodologia RBCA os métodos analíticos são chamados etapa 1 e etapa 2 (tier 1 e tier 2) os métodos numéricos são chamados etapa 3 (tier 3).

#### 2.6.1.8. Modelos analíticos

Esses modelos supõem uma continuidade no espaço e no tempo, assumindo uma uniformidade de propriedades e geometrias regulares. Têm a limitação de ser simplista em relação aos fenômenos do ambiente.

#### 2.6.1.9. Modelos numéricos

Em comparação a modelos analíticos os modelos numéricos abrangem sistemas mais complexos e propriedades heterogêneas. O que lhe confere certas limitações: é necessário maior tempo para o desenvolvimento, uma quantidade

muito maior de dados de *input*, além da possibilidade de adequações do modelo às características do sítio estudado.

#### 2.6.1.10. Fonte origem dos parâmetros

São mensurados da bibliografia ou da literatura ou podem ser obtidos por meio de dados colhidos em campo.

Diferentes modelos são aplicados conforme as condições específicas do sítio:

- ? Propriedades ambientais do meio;
- ? Fontes e distribuição dos constituintes do meio;
- ? Propriedades físicas de migração dos contaminantes;
- ? Obstáculos geométricos para a migração dos constituintes;
- ? Variação temporal do movimento dos fluídos;
- ? Atenuação dos constituintes.

Segundo Finotti (1997) a aplicação da metodologia em um caso de derramamento de gasolina no Brasil classificou os resultados obtidos como satisfatórios, julgando-os conservador. A gasolina no Brasil possui algumas particularidades como a adição do MTBE e do etanol que alteram suas propriedades tais como a solubilidade, a mobilidade e a biodegradação (Corseuil *et al.*, 1997). O modelo indicado para a avaliação necessita de ajustes para se adequar a essas variações, pois, caso esses fatores não sejam considerados, podem desviar do principal objetivo da RBCA que é a otimização dos recursos a serem aplicados na remediação. Outra observação a ser feita é que o RBCA prioriza os locais contaminados de acordo com o risco que eles oferecem, mesmo que o nível de intervenção ocorra em outros modelos, como os valores orientadores da norma Holandesa, a chamado STI, por exemplo, a RBCA pode não classificar área como de alto risco, não considerando necessário a intervenção com medidas corretivas, em função de não haver receptores aptos expostos ao risco.

### 2.6.2. A metodologia Holandesa (STI)

A Holanda foi um dos primeiros países a estabelecer uma lista de valores orientadores e sua metodologia tem como princípio a multifuncionalidade dos recursos naturais (Casarini *et al.*, 2001). O governo Holandês, junto com as entidades responsáveis pelo tema, tem buscado estabelecer parâmetros que sejam rápidos, eficientes e inteligíveis pelos usuários, órgãos fiscalizadores e pela própria população no que concerne à preservação do meio ambiente e da saúde humana. No plano *environmental health* (VROM, 2002), o Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda (*Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment - VROM*) considerou importante que seja gerado um banco de dados atualizado localmente, de âmbito municipal e até distrital, com parâmetros facilmente inteligíveis pelo público em geral e com um sistema de informações (GIS), de fácil uso e interpretação, buscando que os poderes locais possam utilizá-los com poder de polícia. O foco desse plano de ação elaborado pelo ministério é diminuir os fatores que levam a riscos ambientais e a saúde humana.

Nesse mesmo relatório, são salientadas diretrizes para a pesquisa e implementação, em um futuro próximo, de parâmetros que deverão ser usados inclusive nos estudos de impacto ambiental (EIA) considerando os possíveis riscos a saúde humana causados pelas substâncias manipuladas em projetos de pequeno e, principalmente, de grande porte. Os teores de base dos fatores de risco a serem monitorados são considerados fundamentais e devem corresponder as realidades locais.

O VROM no plano de “Implementação de estratégias no gerenciamento de substâncias” (VROM, 2001), pretende implementar critérios para as regras que serão usadas para classificar as substâncias químicas em categorias de risco buscando um gerenciamento responsável. Assim, dentro dos princípios que geraram as listas de valores orientadores, os órgãos responsáveis por investigar os riscos que as substâncias oferecem pretendem analisar todas as substâncias produzidas, comercializadas ou usadas na Holanda. A intenção é de que até o final de 2004, tenha-se catalogado os perfis das substâncias e seus potenciais risco ao ambiente e à saúde humana, classificando-as em classes de acordo com suas características: degradável, persistente, bioacumulativa, tóxica, danosa à saúde humana, carcinogênica, mutagênica entre outras classes. De acordo com o perfil traçado para

a substância essa será classificada dentro de categorias de risco, como “alto grau de risco”, “alto risco”, “baixo risco”, etc, sendo o objetivo principal implementar um maior poder de polícia às entidades responsáveis, usuários e população em geral.

A lista de valores orientadores da Holanda sofreu uma revisão em 1994, e é conhecida como a “Nova Lista da Holanda”. Seus parâmetros são baseados em três níveis de qualidade: o valor de referência (S), valores abaixo dos quais não há risco para a saúde humana e ao ambiente, dentro do princípio da multifuncionalidade que rege essa normatização. Os valores de alerta (T) são considerados valores médios entre os valores de referência e de intervenção, e quando ultrapassados indicam a necessidade de monitoramento e procedimentos de averiguação. Já os valores de intervenção (I) indicam que há risco a saúde humana e ao ambiente, são feitas referências a contaminações consideradas de alto risco, analisando os valores em relação a parâmetros tais como em 100 m<sup>3</sup> de água subterrânea ou 25 m<sup>3</sup> de solo/sedimento (VROM, 2000). Esses valores foram estabelecidos baseados em extensivos estudos do Instituto Nacional de Saúde Humana e Meio Ambiente da Holanda (*National Institute for Public Health and Environmental Protection - RIVM*)

Os valores de meta para as substâncias consideradas como naturalmente ausentes são estabelecidos baseados nos limites de detecção dos equipamentos (Casarini *et al.*, 2001 e Terytze *et al.*, 1995 ). Os valores de intervenção (VROM, 2000) são formulados baseados nas avaliações de risco, considerando efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos baseados no nível de “Risco Máximo Aceitável” (MTR). Para as substâncias classificadas como não carcinogênicas, é usado o “ingresso diário tolerável” (Tolerable Daily Intake - TDI), valores que são obtidos por testes epidemiológicos. Para as substâncias carcinogênicas é admitido um risco à saúde humana de 10<sup>-4</sup>, ou seja, a possibilidade de ocorrer um caso adicional de câncer a cada 10.000 pessoas. O Instituto Nacional de Saúde Humana e Meio Ambiente da Holanda (RIVM) considera que conhecendo as concentrações das substâncias no solo se pode estimar as concentrações da mesma no ar e na solução do solo uma vez que são sistemas interligados. Pode-se, também, inferir a concentração na água subterrânea, usando-se fatores de atenuação e diluição, no ar atmosférico e o que pode bioacumular e passar para a cadeia alimentar. Para os cálculos das concentrações nos aquíferos a metodologia assume um valor de atenuação/diluição igual a 10, ou seja, a concentração na água é 10 vezes menor do que no solo. O



modelo usado para os cálculos dos valores é o método chamado de “C-Soil” (Berg, 1994), baseados em solos padrões com 10% de matéria orgânica e 25% de argila, desenvolvido pelo RIVM.

A política holandesa busca por meio das listas orientadoras aumentar o poder de polícia dos órgãos responsáveis bem como regionalizar ao máximo os procedimentos de fiscalização. Há um entendimento de que quanto mais simples e rápida for a avaliação dos riscos gerados a partir da exposição a uma determinada substância, haverá uma menor proporção de incidentes graves e mais rápido será a identificação dos possíveis problemas, permitindo aos responsáveis adotar mais facilmente medidas mitigadoras e de precaução. Um banco de dados, onde são catalogadas e classificadas as substâncias que oferecem risco, seus respectivos níveis de risco, em valores claros e metodologias acessíveis, também aumenta e facilita o conhecimento e a fiscalização por parte da população. Assim, as avaliações de risco são usadas pelos mecanismos institucionais no sentido de firmar os parâmetros que serão usados como orientadores de qualidade. As instituições responsáveis pelo tema, na Holanda, por meio de suas últimas publicações têm demonstrado a intenção de intensificar políticas e mecanismos que aumentem o poder de polícia dos órgãos fiscalizadores, bem como da própria sociedade. Apesar das dimensões do país, que comparadas ao Brasil tem poucas variações em termos de características antrópicas e ambientais, a Holanda está procurando regionalizar cada vez mais seus parâmetros de qualidade e aumentar a responsabilidade dos poderes locais.

### 2.6.3. Metodologia gerada pela CETESB

A Lei Federal Nº6938 de 31 de agosto de 1981 que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, no seu artigo 6º permite que órgãos estaduais e até municipais tenham normas próprias de fiscalização com a definição de parâmetros para o controle ambiental.

Baseada em metodologias internacionais e embasada na Lei nº 6938, a CETESB tem duas publicações de fundamental importância para a execução e controle de poluição/contaminação dos solos e águas, o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo” (Casarini *et al.*, 2001) e o “Manual de Gerenciamento de

Áreas Contaminadas” (CETESB e GTZ, 1999). Esses trabalhos são pioneiros e referências nacionais como orientadores para os órgãos de fiscalização, não só no estado de São Paulo, mas em todo o Brasil.

#### 2.6.3.1. Gerenciamento de áreas contaminadas

A Figura 2-8 mostra a relação de atividades a serem desenvolvidas durante a investigação preliminar em áreas suspeitas de contaminação.

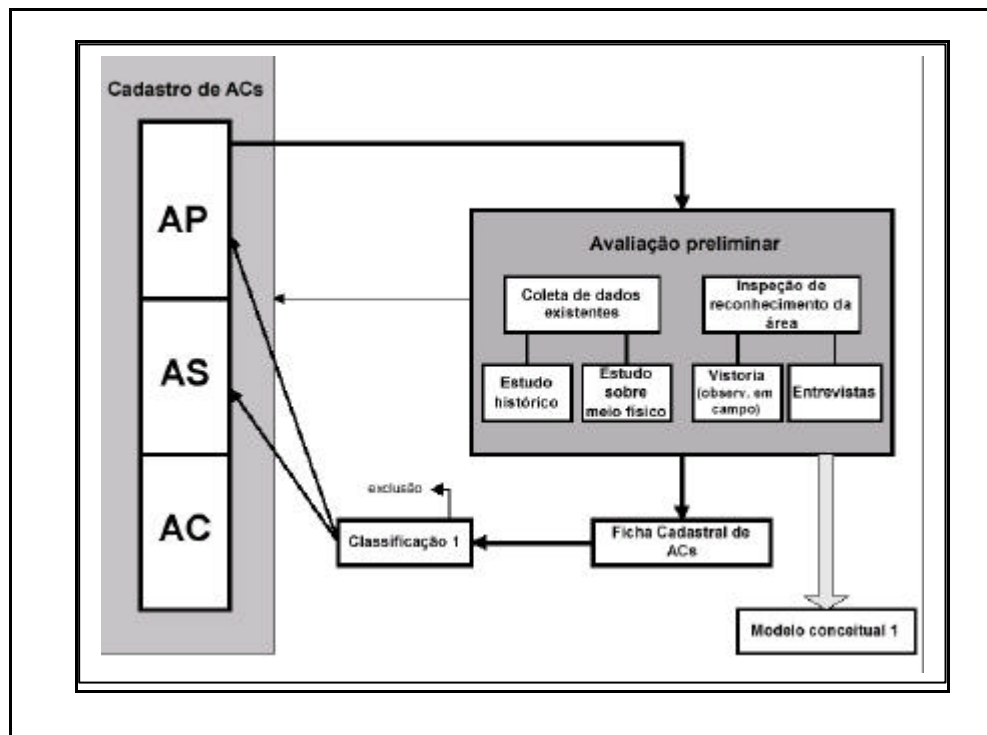
Na visão da CETESB é considerado solo limpo os locais onde uma substância de interesse ambiental tem valores em ocorrência natural. Assim, uma área passa a ser suspeita de contaminação quando, após uma avaliação preliminar, são levantados indícios que possam levar a classificar a área como suspeita de contaminação.

As áreas potencialmente contaminadas (AP), podem ser enquadradas ou não como áreas com suspeita de contaminação (AS). Quando consideradas como áreas suspeitas de contaminação (AS), passa-se a avaliação confirmatória.

#### 2.6.3.2. A avaliação confirmatória – primeira etapa

O principal objetivo da avaliação confirmatória é comprovar ou não a suspeita de contaminação em níveis considerados anormais, indicar a distribuição espacial da contaminação, fazer uma análise qualitativa dos contaminantes e levantar os possíveis *hot spots*. Nessa etapa podem ser usados métodos geoquímicos ou geofísicos.

A partir dos resultados laboratoriais das amostras coletadas no sítio investigado, segundo a metodologia, é necessária a comparação com valores orientadores.



Adaptado de CETESB e GTZ (1999).

Figura 2-8 etapas a serem desenvolvidas para a avaliação preliminar.

O objetivo da CETESB em estabelecer valores orientadores foi também conhecer as concentrações naturais das substâncias nos solos e águas do estado, os chamados teores de base, e estabelecer políticas de prevenção e gerenciamento de forma objetiva. O sistema já tem aceitação e é adotado pela Holanda que atualmente, como descrito no item anterior, está incrementando a metodologia, abrangendo-a ainda mais e adotando as avaliações de risco específica, devido a sua complexidade, somente para casos de grande monta e muito extensos (VROM, 2001). Alguns estados do EUA têm adotado essa metodologia, pois segundo a CETESB (Casarini *et al.*, 2001), avaliações de risco para uma área específica, principalmente em contaminações de grandes proporções, têm uma relação não vantajosa em termos de custo/benefício. Assim, o uso das listas de valores orientadores permite ao “poluidor” adotar medidas possíveis para a mitigação/remediação de forma rápida e, identificada a fonte da contaminação, buscar estancá-la, evitando os custos da contratação de recursos humanos especializados e ganhando tempo principalmente por que, em muitos casos são necessárias adaptações dos modelos vigentes das avaliações de risco (Finotti, 1997).

A metodologia holandesa foi escolhida como referência para o estabelecimento da legislação em São Paulo pois além de ter sido um país pioneiro nesse procedimento, a Lista Holandesa é bastante conhecida e aceita mundialmente. Apesar das metodologias terem os princípios fundamentais bastante semelhantes, a CETESB estabeleceu os diferentes cenários de utilização dos recursos, ao contrário da Holanda que se baseia na multifuncionalidade dos recursos, a CETESB seguiu tendências mundiais a exemplo da Alemanha e o Canadá.

As substâncias consideradas de importância ambiental foram divididas em dois grandes grupos “substâncias naturalmente presentes nos solos” e “substâncias naturalmente ausentes nos solos” como já foi descrito para a metodologia Holandesa (Terytze *et al.*, 1995 e CETESB e GTZ, 1999).

As “substâncias naturalmente ausentes” quando detectadas nos procedimentos de análise são consideradas como resultados da ação antropogênica e têm seus valores de referência baseados nos limites de detecção dos equipamentos usados para análise das amostras de campo (Terytze *et al.*, 1995). A própria CETESB considera seus valores de intervenção conservadores em relação às legislações mundiais, sendo que não foram estabelecidos valores de alerta para essas substâncias. Para as “substâncias naturalmente presentes”, como os metais, os valores de alerta foram elaborados levando em consideração valores da literatura nacional e internacional em que é permitido acrescentar lodo em solos agrícolas sem apresentar fitotoxicidade. Nas coletas de amostra são determinados, para cada amostra coletada, parâmetros relacionados às concentrações naturais de metais no solo como: matéria orgânica, granulometria (frações areia, silte e argila); pH; resíduo volátil, capacidade de troca catiônica (CTC), óxidos de ferro, manganês e alumínio.

A metodologia se baseia em três valores: valores de referência de qualidade, valores de alerta e valores de intervenção.

Os valores de intervenção foram derivados dos somatórios das exposições a partir dos cálculos de risco para substâncias consideradas carcinogênicas. Foi considerado para efeito de cálculo do risco, a probabilidade de um caso de câncer adicional em cada 10.000 pessoas. Para as substâncias não carcinogênicas foi considerado o máximo de ingestão diária permitida considerando todas as formas de exposição, ou seja, via ar, solo, cadeia alimentar e água tanto por contato direto como indireto. A CETESB que apesar de ter como referência principal a lista da Holanda, introduziu os cenários diferenciados no objetivo de não onerar excessivamente os programas de descontaminação – agrícola, industrial e

residencial. Em casos considerados mistos, como ocorre em muitas situações principalmente nos países onde a desigualdade social é muito grande, como é o caso do Brasil, deve-se considerar o cenário mais restritivo.

Os valores de alerta são a média entre os valores de intervenção e os valores de qualidade dos recursos naturais. São valores que indicam que as fontes de contaminação devem ser identificadas e monitoradas para evitar que as áreas venham a se enquadrar como áreas contaminadas. Os valores de alerta para metais foi considerado, mediante uma revisão bibliográfica nas publicações nacionais como o menor valor que causa fitotoxicidade, uma vez que quando um contaminante está presente na solução do solo, tanto pode ser absorvido pelas plantas quanto migrar para outros sistemas do ciclo hidrológico (Resende *et al.*, 1997 e Domenico *et al.*, 1990). Na literatura internacional, foram consultados os valores permitidos para a aplicação do lodo em solos agrícolas. Para as substâncias naturalmente ausentes a CETESB não derivou valores de alerta, optou-se por uma revisão das metodologias usadas nos laboratórios da instituição.

Os valores considerados como parâmetros de qualidade foram derivados a partir de uma ampla revisão bibliográfica na literatura nacional e objeto de uma campanha de amostragem e coleta de dados nos diferentes solos do estado de São Paulo. Foram amostrados locais considerados com o mínimo de interferência humana, posteriormente, os dados encontrados foram submetidos a análises estatísticas e foram temas de diversos seminários sobre o assunto.

Apesar dos inúmeros programas de avaliações e metodologia de amostragens existentes, além dos citados nessa dissertação, ainda há muito no que avançar. Considerando o fato de quanto mais simples e menos subjetivos forem os padrões para o enquadramento das áreas sob investigação e o possível risco que possam oferecer aos receptores, mais eficiente torna-se o poder de polícia dos órgãos ambientais responsáveis e da sociedade civil. A CETESB a partir das publicações dos trabalhos “Manual de gerenciamento de áreas contaminadas” e o “Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo” abriu precedentes para que outras instituições de pesquisa invistam em trabalhos semelhantes, cada vez mais regionalizados. O grande número de controvérsias e especificidades que cada sítio investigado possui, abre questionamentos sobre as próprias normas oficiais como

as NBR's e as EPA's nos casos específicos da construção de barreiras de contenção. A multidisciplinariedade necessária para a discussão do assunto e a necessidade de políticas de fiscalização eficientes e justas e, sobretudo, viáveis demonstram que o assunto está distante de ser esgotado.

### **3. PROPOSTA METODOLÓGICA**

Apresenta-se nesse capítulo uma metodologia para avaliação da potencial contaminação com hidrocarbonetos e metais em solos de áreas industriais. Essa metodologia foi aplicada para a avaliação da contaminação de solos em diques de tanques de estocagem de óleo cru em ambiente de refinaria. O material analisado envolveu material de textura fina utilizado como barreira impermeável e solos residuais de formações sedimentares.

#### **3.1. Considerações sobre coleta e análise das amostras**

Ao iniciar-se o trabalho de avaliação da contaminação de hidrocarbonetos é necessário definir qual metodologia adotar para à realização das análises químicas. A complexidade das análises para hidrocarbonetos, principalmente quando o combustível é o petróleo, requerem além de profissionais qualificados, equipamentos sofisticados. As características desses compostos como biodegradabilidade, volatibilidade, a necessidade de armazenamento a baixas temperaturas, prazos para sua execução limitam o envio das amostras para laboratórios em outros estados, para tal seria necessário adotar procedimentos de conservação, que encareceriam e até mesmo inviabilizariam a sua execução.

Inicialmente, tendo em vista que seriam os primeiros dados obtidos sobre a área, optou-se por utilizar uma análise orientativa indicando a presença ou não de hidrocarbonetos no solo, considerando-se a existência de laboratórios locais que pudessem realizá-las. A variável escolhida para a análise da presença de hidrocarbonetos nos solos foi os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, conhecidos internacionalmente como TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*), via cromatografia gasosa, seguindo-se norma da EPA (EPA, 1996). Optou-se, também, pela realização de análises completas para solos usualmente feitas para a agricultura caracterizando parâmetros como capacidade de troca de cátions (CTC), teores de argila, pH, micro e macronutrientes, matéria orgânica e os metais cromo, níquel, chumbo, cádmio, mercúrio, também, utilizando-se as normas da EPA.

Como parâmetros balizadores para a interpretação dos dados obtidos, foram utilizados os “Valores orientadores para solos e águas no estado de São Paulo”

(Casarini *et al.*, 2001) e a Nova Lista da Holanda (VROM, 2000). Há inúmeras listas e metodologias de avaliações em diferentes realidades ambientais, além das mencionadas nesse trabalho, e também uma série de questionamentos a respeito da interpretação dos dados. A CETESB abriu um flanco importante para as avaliações de contaminações dentro da realidade ambiental brasileira a partir da publicação dos “Valores orientadores para solos e águas no estado de São Paulo”. Porém, apesar de publicar as lista de valores orientadores, levanta inúmeras questões a esse respeito demonstrado que, apesar de muito estar sendo estudado, existem muitas questões a serem esclarecidas.

Para os procedimentos de coleta e armazenagem de amostra foram consideradas as características do terreno do local a ser avaliado. No estudo de caso, o terreno é representado por um material de aterro com características argilosas utilizado como barreira sobreposta a um solo residual desenvolvido em rochas sedimentares. A partir dessas características optou-se pela realização de sondagem geotécnica com penetração à percussão e amostragem do material contido no amostrador padrão do ensaio conhecido como SPT (*Standard Penetration Test*).

### **3.2. Estabelecimento da Metodologia**

Definidos s principais aspectos de coleta e análise das amostras estabeleceu-se a metodologia a ser implementada na avaliação da contaminação do solo por hidrocarbonetos. Essa metodologia está ilustrada na figura 3-1 e os respectivos passos estão descritos no item seguinte.

### **3.3. Identificação e reconhecimento da área**

A identificação e reconhecimento da área foram compostos de duas etapas: (i) avaliação preliminar e (ii) avaliação confirmatória – Malha Pioneira. A avaliação preliminar consistiu em caminhamentos pela área, levantamento do histórico, entrevista com os funcionários responsáveis pelo setor, visualização e informações obtidas junto à biblioteca da empresa, servindo de base para a execução da avaliação confirmatória – Malha Pioneira. A avaliação confirmatória consistiu basicamente nos procedimentos de coleta, prospecção e análise dos dados obtidos.



Os diques apresentam vegetação de capoeira, em toda sua extensão, sendo representada por espécies de plantas típicas de áreas úmidas e adaptadas as várzeas. Durante o período de avaliação preliminar foi verificado a presença de anfíbios e aves junto as manchas de vegetação nos diques, principalmente, nas cotas mais baixas onde foi verificada a presença de água acumulada. O solo se apresentava saturado em muitos pontos, apesar do período não apresentar grandes pluviosidades. Os tons mosqueados (ou variegados) e acinzentados descritos nas camadas investigadas evidenciam a oxiredução do ferro, reforçando a hipótese da grande oscilação do lençol freático (Streck *et al.*, 2002). Segundo os técnicos responsáveis pela área, mesmo em épocas secas, alguns locais permanecem alagados. A topografia dos diques não é uniforme uma vez que a água tende a acumular-se em um dos lados.

### 3.3.1. Avaliação preliminar e seleção dos pontos de amostragem

A avaliação preliminar compreendeu no reconhecimento do local suspeito de contaminação, em uma avaliação visual, na reconstituição do histórico da área e no levantamento das estruturas civis presentes (tubulações, drenos, fundações...).

Os tanques de óleo cru foram construídos no início da década de 70. Os diques de contenção foram construídos conjuntamente aos tanques, sendo uma de suas principais funções reter/conter as substâncias potencialmente contaminadoras que são armazenadas nesses tanques.

Após o reconhecimento da área e das operações de rotina que são realizadas, foram identificadas as estruturas civis que não poderiam sofrer qualquer dano ou serem removidas durante a amostragem do solo. Com o uso das plantas dos sistemas elétricos e de drenagens foram selecionados quais locais dentro da estruturas dos tanques poderiam ser alvo da coleta de amostras sem danos estruturais. A localização das estruturas civis foi um primeiro limitador considerado para a execução da etapa de avaliação confirmatória.

Identificadas as limitações físicas a partir da estrutura civil, definiu-se, a partir do histórico dos tanques quais os locais que poderiam apresentar potencialmente as maiores contaminações. Os fatores considerados para classificação das áreas como de maior potencial de contaminação e risco foram: problemas operacionais

ocorridos, freqüência derramamentos, estocagem de petróleos com alto teores de contaminantes, os tanques de estocagem mais utilizados nas operações de rotina e os que estavam a mais tempo em operação. Quatro tanques foram escolhidos em função de seus históricos apresentarem fatores que predispueram o solo à contaminação: T, X, R, U.

A partir da definição de quais tanques seriam objetos da avaliação confirmatória, passou-se à seleção de quais pontos em cada dique seriam sondados e amostrados. Além desses aspectos, foram considerados os fluxos preferenciais da água na área da refinaria e localmente nos tanques e a avaliação visual de indícios da presença de óleo. A profundidade de amostragem foi definida em 5m, com o objetivo de levantar dados sobre a espessura atual do aterro, precisar a altura do lençol freático, definir a composição das camadas presentes nos mesmos. Conforme as sondagens executadas na década de 70 pela empresa para a construção dos tanques, o nível d'água levantado variava bastante, sendo sempre mais alto que 4m. Após essa etapa, foram definidos os laboratórios em que seriam feitas as análises, a metodologia de análise e de coleta de amostras, bem como a profundidade de coleta de amostras.

### 3.3.2. Avaliação confirmatória – Malha pioneira

A campanha de sondagem foi executada nos meses de janeiro/fevereiro de 2002. Foram selecionados quatro pontos onde foram realizadas as coletas das amostras, sendo um ponto em cada um dos tanques escolhidos na avaliação preliminar. A profundidade amostrada foi de 5m em cada um dos furos (a profundidade foi estabelecida com base no conhecimento prévio das características geotécnicas e hidrogeológicas da área levantadas durante a avaliação preliminar).

#### 3.3.2.1. Equipamentos utilizados

As amostras de solo foram coletadas com o equipamento usado para ensaios de SPT (Pinto, 2000) – sem o trépano- somente com o amostrador padrão e sem o uso de água. Um dos objetivos do uso dessa sondagem foi buscar identificar as camadas onde ocorre a contaminação, a sua profundidade, o tipo de solo e suas características químicas, a distribuição das camadas e suas espessuras no perfil do local, bem como o nível d'água.

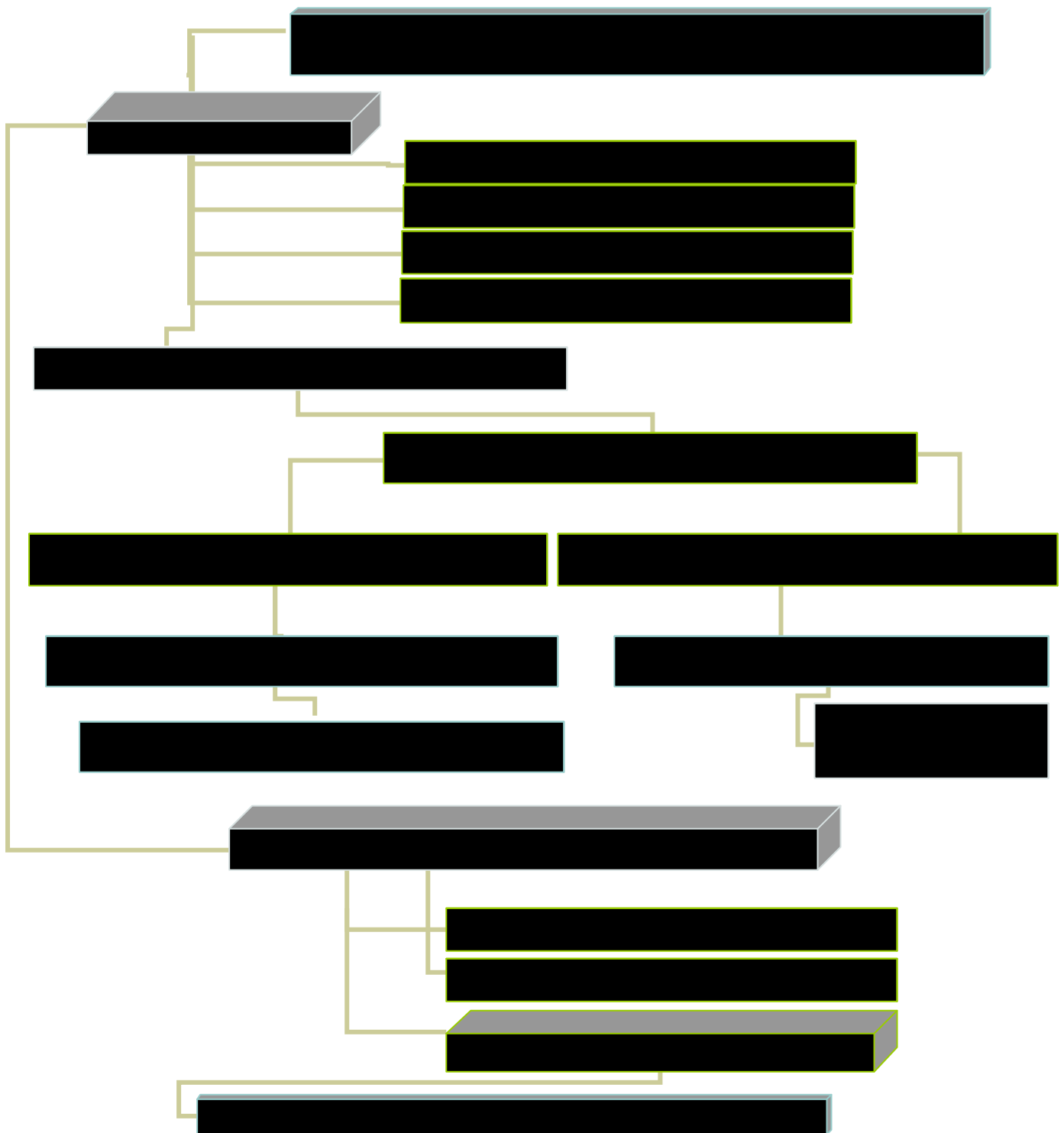


Figura 3-1 Fluxograma-resumo do programa de investigação utilizado.

Para a amostragem utilizou-se um amostrador padrão que é constituído de um tubo com 50,8mm (duas polegadas), de diâmetro externo e 34,9mm de diâmetro interno, com a extremidade cortante biselada. O amostrador é conectado à haste e apoiado no fundo da perfuração. É cravado pela ação de uma massa de ferro

fundido (chamado martelo) com massa de 65kg. Para a cravação, o martelo é elevado a uma altura de 75cm e deixando cair livremente. O levantamento do martelo é feito manualmente ou por meio de equipamento mecânico, com o auxílio de uma corda flexível que passa por uma roldana existente na parte superior do tripé. A cravação do amostrador no solo é obtida por quedas sucessivas do martelo, até a penetração de 45cm (Pinto, 2000).

### 3.3.2.2. Amostragem

O procedimento de amostragem consistiu na retirada de uma amostra de solo a cada 0,5m e cada amostra era dividida em duas alíquotas, assim cada furo seria composto por 20 alíquotas. Dez alíquotas por tanque eram enviadas ao laboratório de solos para análise dos metais e caracterização do solo e outras 10 enviadas para análise dos teores de TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) por cromatografia gasosa. Não foram guardadas contraprovas devido aos prazos de validade para armazenamento desse tipo de material, segundo as metodologias utilizadas, é de apenas 14 dias em relação aos hidrocarbonetos, principal elemento a ser analisado. Foram obtidas 38 alíquotas para a caracterização dos solos e metais e 39 alíquotas para a análise da presença de TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*).

Para o acondicionamento das amostras de solos para as análises de hidrocarbonetos totais (TPH *Total Petroleum Hydrocarbon*) foram usados frascos de polietileno com tampa de rosca. A alíquota para hidrocarbonetos foi a primeira a ser retirada do centro do amostrador, pois como se trata de materiais voláteis, a área menos afetada de uma amostra de solos é o centro (núcleo) da mesma (Schianetz, 1999). A alíquota era colocada nos frascos, tampada, etiquetada e armazenada em um isopor com gelo. Ao final de cada dia de trabalho, as amostras eram enviadas ao laboratório e armazenadas a 4°C. As análises foram sendo executadas durante o período de coleta e na semana subsequente no laboratório.

Para análise e caracterização dos solos foram usados sacos plásticos com fecho vedador, estilo “zip loc” de polietileno de baixa densidade. As alíquotas eram retiradas do centro do amostrador, colocadas na embalagem, fechadas e etiquetadas. Ao final da coleta as amostras foram enviadas ao Laboratório de solos.

Cada amostra coletada foi armazenada e etiquetada de acordo com o seu destino. As alíquotas foram nominadas da seguinte forma, conforme a figura 3-2:

- ? Identificação do tanque: T.
- ? O número da ordem da furação (1 à 4): 03.
- ? O código da camada correspondente: D (conforme figura 3-2).

FURO	Profundidade	Código
Tanque T	0,5	A
	1,0	B
	1,5	C
	2,0	D
	2,5	E
	3,0	F
	3,5	G
	4,0	H
	4,5	I
	5	J

Figura 3-2 Exemplo do código utilizado para identificação das alíquotas.

Assim, a amostra acima descrita foi identificada como T03D. Além dos dados citados, as etiquetas continham a data, hora, responsável pela coleta, o nome do laboratório a que se destinava e as análises que deveriam ser realizadas.

Para a coleta das alíquotas, as pontas eram descartadas, bem como a parte externa do solo em contato com as paredes do amostrador, procurando-se retirá-las do centro do amostrador. Exemplo do amostrador preenchido por uma amostra de solo com 0,50m está demonstrado na figura 3-3.

### 3.4. As análises realizadas

Foram realizadas as seguintes análises nas alíquotas da malha pioneira:



Figura 3-3: O amostrador contendo a amostra de 0,50m de solo.

- ? Hidrocarbonetos totais (TPH);
- ? Análise completa do solo (macro e micronutrientes, teor de argila, pH, matéria orgânica, CTC);
- ? Análise de metais pesados (Ni, Cd, Pb, Hg, Cr).

A metodologia utilizada para análise laboratorial de hidrocarbonetos totais (TPH) foi a metodologia EPA SW 846 – Method 5021 (EPA, 1996), em que são analisados principalmente os compostos orgânicos voláteis. Dentro dos hidrocarbonetos classificados como voláteis estão os BTEX, alguns poliaromáticos de cadeia pequena como o naftaleno.

A metodologia EPA SW 846 - Method 5021 foi escolhida para ser usada na análises dos hidrocarbonetos presentes como uma análise orientativa (Schianetz, 1999). As . pelo fato de ser mais simples, de menor custo, rápida e possível de ser realizado em laboratórios locais, com o objetivo de confirmar a presença de hidrocarbonetos.

Para os metais a metodologia usada foi a EPA 3050 (EPA, 1996) *{digestion procedures for preparation of sediments, sludges, and soil samples for analysis by flame atomic absorption spectrometry (FLAA) or inductively coupled plasma atomic*

*emission spectrometry (ICP-AES)}* sendo que o mercúrio (Hg) foi determinado pelo gerador de hidretos.

### **3.5. Avaliação dos resultados laboratoriais**

A partir dos resultados laboratoriais os dados foram submetidos à análise. Foram utilizadas para enquadramento da área os Valores Orientadores da Lista Holandesa e da CETESB para o estado de São Paulo (vide itens 2.6.2 e 2.6.3).

### **3.6. Limitações do método utilizado**

A principal limitação do método utilizado consiste no fato de que os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH *Total Petroleum Hydrocarbon*) são indicadores da presença ou não de hidrocarbonetos no meio. Tal análise não determina o tipo de substância presente, impossibilitando a avaliação do grau de periculosidade individual.

## **4. RESULTADOS E ANÁLISES DOS DADOS**

Dos quatro pontos de amostragem da malha pioneira, em um deles foi obtido teores acima dos considerados como de intervenção pela bibliografia internacional, considerado assim como um “hot spot”. A hipótese da ineficiência das barreiras de contenção e a conseqüente permeação dos contaminantes para o meio também foi suscitada. A área foi considerada contaminada.

### **4.1. Resultados**

As tabelas 4-1, 4-2, 4-3 e 4-4 reportam os resultados obtidos nas análises laboratoriais executadas para a caracterização dos solos e teores de TPH e metais pesados: teores de cromo, níquel, chumbo, cádmio, mercúrio, TPH, argila, o pH, matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions (CTC), nível d'água e a profundidade amostrada.

A interpretação e discussão dos dados obtidos através das análises realizadas para identificação de hidrocarbonetos e metais pesados estão, respectivamente, nos itens 4.2.2.1 e 4.2.2.2.

### **4.2. Análise dos resultados obtidos**

#### **4.2.1. A eficiência das barreiras argilosas**

A contaminação dos solos pode variar ao longo do tempo dependendo da freqüência de introdução dos contaminantes no meio. Normalmente em áreas industriais os contaminantes tendem a ter esse comportamento pelo fato de sua adição ao meio variar de acordo com o produto que está sendo manufaturado, problemas nos procedimentos operacionais, fatores climáticos e econômicos (Domenico *et al.*, 1990). A figura 4-1 demonstra a teoria de adições constantes e variáveis em concentração ao longo do tempo.

A possibilidade da sazonalidade das concentrações reforça a necessidade de monitoramento dos solos, das águas subsuperficiais e subterrâneas e do ar na área dos diques na refinaria. A variabilidade das características intrínsecas ao próprio



produto armazenado, no caso o petróleo, também tem influência nas substâncias adicionadas ao meio.

As discussões levantadas a respeito da eficiência das barreiras argilosas (McCaulou *et al.*, 1999 e Oliveira, 2001 e 2002) quanto à contenção dos hidrocarbonetos reforça a hipótese da variação da contaminação ao longo do tempo no sítio estudado. Supõe-se que, devido ao tipo de operações realizadas na área, a frequência de utilização, a adição das substâncias potencialmente contaminadoras pode se dar de forma contínua e variável. Além da variabilidade na adição dos contaminantes ao meio, outros fatores podem estar atuando nesse processo como, por exemplo, fatores climáticos como precipitação e temperatura, taxa de biodegradabilidade dos compostos, taxa de evaporação, dispersão e a possibilidade da permeabilidade do meio a esses compostos. Considerando a possibilidade do petróleo estar migrando através das barreiras argilosas, os teores de hidrocarbonetos encontrados nos tanques R, T, X apesar de não serem classificados como “focos de contaminação” como o tanque U, foram considerados como saturações residuais. Assim, os valores são resultado da migração dos hidrocarbonetos através do meio. Os metais associados ao petróleo também são fontes potenciais de contaminação e, apesar de serem mais suscetíveis a ficarem adsorvidos nas cargas do solo, há a possibilidade de estarem permeando na barreira argilosa. A capacidade de retenção dos contaminantes no meio junto aos diques de contenção está relacionada basicamente a dois fatores: à capacidade de adsorção do meio aos contaminantes presentes e à sua capacidade física de impedir a permeação dos contaminantes através do meio.

Um fator importante a ser considerado é o fato que a área está em operação, ou seja, as operações que predisuseram a área à contaminação continuam ocorrendo, caracterizando um cenário diferente de quando ocorre um acidente como um derramamento em que a fonte, a quantidade de produto adicionada ao meio, normalmente são conhecidas, e a fonte é estancada quase que imediatamente aos procedimentos de emergência.

Tabela 4-1– Resultados para amostras coletadas no tanque R.

TANQUE R										
m	Teores em ppm (mg/Kg)						%	H2O**	%	Cmol <sub>1</sub> L <sup>-1</sup>
profundidade	Cr*	Ni*	Pb*	Cd*	Hg*	TPH#	Argila	pH	M.O.	CTC
0,50	16	6,2	10	1	0,02	0,283	19	pH	0,8	4,6
1,00	10	2,0	10	1	0,02	0,122	17	5,2	0,4	3,0
1,50	26	5,1	10	1	0,04	0,415	28	5,5	0,3	5,7
2,00	26	6,2	10	1	0,02	0,330	27	5,4	0,3	6,4
2,50	25	5,1	10	1	0,02	0,041	22	5,3	0,2	7,3
3,00	13	4,1	10	1	0,01	0,070	11	4,9	0,1	3,2
3,50	16	4,1	10	1	0,02	0,093	11	5,0	0,1	3,2
4,00	17	5,1	10	1	0,02	0,024	11	5,4	0,2	3,1
4,50	21	8,2	10	1	0,02	0,256	25	5,0	0,2	4,2
5,00	49	16,0	15	1	0,02	0,457	56	5,0	0,2	9

\*limite de detecção do método Cr 2ppm, Ni 2ppm, Pb 10ppm, Cd 1ppm, Hg 0,01ppm

# TPH Total Petroleum Hydrocarbon

\*\* pH em água

Nível d'água tanque R: 1,76m

Tabela 4-2– Resultados para amostras coletadas no tanque T.

TANQUE T										
m	Teores em ppm (mg/Kg)						%	H2O**	%	Cmol <sub>1</sub> L <sup>-1</sup>
profundidade	Cr	Ni	Pb	Cd*	Hg	TPH#	Argila	pH	M.O.	CTC
0,50	18	8,2	12	1	0,08	0,219	25	4,5	0,7	4,6
1,00	15	6,2	10	1	0,03	0,186	32	4,2	1,2	6,0
1,50	16	5,1	10	1	0,02	0,411	34	4,0	0,4	5,0
2,00	22	6,2	10	1	0,03	0,315	38	4,0	0,3	8,2
2,50	20	6,2	10	1	0,03	0,162	36	4,2	0,3	10,2
3,00	25	8,2	14	1	0,03	0,466	35	4,2	0,2	9,2
3,50	24	5,1	10	1	0,02	0,320	22	4,2	0,2	4,4
4,00	38	22,0	19	1	0,04	0,465	56	4,3	0,4	16,9
4,50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5,00	16	7,2	10	1	0,02	0,261	33	4,7	0,1	6,9

\*limite de detecção do método Cr 2ppm, Ni 2ppm, Pb 10ppm, Cd 1ppm, Hg 0,01ppm

# TPH Total Petroleum Hydrocarbon

\*\* pH em água

Nível d'água tanque T: 0,80m.

Tabela 4-3– Resultados para amostras coletadas no tanque U.

TANQUE U										
m	Teores em ppm (mg/Kg)						%	H <sub>2</sub> O**	%	Cmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup>
profundidades	Cr	Ni	Pb	Cd*	Hg	TPH#	Argila	pH	M.O.	CTC
0,50	62	7,2	167	1	0,13	8,46	25	6,9	3,7	7,3
1,00	24	8,2	13	1	0,04	22.748	27	6,7	1,1	3,9
1,50	32	10,0	11	1	0,03	725,58	44	5,9	0,5	4,9
2,00	30	12,0	13	1	0,02	6.723	46	5,3	0,4	9,9
2,50	29	12,0	10	1	0,02	516,31	33	5,1	0,1	10,4
3,00	26	12,0	10	1	0,02	5,39	20	4,8	0,1	5,3
3,50	16	8,0	10	1	0,02	4,95	15	4,6	0,1	3,6
4,00	13	4,1	10	1	0,02	4,01	10	5,2	0,1	2,3
4,50	13	4,1	10	1	0,02	1.056	8	5,6	0,3	1,7
5,00	14	4,1	10	1	0,01	174,80	10	5,5	0,1	1,9

\*limite de detecção do método Cr 2ppm, Ni 2ppm, Pb 10ppm, Cd 1ppm, Hg 0,01ppm

# TPH *Total Petroleum Hydrocarbon*.

\*\* pH em água

Nível d'água tanque U: 0,55m.

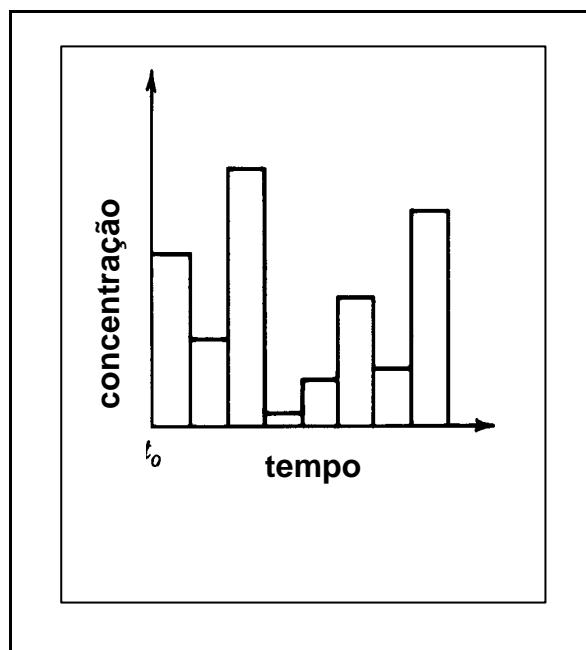
Tabela 4-4– Resultados para amostras coletadas no tanque X.

TANQUE X										
m	Teores em ppm (mg/Kg)						%	H <sub>2</sub> O**	%	Cmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup>
profundidades	Cr	Ni	Pb	Cd*	Hg	TPH#	Argila	pH	M.O.	CTC
0,50	29	10,0	11	1	0,02	0,311	36	4,9	0,6	9,7
1,00	12	6,2	10	1	0,02	0,472	22	4,8	0,6	4,4
1,50	31	10,0	10	1	0,02	0,170	39	4,6	2,5	8,7
2,00	43	12,0	10	1	0,03	0,092	46	4,7	0,3	10,2
2,50	19	9,3	10	1	0,02	0,289	22	4,9	0,1	6,0
3,00	16	6,2	10	1	0,01	0,065	22	5,1	0,1	4,2
3,50	14	6,2	10	1	0,01	0,098	13	5,3	0,2	3,5
4,00	15	5,1	10	1	0,01	0,239	12	5,4	0,1	3,6
4,50	13	4,1	10	1	0,01	0,216	13	5,5	0,1	3,3
5,00	-----	-----	-----	-----	-----	0,082	-----	-----	-----	----

\*limite de detecção do método Cr 2ppm, Ni 2ppm, Pb 10ppm, Cd 1ppm, Hg 0,01ppm

# TPH *Total Petroleum Hydrocarbon*.

\*\* pH em água



Adaptado de Domenico *et al.* (1990).

Figura 4-1 Variação da concentração dos contaminantes ao longo do tempo.

Nesse caso, a fonte de adição dos compostos é contínua, variável e em pequenas doses e o próprio produto, o petróleo, tem características variáveis de acordo com sua origem. A empresa está implantando um sistema fechado de tratamento de efluentes e resíduos do petróleo estocados nos tanques, mas área pode ser classificada como área potencialmente contaminada de acordo com a metodologia utilizada pela CETESB.

Tratando-se de uma área industrial, o maior objetivo dos diques dos tanques é reter os contaminantes próximos a sua fonte, impedindo sua disseminação no meio. A realidade brasileira em que ocorrem ocupações antrópicas irregulares de áreas destinadas à deposição de rejeitos ou de risco, o consumo de água sem tratamento em determinadas camadas da população predispõe a riscos a saúde humana que não são comuns em países com melhores condições de renda. O entorno da refinaria pode ser considerado como área residencial, pois há um aglomerado urbano, mesmo que irregular. A CETESB (2001), ao contrário da Norma Holandesa, adotou diferentes cenários para os valores de orientadores, sendo esses os cenários agrícola, residencial e industrial. Porém, considera que no caso de cenários mistos, deverá se optar pelos valores mais restritivos. Esses aspectos

tornam importante a manutenção dos índices de contaminação abaixo dos valores de intervenção e a constatação da eficiência das barreiras argilosas.

Tratamentos usados em muitos casos de descontaminação de solos, como em áreas industriais abandonadas, podem contemplar a remoção do solo contaminado e sua redistribuição em aterros controlados ou optar pelo seu tratamento. De um modo geral, não são indicados no presente caso por esse ter características funcionais diferentes. Outras alternativas precisam ser traçadas, como a remediação em loco, sistema de monitoramento eficiente, reavaliação dos sistema de contenção e procedimentos operacionais cada vez mais seguros e controlados.

Entre os valores obtidos pela análise das amostras temos entre outros, os teores de argila presente, a CTC (capacidade de troca de cátions) e os teores de matéria orgânica ao longo do perfil.

As figuras 4-2, 4-3, 4-4, 4-5 demonstram a correlação entre os teores de argila e a capacidade de trocas de cátions (CTC) no sítio estudado. A CTC de um solo é diretamente relacionada à matéria orgânica e ao argilomineral constituinte do meio (Kämpf *et al.*, 1985). Porém a análise do presente caso indica que a CTC do sítio está mais diretamente relacionada à variação da porcentagem de argila ao longo do perfil. A matéria orgânica apesar de ter uma área específica muito grande, não demonstra a mesma correlação existente entre os valores de CTC e a argila, provavelmente por que não está presente em teores significativos.

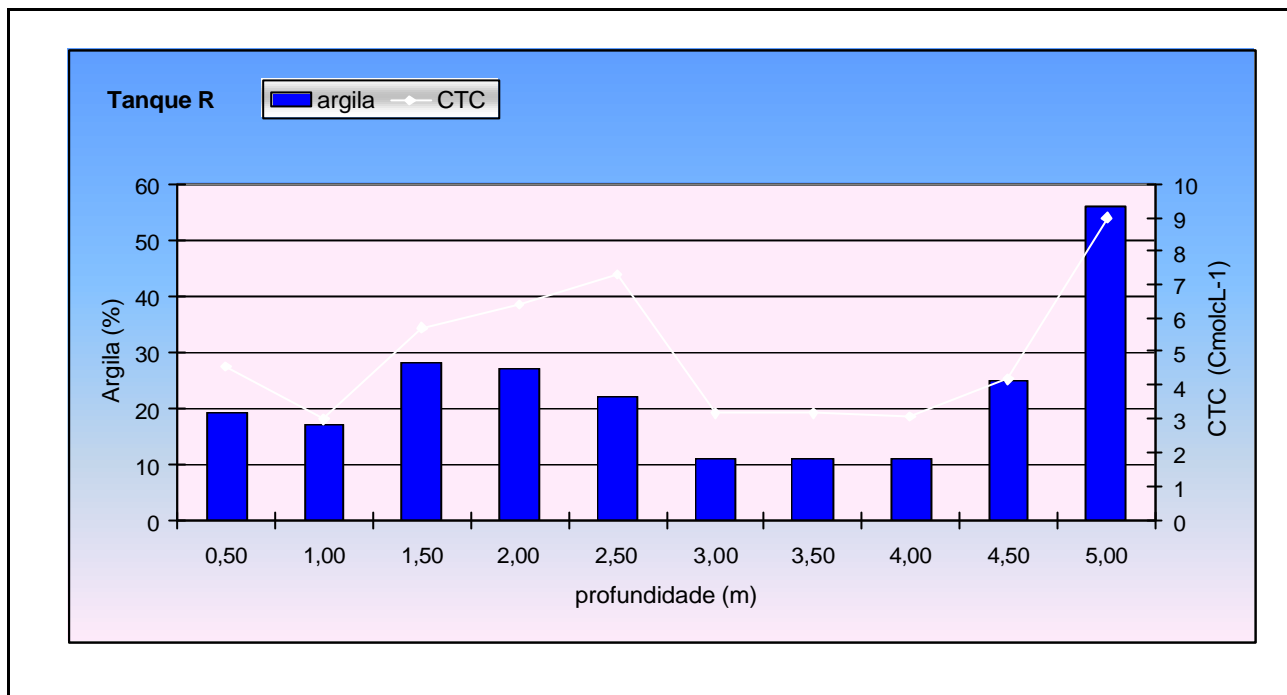


Figura 4-2 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque R.

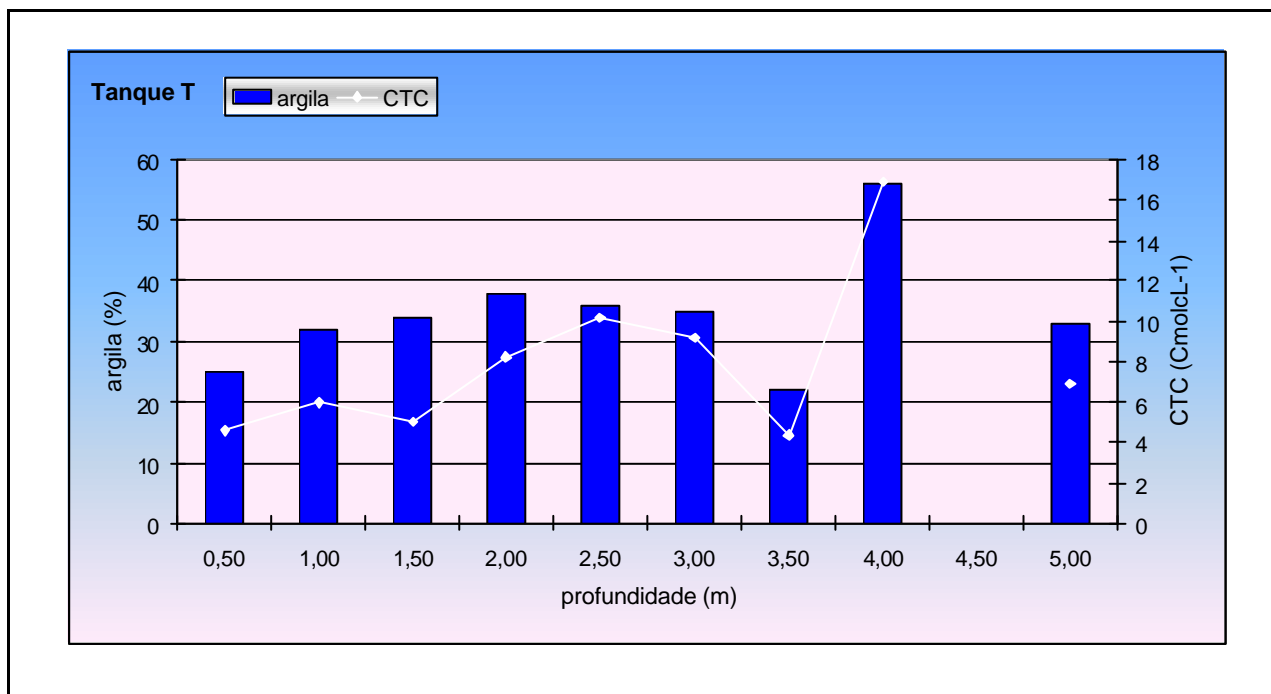


Figura 4-3 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque T.

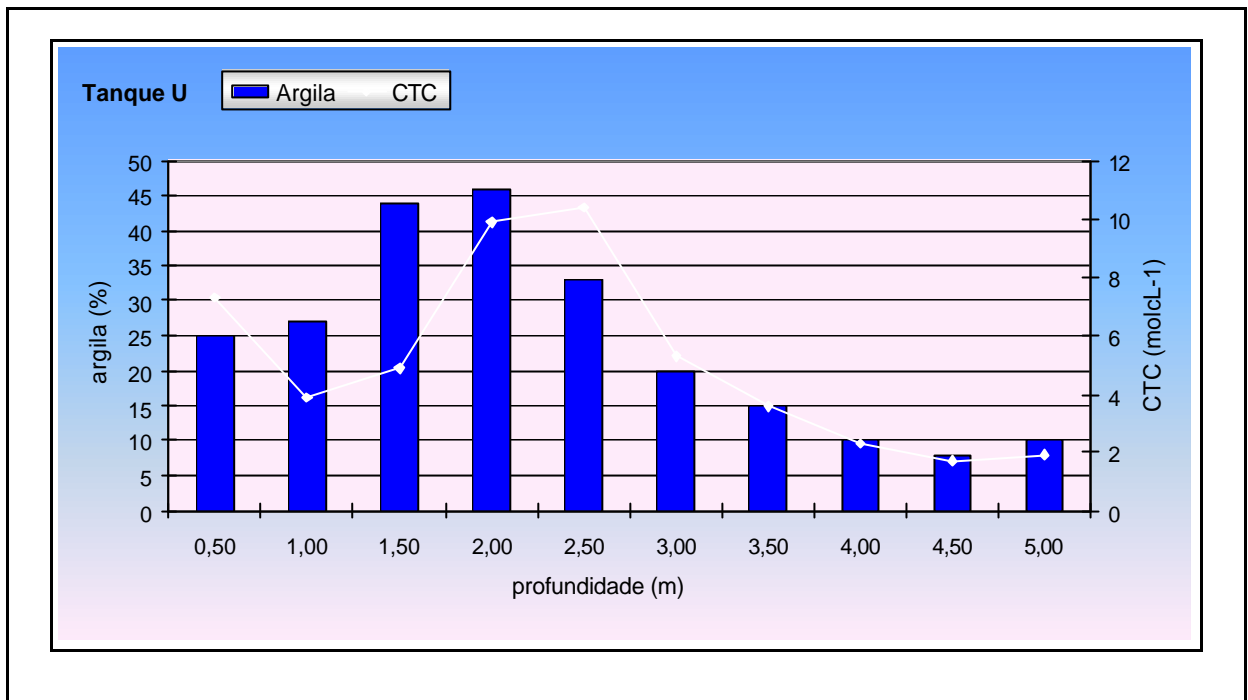


Figura 4-4 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque U.

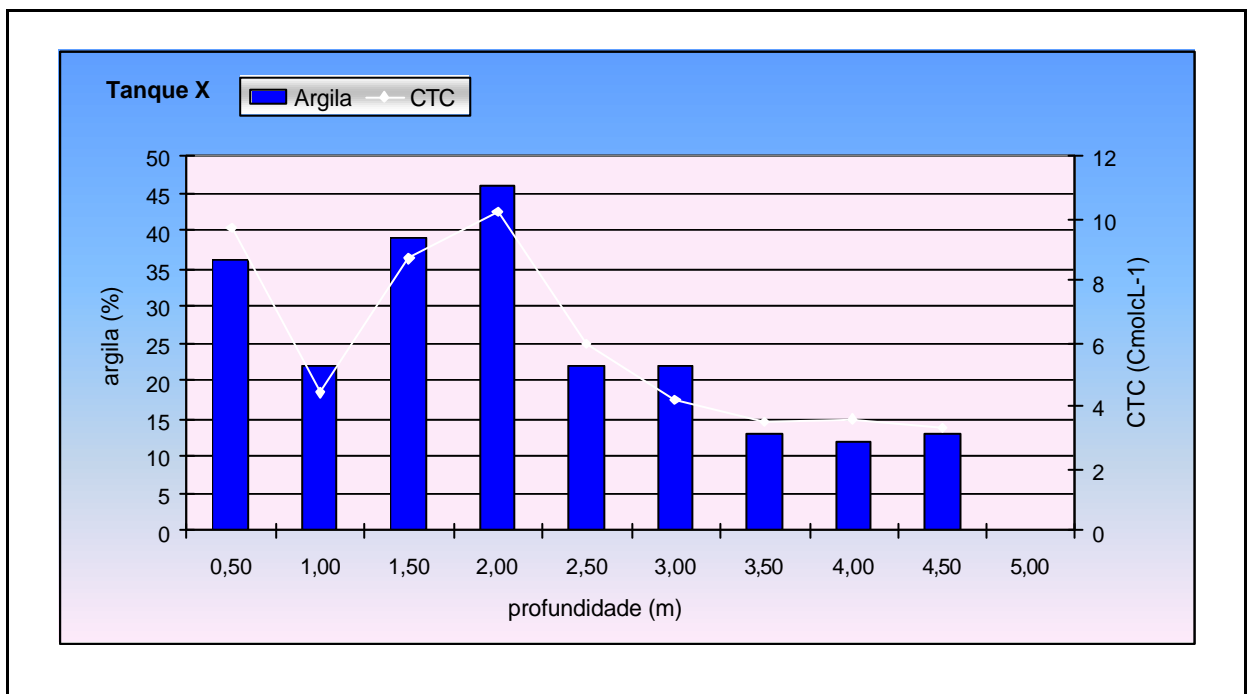


Figura 4-5 Correlação entre os teores de argila e a CTC ao longo do perfil amostrado no tanque X.

As figuras 4-6, 4-7, 4-8 e 4-9 demonstram a variação da matéria orgânica ao longo dos perfis a mostrados e a sua correlação com os valores de CTC.

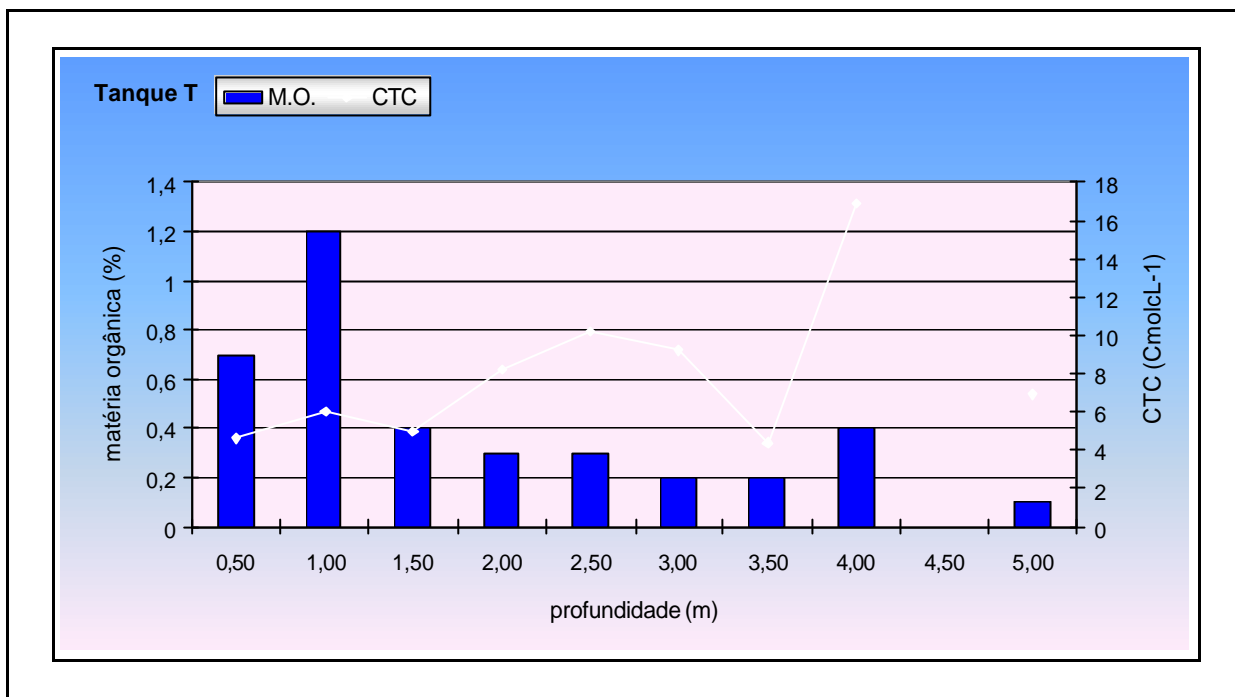


Figura 4-6 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque T.

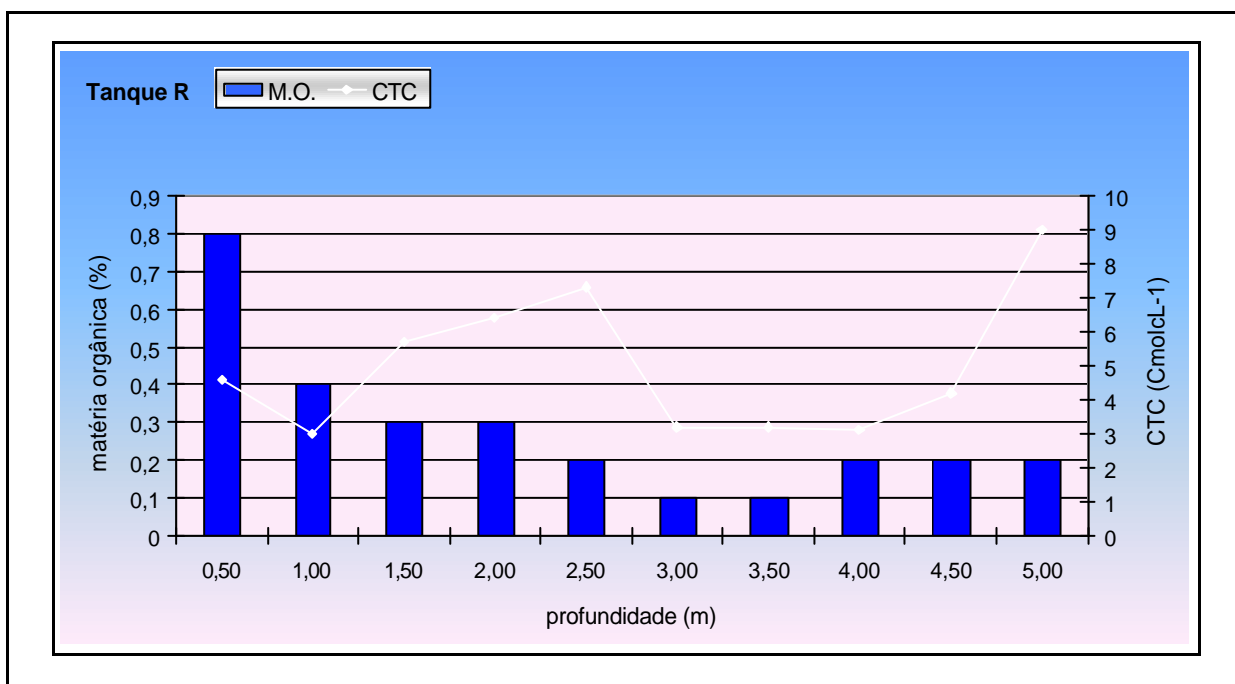


Figura 4-7 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque R.



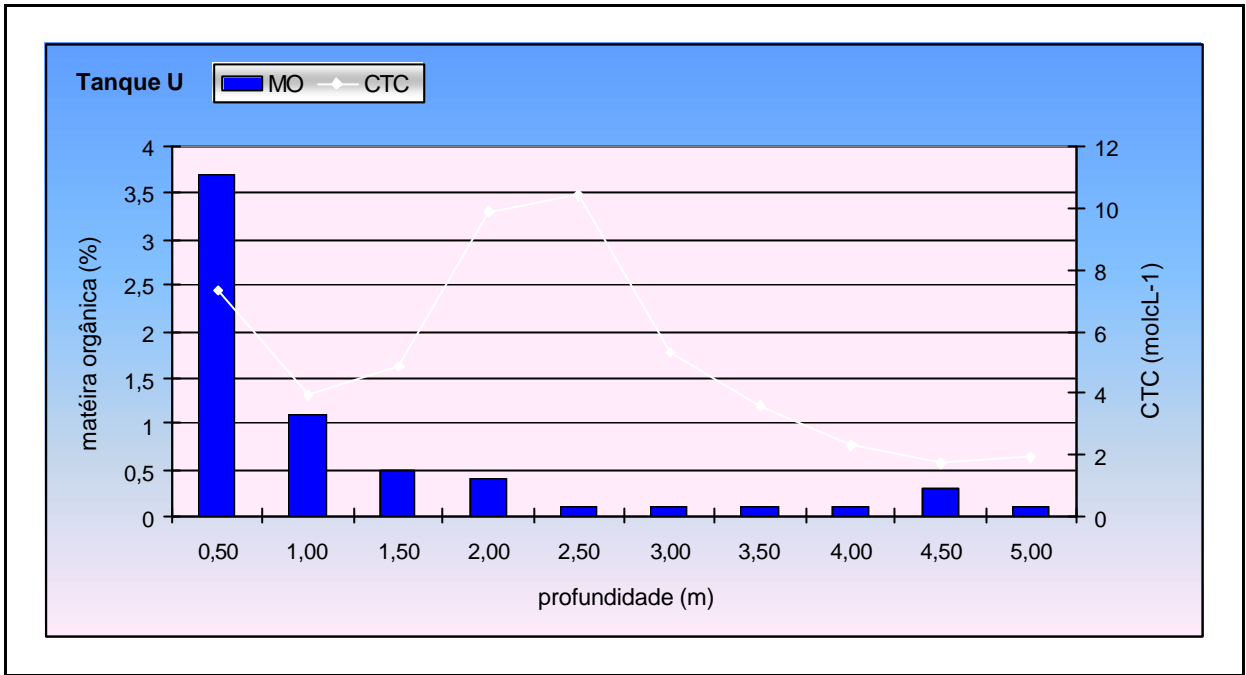


Figura 4-8 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque U.

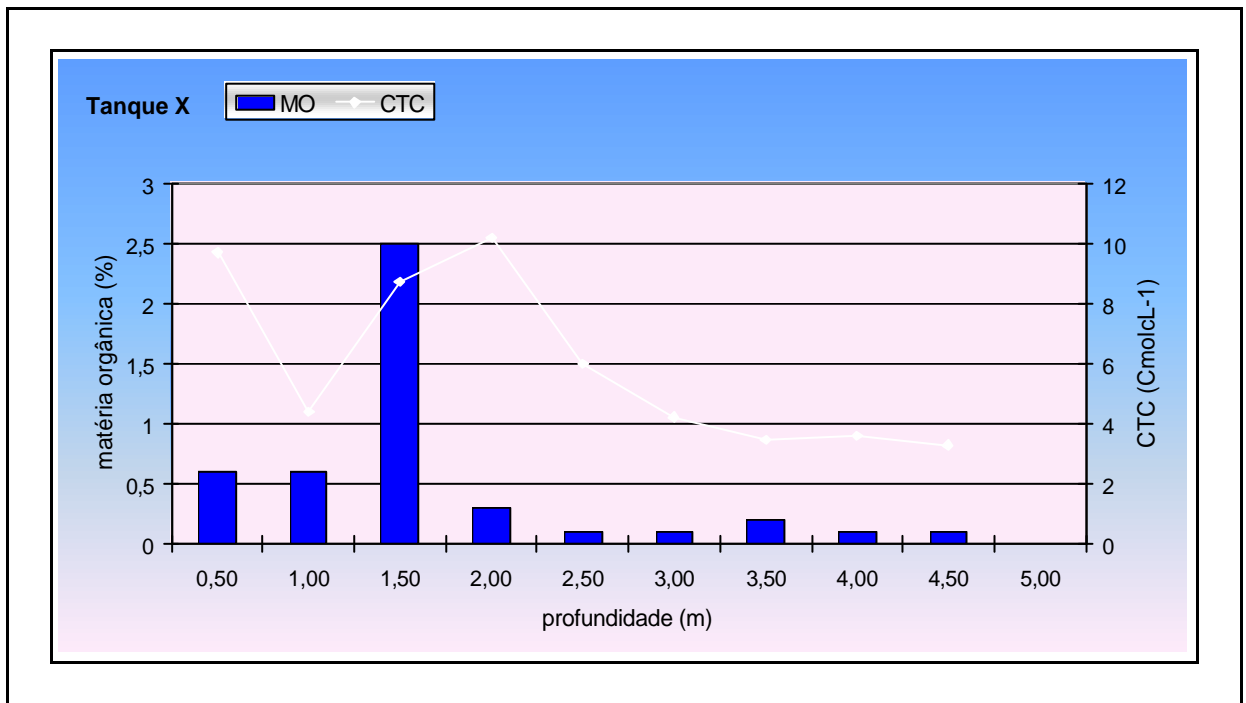


Figura 4-9 Variação dos teores de matéria orgânica e CTC ao longo do perfil do tanque X.

A análise dos gráficos indica que a matéria orgânica, no presente caso, tem pequena influência na CTC do sítio e que há boa correlação entre os teores de argila e os valores de CTC. Essas observações demonstram que a adsorção dos contaminantes ao meio em estudo está relacionada a CTC do argilomineral presente.

#### 4.2.2. Os teores dos contaminantes no solo

##### 4.2.2.1. Os hidrocarbonetos totais de petróleo

Os hidrocarbonetos identificados nessa etapa pelo método EPA 5021, são de menor cadeia carbônica e, portanto, mais leves e voláteis, como os BTEX e alguns poliaromáticos de cadeia pequena como o naftaleno. Esses hidrocarbonetos têm a tendência à se concentrarem preferencialmente na fase gasosa do solo. São extremamente móveis, tanto por sua maior solubilidade como pela tendência a volatilização (Schianetz, 1999) pois, quanto maior o número de carbonos, menos volátil é o hidrocarboneto. Assim, o aumento da cadeia de carbonos está associado à menor mobilidade do composto no solo e à maior facilidade em ficar adsorvido à matéria orgânica. Os mais leves são mais facilmente eliminados biologicamente em comparação aos mais pesados (Finotti *et al.*, 2001 e Schianetz, 1999). A presença de teores tão elevados de hidrocarbonetos como os encontrados no tanque U, podem indicar que esses hidrocarbonetos são jovens no ambiente. O Tanque U foi considerado com um “*hot spot*” na Malha Pioneira. A variação dos teores de TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) ao longo do perfil amostrado no tanque U é apresentado na figura 4-10.

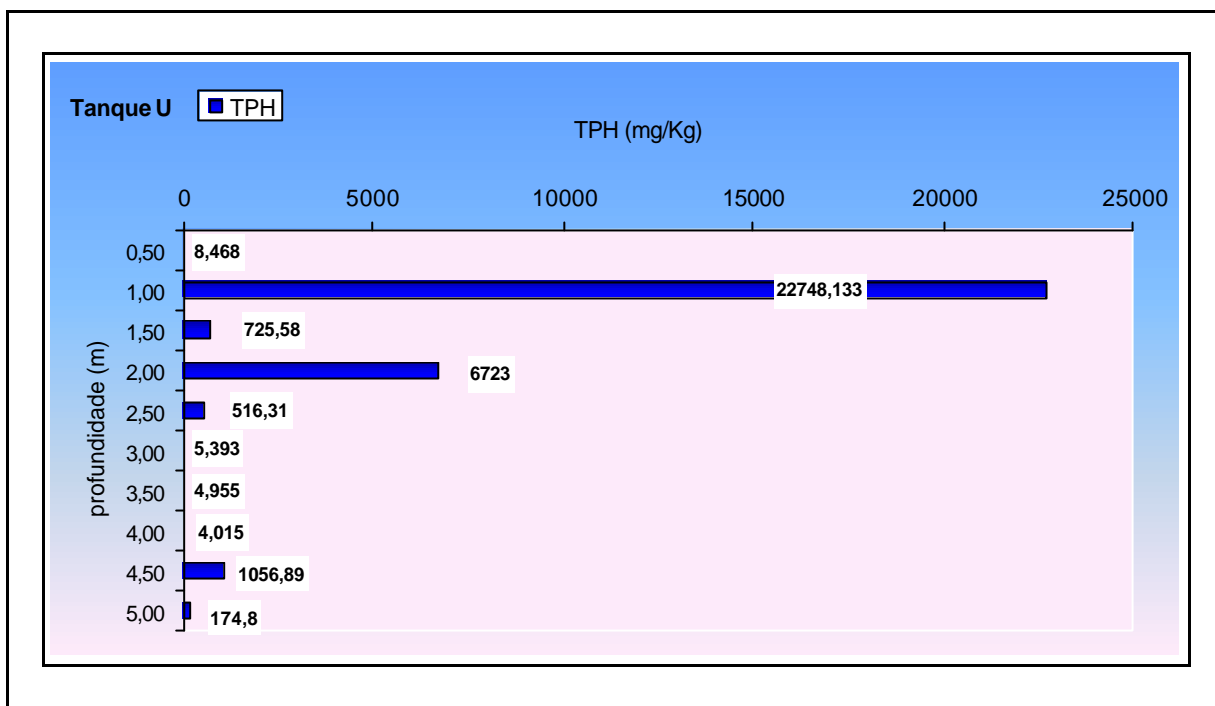


Figura 4-10 Variação dos teores de TPH no tanque U ao longo do perfil de solo amostrado.

Os valores chamados de meta (S) na Norma Holandesa são os valores abaixo dos quais existe um risco tolerável para as pessoas, plantas e animais e ao ecossistema e, para os TPH's, o valor de meta é de 50mg/kg. Os valores de intervenção considerados para os hidrocarbonetos totais é de 5.000mg/kg (Franken *et al*, 1999 e Schianetz, 1999).

O tanque U foi considerado como o "hot spot" da malha pioneira, superando os valores de intervenção de 5000mg/kg, nas profundidades de 1m e 2m. Já os valores de meta foram ultrapassados nas profundidades de 1,5m, 2,5m, 4,5m e 5m.

O comportamento dos dados suscita a hipótese dos hidrocarbonetos estarem percolando através do perfil do dique, o que explicaria os valores de 6700mg/kg na amostra dos 2m e 1056mg/kg na amostra dos 4,5m. Essa situação classifica as barreiras argilosas dos diques de contenção como ineficientes para contenção dos hidrocarbonetos. Os dados preliminares obtidos indicam a necessidade de um número maior de amostras ao longo da área, bem como a verificação dos teores de

hidrocarbonetos e metais nas águas superficiais e subterrâneas no entorno da refinaria. Outra possibilidade é a ocorrência de vazamentos nas estruturas que armazenam/transportam o petróleo na área.

Nos demais tanques, apesar dos teores dos TPH's estarem abaixo dos valores de meta (S), alguns se mantêm estáveis ou até mesmo aumentam ao longo do perfil, como no furo executado no tanque R (figura 4-11).

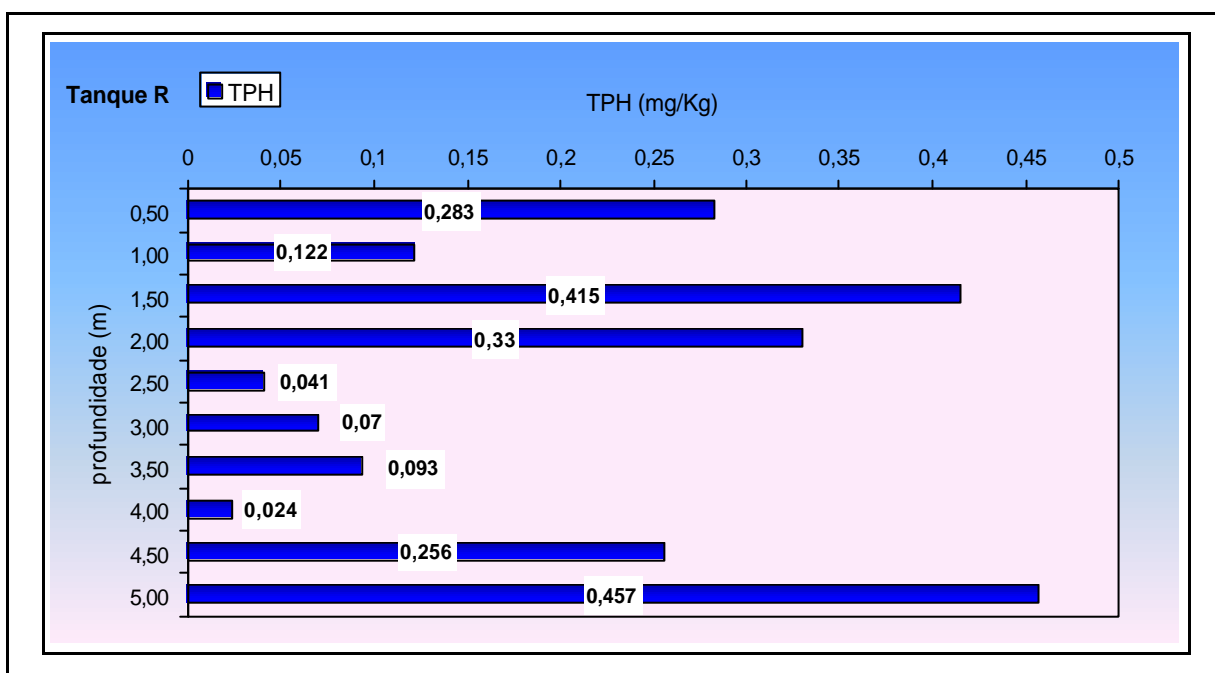


Figura 4-11 Variação dos teores de TPH no tanque R ao longo do perfil de solo amostrado.

O fato dos teores aumentarem ou se manterem constantes ao longo do perfil leva a considerar a questão levantada por Oliveira *et al.* (2002/2001) de que os meios compostos por argilominerais podem ser permeáveis aos hidrocarbonetos e que a permeabilidade inferida com o líquido percolante "água" pode não ser a mesma permeabilidade apresentada pelos líquidos orgânicos, ou seja, as propriedades físico-químicas do líquido percolantes influenciam na permeabilidade do meio.

Os teores de TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*) encontrados ao longo dos perfis amostrados podem ser interpretados como saturações residuais localizadas principalmente junto aos microporos do terreno avaliado, caracterizados como fortemente retidos e imóveis. Como o nível do lençol freático nos pontos averiguados é bastante alto, em média 1 metro, mesmo que o período de coleta de amostras tenha sido um período seco e com pouca pluviosidade, o líquido molhante, ou seja, a água, teria a tendência de ocupar os macroporos. Os hidrocarbonetos detectados pelo método utilizado têm a tendência de serem retidos nos microporos na forma residual, e formam uma película acima do nível d'água e acompanham a direção do seu fluxo. Essa teoria reforça o fato de que os hidrocarbonetos encontrados no tanque U foram recentemente adicionados ao meio. Os tanques R e X estavam fora de operação a algum tempo, ao contrário dos outros dois, porém os teores de hidrocarbonetos não diferenciam dos valores encontrados no tanque T, em operação. O que reforça a hipótese de que os teores encontrados sejam referentes à saturação residual do NAPL percolante. A oscilação do nível freático e as altas pluviosidades do inverno podem estar contribuindo para a diluição dos compostos solúveis presentes no petróleo e para a dispersão e diluição da contaminação através do meio. Os fatores de biodegradação também são atuantes no meio (Miles *et al.*, 2001), porém para sua quantificação estudos mais aprofundados e específicos seriam necessários.

As figuras 4-12 e 4-13 demonstram a variação dos teores de TPH ao longo dos perfis do tanque X e T.

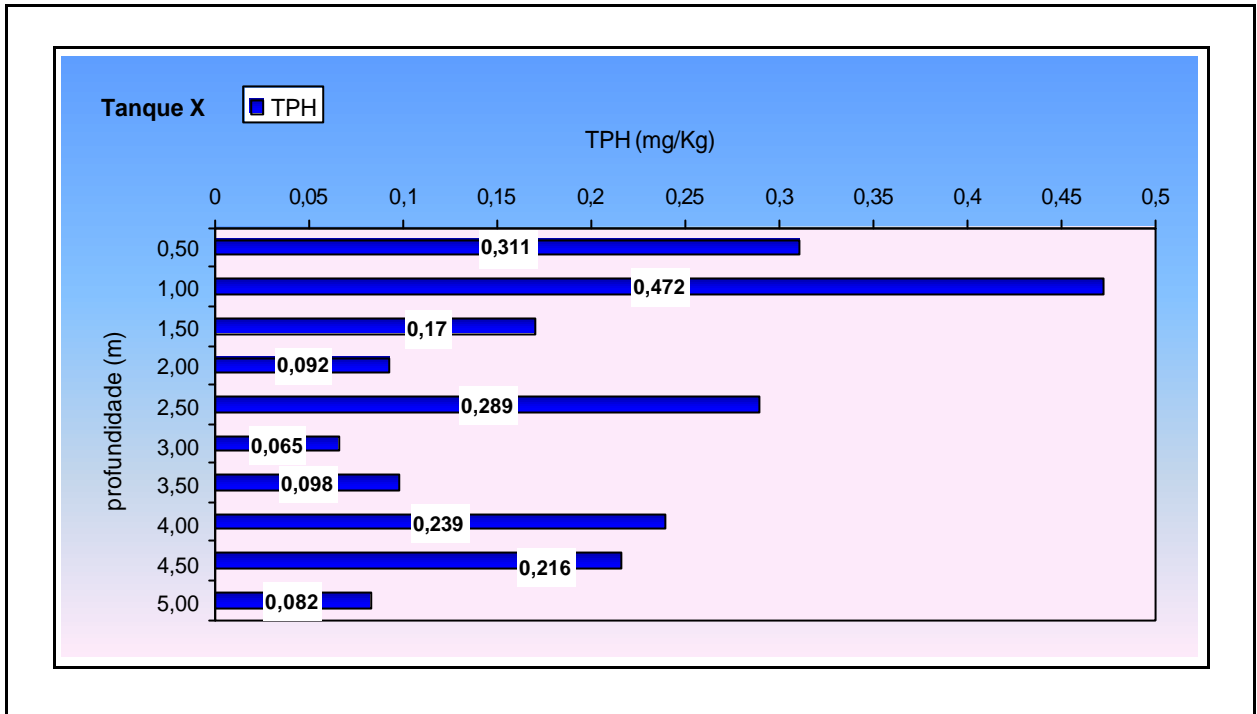


Figura 4-12 Variação dos teores de TPH no tanque X ao longo do perfil de solo amostrado.

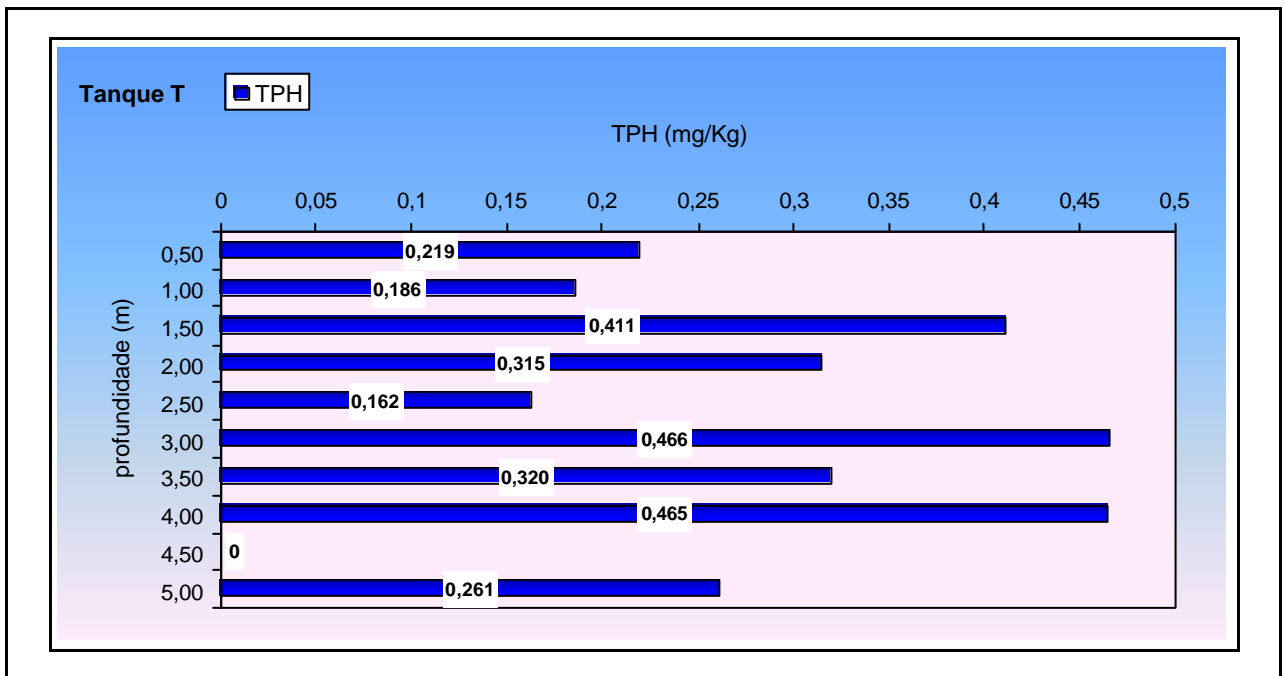


Figura 4-13 Variação dos teores de TPH no tanque T ao longo do perfil de solo amostrado.

Na tabela 4-5 apresentam-se os valores de meta e intervenção para teores de TPH e os teores encontrados em cada perfil amostrado. Os pontos que excederam os valores orientadores se encontram em destaque. A CETESB não definiu padrões de contaminação para hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH).

Tabela 4-5 Valores S (meta) e I (intervenção) para os teores de TPH nos tanques amostrados.

TPH (mg/Kg)				
S - VALOR DE META		I - VALOR DE INTERVENÇÃO		
50 mg/Kg		5.000 mg/Kg		
Profundidades	Tanque U	Tanque X	Tanque R	Tanque T
0,50	8,468	0,311	0,283	0,219
1,00	<b>22.748,00</b>	0,472	0,122	0,186
1,50	<b>725,587</b>	0,170	0,415	0,411
2,00	<b>6.723,00</b>	0,092	0,330	0,315
2,50	<b>516,00</b>	0,289	0,041	0,162
3,00	5,393	,0,065	0,007	0,466
3,50	4,955	0,098	0,093	0,320
4,00	4,015	0,239	0,024	0,465
4,50	<b>1.056,899</b>	0,216	0,256	-----
5,00	<b>174,894</b>	0,082	-----	0,261

#### 4.2.2.2. Os metais ao longo do perfil

Os metais podem ter seus teores de ocorrência nos solos relacionados com seu material de origem e por isso são considerados de ocorrência natural (“naturalmente presentes”) tanto pela norma Holandesa quanto pela CETESB. Não há um valor de “background” para solos brasileiros, o que dificulta a interpretação dos dados obtidos em campanhas de amostragem de investigação, pois muitos fatores podem influenciar na ocorrência dos metais nos solos, dificultando a quantificação da ação antropogênica nos teores obtidos. Esses elementos considerados como “naturalmente presentes”, têm seus valores médios mundiais referenciados por Rose *et al.* (1979) e Kabata-Pendias *et al.* (1986), os valores de meta da Lista Holandesa e, recentemente, a normatização existente no país

desenvolvida pela CETESB que relacionam os valores em que o solo é considerado limpo. A tabela 4-6 reporta valores de ocorrência para solos argilosos de Kabata-Pendias *et al.* (1986) e Rose *et al.* (1979) considerados como médias mundiais e, também, o valor de qualidade para solos e os “valores de alerta” considerados pela CETESB como valores que indicam a necessidade de monitoração da área buscando evitar medidas de intervenção. A Lista Holandesa que trabalha com a multifuncionalidade do solo, tem como valores de meta solos que poderiam ter qualquer utilização, já os valores de intervenção são resultado de estudos baseados nas avaliações de risco considerando a saúde humana e os riscos ecotoxicológicos e são resultados dos estudos desenvolvidos pelo Instituto Nacional de Saúde Humana e Meio Ambiente da Holanda (RIVM).

Tabela 4-6 Relação dos valores de referência.

<b>Metais</b>	<b>Média mundial *</b>	<b>Média mundial*</b>	<b>CETESB qualidade</b>	<b>CETESB alerta</b>	<b>VROM# meta (S)</b>	<b>VROM# intervenção (I)</b>
mg/Kg						
Hg	0,06	0,056	0,05	0,5	0,3	10
Cd	0,26	xxxx	0,5	3	0,8	12
Pb	21	17	17	100	85	530
Ni	19	17	13	30	35	210
Cr	19	10	40	75	100	380

\*Média mundial (Kabata-Pendias *et al.*,1986). \*\*média mundial (Rose *et al.*, 1979), (Casarini *et al.*, 2001), (Franken,1999).

A lista holandesa parte do princípio da multifuncionalidade dos solos e água estabelecendo, como referenciado no capítulo 2, os valores STI. De acordo com os teores de argila e matéria orgânica presente nos solos, os valores S são recalculados. As tabelas 4-7, 4-8, 4-9 e 4-10 apresentam a adequação aos teores de argila e matéria orgânica de acordo com os valores de argila e matéria orgânica encontrados nos locais amostrados (Casarini *et al.*, 2001).



Tabela 4-7- Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque U.

<b>TANQUE U (mg/kg)</b>						
<b>Profundidades (m)</b>	<b>Cr</b>	<b>Valor S</b>	<b>Pb</b>	<b>Valor S</b>	<b>Hg</b>	<b>Valor S</b>
0,50	62	100	167	78,7	0,13	0,291
1,00	24	104	13	78,1	0,04	0,293
1,50	32	138	11	94,5	0,03	0,350
2,00	30	142	13	96,4	0,02	0,357
2,50	29	116	10	83,1	0,02	0,310
3,00	26	90	10	70,1	0,02	0,268
3,50	16	80	10	65,1	0,02	0,251
4,00	13	70	10	60,1	0,02	0,234
4,50	13	66	10	58,3	0,02	0,227
5,00	14	70	10	60,1	0,01	0,234

Tabela 4-8- Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque T.

<b>TANQUE T (mg/kg)</b>						
<b>Profundidades (m)</b>	<b>Cr</b>	<b>Valor S</b>	<b>Pb</b>	<b>Valor S</b>	<b>Hg</b>	<b>Valor S</b>
0,50	18	100	12	75,7	0,08	0,286
1,00	15	114	10	115,2	0,03	0,310
1,50	16	126	10	84,4	0,02	0,316
2,00	22	122	10	88,3	0,03	0,329
2,50	20	122	10	86,3	0,03	0,322
3,00	25	120	14	85,2	0,03	0,319
3,50	24	94	10	72,2	0,02	0,275
4,00	38	162	19	106,4	0,04	0,391
4,50	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5,00	16	116	10	83,1	0,02	0,312

Tabela 4-9 Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque R.

<b>TANQUE R (mg/kg)</b>						
<b>Profundidades (m)</b>	<b>Cr</b>	<b>Valor S</b>	<b>Pb</b>	<b>Valor S</b>	<b>Hg</b>	<b>Valor S</b>
0,50	16	88	10	69,8	0,02	0,265
1,00	10	84	10	67,4	0,02	0,258
1,50	26	106	10	78,3	0,04	0,295
2,00	26	104	10	77,3	0,02	0,292
2,50	25	94	10	72,2	0,02	0,275
3,00	13	72	10	61,1	0,01	0,237
3,50	16	72	10	61,1	0,02	0,237
4,00	17	72	10	61,2	0,02	0,237
4,50	21	100	10	75,2	0,02	0,285
5,00	49	162	15	106,2	0,02	0,390

Tabela 4-10- Adequação dos valores S (meta) para os teores de argila e matéria orgânica no tanque X.

<b>TANQUE X (mg/kg)</b>						
<b>Profundidades (m)</b>	<b>Cr</b>	<b>Valor S</b>	<b>Pb</b>	<b>Valor S</b>	<b>Hg</b>	<b>Valor S</b>
0,50	29	122	11	86,6	0,02	0,323
1,00	12	94	10	72,6	0,02	0,275
1,50	31	128	10	91,5	0,02	0,336
2,00	43	142	10	96,3	0,03	0,356
2,50	19	94	10	72,1	0,02	0,274
3,00	16	94	10	72,1	0,01	0,274
3,50	14	76	10	63,2	0,01	0,244
4,00	15	74	10	62,1	0,01	0,240
4,50	13	76	10	63,1	0,01	0,244
5,00	-----	-----	-----	-----	-----	-----

De acordo com a Norma Holandesa e após terem sido feitas as conversões de adequação dos teores de argila e matéria orgânica para os solos, o valor de meta (78,7mg/kg) para o chumbo foi ultrapassado no tanque U, na camada de 0,50m, alcançando 167mg/kg como demonstra a tabela 4-7. O que reafirma o tanque U como um “*hot spot*”, sugerindo a necessidade da realização de análises mais detalhadas.

A CETESB considera o “valor de qualidade” para o chumbo em 17mg/kg e o “valor de alerta” foi fixado em 100mg/kg para solos. Apesar do teor de chumbo na camada 0,5m ter excedido o valor de meta, a norma Holandesa dentro do sistema “STI”, considera necessário o monitoramento e análises mais detalhadas do sítio estudado quando os valores ultrapassam os valores de “T” (alerta) que é a média entre os valores de meta e intervenção, no caso em questão ficando em torno de 300mg/kg. Já a CETESB classificou o valor de alerta para o chumbo em 100mg/kg, e considera que quando os valores dos metais ultrapassam os “valores de qualidade” não é necessário o monitoramento e análises complementares, indicando essas medidas quando os valores de alerta são ultrapassados, como no caso do elemento chumbo no tanque U. As duas metodologias de interpretação tem seus valores de intervenção diferentes entre si, principalmente pelos princípios adotados, a Holanda parte do princípio da multifuncionalidade dos recursos naturais, fixando os valores de intervenção para o chumbo em 530mg/kg, indiferentemente do tipo de utilização da área. A CETESB, apesar de admitir a dificuldade do estabelecimento do cenário a ser adotado (residencial e industrial), como no caso da refinaria que, apesar de ser utilizada como área industrial, a pouco mais de uma centena de metros há ocupação antrópica residencial e um recurso hídrico utilizado direta ou indiretamente para irrigação de lavouras e abastecimento público após tratamento convencional. Em torno desse ponto, “definição do cenário”, há inúmeras discussões a serem estabelecidas, passando inclusive pela investigação mais aprofundada da eficiência das barreiras argilosas na área em questão. Caso a área fosse considerada como área industrial, o valor de intervenção para o chumbo é de 1.200mg/kg, ou seja, o dobro do valor de intervenção da norma holandesa. Se a área fosse considerada como área mista, ou seja, residencial e industrial, questionando a eficiência total dos procedimentos de contenção do contaminantes

ao meio, o valor de intervenção seria 350mg/kg, ou seja, menor do que o da norma holandesa. Quando são realizadas as avaliações de risco para cada caso específico, como com a aplicação da RBCA (ASTM,1998), no intuito de avaliar o risco que a área oferece aos receptores, para então buscar-se os níveis de remediação, conforme o risco oferecido os valores de intervenção podem ser menores ou até mesmo muito maiores, principalmente pela diferença de conceitos.

Buscando analisar a interação das barreiras argilosas com os contaminantes, as figuras 4-14 a 4-17 correlacionam os teores de CTC e os contaminantes analisados no tanque T. Há uma forte tendência de correlação entre os valores de CTC com os teores dos metais. Pode-se observar que o maior valor de CTC foi encontrado na profundidade de 4 metros, onde também estão correlacionados os maiores teores de argila, como demonstra a figura 4-3. Com exceção do mercúrio, os demais metais como o chumbo, considerado um metal de baixa mobilidade, cromo, níquel corresponderam em seus maiores teores na profundidade de 4m. Isso pode ser indicativo de que o chumbo pode estar sendo adicionado ao meio junto com os NAPL's operacionalizados na área. Observa-se uma alta correlação entre a CTC com a retenção dos metais. O nível d'água constatado no furo executado no tanque T foi de 0,80 metros. No período em que os furos foram executados o clima se apresentava bastante seco.

Entre os metais analisados no tanque T somente o mercúrio não apresentou seu maior teor junto à profundidade de 4 metros.

Na figura 4-18 estão demonstradas as variações no tanque T, ao longo do perfil, dos teores de TPH relacionados com os valores de CTC.

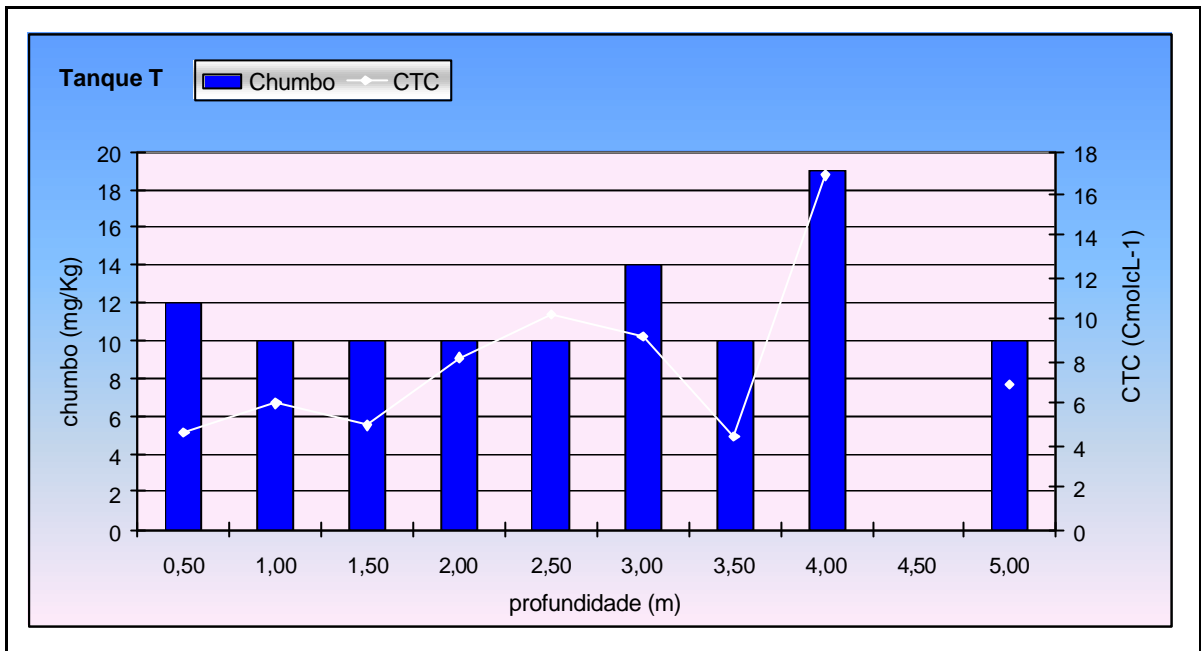


Figura 4-14 Variação de chumbo ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC.

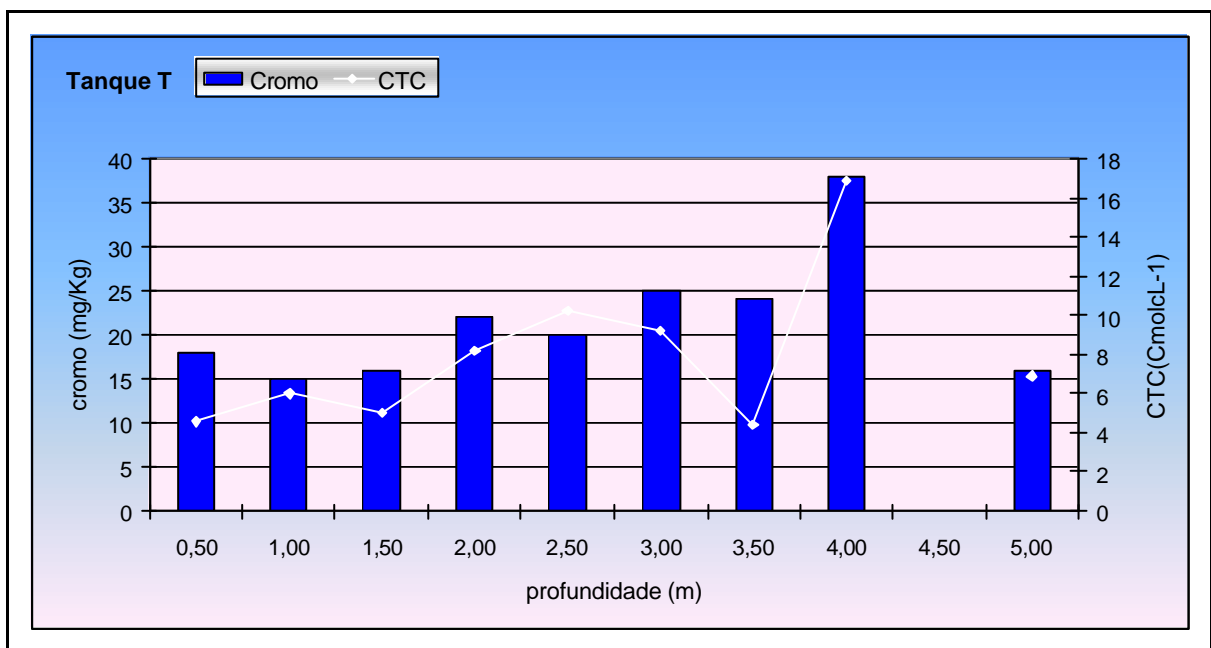


Figura 4-15 Variação de cromo ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC.

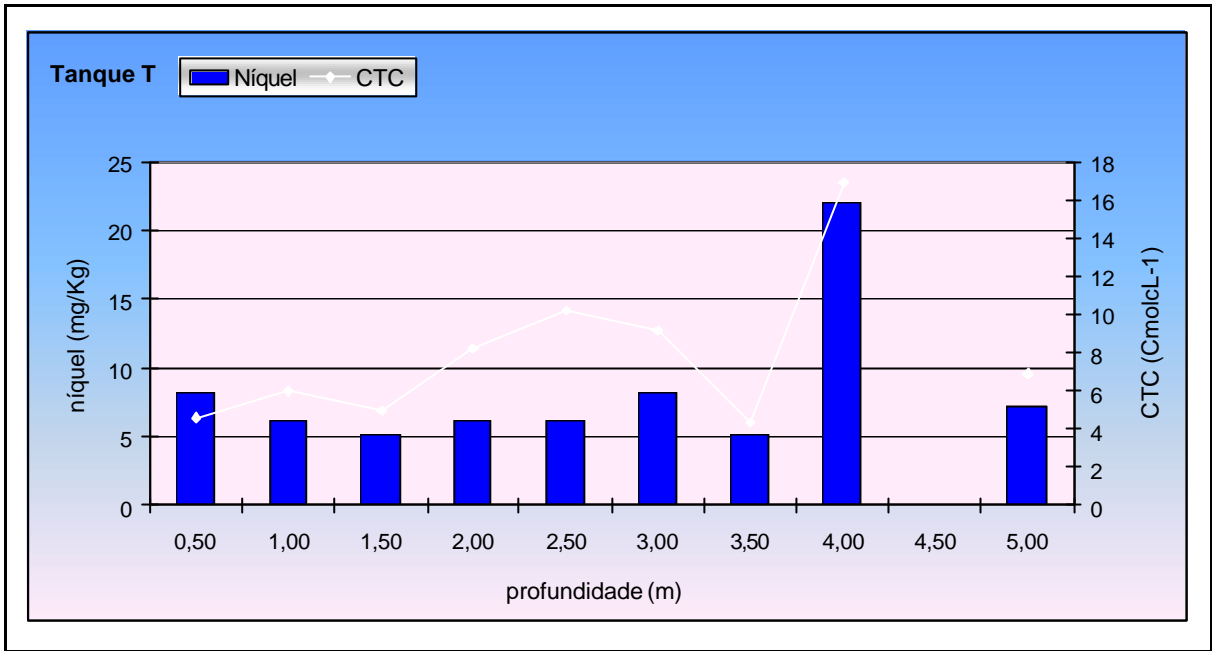


Figura 4-16 Variação de níquel ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC.

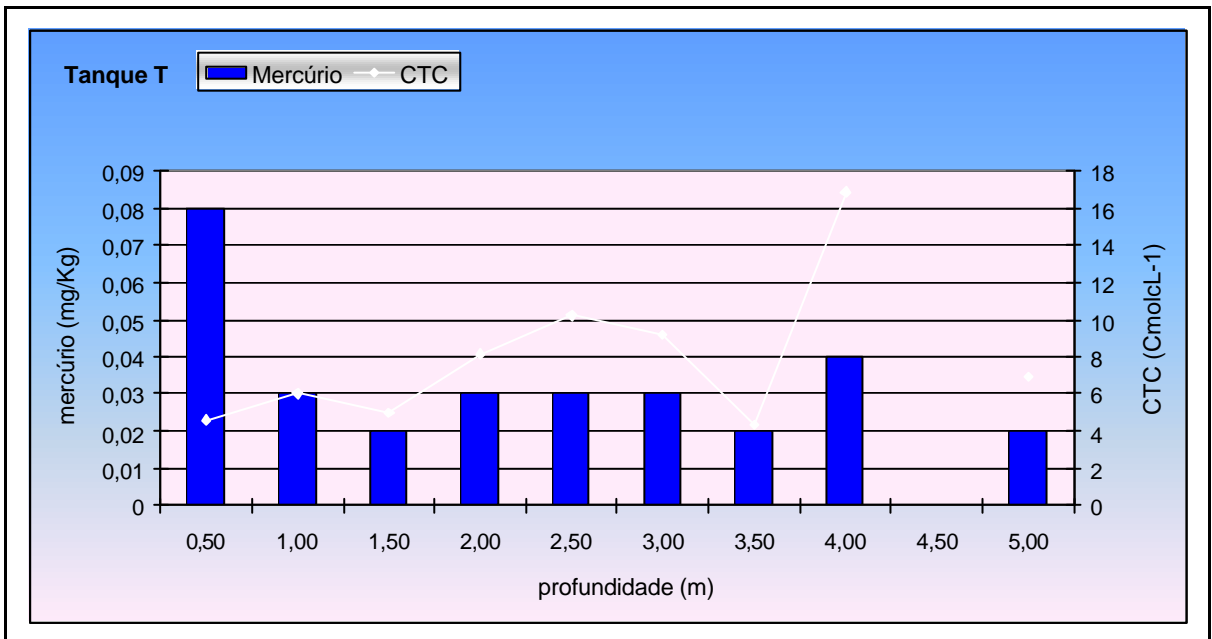


Figura 4-17 Variação do mercúrio ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC.

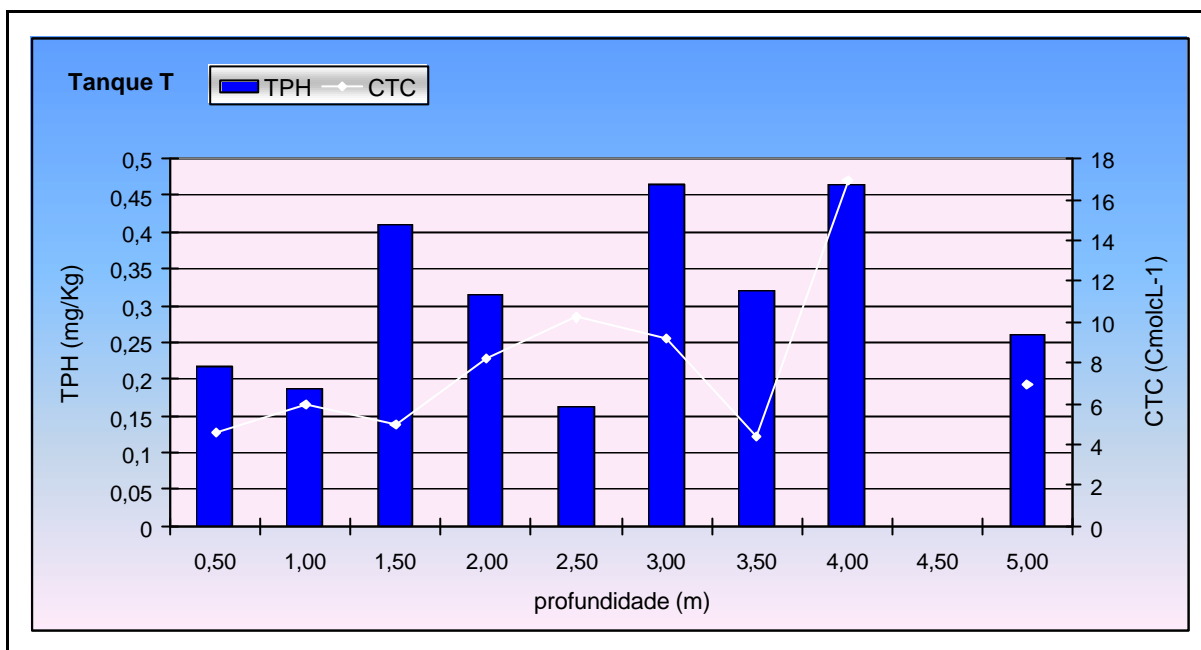


Figura 4-18 Variação de TPH ao longo do perfil do tanque T correlacionados aos valores de CTC.

É interessante salientar a pouca correlação existente entre a CTC e os teores de ocorrência dos TPH's ao longo do perfil, sendo indicativo de que realmente não ocorrem ligações entre os sítios ativos da superfície das argila como os líquidos apolares. Porém os maiores teores de TPH coincidem com a mesma profundidade onde foram encontrados os teores mais altos dos metais, com exceção do mercúrio que apresenta seu segundo maior teor na profundidade de 4m, reforçando a hipótese da correlação entre os NAPL e os metais no presente caso.

As figuras 4-19, 4-20, 4-21 e 4-22 demonstram a variação dos contaminantes analisados relacionados aos valores de CTC ao longo do perfil do tanque X. Observa-se a mesma tendência do tanque T, os maiores valores dos metais corresponderem a camada do perfil com maior CTC, com exceção do chumbo, que abaixo de 1m de profundidade os teores relacionados são os limites de detecção do método utilizado para análise. O maior valor de TPH encontrado nesse caso não corresponde a mesma camada do maiores teores dos metais, localizando-se na camada de 1m. Porém seus maiores teores estão entre a camada superficial e a

camada de até 2,5m, intervalo onde se encontra os maiores valores de todos os metais analisados.

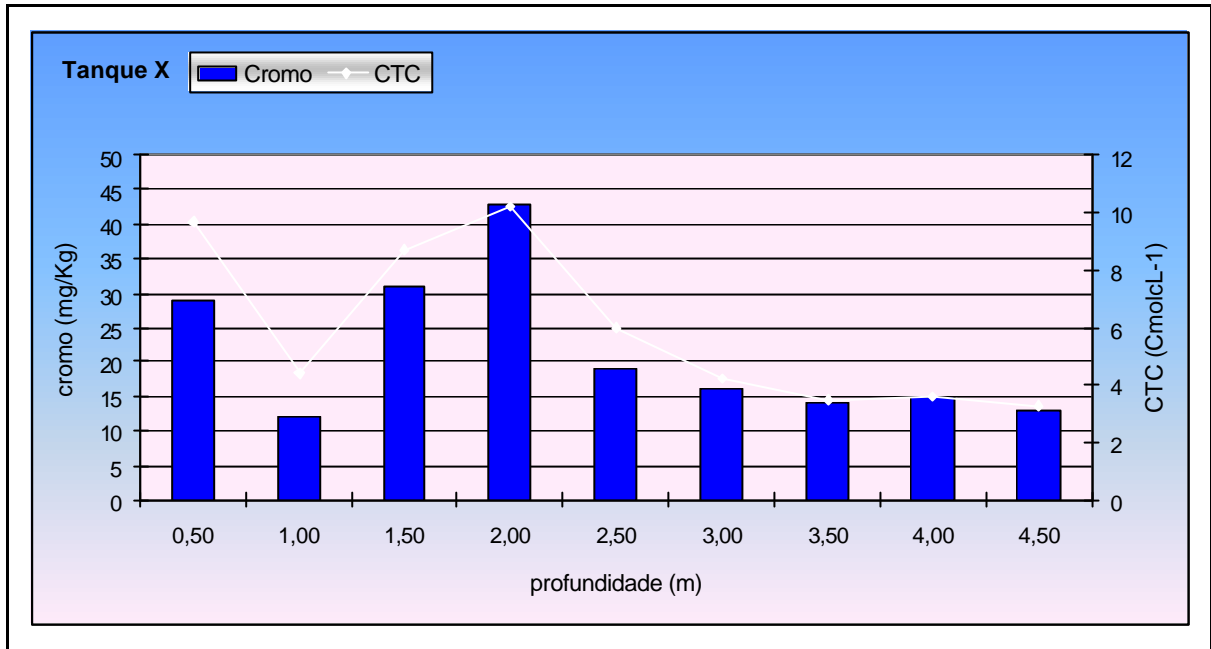


Figura 4-19 Variação de cromo ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC.

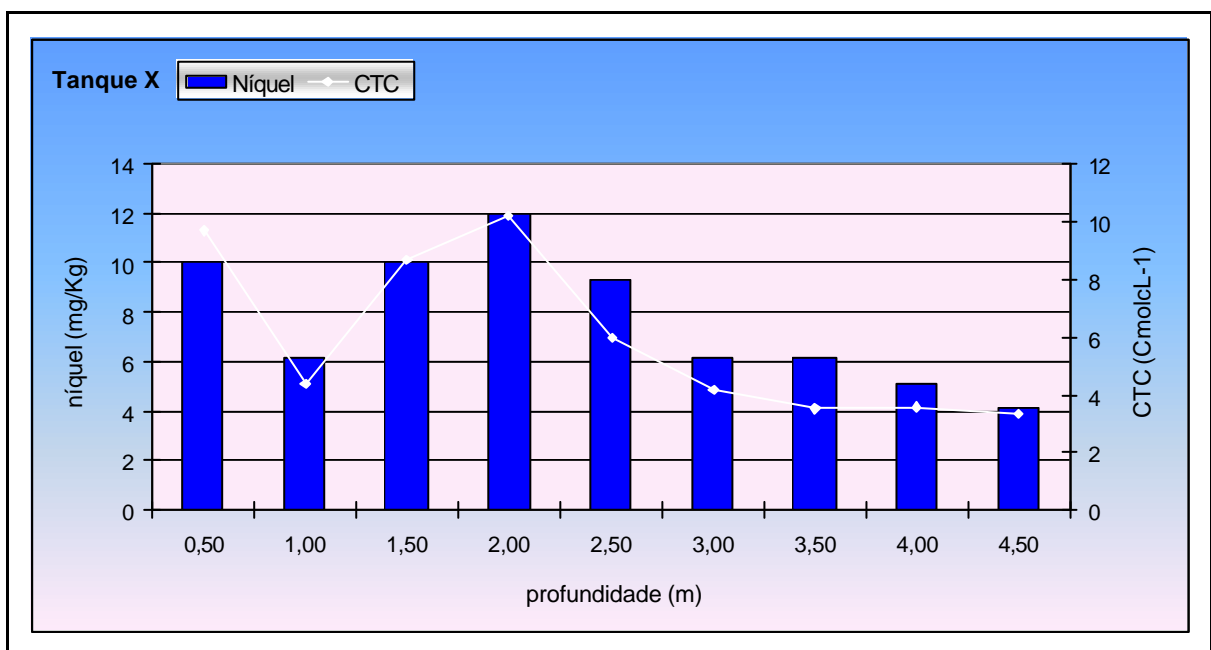


Figura 4-20 Variação de níquel ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC.



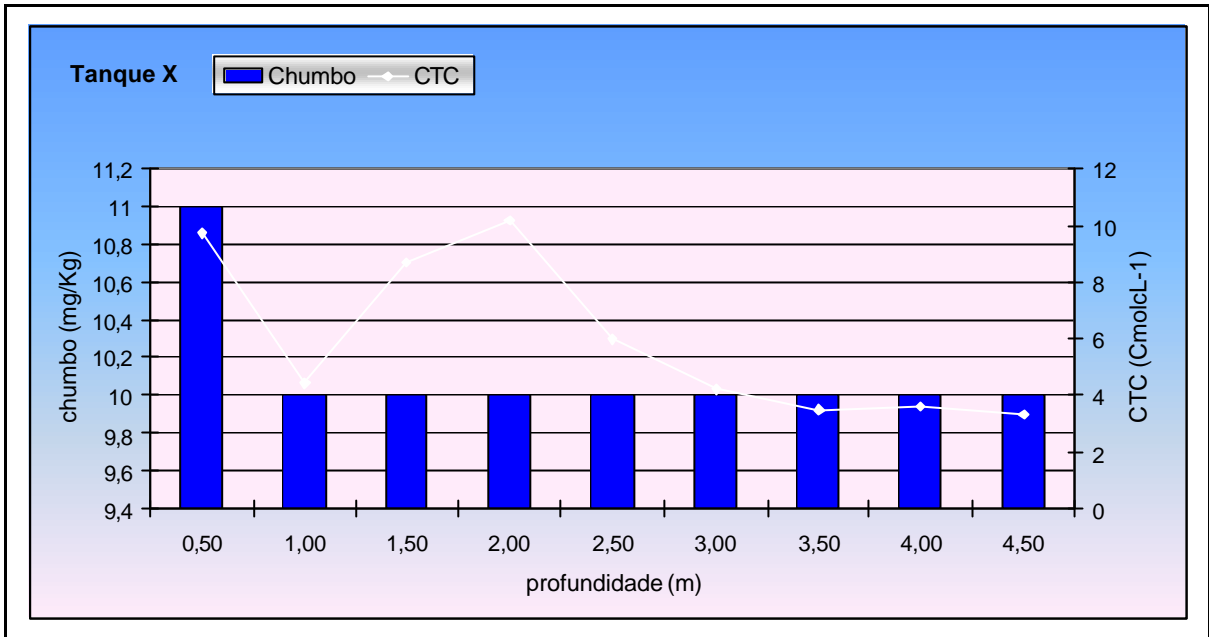


Figura 4-21 Variação de chumbo ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC.

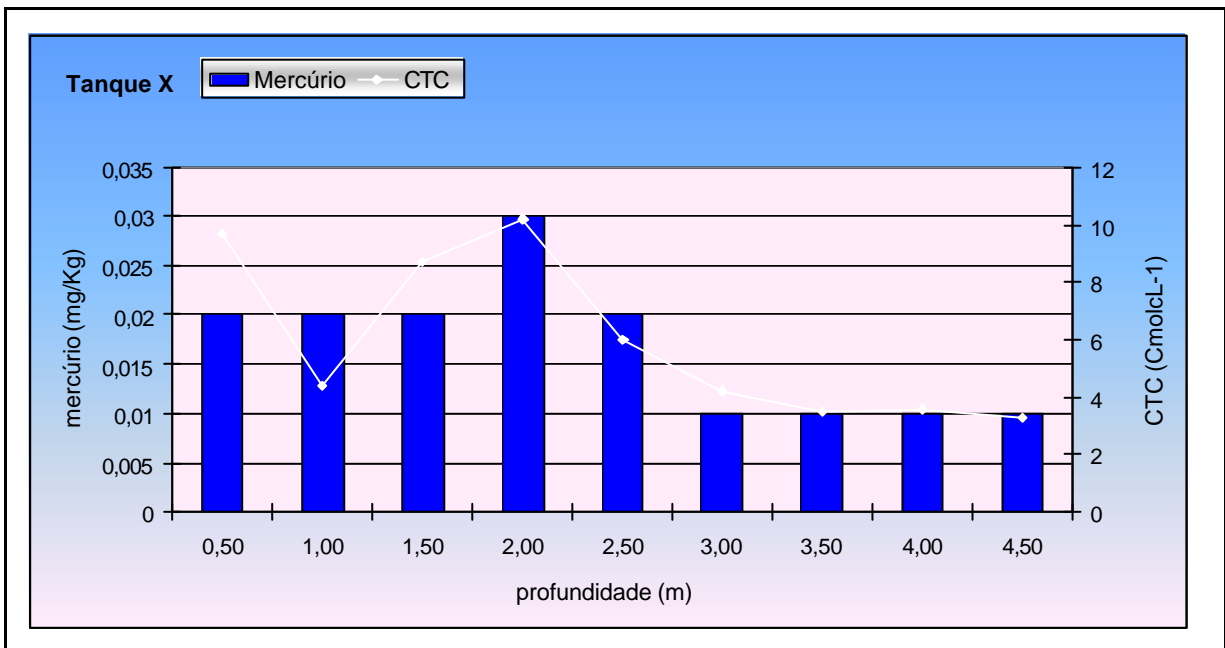


Figura 4-22 Variação de mercúrio ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC.

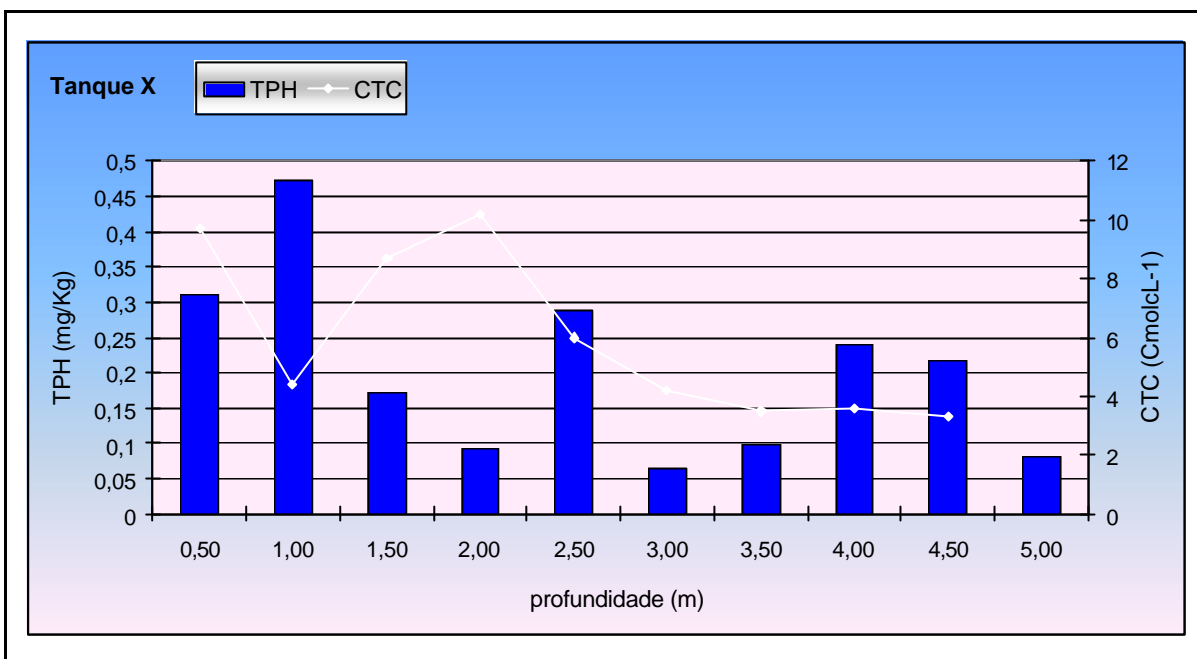


Figura 4-23 Variação nos teores de TPH ao longo do perfil do tanque X correlacionados aos valores de CTC.

As figuras 4-24, 4-25, 4-26, 4-27 e 4-28 demonstram a variação dos contaminantes ao longo do perfil amostrado no tanque R. O nível d'água constatado no furo executado no tanque R foi de 1,76 metros, o mais baixo dos pontos amostrados. No período em que os furos foram executados, o clima se apresentava bastante seco.

No tanque R a mesma tendência é observada, uma correlação entre os teores dos metais e a CTC. O níquel é o metal que melhor se correlaciona aos valores de CTC em todos os tanques. No tanque R há um aumento nos teores de argila e CTC na amostra coletada a 5m de profundidade, assim como os outros perfis, os maiores teores dos contaminantes analisados corresponderam a camada com maior CTC, no tanque R a exceção é o mercúrio, que tem seu maior teor a 1,5m de profundidade correspondendo ao segundo maior teor de TPH no perfil. Na amostra a 5m também são constatados os maiores teores de TPH no perfil do tanque R, seguido pelo ponto a 1,5m de profundidade.

As figuras 4-29, 4-30, 4-31, 4-32 e 4-33 demonstram a variação dos contaminantes ao longo do perfil amostrado no tanque U. No tanque U o nível

d'água constatado no furo executado foi de 0,55m, o mais alto dos pontos levantados.

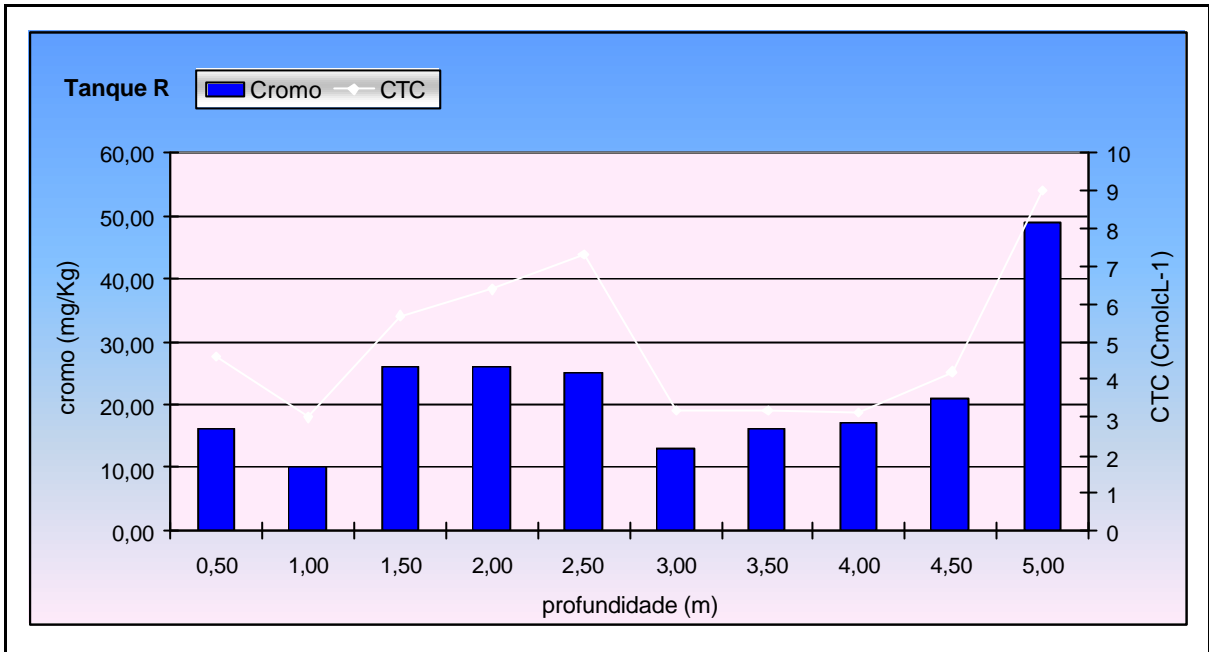


Figura 4-24 Variação de cromo ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC.

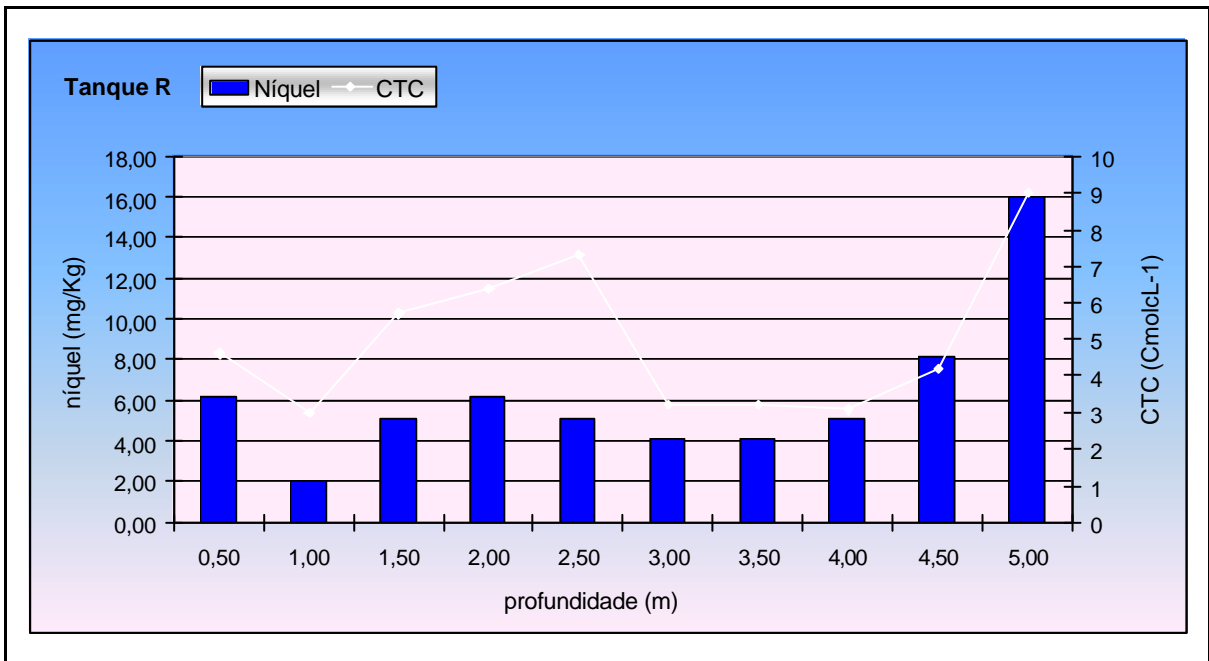


Figura 4-25 Variação de níquel ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC.

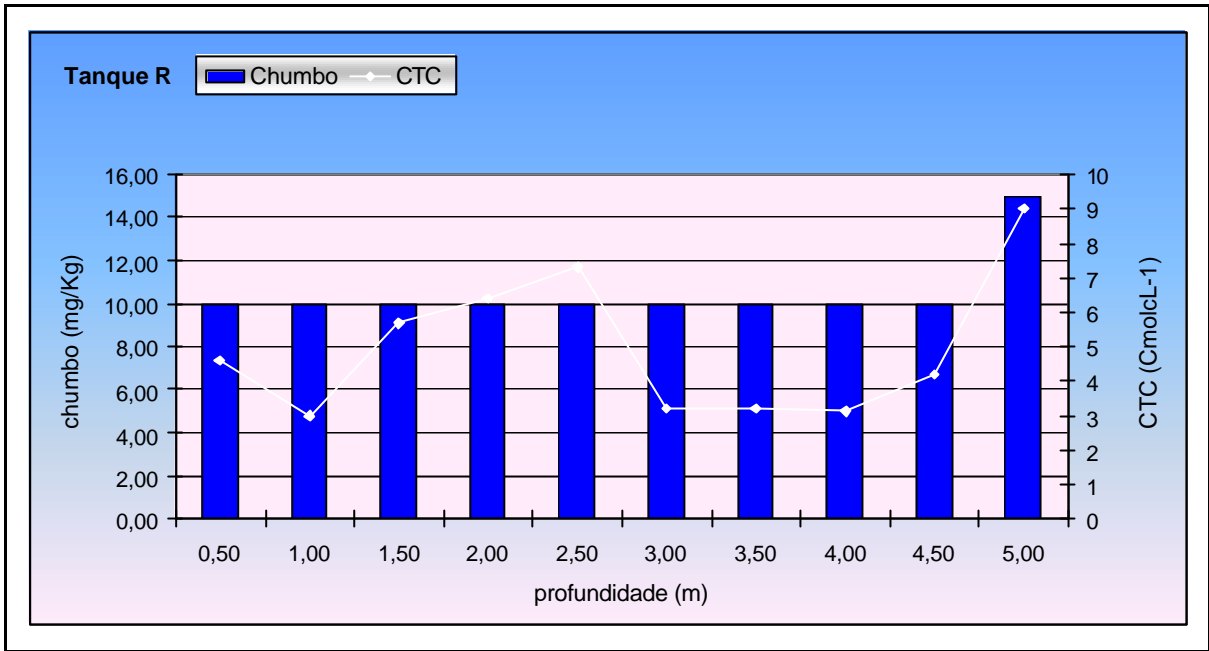


Figura 4-26 Variação de chumbo ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC.

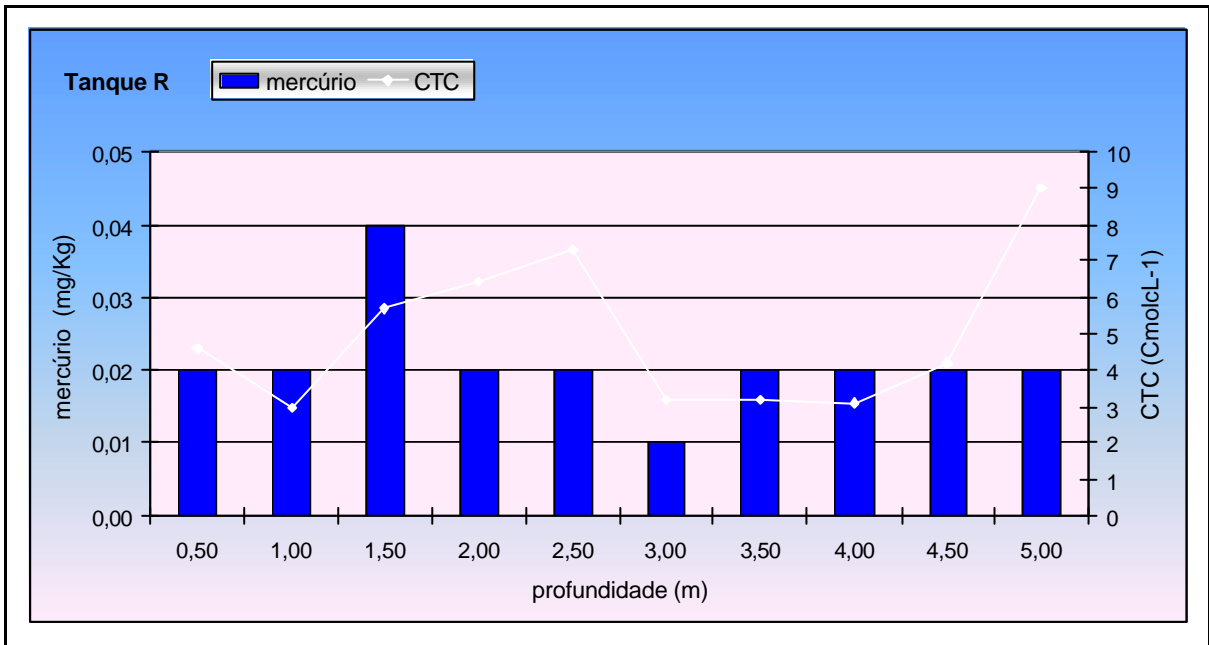


Figura 4-27 Variação de mercúrio ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC.

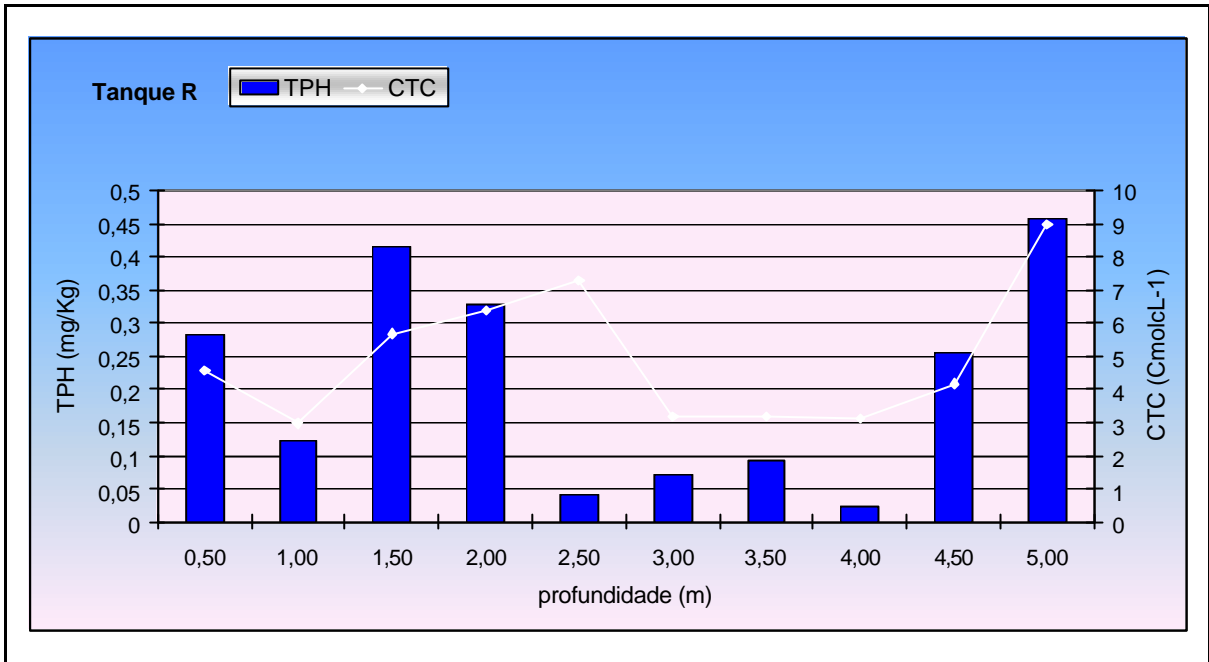


Figura 4-28 Variação de TPH ao longo do perfil do tanque R correlacionados aos valores de CTC.

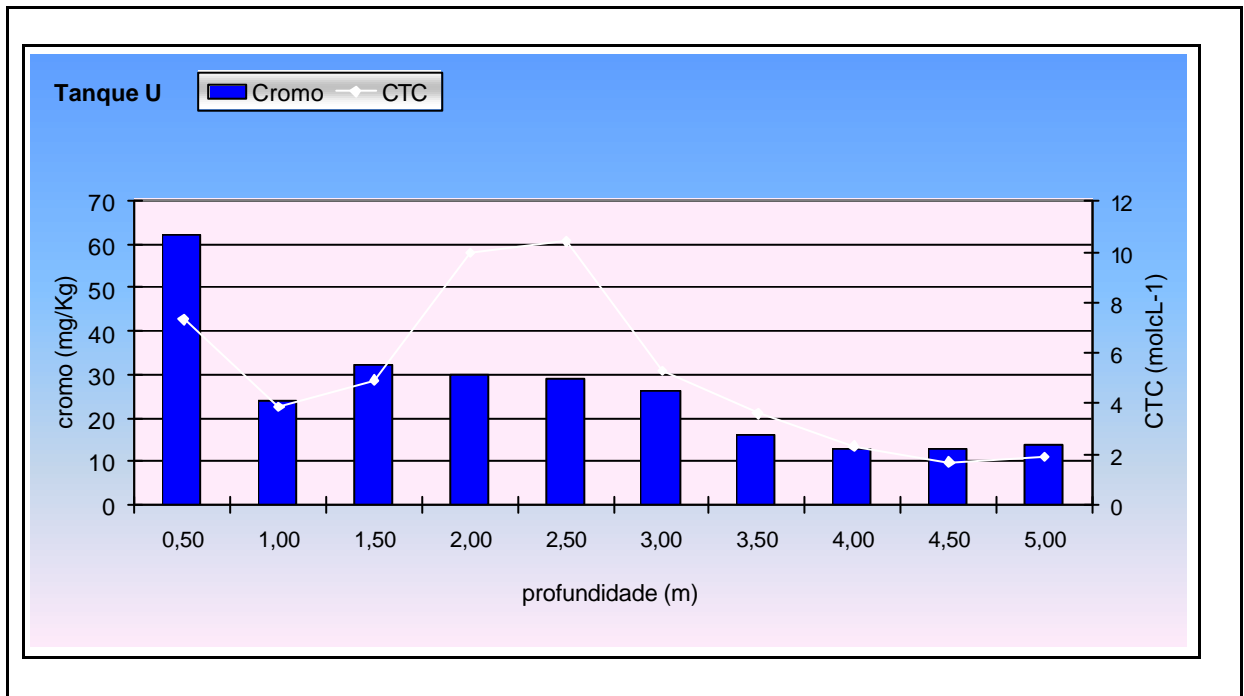


Figura 4-29 Variação nos teores de cromo ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.

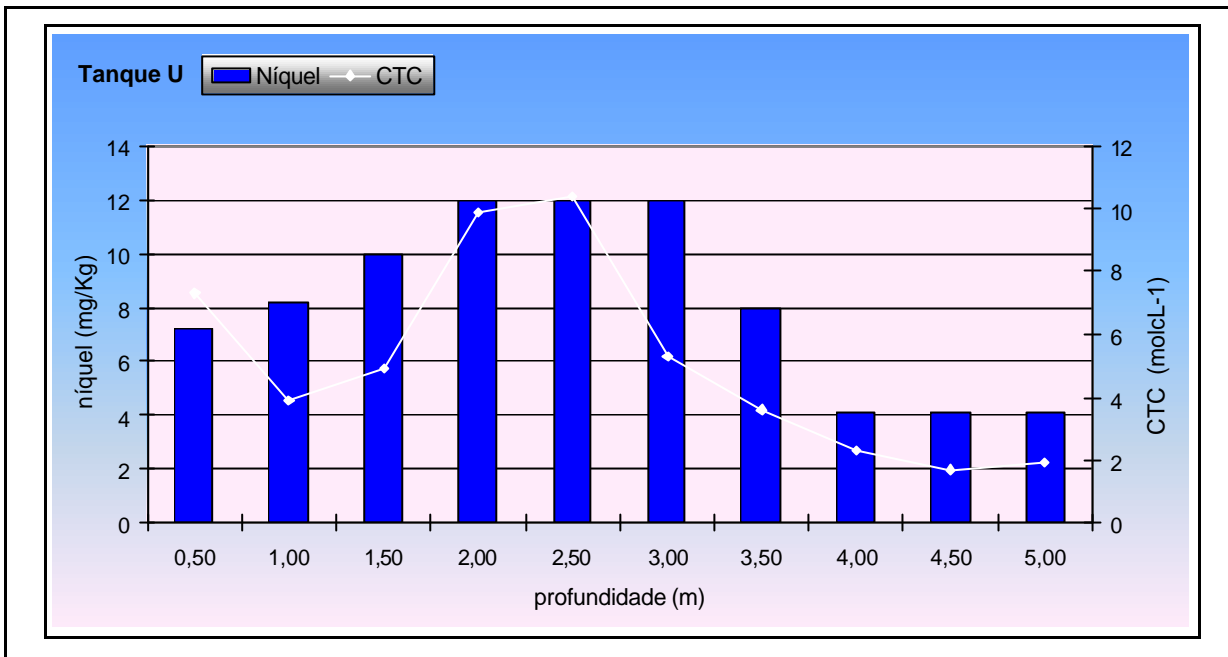


Figura 4-30 Variação nos teores de níquel ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.

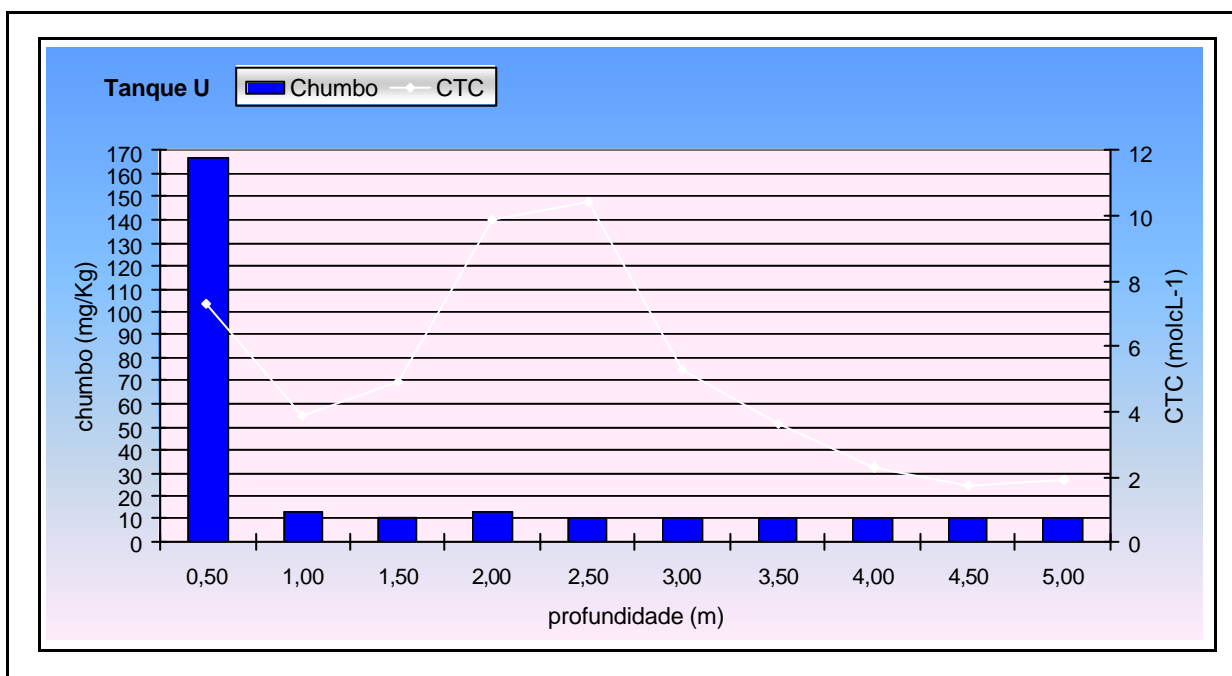


Figura 4-31 Variação nos teores de chumbo ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.

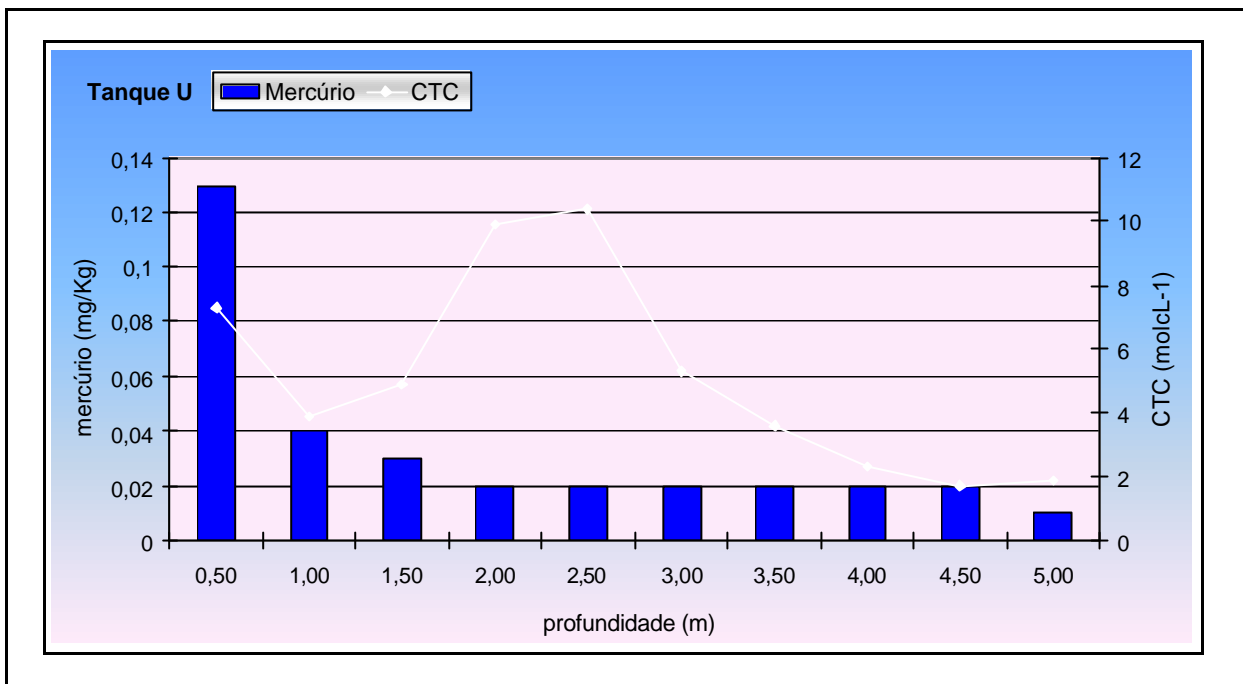


Figura 4-32 Variação nos teores de mercúrio ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.

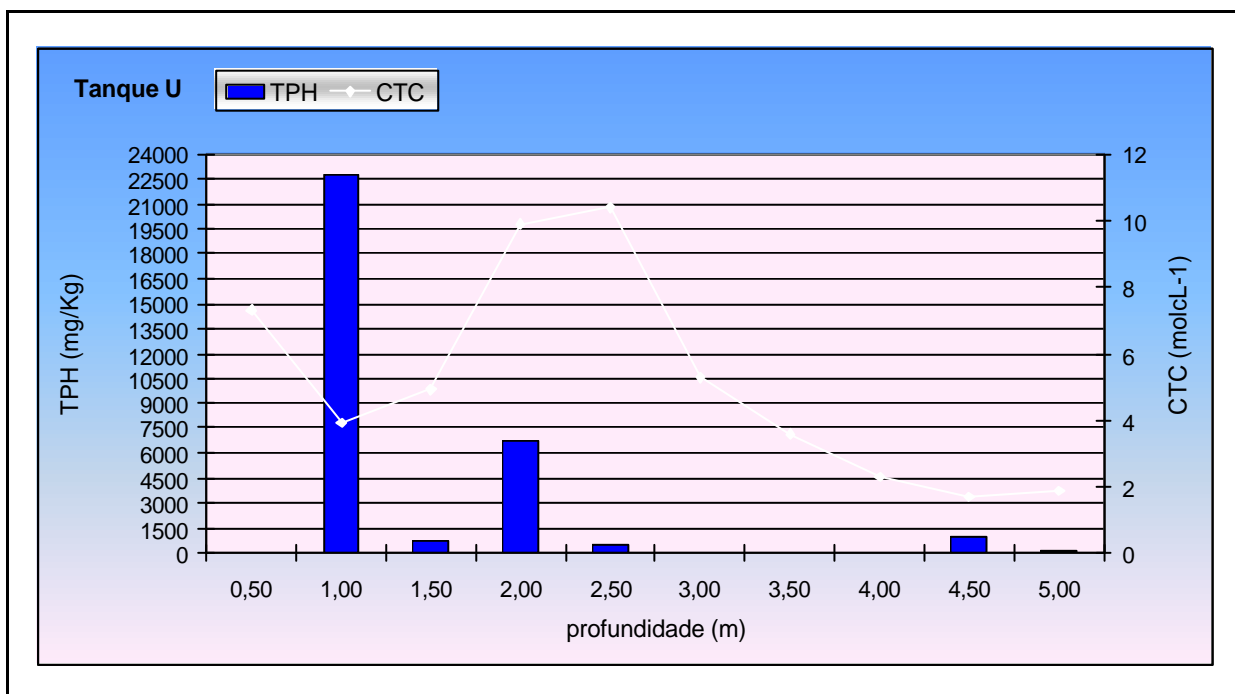


Figura 4-33 Variação nos teores de TPH ao longo do perfil do tanque U correlacionados aos valores de CTC.

No tanque U, apesar dos valores de mercúrio não terem atingido os valores alerta da CETESB e atingir a metade dos valores considerados pela norma holandesa, o valor de 0,13mg/Kg é acima dos valores de qualidade estipulados pela CETESB e estão acima da média mundial citada pelos autores Rose *et al.* (1979) e Kabata-Pendias *et al.* (1986). Comparando como os demais valores encontrados, chega a ser 13 vezes maior, sendo em média 6,5 vezes maior. A camada onde o valor de 0,13mg/Kg de mercúrio foi encontrado corresponde a mesma onde foi detectado o maior teor de TPH em comparação a todos as análises realizadas na malha pioneira. Esses fatores sugerem a necessidade de maiores investigações e sobre a capacidade de adsorção desse elemento nos diques de contenção. Atualmente, a investigação do mercúrio no ambiente vem sendo intensificada, principalmente considerando-se os problemas relacionados com a queima de materiais como carvão e petróleo.

O chumbo ultrapassou os valores de alerta da norma holandesa, que já convertido para os teores de argila e matéria orgânica presentes é de 78,7ppm e os valores de alerta da CETESB fixados em 75ppm, e as médias mundiais consideradas para esse elemento em solos argilosos pelos autores usados como referencia ficam entre 21 a 17ppm e o teor encontrado na camada entre 0-0,50m foi de 167ppm.

Como nos demais tanques, o níquel continua sendo o metal com maior correlação com a CTC. Outro fato que chama a atenção é quanto aos teores do elemento cromo na camada 0,50m, três vezes maior que a média de todas as amostras, correspondendo à camada acima do “hot spot” da malha pioneira. O fato do maior valor de mercúrio, chumbo e cromo serem acima da camada onde o TPH alcançou o valor acima de 22.000mg/Kg, sugere que houve percolação do hidrocarbonetos e parte dos metais permaneceram retidos nos sítios de troca. As figuras 4-34, 4-35 e 4-36 foram elaboradas de acordo com os valores demonstrados nas tabelas 4-1, 4-2, 4-3, 4-4 com todos os teores de chumbo, mercúrio e cromo, respectivamente. As colunas em azul demonstram a média dos pontos em suas respectivas profundidades. Já as linhas pretas demonstram teores que se diferenciam dos demais representados pelas colunas em azul. O chumbo no Tanque U alcançou teores de 167mg/kg, correspondendo a um valor que se diferencia dos demais encontrados à mesma profundidade na camada 0,50m como demonstra a



figura 4-34. O mesmo ocorre no gráfico 4-35, onde estão apresentados os teores de mercúrio, o desvio corresponde a mesma camada 0,50m referente ao valor encontrado no tanque U. Os teores de cromo seguem a mesma tendência, como está demonstrado na figura 4-36. Essas observações reforçam a teoria que os metais estão sendo adicionados ao meio junto com o petróleo que percola através das camadas, deixando para trás uma saturação residual. A bibliografia consultada relaciona a pouca correlação dos hidrocarbonetos com o solo, afirmando que a maior afinidade é com a matéria orgânica, considerada praticamente ausente no sítio. Assim, somente uma parte dos metais permaneceriam retidos nos sítios de troca do meio, representados pela capacidade de troca de cátions, ou seja, nos sítios de trocas do argilomineral presente.

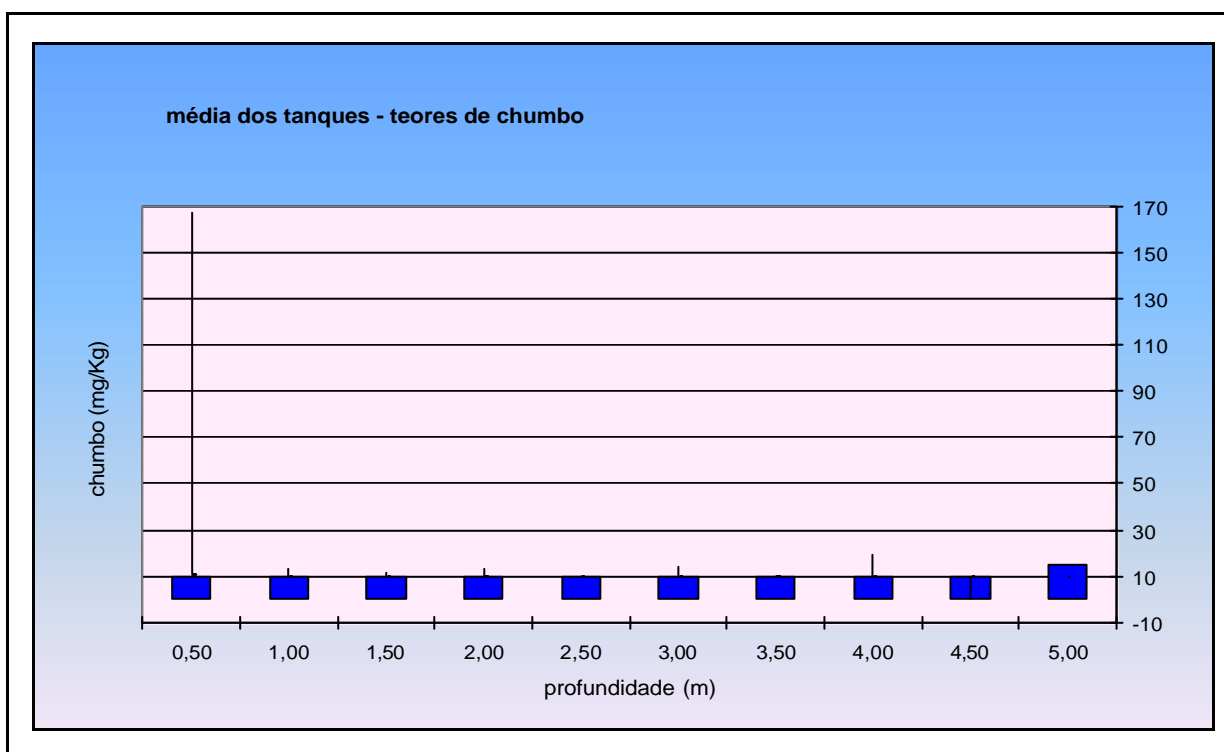


Figura 4-34 A média dos teores de Pb no sítio estudado (coluna em azul) e as linhas pretas representam teores que se diferenciam da média.

### 4.3. Considerações sobre o sítio estudado

O pH do solo manteve-se estável entre 4 e 5,5 mantendo a tendência normal de acidez dos solos do Rio Grande do Sul. O pH do solo no tanque U demonstrou uma tendência instável, contrariando a tendência das amostras dos demais tanques. Entre as profundidades de 0,0 a 1,50 metros, nos maiores teores de TPH, os valores de pH demonstraram uma tendência à neutralização, variando entre 6,9 a 5,9, respectivamente, considerados valores anômalos nos solos do Rio Grande do Sul.

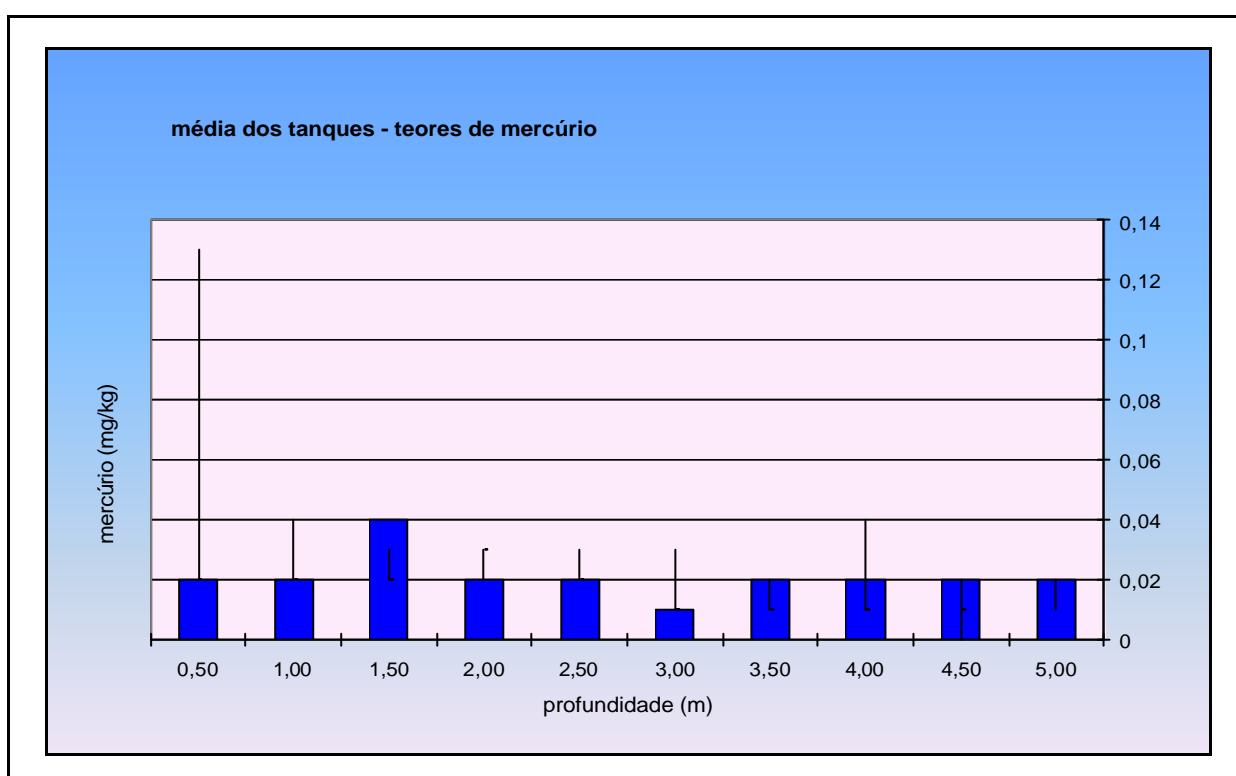


Figura 4-35 A média dos teores de Hg no sítio estudado (coluna em azul) e as linhas pretas representam teores que se diferenciam da média.

A variação do lençol freático pode estar influenciando a permeabilidade do aterro, visto que a altura do nível d'água fica em média a 1m de profundidade nos tanques amostrados. O nível d'água pode variar bastante devido às características físicas do local, principalmente durante os períodos chuvosos, característicos do

inverno gaúcho. Os compostos solúveis ou semi-solúveis presentes no petróleo podem ser transportados em solução, diluindo as concentrações próximas à fonte, permanecendo os teores de saturação residual. Os hidrocarbonetos mais leves têm maior tendência a solubilizar-se, ao contrário dos mais pesados menos móveis, com tendência a permanecerem mais próximos à fonte. No caso específico do tanque U, foram encontrados teores de até 22.748mg/Kg de TPH. O que nos leva a supor a existência de óleo cru recentemente expelido, pois há grande presença de hidrocarbonetos voláteis e muito móveis. A norma Holandesa tem como valor de intervenção de 5.000mg/Kg.

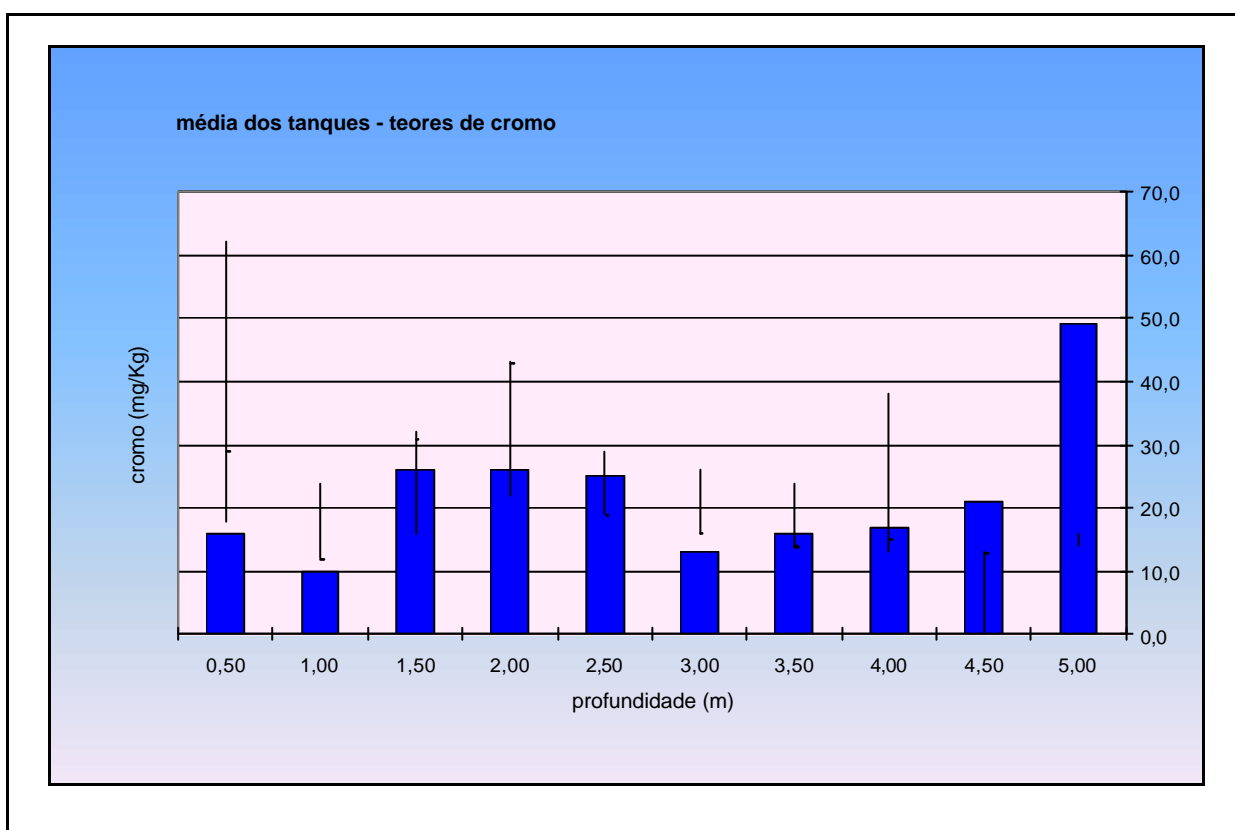


Figura 4-36 A média dos teores de Cr no sítio estudado (coluna em azul) e as linhas pretas representam teores que se diferenciam da média.

O fato de terem sido identificados pontos classificados como contaminados, revela a possibilidade de que a contaminação tenha se estendido ao lençol freático.

Nesse caso, haverá necessidade de estudar com maior profundidade o processo de contaminação e verificar como está se comportando o fluxo dos contaminantes. A partir da malha pioneira, considerada como uma primeira etapa de avaliação confirmatória, é necessária a continuação da investigação para se definir quais medidas serão tomadas na área em questão. Investigar a extensão da contaminação, como está ocorrendo a dispersão das substâncias no meio e quantificá-la. Os valores de hidrocarbonetos encontrados no tanque U excedem os valores I (intervenção), indicando que são necessárias ações de intervenção no local e, também, o aprofundamento do estudo devido à proximidade do local com drenagens que deságuam em rios que abastecem grandes centros urbanos.

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Esse capítulo tem como objetivo fazer uma síntese das conclusões obtidas no desenvolvimento da investigação da contaminação dos solos dos diques de contenção dos tanques de óleo cru em ambiente de refinaria. Devido à complexidade e as inúmeras variáveis que compõem o tema “contaminações”, a dissertação encerra com as recomendações sobre os estudos complementares às informações obtidas nesse trabalho.

### 5.1. Conclusões

A metodologia utilizada mostrou ser satisfatória e permitiu alcançar os objetivos propostos.

A área pode ser enquadrada como área contaminada. O tanque U define essa classificação e foi considerado como o “hot spot” da malha pioneira.

O valor de intervenção para hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) considerados pela Norma Holandesa é estipulado em 5.000mg/Kg. No tanque U esse valor foi ultrapassado na camada 1,00m, atingindo o valor de 22.748,13mg/Kg e na camada na camada 2,00m atingiu o valor de 6.723,00. O valor de meta estipulado em 50mg/Kg foi ultrapassado nas camadas 1,50m, 2,50m, 4,50m e 5m sendo os valores respectivamente de 725,58mg/Kg, 516,31mg/Kg, 1.056,89mg/Kg e 174,80mg/Kg.

O teor de chumbo encontrado no tanque U, na camada até 0,50m, de 167mg/kg é considerado acima dos valores de meta da Norma Holandesa fixado em 78,7mg/Kg, valor corrigidos para os teores de argila e matéria orgânica ocorrentes no meio. O teor de chumbo ultrapassou o valor considerado de “alerta” pela “Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas no Estado de São Paulo” (Casarini *et al.*, 2001) estipulado em 100mg/Kg. A comparação do teor de chumbo encontrado na camada 0,5m com os valores orientadores determinam a necessidade de uma investigação mais detalhada da causa da presença dessas substâncias em teores tão elevados nas imediações no tanque U. Considerando a diferença do teor do tanque U nessa profundidade em relação aos demais pontos amostrados à mesma profundidade.

O teor de cromo e o teor de mercúrio no tanque U, apesar de não terem superado os valores de alerta das duas referências citadas, têm seus valores na camada 0,5m superiores a todas as amostras da malha pioneira. O mercúrio comparando com os demais teores encontrados, chega a ser 13 vezes maior, sendo em média 6,5 vezes maior do que das outras amostras. O teor de cromo na camada 0,50m é três vezes maior que a média de todas as amostras.

Além do dique de contenção do tanque U, não foram encontrados valores que ultrapassassem os estipulados nas listas utilizadas como valores orientadores para a classificação das áreas, ou seja, não foram encontrados focos de contaminação nos solos dos diques de contenção dos tanques R, X e T. Todos os valores encontrados nos últimos tanques citados estão abaixo dos valores de meta (RIVM, 1999) ou de alerta (Casarini *et al.*, 2001).

Nos tanques R, X e T os teores de hidrocarbonetos totais de petróleo têm a tendência a serem constantes ao longo do perfil dos 5m amostrados. Os teores de hidrocarbonetos nos tanque R, T e X foram considerados como saturações residuais. O nível freático bastante alto e com indicações de oscilação (os tons mosqueados ou variegados e acinzentados descritos nas camadas investigadas evidenciam a oxiredução do ferro), estariam contribuindo para a dissolução desses compostos junto à fonte. Assim, as barreiras argilosas não são eficientes para a contenção dos hidrocarbonetos, que estão percolando através dos aterros que compõem os diques de contenção, permanecendo apenas a saturação residual.

Constatou-se uma alta correlação entre a CTC do meio e os valores dos metais analisados. O metal que apresentou melhor correlação foi o níquel. Já os hidrocarbonetos avaliados não apresentaram correlação com os teores de CTC. Porém, devido às condições do sítio estudado, a matéria orgânica não demonstrou influência na adsorção dos contaminantes.

## **5.2. Recomendações**

Investigações complementares no caso dos elementos mercúrio e cromo são consideradas pertinentes. Apesar dos teores de meta (S) não terem sido atingidos, os valores encontrados nos solos estão acima da média normal citada pela bibliografia.

Trabalhos de bancada e “in loco” são indicados para um detalhamento do fluxo de contaminantes através das barreiras argilosas.

São necessárias informações sobre quais hidrocarbonetos estão presentes para poder estimar o seu comportamento e potencial poluidor. Sugere-se investigação sobre a presença dos PAH's.

São necessárias discussões mais detalhadas para classificar a área nos diferentes cenários classificados pela CETESB ou então ser utilizadas normatizações internacionais.

Recomenda-se uma intensificação das sondagens nas imediações do foco de contaminação para quantificação e definição da pluma de contaminação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alexander, M. 1977. *Introduction to soil microbiology*, John Wiley and Sons, EUA, 467p.
- ASTM, American society for testing and materials. 1998. *RBCA - risk-based corrective action - The purpose of this Guidance Document on Fate and Transport Modeling (Guidance)*, USA, URL: <http://www.epa.gov/swrust1/rbdm/rbcafntm.pdf>, 104p.
- Berg, R. Van den. 1994. *Human exposure to soil contamination a qualitative and quantitative analyses towards proposals for human toxicological intervention values*, Holanda, RIVM report nº 725201011, 93p.
- Casarini, D. C. P.; Dias, C. L.; Lemos, M. M. G. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*, São Paulo, CETESB, Série relatórios ambientais, 232 p.
- CETESB e GTZ. 1999. *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*, São Paulo, CETESB, 389p.
- Corseuil, H. X.; Marins, M. D. M. 1997. *Contaminação de água subterrânea por derramamentos de gasolina: o problema é grave?* Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 2, nº. 2, Abril/junho, p. 50-54.
- Domenico, P. A.; Schwartz, F. W. 1990. *Physical and chemical hydrogeology*, John Wiley and Sons, EUA, 824p.
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. 1996. *Test methods for evaluating solid waste SW-846. Office of solid waste and emergency response*, USA, 3ªed., URL: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>.
- Ferreira, J.; Zuquette, L. V. 1998. *Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os componentes do meio físico*, São Paulo, Geociências, UNESP, vol. 17, nº 2, p. 527-557.
- Finotti, A. R. 1997. *Estudo da aplicabilidade do modelo da ação corretiva baseada no risco (RBCA) em contaminações subterrâneas com gasolina e etanol*, Florianópolis, SC, Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 114p.



- Finotti, A. R.; Caicedo, N. L.; Rodriguez M. T. R. 2001. *Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e a legislação brasileira*, Revista Brasileira de Recursos Hídricos/Associação Brasileira de Recursos Hídricos, ABRH, vol. 6, nº 2, p. 29-46.
- Franken, R. O. G.; Baars, A. J.; Crommentuijn, G.H.; Otte, P. 1999. *A proposal for revised intervention value for petroleum hydrocarbons (minerale olie) on base of fraction of petroleum hydrocarbons*, Holanda, RIVM report nº 711701015, 58p.
- Gaboriau, H.; Saada, A. 2001. *Influence of heavy organic pollutants of anthropic origin on PAH retention by kaolinite*, J. Chemosphere, vol. 44, nº 7, p. 1633-1639.
- Hasan, S. E. 1996. *Geology and hazardous waste management*, Printice Hall, USA, 387p.
- Hutchinson, S. L.; Banks, M. K.; Schwab, A.P. 2001. *Phytoremediation of aged petroleum sludge: effect of inorganic fertilizer*. J. Environmental Quality, vol. 30, march-april, p. 395 - 403.
- Iorio, S. M. B. M.; Guimarães, R. C. L. 2001. *Ocorrência de Compostos Aromáticos em Petróleo das Bacias Brasileiras*, Boletim Técnico da Petrobras, vol. 44, p. 53-59.
- Jonh, M. K. 1972. *Cadmium adsorption maxima of soil as measured by the Langmuir isother*, J. Soil Science, vol. 52, p. 343.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. 1986. *Trace elements in soils and plants*, Boca Raton, USA, 315p.
- Kämpf, N; Schneider, P.; Klampt, E. 1985. *Apostila da disciplina de introdução à ciência do solo*, Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 250p.
- Matos, A. T.; Costa, L. M.; Fontes, M.P.F.; Martinez, J.A.; Ferreira, P.A. 1995. *Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa - MG: I - curvas de eluição dos metais, II - correlação com algumas propriedades físicas do solo*, In: Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. 25, Viçosa, MG, 23-29 de julho, SBCS, p. 2333-2338.

- McCaulou, D. R.; Huling, S. G. 1999. *Compatibility of Bentonite and DNAPLs*, Ground Water Monitoring Review, vol.78, p. 78-85.
- Meurer, E. J. E. 2000. *Fundamentos de química do solo*, Gênese, Porto Alegre, RS, 174p.
- Mielke, H. W.; Wang G . B.; Wang, G.; Gonzales, C.R.; Le B.; Quach, V.N.; Mielke P.W. 2001. *PAH and metal mixtures in New Orleans soils and sediments*, The Science of the Total Environment, vol. 281, p. 217-227.
- Miles, R.A.; Doucette, W. J. 2001. *Assessing the aerobic biodegradability of 14 hydrocarbons in two soils using a simple microcosm/respiration method*, J. Chemosphere, vol. 45, p. 1085 - 1090.
- Morrison, R.; Boyd, R. 1986. *Química orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 8ª ed., 1639p.
- Oliveira, J. C. S. 2001. *Avaliação de barreiras argilosas*, Salvador, BA, Tese (Doutorado), Universidade Federal da Bahia, 126p.
- Oliveira, J. C. S.; Oliveira, I. B. 2002. *Avaliação de barreiras argilosas na contenção de hidrocarbonetos*, In: III Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Gestão Ambiental - Urbana e Industrial, Porto Alegre, RS, 20 - 22 de maio, Trabalho 184.
- Pinto, C. S. 2000. *Curso básico de mecânica de solos em 16 aulas*, Oficina de Textos, São Paulo, 247 p.
- Prince, R. C.; Clark, J.R.; Lindstrom, J.E.; Butler, E.L.; Brown, E.J.; Winter, G.; Grossman, M.J.; Parrish, P.R.; Bare, R.E.; Braddock, J.F.; Steinhauer, W.G.; Douglas, G.S.; Kennedy, J.M.; Barter, P.J.; Bragg, J. R.; Horner, E.J.; Atlas, R.M. 1994. *Biorremediation of the Exxon Valdez oil spill - monitoring safety and efficacy*. In. Hydrocarbon bioremediation, Ed. Hincsee, R.E.; Alleman, B.C.; Hoepfel, R. E.; Miller, R.N., Lewis Publishers, USA, p . 107 - 124.
- Resende, M.; Curi, N.; Rezende, S.B.; Corrêa, G. F. 1997. *Pedologia: base para distinção de ambientes*, NEPUT, Viçosa - MG, 2ª ed, 367p.
- Rose, A.; Hawres, H.; Wbb, J.S. 1979. *Geochemistry in mineral exploration*, Academic Press, England, 2ª ed., 657p.

- Schianetz, B. 1999. *Passivos ambientais: levantamento histórico, avaliação de periculosidade, ações de recuperação*, SENAI, Curitiba, PR, 200p.
- Soares, E. R. 1995. *Mobilidade de metais pesados em materiais provenientes do complexo carboenergético de Candiota - RS*, Viçosa, MG, Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Viçosa, 58p.
- Streck, E. V.; Kämpf, N.; Dalmolin, R.S.D.; Klamt, E.; Nascimento, P.C.; Schneider, P. 2002. *Solos do Rio Grande do Sul*, Editora da Universidade - UFRGS, Porto Alegre, RS, 107p.
- Tedesco, M.; Anghinoni, I.; Volkweiss, S. J.; Mielniczuk, J.; Bohnen, H.; Gianello, C.; Stannl, J. G.; Bissani, C.A.; Meurer, E. 1992. *Apostila da disciplina de princípios de fertilidade de solos*, Porto Alegre, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 230p.
- Terytze, K.; Kördel, W.; Aldag, R.; Hanel, J.; Hein, D.; Keller, E.; Klein, M.; Kuhnt, G.; Müller-Wegner, U.; Scheunert, I.; Schmidt, M.; Spiteller, M.; Trenck, K. Th. von der. 1995. *Detection and determination limits of priority organic pollutants in soil*, J. Chemosphere, vol. 31, n<sup>o</sup> 4, p. 3051-3083.
- VROM, Ministry of housing, spatial planning and the environment. 2000. *Annexes Circular on target values and intervention values for soil remediation*, URL: <http://www.vrom.nl>.
- VROM, Ministry of housing, spatial planning and the environment. 2001. *Implementation strategy on management of substances*, URL: <http://www.vrom.nl>.
- VROM, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. 2002. *Environmental health - Implementing more powerful policy*, URL: <http://www.vrom.nl>.
- Zílio, E.L.; Pinto, U. B. 2001. *Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos Petróleos brasileiros*, Boletim Técnico da Petrobrás, vol. 45, p. 21-25.