

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM MANEJO DO SOLO**

ILTON AGOSTINI JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS EM SOLO CONTAMINADO POR
COMPOSTOS ORIUNDOS DO PETRÓLEO (GASOLINA E ÓLEO DIESEL).**

**LAGES – SC
2012**

ILTON AGOSTINI JÚNIOR

**AVALIAÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS EM SOLO CONTAMINADO POR
COMPOSTOS ORIUNDOS DO PETRÓLEO (GASOLINA E ÓLEO DIESEL).**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Orientador: Dra. Mari Lucia Campos

LAGES – SC

2012

ILTON AGOSTINI JÚNIOR

AVALIAÇÃO DE ATRIBUTOS QUÍMICOS EM SOLO CONTAMINADO POR COMPOSTOS ORIUNDOS DO PETRÓLEO (GASOLINA E ÓLEO DIESEL).

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre no Curso de Pós-Graduação em Manejo do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

Aprovado em: / /2012

Homologado em: / /2012

Banca Examinadora:

|

Orientador/presidente: Prof^a Dra. Mari Lucia Campos (UDESC/Lages - SC)

Prof. Dr. Leo Rufato
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Ciências Agrárias – UDESC/Lages – SC

Co-orientador/Membro: Prof. Dr. David José Miquelluti UDESC/Lages - SC

Prof. Dr. Luciano Colpo Gatiboni
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado
em Manejo do Solo – UDESC/Lages – SC

Membro: Prof. Dr. Pedro Ferreira da Silva UNIARP/Caçador - SC

Prof. Dr. Cleimon Eduardo do Amaral Dias
Diretor Geral do Centro de Ciências
Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

Lages, Santa Catarina

27 de Fevereiro de 2012.

A minha amada família, pelo inestimável
apoio, incentivo e compreensão.
Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre em todos os momentos da minha vida.

Um agradecimento especial a minha orientadora, professora Dra. Mari Lucia Campos, pela confiança, oportunidade, paciência, profissionalismo e dedicação, os quais foram fundamentais para execução deste trabalho, e não poderia deixar de mencionar a magnífica pessoa que ela é ultrapassando a barreira da orientação tornando-se uma amiga, agradeço pelos ensinamentos técnicos e pessoais.

À minha família, especialmente aos meus pais, Ilton Agostini e Rosana Falcione Agostini e minha irmã, Thaís Agostini, pelo apoio e compreensão durante os momentos nesse período.

Ao Professor David José Miquelluti pelo auxílio nas análises estatísticas, pela amizade e por repassar os conhecimentos de maneira brilhante com profissionalismo e postura, esses valores devem ser seguidos por todos.

À minha insubstituível namorada Aliane Oliveira Rosa, pela compreensão, paciência, apoio e principalmente amor que sempre demonstrou, sem dúvidas foi meu ponto de equilíbrio nesse percurso, obrigado por ser uma pessoa maravilhosa e transformar minha vida num espetáculo ainda mais belo.

As minhas inestimáveis amigas, Gabriela Salami e Jaqueline Schmidt, pela ajuda nas coletas, análises e discussões, certamente este trabalho não seria possível e não teria o mesmo esplendor sem a ajuda de vocês, obrigado pelos momentos agradáveis que passamos juntos e também por me auxiliarem sempre que precisei fazendo isso com muita dinâmica, boa vontade e disponibilizando tempo sempre com um sorriso estampado no rosto, jamais me esquecerei de vocês.

Ao meu grande amigo Luiz Rauber, por estar sempre à disposição para tirar minhas dúvidas, me auxiliar em todas as etapas do curso, com um bom humor contagiante, agradeço pela amizade e carinho certamente minha passagem pelo curso foi mais branda devido sua incondicional ajuda, lembrei com emoção essa etapa da minha vida que passou os muros da Universidade formando laços de amizade, mesmo com seu problema de insônia durante os congressos agradeço tudo.

A todos meus amigos do mestrado, do SENAC/Lages e da Polícia Ambiental pelos ensinamentos, amizade, experiências e valiosas contribuições neste trabalho. Ariane, Rodrigo,

Janaina, Luciane, Alessandra, Cintia, Leandra, Gabriela, Diego, Luiz Cláudio Araújo Schneider, Doka, Kelvin, Salete, Tati, Neto, Pipoca e Greice serei eternamente grato pela amizade e pelos momentos mágicos que passamos.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo pelo conhecimento transmitido e profissionalismo em sala de aula.

À Universidade do Estado de Santa Catarina (CAV) e ao Programa de Pós – Graduação em Ciências Agrárias, pela oportunidade de realização do curso.

Aos voluntários que me auxiliaram em todas as coletas e análises.

À todos os funcionários do CAV/UDESC, pelo convívio diário.

À FIEPE pelo apoio e convênio que foi fundamental para custear os gastos do projeto.

À 4ª Cia de Polícia Militar Ambiental, representada pelo Comandante Frederick Rambusch, pelo apoio e flexibilidade na escala de serviço, bem como a disponibilização de recursos que auxiliaram a execução do presente projeto.

À banca examinadora, pela disponibilidade.

A vocês agradeço do fundo do meu coração.

"Um indivíduo sem informação não pode assumir responsabilidades; um indivíduo que recebeu informações não pode deixar de assumir responsabilidades"

Jan Carlzon

RESUMO

AGOSTINI, Ilton Júnior. **Avaliação de Atributos Químicos em Solo Contaminado por Compostos Oriundos do Petróleo (Gasolina e Óleo Diesel).** 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Manejo do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias, Lages, 2012.

A grande movimentação logística gerada pela exploração, beneficiamento, armazenagem, transporte e comercialização do petróleo e seus derivados vem gerando preocupações relacionadas a sua potencialidade de contaminação do ambiente. Devido aos inúmeros acidentes com derramamento de combustíveis, os quais ocasionam contaminações de solos por hidrocarbonetos derivados de petróleo, torna as pesquisas neste contexto um desafio para os profissionais que atuam na área, em função da complexidade de interações que ocorrem no solo. O presente estudo tem como objetivo principal analisar as propriedades químicas de solos sob efeito de contaminação por gasolina e óleo diesel e correlacionar com solos que não sofreram contaminação, ambos na mesma propriedade. Para isso, o trabalho foi conduzido em área contaminada por gasolina e óleo diesel, decorrente de derramamento provocado por um acidente envolvendo o veículo que transportava o referido combustível, ocorrido na localidade de Laranjeira, interior do Município de Capão Alto, SC. As amostras de solo foram coletadas em duas áreas, uma contaminada, procedendo a coleta em 32 pontos em profundidade de 0- 20cm e outra com vegetação nativa sem contaminação, procedendo a coleta em 28 pontos na mesma profundidade da área anterior, totalizando assim 60 amostras realizadas em sistema de grade com pontos eqüidistando a cada 5,0 (cinco) metros. Foram analisadas as propriedades químicas: pH em água, teores de Ca, Mg, Al, H+Al, , K, P Mehlich, Matéria Orgânica, Argila e micronutrientes (Tedesco *et al.* 1995), o teor Zn, Cd, Cr, Cu e Ni. A seguir foram efetuadas comparações entre as áreas, para as variáveis estudadas, utilizando-se o teste de Kruskal-Wallis, adotando-se um nível mínimo de significância de 5%. Todas as análises foram conduzidas usando-se o software R (R Development Core Team, 2009). Houve diferença estatística entre as duas áreas ($P<0,05$) para as variáveis: Cálcio, Magnésio, Potássio, Zinco, Cromo e Cobre, já para as variáveis: pH em água, Al, H+Al, Matéria Orgânica, Argila, Fósforo, Cádmio e Níquel não houve diferença estatística entre as duas áreas ($P>0,05$).

Palavras-chave: Indicadores de Qualidade do Solo. Contaminação de solo por hidrocarbonetos. atributos químicos de solo contaminado por hidrocarbonetos.

ABSTRACT

AGOSTINI, Ilton Júnior. Evaluation of the Chemical Attributes in Soil Contaminated by Compounds from Petroleum (Gasoline and Diesel Oil). 2012. 75 f. Dissertation (Master in Soil Management) - University of Santa Catarina. Pós-Graduate Program in Agricultural Sciences, Lages, 2012.

The great logistic movement generated by operation, processing, storage, transportation and marketing of petroleum and its derivatives has generated concerns about its potential for environmental contamination. Because many accidents involving spills of fuels, which cause contamination of soils by hydrocarbons derived from petroleum, makes research in this context a challenge for professionals working in the area, depending on the complexity of interactions that occur in the soil. The present study aims at analyzing the chemical properties of soils under the effect of contamination by gasoline and diesel and to correlate with soils that have not suffered contamination, both on the same property. For that, the work was conducted in an area contaminated by gasoline and diesel, resulting spill caused by an accident involving the vehicle carrying such fuel, occurred in the town of Laranjeira, within the City of Capão Alto, SC. Soil samples were collected at two sites, one contaminated by taking samples in 32 points in the 0 - 20 and other native vegetation without contamination, proceeding to collect 28 points in the same depth of the previous area, totaling 60 samples carried out in a grid system with equidistant points every 05 meters. We analyzed the chemical properties: pH, Ca, Mg, Al, H + Al, K, P Mehlich,, Organic Matter, Clay and micronutrients (Tedesco et al. 1995), the content Zn, Cd,, Cr, Cu and Ni. The following comparisons were made between the areas, for the variables studied, using the Kruskal-Wallis test, adopting a minimum level of significance of 5%. All analyzes were conducted using the software R (R Development Core Team, 2009). The spillage of fuel (diesel and gasoline) changed some soil chemical properties, occurring statistical difference between the two areas ($P < 0.05$) for the variables: Calcium, Magnesium, Potassium, Zinc, Chromium and Copper, has the following variables: pH, Al, H + Al, organic matter, clay, Phosphorus, Nickel Cadmium and there was no statistical difference between the two areas ($P > 0.05$).

Keywords: Indicators of Soil Quality. Soil contamination by oil. chemical attributes of soil contaminated by hydrocarbons.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo	23
Tabela 2 - Especificações de diferentes tipos de óleo diesel comercializados no Brasil.	25
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas de derivados de petróleo	26
Tabela 4 - Limites de detecção instrumental para Cu, Zn, Cd, Cr e Ni para espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização em chama ar-acetileno.	46
Tabela 5 - Estatística descritiva na AC e AT para as variáveis Mínima, Máxima, Média, Desvio Padrão, Assimetria e Curtose	48
Tabela 6 – Comparação entre Média das variáveis químicas para as áreas AC e AT utilizando-se o teste de Kruskal-Wallis	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação das estruturas dos 16 HPA prioritários segundo a EPA e de dois de seus alquilados: metilnaftaleno e dimetilnaftaleno.....	27
Figura 2 - Representação da estrutura dos BETX.	28
Figura 3 - Vista no local onde ocorreu o tombamento do veículo transportando o combustível.	37
Figura 4 - Vista do local de transição entre o solo analisado e a rodovia.	38
Figura 5 - Vista do curso d'água atingido pelo contaminante.	38
Figura 6 - Vista parcial do combustível escorrendo superficialmente no solo analisado.	39
Figura 7 - Vista da contenção física instalada no curso d'água atingido pelo contaminante..	39
Figura 8 - Coleta de água para análise realizada pelo perito.....	40
Figura 9 - coleta de solo para análise realizada pelo perito.....	41
Figura 10 - Caixa utilizada para armazenar o combustível coletado no local pela empresa contratada para realizar a recuperação.....	41
Figura 11 - Vista parcial da vegetação existente no local estudado e presença de gado.....	42
Figura 12 - Vista parcial da área em que o contaminante esta migrando.....	43
Figura 13 - Vista aérea do local estudado.....	43
Figura 14 - Vista do local delineado e com os pontos de coletas georeferenciados.....	44
Figura 15 - Delineamento da grade com pontos eqüidistando a cada 5,0 metros.	44
Figura 16 - Coleta de solo, com trado holandês, para análises químicas.	45
Figura 17 - Vista parcial da coleta de solo, com trado holandês.....	45

- Figura 18 – Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de pH em água para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de pH água . As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m49
- Figura 19 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Al para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Al. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.....50
- Figura 20 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de H+Al para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de H+Al. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.51
- Figura 21 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Matéria Orgânica para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Matéria Orgânica. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.52
- Figura 22 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Argila para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Argila. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0m.53
- Figura 23 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Fósforo para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Fósforo. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.54
- Figura 24 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cádmio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cádmio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.55
- Figura 25 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Níquel para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Níquel. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0m.56
- Figura 26 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cálcio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cálcio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0m.57
- Figura 27 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Magnésio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos

círculos é diretamente proporcional aos valores de Magnésio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.58

Figura 28 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Potássio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Potássio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.59

Figura 29 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Zinco para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Zinco. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0m.60

Figura 30 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cromo para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cromo. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0m.61

Figura 31 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cobre para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cobre. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0m.62

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 . HISTÓRICO.....	18
2.2 – LEGISLAÇÃO PERTINENTE.....	19
2.3 O PETRÓLEO E SEUS COMPOSTOS.....	23
2.4 – CONTAMINAÇÃO DO SOLO	29
3 OBJETIVO E HIPÓTESES	36
3.1 Objetivo	36
3.2 Hipótese	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA	37
4.2 COLETA E ANALISE QUÍMICA DO SOLO.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6 CONCLUSÕES.....	63
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento na demanda de exploração de petróleo e seus derivados, acidentes envolvendo contaminação do ambiente por hidrocarbonetos de petróleo tornaram-se freqüentes nos últimos anos (HUTCHINSON *et al.* 2001).

A grande movimentação logística gerada pela exploração, beneficiamento, armazenagem, transporte e comercialização do petróleo e seus derivados vem gerando preocupações relacionadas à sua potencialidade de contaminação do ambiente.

A intensa movimentação de óleo cru e derivados pode, ocasionalmente, causar a poluição tanto de solos quanto de cursos ou corpos de água. Por exemplo, 40 milhões de litros de óleo e derivados, aproximadamente, foram, accidentalmente, lançados no meio ambiente entre 1975 e 2004, impactando solos, rios, manguezais e praias, no Brasil (BAPTISTA, 2007).

No caso dos solos, o impacto por hidrocarbonetos, que pode afetar, inclusive, os recursos hídricos subterrâneos, depende não só do tipo de contaminante, como também do tipo de solo envolvido (i.e., argiloso, siltoso ou arenoso) (BAPTISTA, 2007).

As preocupações relacionadas à presença de hidrocarbonetos do petróleo em aquíferos subterrâneos em consequência de problemas de vazamento, derrames e acidentes, têm aumentado em diversas cidades brasileiras e vem ganhando espaço cada vez maior na mídia nacional (CORSEUIL, 1999).

A composição de um produto quando lançado ao meio ambiente começa a transformar-se quase imediatamente por causa de inúmeros processos bioquímicos e físicos. A geoquímica relacionada a hidrocarbonetos é descrita em detalhes por Kaplan *et al.* (1997).

Os hidrocarbonetos lançados ao meio ambiente estão sujeitos a reações bióticas e abióticas no solo e na água subterrânea. Estes processos atuam juntos, com uma taxa de transformação relacionada com a composição química do combustível e fatores ambientais locais, incluindo temperatura, umidade do solo, conteúdo de nutrientes e oxigênio. A granulometria do solo também é um importante parâmetro para controlar os processos de intemperização. A maioria das reações abióticas inclui a hidrólise, a desidrogenação, a oxidação e a polimerização (LYMAN *et al.*, 1992).

Os problemas gerados pela contaminação do solo e da água subterrânea por hidrocarbonetos são vários. (SANCHES, 1998) aponta três problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas e restrições ao desenvolvimento urbano e imobiliário.

Além destes problemas, é importante ressaltar que a recuperação de áreas contaminadas é uma tarefa complexa e bastante demorada, e em alguns casos não se consegue atingir os limites permitidos pela legislação ou pelos órgãos ambientais (MANCINI, 2002).

Segundo a Comissão das Comunidades Européias (2002), o solo desempenha uma grande variedade de funções vitais de caráter ambiental, ecológico, social e econômico. São funções do solo: sustentação da vida e do habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos, manutenção do ciclo da água e dos nutrientes, proteção da água subterrânea, manutenção do patrimônio histórico, natural e cultural, conservação das reservas minerais e de matérias-prima, produção de alimentos e manutenção da atividade sócio-econômica.

Portanto, a proteção do solo e a limitação dos processos de degradação deste recurso são, reconhecidamente, imprescindíveis para a sustentabilidade do desenvolvimento, sendo esta necessidade reconhecida internacionalmente (RODRIGUES & DUARTE, 2003).

Atualmente, existe uma preocupação e conscientização da sociedade em relação à qualidade ambiental, a população vem tornando-se mais crítica e participativa, exigindo atuações cada vez maiores das autoridades. Desta forma, em função da crescente demanda em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas, avanços significativos ocorreram nas últimas décadas nos estudos que visavam à recuperação ambiental (SPILBORGHS, 1997).

A poluição do solo ocorre pela introdução de elementos ou substâncias que possam afetar a atividade dos componentes bióticos desse ecossistema, e, por conseguinte, comprometer sua funcionalidade e sustentabilidade (BRAGA *et al.*, 2002).

O petróleo também altera as propriedades do solo, reduzindo a disponibilidade de água, de nutrientes e de oxigênio (RANWELL 1968; COWELL 1969; BAKER 1970; DE JONG 1980; BOSSERT & BARTHA 1985; PEZESHKI *et al.* 2000; MARTINEZ & LÓPEZ 2001 *apud* INCKOT 2008).

A presença do petróleo no solo altera a fertilidade dos solos (WYSZKOWSKA *et al.*, 2001; 2002). A Baixa fertilidade é observada em alguns solos e favorece o crescimento de plantas herbáceas (TILMAN 1987; SKOUSEN *et al.*, 1994) particularmente as gramíneas (HOOBS *et al.*, 1988).

A disponibilidade dos nutrientes nos solos contaminados pode afetar a remediação (LIN & MENDELSSOHN, 1998). A presença de hidrocarbonetos de petróleo no solo afeta os

componentes bióticos e abióticos do ecossistema e disponibiliza grande quantidade de compostos orgânicos que poderão ser oxidados pelos microorganismos (ALEXANDER, 1995; TATE, 1997; HUTCHINSON *et al.*, 2001).

As análises químicas e físicas do solo contaminado por hidrocarbonetos oriundo do petróleo fornecem informações adequadas para o manejo adaptado as condições naturais do local atingido, o que por sua vez, auxiliará os processos microbiológicos de biodegradação destes hidrocarbonetos.

Cabe ressaltar que a legislação ambiental vigente no país possui uma ampla abrangência e regimento sobre as atividades potencialmente poluidoras, bem como, prevê sanções nas esferas criminal, administrativa e civil para crimes de poluição, destacando-se a Constituição da República Federativa do Brasil de 1988, a Política Nacional do Meio Ambiente - Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981, e a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998, trata dos Crimes Ambientais.

O presente estudo tem como objetivo principal analisar atributos químicos de solos sob efeito de contaminação por gasolina e óleo diesel e correlacionar com solos que não sofreram contaminação.

Diante do exposto, fica evidenciada a importância de estudos na área, a fim de avaliar a interferência nos atributos químicos do solo sob contaminação por produtos oriundos do petróleo e seus derivados, fornecendo subsídios necessários para os órgãos ambientais competentes realizarem o enquadramento legal bem como sugerir técnicas de remediação e valoração do dano ambiental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 . HISTÓRICO

O petróleo pode ser encontrado naturalmente em determinadas formações geológicas como um combustível fóssil, resultante da transformação e decomposição da matéria orgânica de plantas aquáticas e animais pré-históricos. Esses seres decompostos foram-se acumulando, ao longo de milhões de anos (de 15 a 500 milhões de anos), no fundo dos mares e dos lagos e pântanos; sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre, transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. (PEDROSO, 2002).

O petróleo tem sido utilizado pelo homem desde a Antiguidade. Nabucodonosor usou o betume como material de liga nas construções dos célebres Jardins Suspensos da Babilônia. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos (UNICAMP, 2001).

Só no século XVIII, porém, é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. Como medicamento, serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, enquanto seu uso externo combatia dores, câimbras e outras moléstias, conhecido como óleo de Sêneca (PEDROSO, 2002).

Ao longo do tempo, o petróleo se foi impondo como fonte de energia eficaz. A invenção dos motores a gasolina e a diesel, no século retrasado, fez com que outros derivados, até então desprezados, passassem a ter novas aplicações.

No Brasil, a história do petróleo começou na Bahia, no ano de 1858. O decreto n.º 2266, assinado pelo Marquês de Olinda, concedeu a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene de iluminação, em terrenos situados nas margens do Rio Maraú, na Província da Bahia (PEDROSO, 2002).

A indústria do petróleo vem crescendo progressivamente desde os anos trinta. Em 2006 os combustíveis fósseis representaram 75,6% do fornecimento de energia mundial. Segundo o Balanço Energético Nacional, em 2005, o país consumiu 40,42 bilhões de litros de óleo diesel, sendo que 31,47 bilhões de litros foram destinados ao setor de transportes (BRASIL, 2006). A alta demanda e o consumo de derivados de petróleo, juntamente com o

aperfeiçoamento das técnicas de exploração e o descobrimento de novos campos petrolíferos estimula a construção de terminais, refinarias, oleodutos e postos de abastecimento. Em consequência disto, aumentam a quantidade de petróleo e derivados liberados no meio ambiente em decorrência das falhas nas operações de transporte e armazenamento (CETESB, 2006).

O petróleo e seus produtos são liberados para o meio ambiente através de acidentes durante carga, descarga, transporte ou produção de subprodutos. A compreensão do comportamento dos diferentes componentes do petróleo no solo, água e ar é muito importante na avaliação dos efeitos à saúde e à biota decorrente dessa exposição.

A forte industrialização e o desenvolvimento econômico experimentados pelo Brasil principalmente a partir da década de 70 exigiram grande estruturação de toda a cadeia produtiva dos derivados do petróleo, desde novas descobertas de campos de petróleo passando pela formação de vários pólos petroquímicos e o aumento das redes de distribuição, a ponta dessa cadeia. Em 2004, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2005), no Brasil existiam 13 refinarias, 48 terminais aquaviários e 26 terminais terrestres, 485 bases de distribuição, 179 distribuidoras, 33.620 postos de revenda e uma comercialização de aproximadamente 230 mil m³/dia dos principais derivados de petróleo (MARIANO, 2006).

Como resultado mundial da urbanização e da industrialização, inúmeros compostos orgânicos tóxicos têm sido encontrados ao longo de toda a superfície e subsuperfície terrestre. Este fato é resultante de práticas inadequadas de disposição de resíduos químicos, como por exemplo, vazamento acidental, ou não, durante seu manuseio, transporte ou armazenamento (KONG, et al., 1998).

A interação do homem com o meio ambiente quer seja ela de forma harmônica ou não, provoca sérias mudanças a nível global. Essas mudanças, decorrentes da relação histórica sociedade-natureza, têm gerado profundas discussões sobre as questões ambientais em todos os segmentos da sociedade. Discute-se a ação do homem sobre o meio ambiente e suas consequências (CUNHA & GUERRA, 2010).

2.2 – LEGISLAÇÃO PERTINENTE

A princípio, qualquer atividade humana causa impactos ambientais. Por conseguinte, a exploração de recursos naturais tem causado uma gama variada de danos ambientais. Diversos têm sido os autores preocupados com essas questões, os quais têm exposto de

diversas maneiras, através dos seus trabalhos, a avaliação dos danos oriundos dessa exploração, do que acontece quando não se levam em conta os riscos dos impactos (GUERRA, 1976; GERRARD, 1990; GOUDIE, 1992 e 1993; ALLISON & THOMAS, 1993; CUNHA & GUERRA, 1996; KELLER, 1996; ROSS, 1996).

Cabe à Constituição Federal, como norma fundamental, traçar o conteúdo, os rumos e os limites da ordem jurídica. A inserção do meio ambiente em seu texto, como realidade natural e, ao mesmo tempo, social, deixa manifesto do constituinte o escopo de tratar o assunto como *res maximi momenti*, isto é, de suma importância para a nação brasileira. É por isso que, direta ou indiretamente, explícita ou implicitamente, vamos localizar na norma constitucional os fundamentos da proteção ambiental e do incremento da sua qualidade (MILARÉ, 2009).

O texto supremo captou com indisputável oportunidade o que está na alma nacional – a consciência de que é preciso aprender a conviver harmoniosamente com a natureza - traduzindo em vários dispositivos aquilo que pode ser considerado um dos sistemas mais abrangentes e atuais do mundo sobre a tutela do meio ambiente (MILARÉ, 2009).

A Carta Magna estabelece os princípios da política nacional do meio ambiente. No capítulo VI (“Do Meio Ambiente”), Artigo 225, está previsto o princípio elementar:

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

...
§ 3º - As condutas e atividades consideradas lesivas ao meio ambiente sujeitarão os infratores, pessoas físicas ou jurídicas, a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigação de reparar os danos causados.

...

A Política Nacional do Meio Ambiente - PNMA visará à imposição, ao poluidor e ao predador, da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados e, ao usuário, da contribuição pela utilização de recursos ambientais com fins econômicos (MILARÉ, 2009).

A PNMA introduz alguns instrumentos de planejamento ambiental e determina a responsabilidade/penalidade para casos de poluição.

Art. 2º – A Política Nacional do Meio Ambiente tem por objetivo a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no país, condições de desenvolvimento socioeconômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana, atendidos os seguintes princípios:

...

VIII – recuperação de áreas degradadas;

...

Art. 4º – A Política Nacional do Meio Ambiente visará:

...

VII – à implantação, ao poluidor e ao predador, da obrigação de recuperar e/ou indenizar os danos causados.

...

De acordo com o Art. 14, § 1º, o responsável pela poluição tem a obrigação de reparar os danos causados por suas atividades, ao meio ambiente ou a terceiros, ou deve pagar indenização correspondente.

Para tanto, a compreensão de poluição perpassa pelo conceito estabelecido pela Lei nº 6.938/81, em seu art. 3º, inciso III, como se vê:

Art. 3º - Para os fins previstos nesta Lei, entende-se por:

...

III - poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;

b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;

c) afetem desfavoravelmente a biota;

d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;

e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos; (grifei)

A Lei nº 9.605/98 – a qual dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências (denominada pela doutrina como Lei dos Crimes Ambientais), rege na sua Seção IV ("Da Poluição e outros Crimes Ambientais"), a conduta descrita no art. 54, como crime:

Art. 54 – Causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora:
Pena - reclusão, de um a quatro anos, e multa.

Assim, não restam dúvidas quanto a necessidade de se realizar análise pericial no local sinistrado, objetivando indicar o grau de potencialidade do dano, bem como os seus componentes.

Em sua obra **Direito Penal do Ambiente** (São Paulo: Revistas dos Tribunais, 2005), Luiz Regis Prado esclarece:

Por poluição, em sentido amplo, compreende-se a alteração ou degradação de qualquer um dos elementos físicos ou biológicos que compõem o ambiente. Entretanto, não se pune toda emissão de poluentes, mas tão-somente aquela efetivamente danosa ou perigosa para a saúde humana, ou aquela que provoque a matança de animais ou destruição (desaparecimento, extermínio) significativa da flora. Exige-se então a real lesão ou o risco provável de dano à saúde humana, extermínio de exemplares da fauna local ou destruição expressiva da parcela representativa do conjunto de vegetais de uma determinada região. Nesse sentido, afirma-se que ‘apenas devem ser consideradas como poluentes as substâncias presentes em concentrações bastantes para produzir um efeito mensurável sobre o homem, os animais, os vegetais ou os materiais.

O tipo é extremamente amplo e vago, com cláusulas normativas, de cunho valorativo, que estão muito aquém das exigências do princípio da legalidade em sua vertente de taxatividade-determinação da lei penal. A expressão de qualquer natureza, reveladora de um objeto indeterminado, abrange sem a quais forem a espécie e a forma de poluição, independentemente de seus elementos constitutivos (atmosfera, hídrica, sonora, térmica, por resíduos sólidos etc.). Trata-se de um delito de forma livre.

Já o termo em níveis tais exprime um certo quantum – suficiente -, elevado o bastante para resultar em lesão à saúde humana. Por destruição significativa da flora deve ser entendida aquela realizada de maneira expressiva, de gravidade considerável. Tratam-se de corretivos típicos, excluindo-se do âmbito do injusto típico as condutas escassamente lesivas ou de pouca relevância para o bem jurídico tutelado (caráter fragmentário e subsidiário da intervenção penal). Também o estado de perigo exigido (possam resultar) deve ser grave, intenso e hábil para resultar em lesão à saúde humana.

Na mesma tônica, a comercialização de substância tóxica (p. ex., a venda de áreas contaminadas) perigosa ou nociva à saúde humana está sendo considerada como infração no Art. 56:

Art. 56 – Produzir, processar, embalar, importar, exportar, comercializar, fornecer, transportar, armazenar, guardar, ter em depósito ou usar produto ou substância tóxica, perigosa ou nociva à saúde humana e ao meio ambiente em desacordo com as exigências estabelecidas em leis e nos seus regulamentos:

Pena - reclusão, de um a quatro anos, e multa.

A essência da infração ambiental não é o dano em si, mas sim o comportamento em desobediência a uma norma jurídica de tutela do ambiente. Se não há conduta contrária à legislação posta, não se pode falar em infração penal. O dano ambiental, isoladamente, não é gerador de responsabilidade administrativa; contrário senso, o dano que enseja

responsabilidade administrativa é aquele enquadrável como o resultado descrito em um tipo infracional ou provocado por uma conduta omissiva ou comissiva violadora de regras jurídicas (MILARÉ, 2009).

2.3 O PETRÓLEO E SEUS COMPOSTOS

A palavra “petróleo” vem da terminologia grega petra, que significa rocha, e do latim oleum, que quer dizer óleo. “Óleo da Rocha” é um dos sinônimos do petróleo que melhor expressa a sua origem a partir das rochas porosas, as quais funcionam como reservatório subterrâneo para o petróleo, por milhões e milhões de anos (IARC, 1989; DOMASK, 1984).

O petróleo é uma mistura de 90% de hidrocarbonetos (variando de 1 a 60 carbonos na cadeia), compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais (chumbo, zinco, cobre, ferro, manganês, níquel e vanádio). Todos os tipos de petróleo apresentam os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades. A quantidade de seus componentes varia de acordo com a origem do petróleo, modificando as propriedades físico-químicas como cor, odor, densidade, viscosidade e o rendimento dos derivados. O petróleo é classificado em três grupos de acordo com o tipo predominante de hidrocarboneto presente em sua constituição: parafínicos (predominância de alkanos normais e ramificados com 1 a 42 átomos de carbono), naftênicos (predominância de cicloalcanos) e aromáticos (predominância de anel benzênico) (FARAH, 1996), apresentando, nessa mesma ordem, um aumento de toxicidade (CRAFTS1 et al.; *apud* BAKER, 1970). Apesar das diferenças, existe uma composição elementar média do petróleo (tabela 1).

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo

Elemento	% em peso
Carbono	83.00 a 87.00
Hidrogênio	11.00 a 14.00
Enxofre	0.06 a 8.00
Nitrogênio	0.11 a 1.70
Oxigênio	0.5
Metais (Fe, Zn, V, Cr, Pb)	0.3

Fonte: Petrobrás (2002b) modificado por OLIVEIRA 2004.

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos exclusivamente de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono, dispostas em diversas configurações estruturais. A partir da identificação do primeiro hidrocarboneto, em 1857, os estudos sobre a composição e as propriedades físico-químicas do petróleo evoluíram bastante. Atualmente, podem ser identificados mais de 270 tipos distintos de hidrocarbonetos na composição dos diferentes derivados do petróleo (CONCAWE, 2001; OPS, 1996; WHO, 1982).

Os combustíveis derivados de petróleo são misturas complexas de centenas de compostos, sendo que os hidrocarbonetos podem representar mais de 90% da sua composição. Da grande quantidade de compostos presentes nos derivados de petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos (BTEX¹ e HPA²) são considerados compostos de interesse nas investigações ambientais devido a sua toxicidade e mobilidade na fase dissolvida (ASTM, 1995).

O processamento inicial de beneficiamento do petróleo envolve sua separação por destilação em uma série de frações caracterizadas pelos intervalos de temperatura e pressão. Além da destilação, numerosos processos de refinaria são utilizados para otimizar a obtenção de certos produtos desejados. As frações destiladas do petróleo podem ser classificadas em três grupos de acordo com o número de átomos de carbono nas moléculas (USEPA, 2003a): as gasolinas (4 a 12 átomos de carbono), os destilados médios (9 a 20 átomos de carbono) e óleos combustíveis pesados (mais de 14 átomos de carbono).

No Brasil, cerca de 20% do petróleo processado é convertido em gasolina automotiva e 36% em óleo diesel (MME-DNC, 1995). A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos hidrofóbicos relativamente voláteis. Os hidrocarbonetos típicos são os compostos alifáticos (alcanos, cicloalcanos, alcenos), aromáticos e aditivos (FERREIRA & ZUQUETTE, 1998).

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, que variam de 8 a 38 átomos de carbono em sua cadeia (C8 a C38), sendo que aproximadamente 40% são de n-alcanos; 39%, de iso e cicloalcanos; 20%, de hidrocarbonetos aromáticos; e o restante é formado por isoprenóides com o enxofre, oxigênio e nitrogênio. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. O óleo diesel pode também conter vários aditivos na sua composição final, tais

¹ BETX – Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, e Xileno.

² HPA – Hidrocarbonetos Policiclicoaromáticos.

como; inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e a ignição (PETROBRAS, 03/2003).

Os hidrocarbonetos constituintes do óleo diesel apresentam baixa densidade e, em sua grande maioria, não são solúveis em água ou, pelo menos, quando em seu estado original, não se verifica a sua solubilização em aquíferos. A forma como os hidrocarbonetos interagem com o fluxo freático, com os argilominerais e com a matéria orgânica (MO) presente no solo é complexa do ponto de vista físico e químico. Além disso, são susceptíveis de sofrer ações biológicas que resultam em alteração do comportamento do contaminante ao longo do tempo (MENEGHETTI, 2007).

Existem tipos específicos de óleo diesel, cuja característica principal reside no teor de enxofre em sua composição. Os cinco principais tipos são: óleo diesel tipo metropolitano, interior, marítimo e padrão (CARDOSO, 2004), como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações de diferentes tipos de óleo diesel comercializados no Brasil.

Tipo	Teor de enxofre (%)	Disponibilidade/Utilização
Metropolitano	0,05 (ano 2005)	RJ, SP, MG, SE, BA, PR, RS e ES.
Metropolitano	0,005 (ano 2009)	PA, CE, PE, Cidades: Rio de Janeiro, São Paulo, Curitiba, Belo Horizonte, Salvador e Porto Alegre.
Interior	0,18	Distribuído nas demais cidades do país, possuindo corante vermelho.
Marítimo	≈ 1,0	Utilização em motores de embarcações marítimas.
Padrão	0,0	Utilizados para testes em motores a diesel.

Fonte: ANP e Site Petrobras (2010) *apud* BARROS 2010

A composição do petróleo pode variar dependendo da fonte e do histórico geológico de cada depósito. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo compreendem classes de compostos orgânicos, como os alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (comumente chamados de naftenos) e aromáticos (SOLOMONS, 1982; PATNAIK, 1996). Algumas propriedades de derivados de petróleo estão apresentadas na Tabela 3.

Os hidrocarbonetos policiclicoaromáticos (HPAs) são compostos químicos constituídos unicamente de átomos de carbono e hidrogênio, arranjados na forma de dois ou mais anéis aromáticos. Devido à possibilidade da fusão de um número variável de anéis e das

várias posições em que estes anéis podem se ligar entre si há atualmente mais de 100 HPAs reconhecidos pela IUPAC³.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas de derivados de petróleo

Propriedades	Gasolina	Óleo diesel
Fórmula	~C ₄ a C ₁₂	~C ₈ a C ₂₅
Peso molecular (g mol ⁻¹)	~100,00 – 105,00	~200,00 – 220,00
Densidade relativa a 20/24°C (g mL ⁻¹)	0,72 – 0,78	0,80 – 0,89
Viscosidade cinemática a 40 (cST)	0,37 – 0,44	2,6 – 4,1
Pressão de vapor, (mmHg)	413,00 – 775,00	10,34
Ponto inicial de Ebulição (°C)	-	139,10
Ponto de Fulgor	- 42,78	73,89

Fonte: Modificado de API (1993) *apud* KAIPPER 2003.

A especificidade de uma contaminação por óleo diesel reside no fato de que o óleo diesel é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo, incluindo os hidrocarbonetos policiclicoaromáticos (HPAs), como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Nos EUA, a EPA⁴ determinou, em nível mundial, a inclusão destes 16 HPAs na lista dos contaminantes orgânicos prioritários, devido à elevada toxidez, ao potencial carcinogênico e mutagênico de vários destes compostos e ao fato de serem resistentes à biodegradação (GABARDO et al., 1995; FRAN LAI et al. 1995; BOUZIGUE et al., 1999; MANOLE et al., 1999 *apud* KAIPPER, 2003). De uma forma geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de câncer no homem (NETTO et al., 2000). A Figura 1 mostra a estrutura química desses HPA e de dois alquilados.

Os HPAs também podem ser transformados em intermediários mutagênicos e citotóxicos por exposição à luz solar e outras fontes de radiação (BARK & FORCE, 1991). Os hidrocarbonetos policiclicoaromáticos (HPA) fazem parte de uma família de compostos com dois ou mais anéis aromáticos condensados. Essas substâncias têm ampla distribuição e

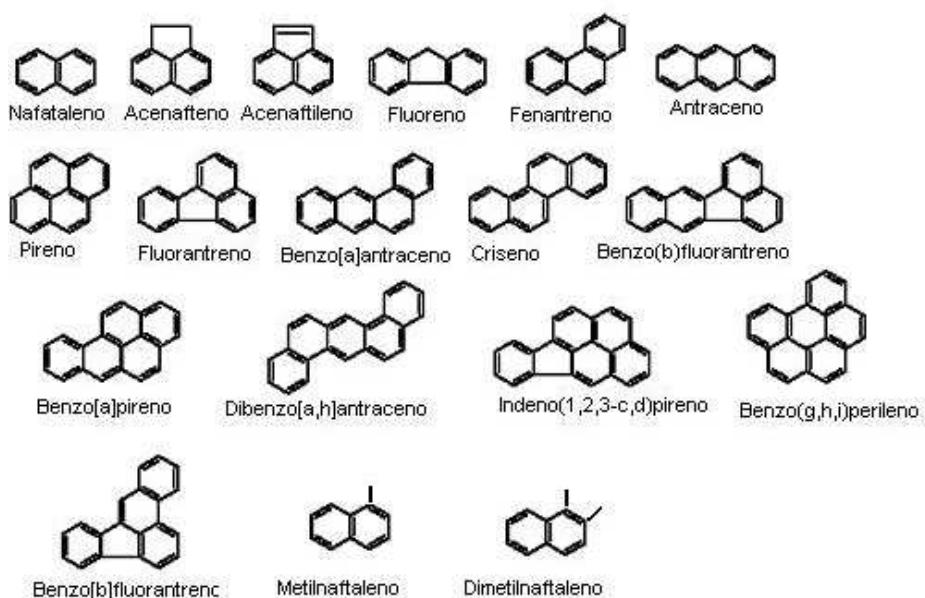
³ IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry.

⁴ EPA - Environmental Protection Agency.

são encontradas como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais.

As principais fontes antropogênicas destes compostos no meio ambiente estão relacionadas a derramamento de óleos ou derivados e à combustão incompleta de combustíveis fósseis, quando queimados sob condições deficientes de oxigênio. Tal combustão está associada aos processos contemporâneos de emissões veiculares, aquecimento residencial e geração de energia por óleo e carvão (KRALIN et al., 1993; GABARDO et al., 1995).

Os hidrocarbonetos policiclicoaromáticos são geralmente compostos tóxicos e possuem grande mobilidade em água, em função da sua alta solubilidade em água. Hidrocarbonetos aromáticos têm também alta mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água. Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, consequentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam toxicidade crônica significativa (NAKHLA, et al., 2003).

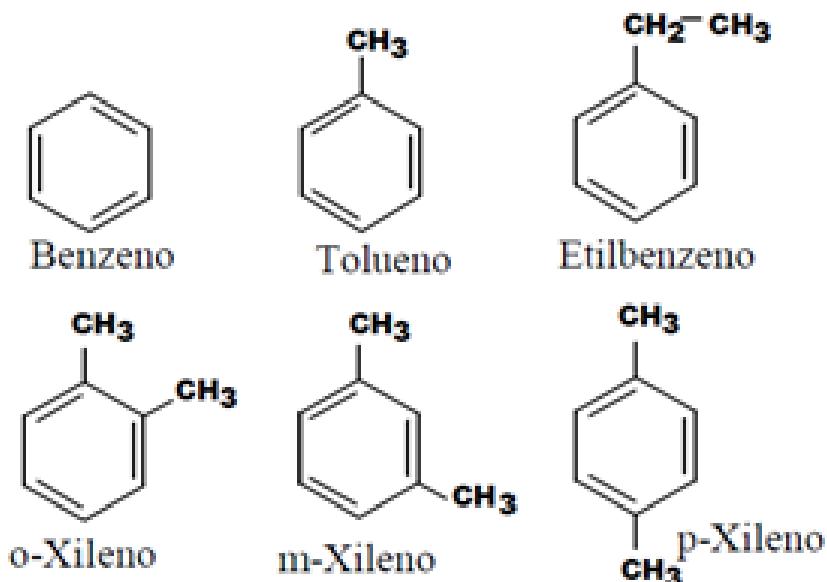


Fonte: modificado de GABARDO et al., 1995

Figura 1- Representação das estruturas dos 16 HPA prioritários segundo a EPA e de dois de seus alquilados: metilnáftaleno e dimetilnáftaleno.

Benzeno, etilbenzeno, tolueno, e xilenos, coletivamente conhecidos como BETX, são amplamente usados como solventes industriais (Figura 2). São os principais componentes

aromáticos encontrados em muitos produtos do petróleo e freqüentemente são encontrados na água subterrânea com o resultado de vazamento de tanque de estocagem e encanamentos subterrâneos (JOHNSON, et al., 2003).



Fonte: NAKHLA, et al., 2003 *apud* JOHNSON, et al., 2003

Figura 2 - Representação da estrutura dos BETX.

O benzeno é um dos constituintes do petróleo em menor quantidade, sendo que geralmente constitui apenas 2% do petróleo. Todavia, ainda que em menor concentração, não deixa de ser perigoso considerando sua alta estabilidade que lhe designa maior toxicidade e persistência em relação aos outros componentes (JOHNSON et al., 2003).

O caráter tóxico do benzeno está relacionado diretamente com o seu potencial carcinogênico e mutagênico (FERNANDES, et al., 2002). Investigações ocupacionais em diferentes indústrias mostram que o benzeno desempenha um indubitável papel de risco aos humanos (ROMMELT et al., 1999). BONO et al.(2001), investigando a poluição de aromáticos no ar, destacam que os hidrocarbonetos policiclicoaromáticos provocam danos à saúde, principalmente devido à toxicidade e/ou mutagenicidade ou carcinogenicidade do BETX. Também advertem que a inalação de tolueno ou xilenos pode induzir distúrbios no modo de falar, na visão, audição, no controle dos músculos e outros, além de sugerirem a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais. A “Internation Agency for Research on Cancer” (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer, da Organização Mundial da Saúde, com sede em Lyon, França) e o “National Institute for Occupational Safety and Health” (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança

Ocupacional) incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos. Dentre os cânceres, as leucemias são as mais freqüentes e, dentre elas, as mais comuns são as agudas. No Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi também reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº3), de 10 de março de 1994. A sua capacidade em provocar danos cromossômicos e à medula óssea já foram amplamente demonstradas em seres humanos e animais. Foram observadas alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno.

Em termos mundiais, a legislação ambiental existente sobre HPAs está principalmente nos Estados Unidos, sob competência da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA), e na União Européia, através da Comissão das Comunidades Européias e da Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea, a qual é utilizada por alguns órgãos ambientais brasileiros. Uma estratégia para eliminação dos HPAs dos solos contaminados é através da biorremediação, que é a utilização de processo ou atividade biológica para transformar os contaminantes em substâncias inertes (HOLLINGER et al., 1997). Esta biotecnologia vem sendo utilizada há vários anos em outros países e, em certos casos, apresenta menor custo e maior eficiência na remoção dos contaminantes do que as técnicas físicas e químicas (como incineração e lavagem do solo), sendo atualmente utilizada em escala comercial no tratamento de diversos resíduos e na remediação de áreas contaminadas (BANFORTH & SINGLETON, 2005).

2.4 – CONTAMINAÇÃO DO SOLO

As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de solos e águas por vazamento/derramamento de combustíveis vêm crescendo, sendo diversas as origens: acidentes envolvendo o transporte de combustíveis por navios, caminhões ou dutos e principalmente devido a vazamentos provenientes de tanques de armazenamento subterrâneos, os quais estão sujeitos a fortes processos corrosivos (SPILBORGHHS, 1997).

Quando o combustível atinge o solo, seus componentes separam-se em três fases: dissolvida, líquida e gasosa. Uma pequena fração dos componentes da mistura se dissolve na água do lençol freático, uma segunda porção é retida nos espaços porosos do solo na sua forma líquida pura como saturação residual e outra parte dos contaminantes passíveis de evaporação dão origem à contaminação atmosférica (NADIM et al., 1999).

De acordo com (KAPLAN, 1997 apud MARIANO, 2006) os hidrocarbonetos lançados ao meio ambiente estão sujeitos a reações bióticas e abióticas no solo e na água subterrânea. Estes processos atuam juntos, com uma taxa de transformação relacionada com a composição química do combustível e fatores ambientais locais, incluindo temperatura, umidade do solo e conteúdo de nutrientes e oxigênio.

A granulometria do solo é um importante parâmetro para controlar os processos de degradação. A maioria das reações abióticas inclui a hidrólise, a desidrogenação, a oxidação e a polimerização (LYMAN et al., 1992). Estas reações ocorrem comitadamente com as transformações microbianas ao longo do perfil do solo.

A degradação biótica de hidrocarbonetos consiste em dois mecanismos independentes: absorção microbiana (BAUGHMAN & PARIS, 1981) e regime metabólico (SINGER & FINNERTY, 1984). Estas transformações são prováveis de acontecerem em etapas, produzindo álcoois, fenóis, aldeídos e ácidos carboxílicos, em seqüência. A biodegradação é o principal processo de degradação de destilados médios, como o óleo diesel (KAPLAN et al., 1997).

Atualmente, uma grande variedade de processos físico-químicos tem sido utilizada na remoção de hidrocarbonetos de petróleo e derivados. No entanto, a maioria dos processos utilizados para remediação de áreas contaminadas envolve, normalmente, longos períodos de tempo, espaço físico e custos elevados (MENEGHETTI, 2007).

Dentre as tecnologias viáveis, tem-se a biorremediação, que é um processo que utiliza agentes biológicos, tais como microorganismos e plantas, para remover ou neutralizar contaminantes (CHAPELLE, 2000 apud MARTINS et al., 2003).

A biorremediação é utilizada tecnologicamente para remover ou reduzir (remediar) as concentrações de poluentes no ambiente. Este processo biotecnológico de remediação tem sido intensamente pesquisado e recomendado pela comunidade científica como uma alternativa viável para o tratamento de problemas de contaminação em vários tipos de ambientes - incluindo águas superficiais e subterrâneas, solos - por resíduos e efluentes industriais. (BORÉM, 2004).

Para adequar a metodologia de remediação numa área contaminada por petróleo e seus derivados é necessário avaliar as condições químicas e físicas do local, nesse sentido, vários autores mencionam os atributos químicos e físicos como sendo de fundamental importância na recuperação dessas áreas.

As condições ambientais são de fundamental importância para a sobrevivência e crescimento microbiano. Se condições tais como pH, temperatura, umidade e aeração não

estão adequadamente apropriadas, o crescimento e a sobrevivência dos microrganismos serão afetados de maneira adversa. Assim como o tipo de solo e seu grau de hidratação. Com isso, a biodegradação pode não atingir a eficiência desejada (SILVEIRA, 2009).

Portanto, observa-se que os solos possuem, naturalmente, diversos microorganismos com atividades metabólicas variadas e que são capazes de degradar eficientemente diferentes contaminantes, como o petróleo e seus derivados. Contudo, em alguns casos, a contaminação de solos por estas substâncias tem se tornado uma problemática, principalmente, devido à dificuldade de reabilitar a área contaminada. Estes problemas têm ocorrido, pois uma das principais dificuldades envolvendo a descontaminação dessas matrizes está relacionada, entre outros fatores, à presença dos argilominerais. Estes argilominerais, quando presentes em quantidades elevadas no solo contaminado, podem reduzir consideravelmente a eficiência do processo de biorremediação (ANDRADE, 2010).

Sabe-se que os solos argilosos, de modo geral, apresentam baixa permeabilidade, o que pode comprometer significativamente tanto a difusão de oxigênio, que é o elemento fundamental ao processo aeróbico de degradação, bem como a incorporação de nutrientes.

De modo geral, deve-se salientar que cada técnica de tratamento é dependente de vários fatores, a saber: 1) condições físicas, químicas e biológicas do local contaminado; 2) concentração do contaminante e; 3) tempo requerido para a degradação ou a remoção do composto alvo, conforme a técnica empregada. (ANDRADE, 2010).

É evidente que a estrutura dos solos também exerce influências significativas sobre as características físico-químicas. Dependendo da estrutura, mesmo que os solos sejam argilosos, eles podem ter permeabilidades elevadas. Os latossolos argilosos, por exemplo, que ocupam extensas áreas no Brasil, apresentam comumente estrutura granular e, desta forma, elevada permeabilidade (ANDRADE, 2010).

Além da presença de argilominerais, muitos compostos orgânicos apresentam como características físico-químicas, baixa solubilidade em água, elevada afinidade pela matéria orgânica do solo, como os ácidos húmico e fúlvico e, consequentemente, baixa taxa de transferência de poluentes da fase sólida para a aquosa. Sendo assim, devido principalmente às características hidrofóbicas, esses contaminantes tendem a se adsorverem nos colóides do solo dificultando a ação de microorganismos e, por conseguinte, inviabilizando a técnica de biorremediação. Portanto, outra limitação da biorremediação surge devido à baixa disponibilidade de contaminantes orgânicos, como os HPA e outros hidrocarbonetos de petróleos (SCHWARZENBACH *et al*, 1993).

Contudo, conclui-se que a degradação biológica de compostos orgânicos é alcançada com eficiência somente em condições naturais favoráveis, que proporcionem interações otimizadas entre o microorganismo e o solo, entre o microorganismo e o contaminante, assim como a relação mútua dos microorganismos entre si. Por exemplo, (COULON & DELILLE, 2006) e (HAWROT & NOWAK, 2006) verificaram que as propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo e as condições climáticas, podem alterar a taxa de biodegradação de poluentes em solos contaminados, por exemplo, com óleo diesel, (EPA, 2003b).

As análises químicas e físicas do solo contaminado proporcionam um manejo adequado das condições naturais, as quais auxiliarão no processo de biodegradação dos hidrocarbonetos executado pelos microorganismos.

A disponibilidade dos nutrientes nos solos contaminados pode afetar a remediação (LIN & MENDELSSOHN, 1998). A presença de hidrocarbonetos de petróleo no solo afeta os componentes bióticos e abióticos do ecossistema (MALASCHOWKA-JUTSZ et al., 1997) e disponibiliza grande quantidade de compostos orgânicos que poderão ser oxidados pelos microorganismos (ALEXANDER, 1995; TATE, 1997; HUTCHINSON et al., 2001). A maior disponibilidade de fonte de energia nos solos contaminados resulta num aumento da população de microorganismos com aumento no consumo de nutrientes para o crescimento celular (TATE, 1997). Deste modo, nos solos contaminados com hidrocarbonetos, as plantas e os microorganismos competem pelos nutrientes disponíveis (GARDNER et al., 1984).

Quando ocorre um derrame de petróleo no meio-ambiente, a taxa de biodegradação do óleo é influenciada por características do ambiente contaminado. Os principais fatores que afetam a biodegradação do óleo incluem os processos intempéricos, temperatura, disponibilidade e concentração de nutrientes, disponibilidade e concentração de oxigênio, pH, salinidade (ZHU et al, 2001).

Outro fator importante nas limitações de suprimento está na sorção dos componentes pelo solo. A sorção retém os contaminantes e remove-os do estado dissolvido, tornando-os assim indisponíveis aos microrganismos. Vários fatores influenciam na sorção dos poluentes, como o teor de matéria orgânica natural, a complexidade estrutural dos microporos e a mineralogia (SILVEIRA, 2009).

Além disto, vários outros trabalhos têm mostrado que o fornecimento de outros nutrientes favorece a remediação de solos recentemente contaminados (GLASER, 1991; CHURCHILL et al., 1995; RASIAH et al., 1992; GRAHAM et al., 1995 *apud* GEDIR 2006). Entretanto, em solos cuja contaminação ocorreu há muito tempo, a remediação não está limitada à disponibilidade de nitrogênio e fósforo (HUTCHINSON et al., 2001). As taxas de

mineralização de carbono aumentaram em resposta a adição de nutrientes indicando a importância do suprimento adequado de nutrientes no aumento da decomposição do óleo (RASIAH et al., 1992). (GRAHAM *et al*, 1995) conduziram um experimento em laboratório no qual adicionou diferentes nutrientes no solo para aumentar a biodegradação de xilenos, antracenos, fenantrenos e n-hexadecanos. Seus resultados indicaram que a aplicação de vários nutrientes otimizou a biodegradação dos contaminantes orgânicos. Além disto, a degradação de cada tipo de hidrocarboneto foi diferente em função do nível de fertilização. (GEDIR, 2006).

Quando a massa de óleo flui, pouca ou nenhuma separação dos componentes individuais ocorre e a velocidade de infiltração é, geralmente, mais rápida do que a velocidade de dissolução. Muitos compostos, insolúveis e imóveis na água, migram através do solo solubilizados na massa de óleo. Os fatores que afetam a velocidade de infiltração da massa de óleo incluem o teor de água do solo, a vegetação, a geologia do local, o clima, o tamanho das partículas do solo (areia x argila), a velocidade de liberação do óleo e a viscosidade do produto (ATSDR, 1999; REID *et al.*, 2000).

Conseqüentemente, as interações no solo são influenciadas pela quantidade e natureza da matéria orgânica, pelos constituintes inorgânicos, com particular referência ao tamanho do poro e estrutura, pela população de microorganismos e pela concentração do poluente. A adsorção aos constituintes do solo favorece a persistência do componente nesta matriz (REID *et al.*, 2000).

A presença do petróleo no solo altera a fertilidade dos solos (WYSZKOWSKA *et al.*, 2001; 2002). A baixa fertilidade observada em alguns solos favorece o crescimento de plantas herbáceas (TILMAN 1987; SKOUSEN *et al.*, 1994) particularmente as gramíneas (HOOBS *et al.*, 1988). Independentemente da fertilidade, sítios onde a contaminação é alta, a vegetação é usualmente pouca ou ausente (SUOMINEM *et al.*, 2000).

De um modo geral, o solo e a solução de solo são pobres em nitrogênio, constituindo a deficiência mais freqüente nos diferentes tipos de solo (MARRENCO & LOPES, 2005). Além disso, a dinâmica e o ciclo do nitrogênio pode diferir em solos contaminados com hidrocarbonetos e solos não contaminados (XU *et al.*, 1995) devido aos hidrocarbonetos alterarem algumas propriedades físicas, químicas e biológicas (XU & JOHNSON, 1997). (GUDIN & SYRATT, 1975) observaram um aumento na degradação de hidrocarbonetos quando adicionado N na forma de NH_4NO_3 .

O fósforo, depois do nitrogênio, é o nutriente que mais limita o crescimento das plantas na maioria dos solos (MARRENCO & LOPES, 2005). Grande parte do fósforo está

indisponível para as plantas devido a sua adsorção às partículas do solo, precipitação ou transformação em fósforo orgânico (Porg) (RAGHOTOTHAMA, 1999). O teor de P em solos contaminados com hidrocarbonetos limita a biodegradação e o crescimento das plantas (ATLAS & BARTHA, 1973) com redução na absorção desse nutriente resultando em plantas deficientes (AMADI *et al.*, 1993)

O contaminante no solo pode alterar a absorção de nutrientes pelas plantas, exemplos podem ser citados conforme trabalho de (GEDIR, 2006) o qual relata que a presença de hidrocarbonetos de petróleo pode reduzir a disponibilidade de nutrientes e o crescimento das plantas (BAKER, 1970; UDO & FAYEMI, 1975; AMADI, *et al.*, 1993; XU & JONHNSON, 1995; GALLEGOS MARTÍNEZ *et al.*, 2000), havendo necessidade do fornecimento de fertilizantes inorgânicos para estimular o crescimento das plantas e dos microorganismos do solo (ODOKAMA & DICKSON, 2003).

O conteúdo de macronutrientes nas plantas é função de vários fatores sendo que, os mais importantes são a espécie, condições climáticas e solo. Qualquer alteração nestes fatores pode modificar o conteúdo de nutrientes (WYSZKOWSKI & WYSZKOWSKA, 2005). A presença de hidrocarbonetos no solo conduz a uma redução na absorção de nutrientes (UDO & FAYEMI, 1975; AMADI *et al.*, 1993; XU & JOHNSON, 1997) seja devido às mudanças físico-químicas do solo causadas pelo poluente (LI *et al.*, 1997; MARTINEZ & LÓPEZ, 2001) e/ou aumento na atividade de microorganismos do solo, gerando uma competição entre os microorganismos e as plantas pelos nutrientes disponíveis (GARDNER *et al.*, 1984).

O petróleo e seus derivados são tóxicos às plantas e animais (JESSUP & LEIGHTON, 1996; SVERDRUP *et al.*, 2003) alterando as propriedades físicas e químicas do solo, sua fertilidade e a textura (XU & JOHNSON, 1997; WYSZKOWSKI *et al.*, 2004) e aumentando a hidrorepelência do solo contaminado (ROY *et al.*, 2001). A presença de petróleo no solo, de modo geral, reduz o crescimento e o desenvolvimento das plantas (EKUNDAYO *et al.*, 2001; MERKL *et al.*, 2004) reduzindo a recuperação da vegetação em até dez anos (SPARROW & SPARROW, 1988; RACINE, 1993).

Segundo (GEDIR, 2006) a presença dos hidrocarbonetos no solo reduziu a concentração de N (33%), P (35%), Fe (49%) e Zn (25%). Por outro lado, os teores de K e Ca não foram afetados pelo contaminante. A adubação com NPK no solo contaminado com petróleo resultou, de um modo geral, num aumento nas concentrações de nutrientes nas folhas de *Podocarpus lambertii* (conhecido como pinheiro-bravo, pinheirinho, pinho-bravo, pinheirinho-bravo, atambu-açu).

A interação dos hidrocarbonetos com o fluxo freático, com os argilo-minerais e com a matéria orgânica presentes no solo é complexa do ponto de vista físico e químico. Mais ainda, sendo produtos orgânicos de possível conversão, as ações biológicas que se deflagram no terreno a partir da sua presença são significativas e alteram o comportamento dos contaminantes ao longo do tempo.

Assim, aos profissionais que se apresentam para investigar uma contaminação por hidrocarbonetos com essas características e a partir dessas análises proporem e executarem uma estratégia de remediação eficaz impõe-se um desafio que transcende a especialidade do geotécnico ou do geólogo. O problema, tratado na sua escala devida, é tipicamente multidisciplinar e exige o domínio dos processos químicos e biológicos que estão inherentemente associados (AZAMBUJA *et al.*, 2000).

3 OBJETIVO E HIPÓTESES

3.1 Objetivo

O presente estudo tem como objetivo principal analisar atributos químicos de solos sob efeito de contaminação por gasolina e óleo diesel e correlacionar com solos que não sofreram contaminação.

3.2 Hipótese

Os atributos químicos do solo são alterados pela contaminação por derivados de petróleo (Gasolina e Óleo Diesel).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área alvo desse estudo está situada na localidade de Laranjeira, interior do Município de Capão Alto – SC sob coordenadas UTM 22J 538257,1 / 6911589,5. A área sofreu uma contaminação por compostos oriundos do petróleo (óleo diesel e gasolina) decorrente de um acidente rodoviário em que houve o tombamento de um veículo (cavalo mecânico e carreta tanque compartimentada) ocasionando o vazamento parcial da carga (figura 3).



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 3 - Vista no local onde ocorreu o tombamento do veículo transportando o combustível.

O veículo que transportava o combustível possuía 08 (oito) compartimentos com capacidade de 5,0 m³ (cinco metros cúbicos) cada, sendo que destes quatro estavam preenchidos com óleo diesel, dois preenchidos com gasolina e os outros dois estavam vazios. O tombamento do veículo resultou no vazamento parcial da carga, totalizando em

aproximadamente 10,0 m³ (dez metros cúbicos) de óleo diesel e 5,0 m³ (cinco metros cúbicos) de gasolina. Os produtos vazados atingiram a pista de rolamento, o acostamento e uma canaleta de escoamento de águas pluviais, esta última direcionou o combustível à área foco deste trabalho. A área contaminada possui aproximadamente 500 m², nesta há curso d'água que também foi contaminado, esse fato ocorreu em janeiro de 2009 (figuras 4, 5 e 6).



Fonte: 4ª Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 4 - Vista do local de transição entre o solo analisado e a rodovia.



Fonte: 4ª Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 5 - Vista do curso d'água atingido pelo contaminante.



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 6 - Vista parcial do combustível escorrendo superficialmente no solo analisado.

As primeiras medidas adotadas na área foram a construção de diques de contenção (solo) na canaleta de escoamento, contenção física no curso d'água e aplicação de cal hidratado na pista de rolamento para absorção do produto vazado, (figura 7).



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 7 - Vista da contenção física instalada no curso d'água atingido pelo contaminante.

Posteriormente, com a chegada de uma equipe contratada pela empresa que realizava o transporte do produto, foi realizado a retirada manual do cal hidratado bem como solo e vegetação que encontravam-se na canaleta e encaminhado a um aterro controlado. A mesma equipe aplicou material absorvente (vermiculita) no acostamento e canaleta lateral, onde existia a presença do contaminante. Com o auxilio da máquina retro-escavadeira foi realizado decapeamento do solo de uma área próxima para nivelamento da área atingida na lateral da rodovia.

Mediante o fato supramencionado a 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, através de peritos nomeados pela corporação, coletou amostras de solo e água (figura 8 e 9) e submeteram-nas a análises de HPAs, óleos e graxas na água e BETX no solo, concluindo que na região houve perda da qualidade de água e da superfície do solo, diante desse fato, foi lavrado Auto de Infração Ambiental bem como informado o fato ao Ministério Público Estadual. Tais medidas deram origem aos processos administrativo e criminal respectivamente. Nesse sentido, cabe a empresa que gerou o dano ambiental, independentemente de dolo ou culpa a responsabilidade de recuperar a área atingida.



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 8 - Coleta de água para análise realizada pelo perito.



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 9 - Coleta de solo para análise realizada pelo perito.

Nessa senda a empresa, através da contratação de profissionais habilitado, deram inicio aos trabalhos de recuperação da área contaminada pelo combustível. A primeira medida foi à implantação de uma caixa com subdivisões que separava o material por densidade, o combustível coletado foi encaminhado para um aterro industrial (Figura 10). Posteriormente foi realizada a implantação de espécies nativas por retirada de leivas nas áreas adjacentes ao local e plantio de algumas espécies nativas da região, mais 5 (cinco) *Araucaria angustifolia* (Pinheiro brasileiro) e 20 (vinte) *Mimosa scabrella* (bracatinga).



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 10 - Caixa utilizada para armazenar o combustível coletado no local pela empresa contratada para realizar a recuperação.

Registra-se que a área atingida apresenta vegetação rasteira com predominância de espécies gramíneas nativas, onde o proprietário utiliza o local para criação de bovinos e suínos (Figura 11).



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2009

Figura 11 - Vista parcial da vegetação existente no local estudado e presença de gado.

Procedendo em conformidade com os direitos constitucionais que regulam a defesa prévia e o contraditório, a empresa afirmou em sua defesa que pode-se observar uma recuperação de 99% (noventa e nove por cento) da área contaminada em apenas 01 (um) ano do início das atividades de recuperação. No local foi realizado um novo laudo técnico por peritos nomeados pela 4^a Cia de Polícia Militar Ambiental, objetivando a re-análise da qualidade da água e do solo, concluindo que, no local avaliado, ainda há presença de resíduos e lubrificantes/combustíveis tanto na água como no solo.

Outro fato relevante do presente estudo ocorreu durante o diagnóstico ambiental da área para definição do plano de estudo, definição da área testemunha e de atributos que seriam avaliados, foi detectada a presença do combustível numa área que até então não tinha sido atingida diretamente pelo derrame, ou seja, a referida área situa-se do outro lado da rodovia, ponto mais elevado que o local das coletas de amostras, indicando a migração desse contaminante pelo subsolo, fato esse possível pela presença de um lençol freático superficial em determinados pontos da área atingida pelo contaminante (figura 12).



Fonte: 4^a Companhia de Polícia Militar Ambiental, 2011

Figura 12 - Vista parcial da área em que o contaminante está migrando.

Pela classificação de Köppen, o clima é definido como Cfb, mesotérmico úmido, sem estações secas e com verão ameno e geadas severas no inverno. A altitude varia de 950 a 1.000 m. A temperatura média anual é máxima de 20°C e mínima de 8°C com precipitação pluviométrica média anual de 1.600 mm, bem distribuída ao longo do ano (SANTA CATARINA, 1986). A área pertence à Bacia Hidrográfica do Rio Uruguai, Sub-Bacia do Rio Pelotas, (Figura 13).



Fonte: Google Earth.

Figura 13 - Vista aérea do local estudado.

4.2 COLETA E ANALISE QUÍMICA DO SOLO.

As amostras de solo foram coletadas em duas áreas, uma área com vegetação nativa sem contaminação (testemunha) e na área contaminada (Figura 14), doravante aqui denominada AT e AC, respectivamente. A coleta foi realizada em sistema de grade com pontos eqüidistando a cada 5,0 metros (Figura 15). Foram coletadas amostras em 32 pontos na área contaminada e 28 pontos na área testemunha na profundidade 0- 20 cm, totalizando assim 60 amostras. As análises do solo foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Solos e Recursos Naturais da UDESC-CAV.

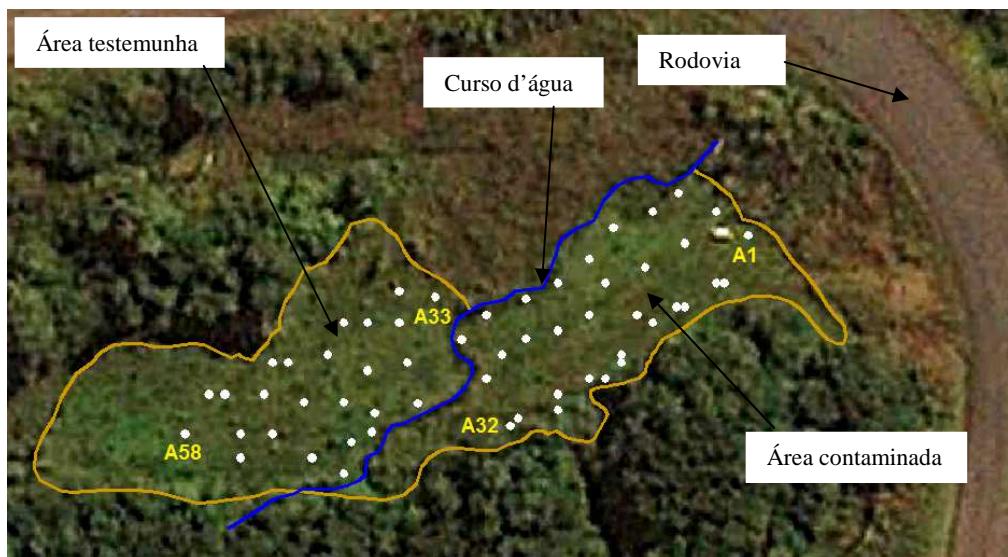


Figura 14 - Vista do local delineado e com os pontos de coletas georeferenciados.



Figura 15 - Delineamento da grade com pontos eqüidistando a cada 5,0 metros.

Em abril de 2011 foram coletados amostras, com auxilio do trado holandês, para as determinações químicas na profundidade 0-20 cm em 60 pontos de amostragem (32 pontos em área contaminada, e 28 pontos em área de vegetação natural, testemunha), conforme (figuras 16 e 17). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos. No laboratório, as mesmas foram secas em estufa a 60°C, destorroadas, moídas e peneiradas em peneira de 2,0 mm. Tedesco *et al* (1995) foi o protocolo utilizado para determinação dos seguintes atributos químicos utilizados como indicadores da qualidade agronômica dos solos: pH em água, K, Ca, Mg, Al trocável, acidez potencial (H + Al), Matéria Orgânica, Argila, P extraível e teores disponíveis de Cu, Zn, Cd, Cr, e Ni.



Figura 16 - Coleta de solo, com trado holandês, para análises químicas.



Figura 17 - Vista parcial da coleta de solo, com trado holandês.

As determinações de pH em H₂O foram feitas na relação 2:1 O P e o K disponível no solo foram extraídos com solução ácida contendo HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ (Mehlich -1, solução PA), o K foi quantificado por fotometria de chama e o P em foto colorímetro com comprimento de onda ajustado para 660 nm. O Ca, Mg e o Al foram extraídos com solução de KCl 1 mol L⁻¹, sendo os dois primeiros determinados por espectrometria de absorção atômica de alta resolução e o último determinado por titulometria de neutralização com NaOH. A extração dos teores disponíveis de Cu, Zn, Cd, Cr, e Ni foi feita na relação 4:1 com solução extratora de HCl 0,1 mol L⁻¹, a determinação foi realizada em espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização em chama ar-acetileno, os valores limites de detecção instrumental encontram-se na tabela 4.

Tabela 4 - Limites de detecção instrumental para Cu, Zn, Cd, Cr e Ni para espectrometria de absorção atômica de alta resolução com atomização em chama ar-acetileno.

	Cu	Zn	Cd	Cr	Ni
mg L ⁻¹					
LOD	0,027	0,042	0,012	0,013	0,023
LOQ	0,090	0,128	0,038	0,040	0,069

A análise dos resultados foi efetuada em duas etapas primeira uma descrição geral dos dados, com o objetivo de identificar tendências e pontos discrepantes (figura 5); também foram utilizados gráficos para se estudar o comportamento das variáveis considerando-se as posições das amostras obtidas. A seguir foram efetuadas comparações entre as áreas, para as variáveis estudadas, utilizando-se o teste de Kruskal-Wallis, adotando-se um nível mínimo de significância de 5%. Todas as análises foram conduzidas usando-se o software R (R Development Core Team, 2009).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme o exposto neste trabalho e para o entendimento dos resultados e suas respectivas discussões faz-se necessário o detalhamento e algumas considerações na área estudada.

A AT foi escolhida por suas características semelhantes à AC podendo ser observada na figura 13 do capítulo de material e métodos, sendo assim, as duas apresentam ambiente alagado (solo hidromórfico) com a existência de pontos isolados onde a água aflora formando bolsões de água, essa característica é devido à presença de lenço freático próximo a superfície, o qual oscila em conformidade com o regime pluviométrico da região. Essa condição é a responsável pela migração parcial do contaminante uma vez que o mesmo está atingindo áreas que não foram atingidas diretamente. Há possibilidade de o contaminante ter alterado a drenagem da AC, pois vários trabalhos relatam à vedação superficial devido à viscosidade e a capacidade de alguns componentes do contaminante de se ligarem as cargas elétricas do solo. As partículas de solo quando envolvidas por material oleoso proveniente dos resíduos, evitam até certo ponto a absorção e retenção de água (SOUZA, 1999; SÉRGIO, 1999; PREVEDELLO, 1996). O fluido por ser mais viscoso que a água ocupa melhor os espaços vazios dos solos: do silte e da areia, impedindo a passagem da água e diminuindo o coeficiente de permeabilidade, o que resulta em estagnação de água.

A fitofisionomia das áreas AC e AT são semelhantes com predominância de vegetação rasteira e presença de pequenos arbustos sendo que ambas são utilizadas como pastagem para o gado.

Outro fator importante que merece destaque é a presença visível do óleo diesel na área contaminada, o qual se acumula na superfície em determinados pontos da área principalmente onde o lençol freático é mais superficial. Durante a coleta de amostras com o auxílio do trado holandês a presença e o odor característico do óleo diesel foram detectados, demonstrando a percolação do contaminante.

A tabela 5 apresenta os valores descritivos analisados na AC e AT para as variáveis pH em água, Cálculo, Magnésio, Al, H+Al, Potássio , Matéria Orgânica, Argila, Fósforo, Zinco, Cádmio e Níquel, Cromo.

Tabela 5 - Estatística descritiva, máximo, média, desvio padrão, assimetria e curtose, para as variáveis medidas nas amostras de solo coletadas na AC e AT.

Variáveis Unidade	pH	Ca	Mg	Al^{+3} $\text{Cmol}_c \text{kg}^{-1}$	H+Al	K	M.O %	Arg	P	Zn	Cd mg kg^{-1}	Cr mg kg^{-1}	Cu	Ni	
Área Contaminada	Mín.	5,00	7,27	0,19	0,0	2,2	0,06	0,60	13,0	1,10	2,38	0,03	0,2	3,5	0,3
	Máx.	6,7	36,8	20,8	1,84	21,8	1,13	7,00	54,0	80,9	23,0	0,20	0,9	32,1	5,4
	Méd.	5,75	18,24	11,3	0,19	5,73	0,36	3,52	25,0	12,2	7,91	0,14	0,5	14,7	1,2
	D.P	0,39	7,47	4,9	0,45	3,64	0,21	1,70	9,79	14,5	4,43	0,06	0,1	6,4	0,9
	Ass.	0,10	0,66	-0,45	2,27	2,65	1,51	0,32	1,05	3,34	1,51	-0,95	0,8	0,5	2,7
	Curt.	-0,43	-0,39	-0,27	4,13	9,06	2,57	-0,79	0,68	12,9	2,25	-0,89	0,4	0,02	7,8
Área Testemunha	Mín.	4,80	6,45	3,22	0,0	2,20	0,14	2,10	14,0	1,80	0,12	0,03	0,0	0,0	0,0
	Máx.	6,20	24,08	10,9	1,42	13,70	0,41	9,60	40,0	32,9	7,13	0,21	0,47	40,5	1,72
	Méd.	5,65	13,75	6,70	0,13	4,51	0,21	4,36	23,4	8,48	2,28	0,14	0,09	10,7	0,81
	D.P	0,35	4,32	1,98	0,32	2,38	0,06	1,76	6,87	7,65	2,12	0,04	0,16	10,2	0,54
	Ass.	-0,40	0,48	0,37	2,68	2,03	1,57	1,09	0,36	1,60	0,89	-0,84	1,05	0,88	-0,11
	Curt.	-0,44	-0,34	-0,91	6,96	5,21	2,07	0,79	-0,64	1,87	-0,57	0,05	-0,6	0,37	-0,42

A tabela 6 apresenta os valores das médias das variáveis analisadas. Para as variáveis: pH em água, Al, H+Al, Matéria Orgânica, Argila, Fósforo, Cádmio e Níquel não houve diferença estatística entre as duas áreas ($P>0,05$), o inverso é verdadeiro para as variáveis: Cálcio, Magnésio, Potássio, Zinco, Cromo.

Tabela 6 – Comparação entre Média das variáveis químicas medidas no solo dasas AC e AT utilizando-se o teste de Kruskal-Wallis.

Variáveis	Área Contaminada (AC)	Área Testemunha (AT)
pH água	5,75 NS	5,65
Ca $\text{Cmol}_c \text{kg}^{-1}$	18,24 *	13,75
Mg $\text{Cmol}_c \text{kg}^{-1}$	11,32 *	6,70
Al $^{+3} \text{Cmol}_c \text{kg}^{-1}$	0,19 NS	0,13
H+Al $\text{Cmol}_c \text{kg}^{-1}$	5,73 NS	4,51
M. Org. %	3,52 NS	4,36
Argila %	25,03 NS	23,42
P mg kg^{-1}	12,23 NS	8,48
K $\text{Cmol}_c \text{kg}^{-1}$	0,36 *	0,21
Zn mg kg^{-1}	7,91 *	2,28
Cd mg kg^{-1}	0,14 NS	0,14
Cr mg kg^{-1}	0,52 *	0,09
Cu mg kg^{-1}	14,75 *	10,73
Ni mg kg^{-1}	1,26 NS	0,81

* Significativo a 5%; e NS: Não significativo.

O pH em água não apresentou diferença estatística ($P <0,05$) entre as áreas estudadas (AC e AT), (figura 18) para ambas as áreas o valor de pH é considerado médio (5,5 - 6,0) segundo o Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004). O solo das áreas AC e AT são

hidromórficos, apresentando como principal característica uma drenagem natural deficiente. O pH depende de fatores relacionados com as condições de origem e de manejo do solo, sendo que, o baixo suprimento de oxigênio livre no solo, seja por compactação ou por excesso de água, resulta em condições de redução, e isso afeta a disponibilidade dos nutrientes, principalmente N, Mg, Fe e S. Em ambiente alagado as cargas negativas presentes na fase sólida do solo são ocupadas pelo íon H^+ diminuindo sua concentração na solução e consequentemente aumentando o pH do solo e disponibilidade das bases (Ca, Mg e K). O aumento do pH também se deve ao consumo de H^+ pelas reações de redução (PONNAMPERUMA, 1972; SOUSA *et al.*, 2002).

Ressalta-se que mesmo não apresentando diferença estatística entre as médias na AC e AT nota-se uma distribuição espacial diferente nas áreas. Os pontos amostrados que apresentam círculos com maiores diâmetros e mais escuros obteve-se pH mais elevado em relação aos outros. Na AC os pontos onde o valor de pH é mais elevado estão concentrados próximo ao curso d'água e em lugares onde o lençol freático é mais superficial, conforme evidenciado pelos diâmetros e coloração dos círculos que representam os pontos de amostragem na AC , essa tendência encontra-se também na AT

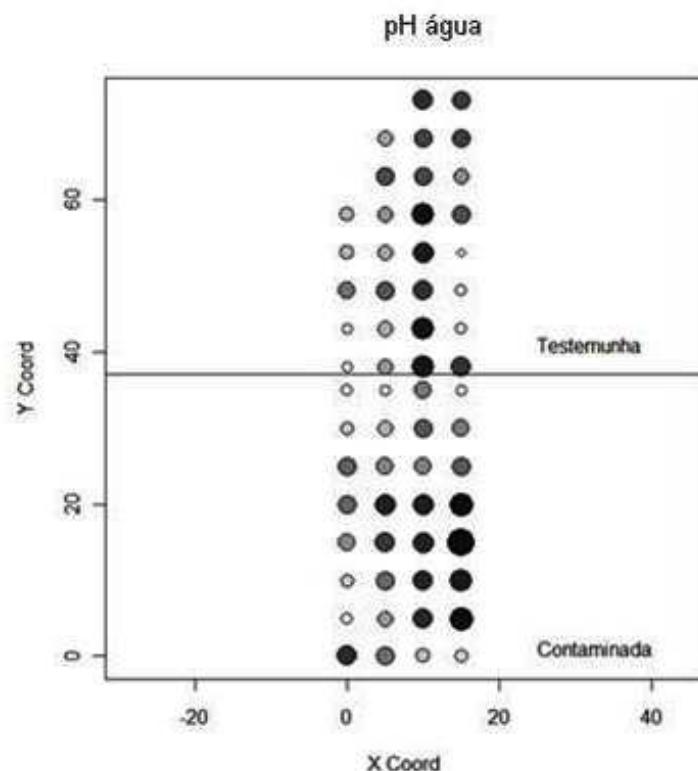


Figura 18 – Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de pH em água para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de pH água . As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.

Não foram observadas diferenças ($P>0,05$) nos teores de Al e H+Al (tabela 6, figuras 19 e 20) os quais representam a acidez ativa e acidez potencial respectivamente. A baixa concentração de Al trocável em ambas as áreas esta associado ao valor do pH acima de 5,5 no qual o Al precipita, assim as formas tóxicas de Al deixam de existir na solução do solo.

Os pontos amostrados que apresentam maiores quantidades de Alumínio estão distribuídos na AC e AT, dessa maneira, pode-se fazer um comparativo com a Figura 18 que traz a distribuição dos valores de pH em água e visualizar que nos pontos de pH menor existe maior disponibilidade do Alumínio, ou seja, em solos com pH abaixo de 5,5 o Al fica mais disponível.

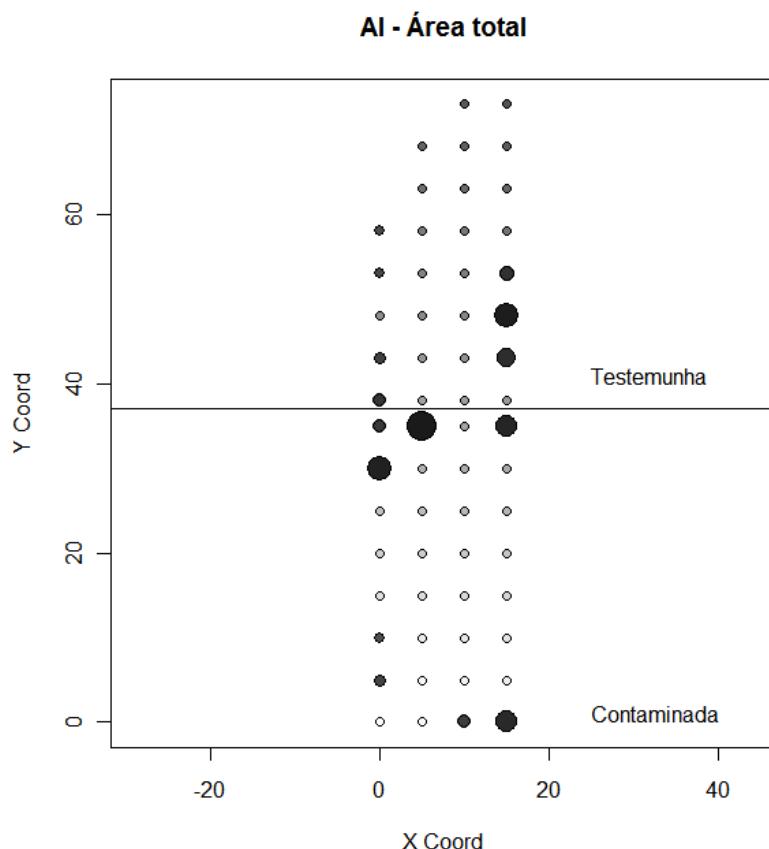


Figura 19 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Al para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Al. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre de si em 5,0 m.

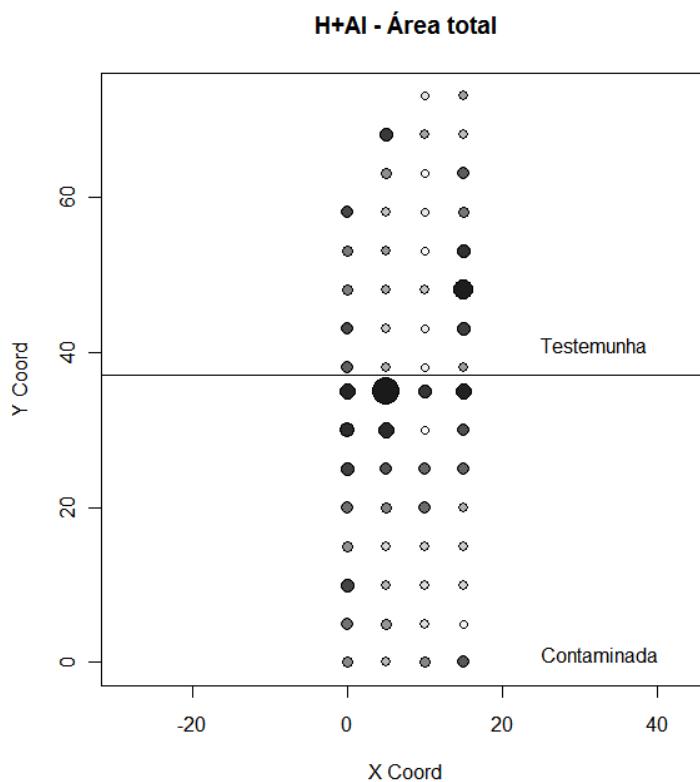


Figura 20 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de H+AI para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de H+AI. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta que distam entre si em 5,0 m.

Os teores de Matéria Orgânica não apresentaram diferença estatística entre as áreas AC e AT ($P>0,05$) (tabela 6 e figura 21), sendo que, os teores obtidos são referenciados como médios conforme o Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004) que estabelece o limite entre 2,6 – 5,0 como indicadores da respectiva variável. As duas áreas (AC e AT) são semelhantes, o ambiente possui o lençol freático próximo da superfície oscilando em conformidade com o regime pluviométrico da região em alguns lugares ele aflora o que caracteriza ambiente hidromórfico aliado às condições climáticas (grande número de dias com temperaturas baixas) explicam os teores médios de Matéria Orgânica. A soma dessas condições ambientais inibe a ação de microrganismos responsáveis pela degradação de material orgânico, o qual se encontra em ambiente anaeróbio promovendo acúmulo de matéria orgânica justificando o teor encontrado no presente projeto. O acúmulo de água não interfere apenas na decomposição da matéria orgânica do solo, mas também na degradação do óleo diesel e da gasolina. Solos com má drenagem tem baixa disponibilidade de oxigênio aos microrganismos aeróbios, que são os principais responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos nos horizontes superficiais do solo (ASPRAY, 2008). A adequada disponibilidade

de água no solo é considerada por HAIDER (1999) o fator ambiental mais crítico para a biodegradação assim como a adequada difusão de oxigênio no solo. A figura 21 apresenta a distribuição espacial dos teores de matéria orgânica e essa não reflete a presença do contaminante.

A comparação entre as médias nas áreas AC e AT não apresentaram diferença estatística, mas existe uma diferença na distribuição da matéria orgânica em cada área amostrada conforme o diâmetro e a coloração dos círculos que representam os pontos amostradas evidenciados na figura 21, essa diferença pode ser devido ao manejo adotado no local, predominando o pastoreio do gado. Nos pontos amostrados que apresentaram maiores quantidade de matéria orgânica, ou seja, maior diâmetro e coloração mais escura dos círculos, a vegetação é mais abundante e possui maior acúmulo de biomassa em relação aos outros pontos. Entretanto, os pontos alagados onde o teor de matéria orgânica deveria seguir o mesmo padrão não se observa isso, esse fato pode ser devido ao tempo de formação daquela condição ambiental (ambiente alagado), ou seja, não se pode precisar a quanto tempo existe o solo alagado e se o mesmo foi acentuado pelo derrame de combustível o que alterou seus atributos físicos consequentemente a infiltração de água no solo.

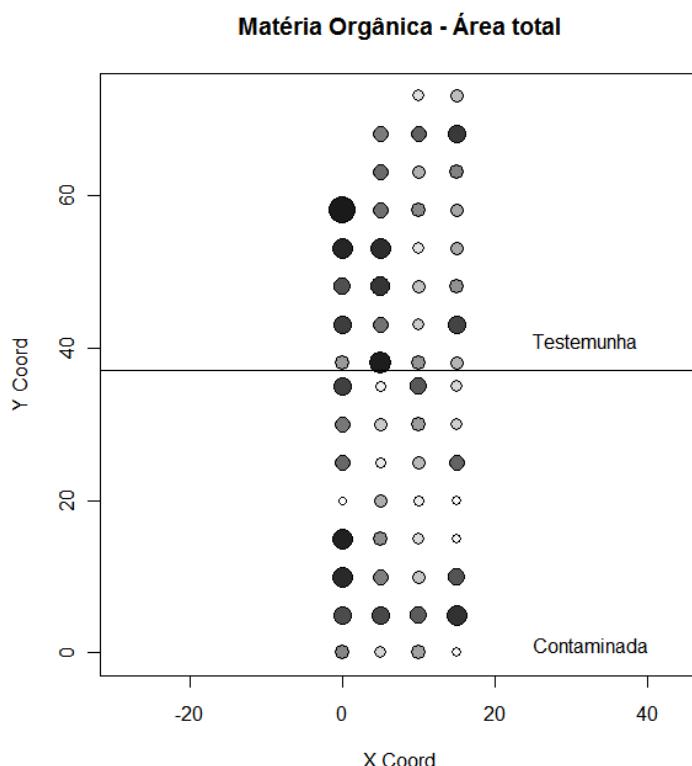


Figura 21 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Matéria Orgânica para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Matéria Orgânica. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre si em 5,0 m.

Não há diferença entre os teores de argila alteração entre as áreas ($P>0,05$) (tabela 6 e figura 22), pois ambas são oriundas de solo autóctones, ou seja, solo desenvolvido de material de origem proveniente das rochas imediatamente subjacentes. A granulometria do solo é um importante parâmetro para controlar os processos de degradação. A maioria das reações abióticas inclui a hidrólise, a desidrogenação, a oxidação e a polimerização (LYMAN *et al.*, 1992). Estas reações ocorrem comitantemente com as transformações microbianas ao longo do perfil do solo. Sabe-se que os solos argilosos, de modo geral, apresentam baixa permeabilidade, o que pode comprometer significativamente tanto a difusão de oxigênio, que é o elemento fundamental ao processo aeróbico de degradação, bem como a incorporação de nutrientes.

Nesse diapasão e considerando que a AC e AT possuem solos de mesma origem, não se observa diferença entre as médias nas duas áreas, porém, existem alguns pontos discrepantes encontrados na distribuição dos pontos amostrados na AC e AT, esses valores podem ser devido a erros de análises, método espedido com baixa precisão e exatidão.

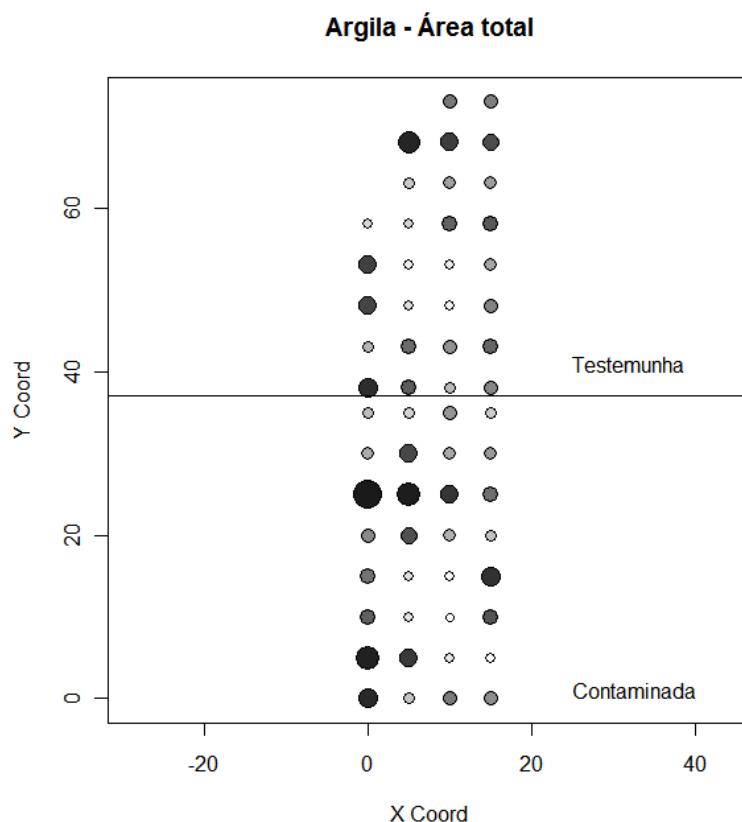


Figura 22 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Argila para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Argila. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0m.

O P não apresentou diferença entre as áreas estudadas ($P>0,05$) (tabela 6 e figura 23). Segundo o Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004), que leva em consideração o teor de argila presente no solo para interpretar os valores de P, os solos da AC são classificados com alto teor de P já os solos da AT são classificados com teores médios. Apesar da classificação dos teores serem diferentes, estatisticamente os teores de P entre as áreas são iguais.

Os teores encontrados de P pode ser explicado pelo ambiente onde se encontram as áreas estudadas, caracterizado como solo hidromórfico e com pH em água $> 5,5$ o que promove o aumento da disponibilidade de nutrientes como o P.

Solos bem drenados freqüentemente apresentam fase sólida mineral do solo, principalmente com óxidos e hidróxidos de Fe e Al que adsorvem especificamente o fosfato (TISDALE *et al.*, 1995). Já em ambientes sazonalmente alagados, como os solos de várzea, existe uma alternância nas condições de oxidação e redução, a qual determina modificações intensas na fase sólida mineral do solo e na dinâmica de elementos altamente reativos como o fósforo. O fósforo, em função da adsorção específica na superfície dos óxidos, tem sua dinâmica bastante alterada, podendo ser liberado para a solução do solo na medida em que há redução do Fe (VAHL, 1999; SAH & MIKKELSEN, 1986), o que resulta em diminuição dos sítios de adsorção de P e aumento na solução do solo (maior disponibilidade).

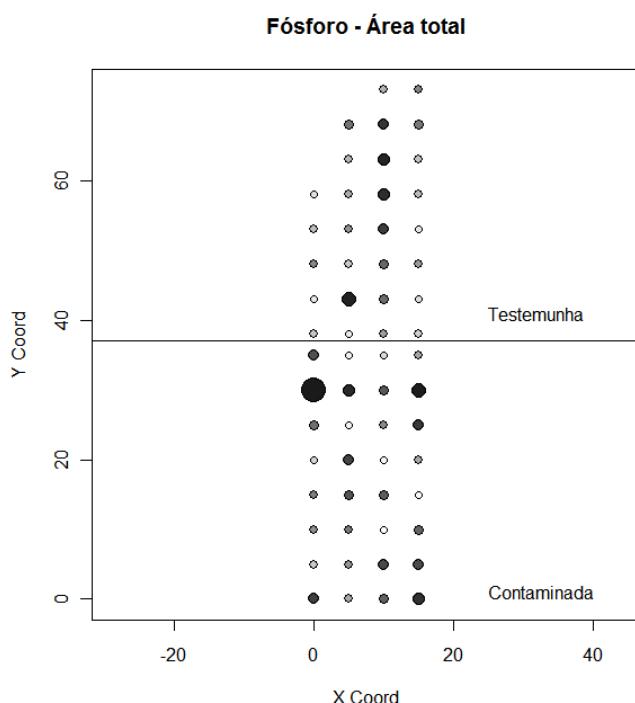


Figura 23 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Fósforo para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Fósforo. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0 m.

Nesse sentido e considerando que não houve diferença estatística entre a AC e AT, podem-se observar alguns pontos discrepantes encontrados na distribuição dos pontos amostrados, esses valores podem ser devido a erros de análises, pois os outros pontos amostrados seguem um padrão determinado.

Os teores de Cádmio e Níquel não apresentaram diferença entre as áreas (AC e AT) ($P>0,05$) (Tabela 6 e figuras 24 e 25). Conforme (FARAH,1996), o petróleo é uma mistura de 90% de hidrocarbonetos (variando de 1 a 60 carbonos na cadeia), compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e metais (chumbo, zinco, cobre, ferro, manganês, níquel e vanádio). Mesmo a distribuição espacial dos pontos amostrados na AC e AT apresentarem círculos maiores e mais escuros os valores determinados de cádmio e níquel não pequenos, pois os círculos são diretamente proporcionais aos valores encontrados das variáveis analisadas.

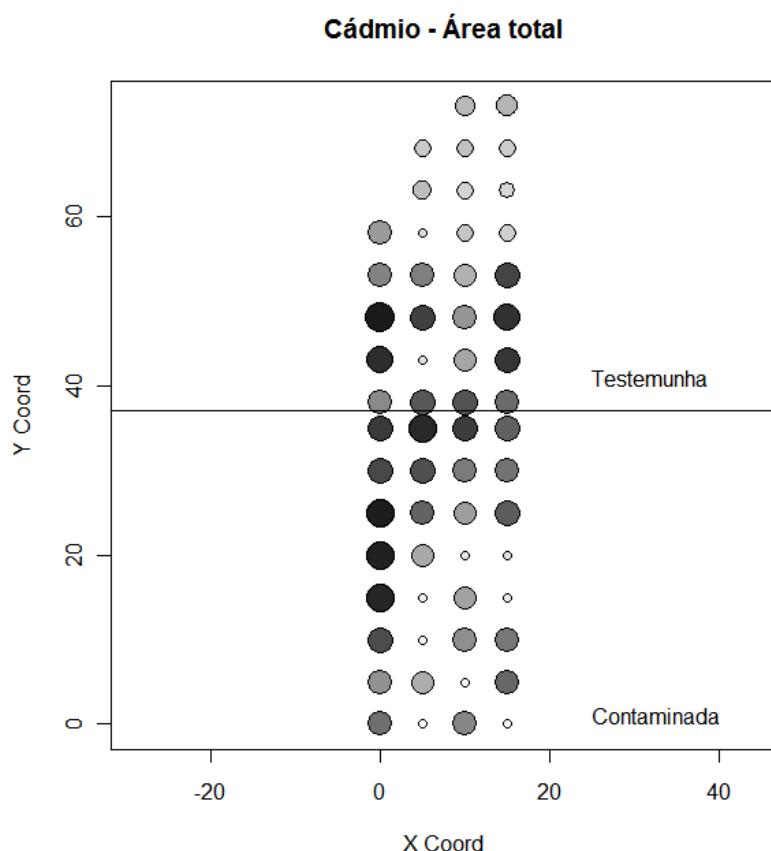


Figura 24 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cádmio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cádmio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0 m.

Apesar de o Níquel ser um constituinte do petróleo, mesmo em baixa concentração, não houve alteração estatística para as áreas estudadas, porém conforme a tabela 6 é possível visualizar uma concentração quase duas vezes maior desse elemento na AC em relação à AT. Na distribuição espacial dos pontos amostrados na AC nota-se um padrão seguido de quantidades mais elevadas de Níquel em relação aos outros pontos amostrados, esse padrão pode ser devido ao acúmulo de combustível naquele local consequentemente maior interferência. Os baixos valores podem ser explicados pelo fato da matéria orgânica complexar alguns metais como o níquel, sendo assim, há possibilidade do método de extração utilizado não seja o mais indicado para este tipo de estudo.

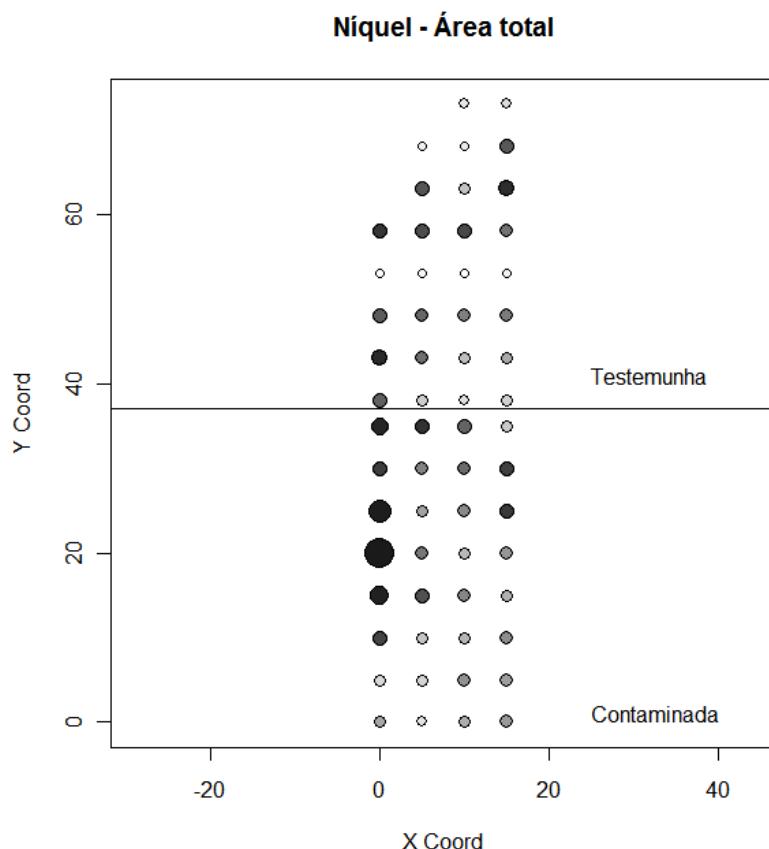


Figura 25 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Níquel para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Níquel. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre si em 5,0m.

Os teores de Ca e Mg apresentaram diferença entre as duas áreas ($P<0,05$) (Tabela 6 e figuras 26 e 27). Conforme o Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004) pode ser classificados como alto teor para ambos os elementos. Os elevados teores apresentados por esses elementos estão relacionada à condição de ambiente reduzido caracterizado pela má

drenagem, o que por sua vez, disponibiliza os nutrientes em maior quantidade. O Ca, Mg e K embora não estejam envolvidos diretamente nas reações de oxirredução, que acontece em ambientes alagados, também tem seus teores alterados, pois são deslocados dos sítios de troca pelo Fe^{2+} e Mn^{2+} (VAHL, 1991).

Em média os maiores teores de Ca e Mg foram encontrados na área AC, cabe ressaltar que as áreas AC e AT possuem o mesmo material de origem, são hidromórficas e mesmo histórico de manejo (pastagem). Segundo (GEDIR, 2006) a presença dos hidrocarbonetos no solo não afetou os teores de K e Ca em solos bem drenados.

Outro fator em destaque é observado quando comparado os valores de Ca e Mg com a Figura 18 (pH em água) nota-se que nos pontos amostrados em que apresentaram maiores teores de Ca e Mg é onde encontra-se os valores mais elevados de pH em água o que disponibilizou à solução do solo esses nutrientes.

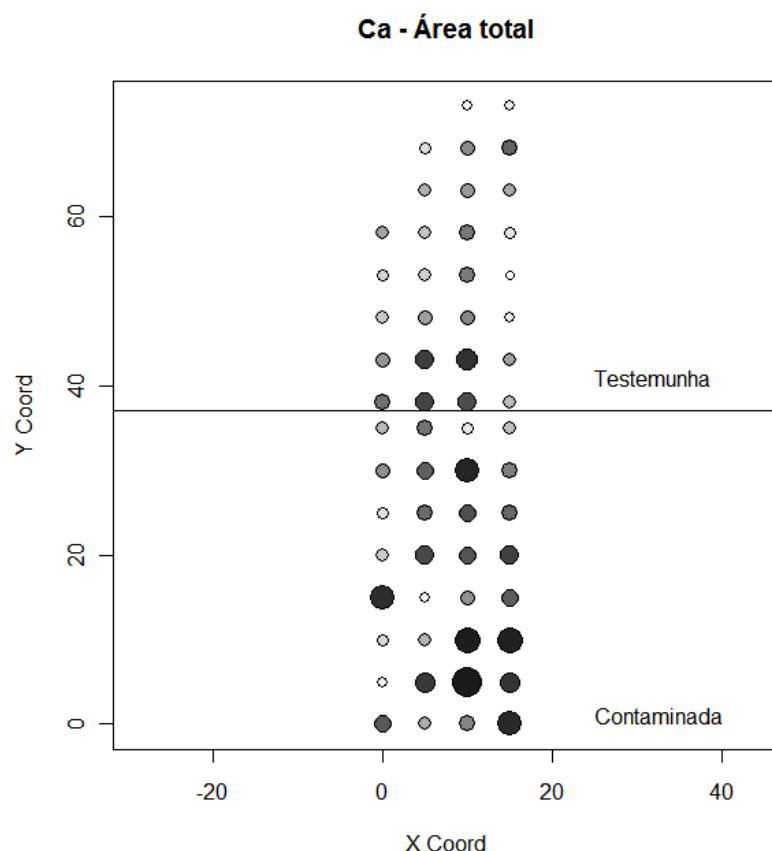


Figura 26 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cálcio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cálcio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre si em 5,0m.

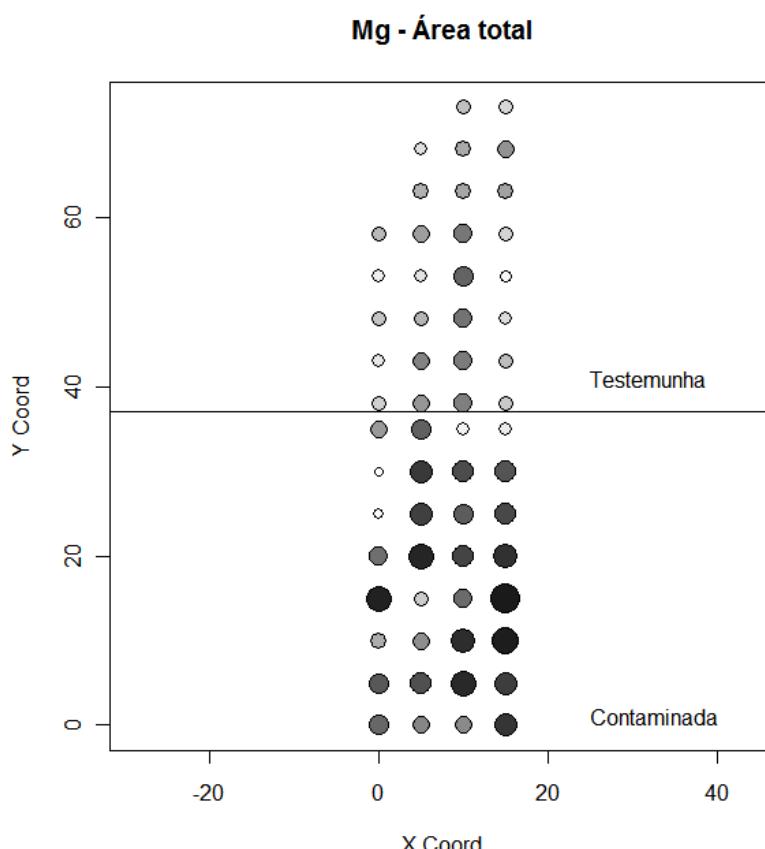


Figura 27 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Magnésio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Magnésio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0 m.

Quanto aos teores de K ($\text{cmol}_c/\text{dm}^3$), obteve-se diferença ($P<0,05$) (tabela 6 e figura 28) entre as áreas. Os teores médios de K encontrados na área AC e AT são classificados como muito baixos segundo critérios estabelecidos pelo Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004). Para ambas as áreas o teor de K foi menor a $30 \text{ Cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A AC apresentou os maiores teores de K. Não foi encontrado na literatura menção de K proveniente do diesel, porém, MELLO & MONTEIRO (2008) em estudo sobre a qualidade da gasolina relatam a presença de 0,16% (1600 mg L^{-1}) de K e ainda 0,02% de Ca, 0,03 de Mg, 17,5% Na, 0,07 % de Zn e 0,02 % de Fe.

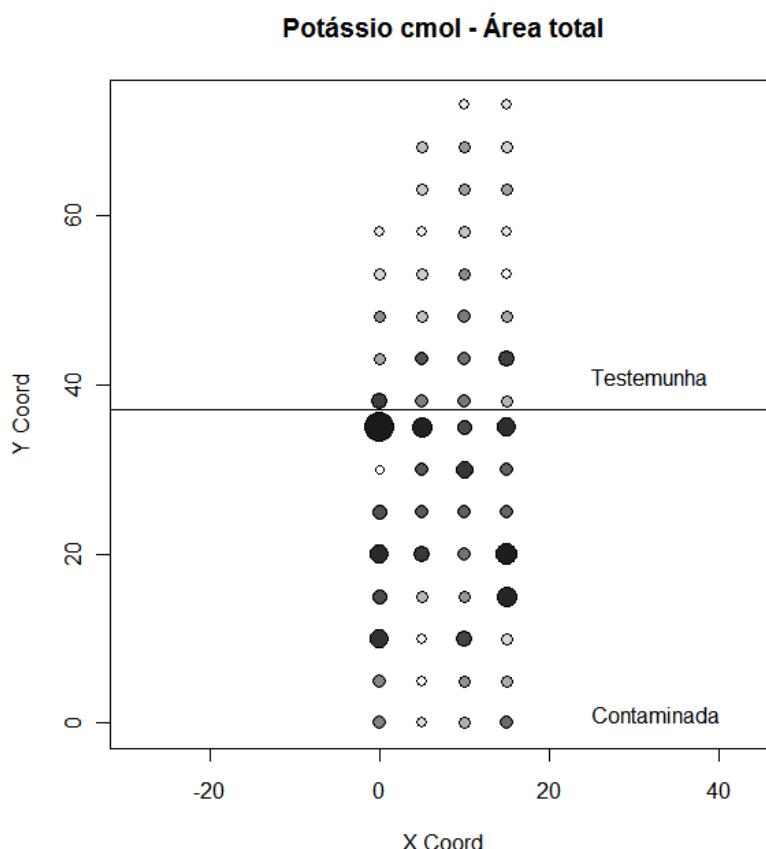


Figura 28 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Potássio para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Potássio. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0 m.

Os teores de zinco e cromo apresentaram diferença entre as duas áreas ($P<0,05$) (tabela 6 e figuras 29 e 30). Os teores de Zinco em ambas as áreas são considerados alto conforme o Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004), na AC existe um aumento de 3,5 vezes em relação à AT conforme tabela 5.

Os teores de cromo na AC são quase seis vezes maiores que na AT, conforme visualizado na tabela 5, porém trata-se de teores extremamente baixos. A distribuição espacial dos valores de Cr e Zn (figuras 28 e 29) pode indicar que a fonte desses metais é o diesel e gasolina.

Registra-se que a distribuição espacial os pontos amostrados para a variável Zn na AC apresenta uma tendência com teores mais elevados em relação aos demais pontos amostrados na mesma área, esse tendênciam pode ser devido o fato daquele lugar ter recebido maior carga do contaminante e consequentemente maior interferência.

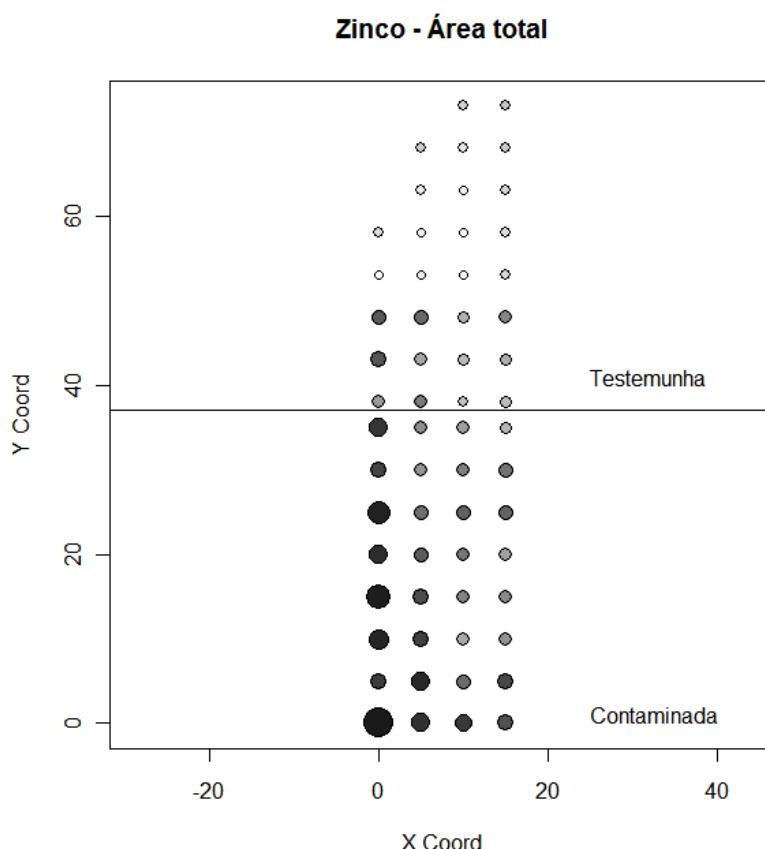


Figura 29 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Zinco para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Zinco. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0m.

Os valores encontrados tanto para zinco como para cromo já eram esperados, uma vez que os referidos elementos são constituintes do petróleo e seus derivados, mesmo assim, é possível que os resultados estejam subestimados, uma vez que a matéria orgânica complexa alguns metais e o método utilizado para extração quantifica apenas a parte disponível reflete em média apenas 10 a 15% do teor total (PELOZATO, 2011).

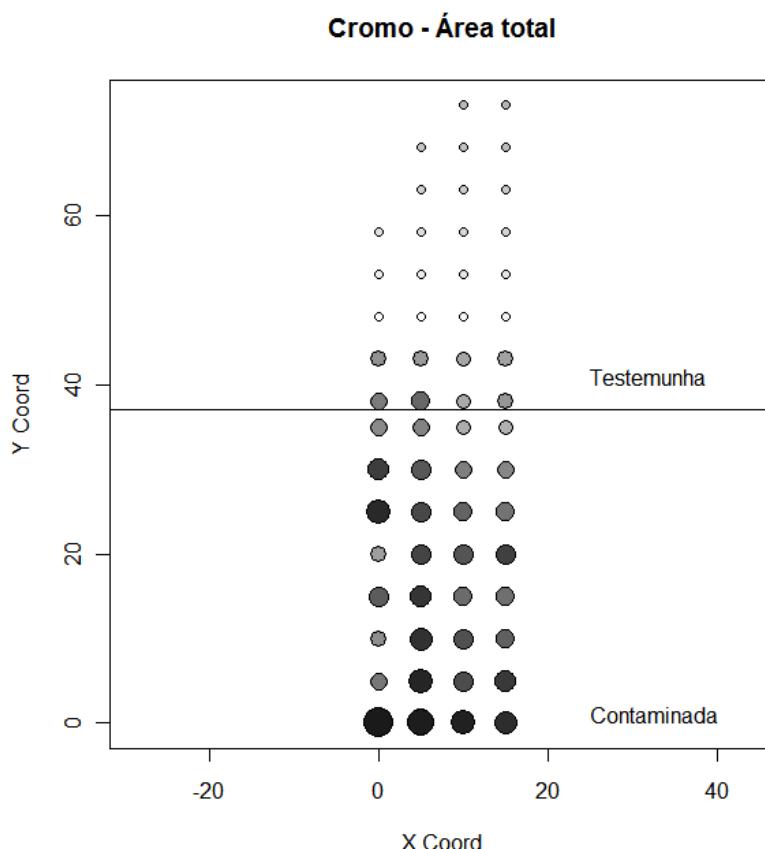


Figura 30 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cromo para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cromo. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre si em 5,0m.

Os teores de Cobre apresentaram diferença entre as duas áreas ($P<0,05$) (tabela 6 e figura 31) e ambas as áreas possuem a classificação de teor alto segundo o Manual de Adubação e Calagem para RS/SC (2004).

Associados às alterações do E_H , verificam-se aumentos no pH de solos ácidos devido à sua redução, enquanto que em solos alcalinos, observa-se o decréscimo do pH devido à acumulação mais intensa de CO_2 , fazendo com que a maioria dos solos inundados se encontrem em valores próximos à neutralidade (CAMARGO *et al.*, 1993a). Em decorrência destas condições, constata-se o aumento do conteúdo de eletrólitos na solução do solo, conduzindo à liberação de cátions presentes nos sítios de troca da matriz coloidal. Deste modo, alguns íons, macro e micronutrientes como o potássio, o amônio, o zinco e o cobre aumentam a sua concentração no meio e, consequentemente, a sua absorção pelas culturas, podendo, em alguns casos de excesso, atingir níveis de toxidez (CAMARGO, 1992).

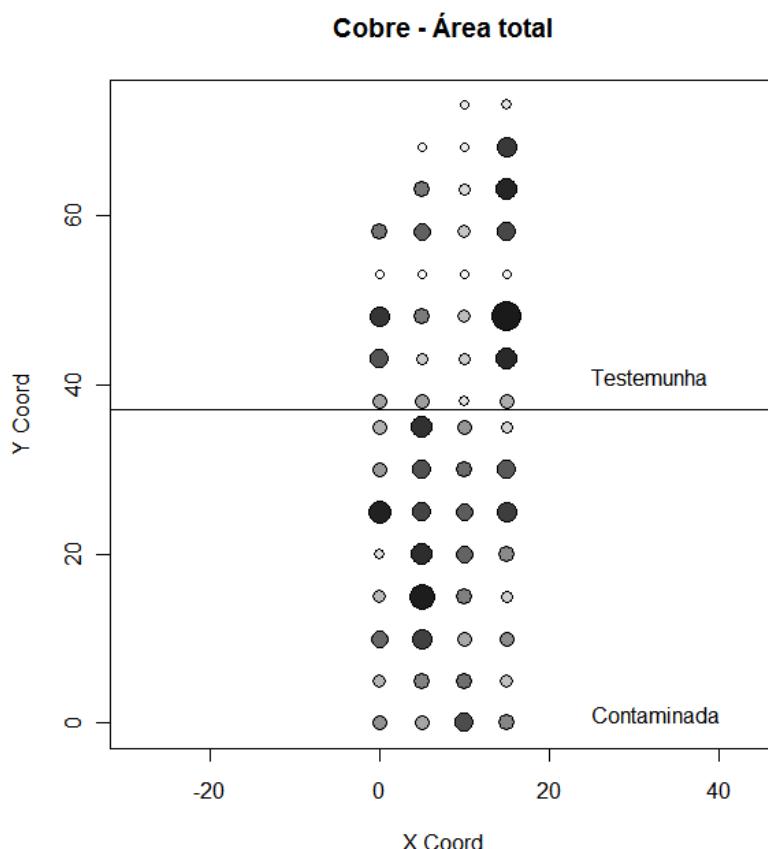


Figura 31 - Distribuição espacial dos valores em cada ponto amostrado de Cobre para as áreas AC (contaminada) e AT (testemunha) na profundidade de 0-20 cm. O tamanho dos círculos é diretamente proporcional aos valores de Cobre. As coordenadas X e Y correspondem aos pontos de coleta de que distam entre de si em 5,0m.

Apesar de evidente as alterações químicas no solo ocorridas de contaminação por derivados de petróleo e sua consequência no contexto ambiental é necessário um conhecimento mais aprofundado em relação às interações que ocorrem no solo e específico em ambientes hidromórficos.

Os efeitos da contaminação variam de acordo com o tipo e a quantidade de óleo, a época do ano, o tipo de solo, a idade e espécie vegetal (BAKER 1970; PEZESHKI *et al.* 2000; MERKL *et al.* 2005; KAYODE *et al.* 2009; KISIC *et al.* 2009). O contaminante pode ser absorvido pelas plantas (BOSSERT & BARTHA 1985; ALKIO *et al.* 2005; TAN *et al.* 2005), além de alterar as propriedades do solo (RACINE 1994; LI *et al.* 1997; MARTINEZ & LÓPEZ 2001; ROY *et al.* 2003; CHUPAKHINA & MASLENNIKOV 2004; PEÑA-CASTRO *et al.* 2006). Solos com hidrocarbonetos têm tendência a reter menor quantidade de água (ROY *et al.* 2003; PEÑA-CASTRO *et al.* 2006), a apresentar menor disponibilidade de oxigênio (PEZESHKI *et al.* 2000; MERKL *et al.* 2005) e de nutrientes (DE JONG 1980).

6 CONCLUSÕES

O derrame de combustível (óleo diesel e gasolina) alterou alguns atributos químicos do solo quando comparado à testemunha.

As condições ambientais da área estudada (AC e AT) como a presença de lençol freático próximo a superfície com alagamentos sazonais caracterizando um ambiente hidromórfico, as baixas temperaturas registradas e o acúmulo de matéria orgânica bem como seu histórico de utilização com pastagem para o gado foram fundamentais na elucidação dos resultados encontrados.

Não houve diferença estatística entre as duas áreas ($P>0,05$) para as variáveis: pH em água, Al, H+Al, Matéria Orgânica, Argila, Fósforo, Cádmio e Níquel

Houve diferença estatística entre as duas áreas ($P<0,05$) para as variáveis: Cálcio, Magnésio, Potássio (cmol), Zinco, Cromo e Cobre.

Apesar do Níquel não ter apresentado diferença estatística entre as duas áreas ($P>0,05$) ficou evidente seu acréscimo de quase duas vezes na AC em relação à AT, pois o referido elemento é um dos constituintes do petróleo.

Os elementos analisados Zinco e Cromo, constituintes do petróleo, tiveram um acréscimo significativo na AC em relação à AT. Esse acréscimo é decorrente do derrame ocorrido no local, caracterizando a alteração química do solo nessas variáveis.

Considerando o acúmulo de matéria orgânica no local proveniente de solo hidromórfico, a capacidade da matéria orgânica em complexar e adsorver determinados metais e a sorção do diesel e gasolina nas argilas do solo é possível que os valores de metais estejam subestimados, pois o método de extração utilizado extrai os teores disponíveis, recomendando para análises nessas condições ambientais realizar a digestão das amostras para quantificar também a porção não trocável.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**, 302 p, Academic Press, 1994.

ALEXANDER, M. **How toxic are toxic-chemicals in soil?** Environ. Sci. Technol., Iowa City, v.29, n.11, p. 2713-2717, 1995.

ALKIO, M.; TABUCHI, T.M.; WANG, X. & COLÓN-CARMONA, A. 2005. **Stress responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in *Arabidopsis* include growth inhibition and hypersensitive response-like symptoms.** Journal of Experimental Botany 56: 2983-2994.

ALLISON, R. J.; THOMAS, D. S. G., **The sensitivity of landscapes**, in Landscape sensitivity, orgs. D.S.G Thomas e R.J Allison, 1-5, Wiley and Sons, Inglaterra, 1993.

AMADI, A, DICKSON, A. A.; MAATE, G. O. **Remediation of soil Polluted soils:** 1. Effect of organic and inorganic nutrient supplements of performance of maize (*Zea may L.*). Water, Air and soil Pollution, Ontario, v.66, v.1-2, p.59-76, 1993.

ANDRADE, J. A. *et Al.* **Biorremediação De Solos Contaminados Por Petróleo E Seus Derivados.** Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP. Campinas – SP. Ecl. Quím., São Paulo, 35 - 3: 17 - 43, 2010.

ANP – Agência Nacional do Petróleo **Anuário Estatístico 2005**, 2005. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/auanario_2005.asp>. Acesso em: 16 jun. 2006.

ASPRAY, T. et al. **Effect of nitrogen amendment on respiration and respiratory quotient (RQ) in three hydrocarbon contaminated soils of different type.** Chemosphere, Oxford, v.72, n.6, p.947-995, 2008.

ASTM – AMERICAM SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. E1739-95: **Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites.** Philadelphia, 1995.

ATLAS, R.; BARTHA, R. **Microbial ecology.** 3.ed. New York: The Benjamin Cummings Publ. Co., 1993. 306 p.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1999, **Total Petroleum Hydrocarbons.** Georgia, Atlanta.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D.; NANNI, A. S. **Contaminação dos solos por LNAPL:** Discussão sobre diagnóstico e remediação. In: II SIMPÓSIO DE PRÁTICA DE ENGENHARIA GEOTÉCNICA DA REGIÃO SUL, Porto Alegre. p. 185-202, 2000.

- BAKER, J.M. 1970. **The effects of oils on plants.** Environmental Pollution 1: 27-44.
- BAKER, M. J. The effects of oil on plants. **Environmental Pollution**, Barking, v. 1, p. 27-44, 1970.
- BAMFORTH, S.; SINGLETON, I. **Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Sussex, v.80, n.7, p.723-736, 2005.
- BAPTISTA, S. J. (2007) **Avaliação do emprego de biosurfactante na biorremediação de solos contaminados com óleo diesel.** Tese de D.Sc., EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 141p.
- BARK, K.; FORCE, R. K. **Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures in various environments by time-resolved fluorescence spectroscopy.** Talanta, v. 38, n. 2, p. 181-187, 1991.
- BARROS, C. A. *et al.* **Monitoramento da atenuação natural de solos artificialmente contaminados com óleo diesel B0 e B4.** RJ- Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- BAUGHMAN, G. L.; PARIS, D. F. **Microbial bioconcentration of organic pollutants from aquatic systems – a critical review.** Critical Reviews in Microbiology, v. 8(3), p. 205-228, 1981.
- BONO, R.; BUGLIOSI, H. E.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. **Atmosphere Environmental.** V. 35, p. 107 - 113, 2001
- BORÉM, A.; **Biotecnologia e Meio Ambiente.** Folha. Viçosa, 425p. 2004.
- BOSSEERT, I. & BARTHA, R. 1985. **Plant growth on soil with a history of oil sludge disposal.** Soil Science 140: 75-77.
- BRAGA, B.; HESPAÑOL, I.; CONEJO, LOTUFO, J. G.; BARROS, M. T. L. DE; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental.** Prentice Hall, São Paulo, 305 p, 2002.
- BRASIL, Leis, **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constitui%C3%A7ao.htm>. Acesso em: 15 nov. 2010.
- BRASIL, Leis, **Crimes Ambientais.** Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998. Brasília. 1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9605.htm>. Acesso em: 15 nov. 2010.
- BRASIL, Leis, etc. **Lei n. 8.974 de 05 de Janeiro de 1995.** Disponível em: <http://www.mct.gov.br/legis/leis/8974_95.htm>. Acesso em: 12 maio 2004.
- BRASIL, Leis, **Política Nacional do Meio Ambiente.** Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981. Brasília. 1991. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 15 nov. 2010.

CAMARGO, F.A.O. **Caracterização da ação fitotóxica de ácidos orgânicos voláteis sobre a cultura do arroz.** Itaguaí - RS. 126p. Tese (Mestrado em Agronomia) - Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1992

CAMARGO, F.A.O., SANTOS, G.A., ROSSIELLO, R.O.P., *et al.* Produção de ácidos orgânicos voláteis pela planta de arroz sob condições anaeróbias. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, n. 3, p. 337-342, 1993a.

CARDOSO, A. R. A. **A Degradação Ambiental e seus Valores Econômicos Associados**, Editor Sérgio Antônio Fabris. Porto Alegre. Brasil. 2003.

CARDOSO, L.C.S. (2004) - Logística do petróleo: transporte e armazenamento. Rio de Janeiro: **Interciência**, 192p.

CHAPELLE, F.H. (2000) **Ground-water microbiology and geochemistry**. Ed. New York, John Wiley and Sons *apud* MARTINS, A.; DINARDI, A.L.; FORMAGI, V.M.; LOPES, T.A.; BARROS, R.M.; CONEGLIAN, C.M.R.; BRITO, N.N.; SOBRINHO, G.D.; TONSO, S.; PELEGRIINI, R. (2003) Biorremediação. **III Fórum de Estudos Contábeis**, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, SP.

CRAFTS, S. A., RIBERT, H. G. Herbicidal properties of oils. **Hilgardia**, v. 18, p.77-156, 1962

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Norma Técnica L 6.350** - Solos – Determinação da Biodegradação de Resíduos – Método Respirométrico de Bartha. São Paulo. 9p, 1990.

CETESB. **Áreas contaminadas.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/etapas.aso>. Acesso em 10 de jun. 2008.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas.** São Paulo: Cetesb, 2001.1.CD-ROM.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Vazamentos de Óleo.** Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/accidentes/vazamento/vazamento.asp>> Acessado em 6 de março de 2006.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS RS/SC. **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.** 10 ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2004. 400p

CONCAWE - European Oil Companies Organization for Environmental and Health Protection. **Environmental Classification of petroleum substances:** summary data and rationale. Brussels, 2001. Report n. 01/54.

CONSTANCIO, M. A et al. **Avaliação das Propriedades Físicas e ondutividade Hidráulica de Solos Contaminados por Derivados de Petróleo.** XXXI Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, 2007).

CORDAZZO, J. Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas. Dissertação (mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC – Florianópolis, SC, 2000.

CORSEUIL, H. X. ALVAREZ P. J. J. Natural Bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixtures, Rev. Microbiol., v.27, n.1, p. 19-26, 1996.

CORSEUIL, H. X.; MORENO, N. F. Uso do “Chorão” (*Salix babylonica*) na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Gasolina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20, Rio de Janeiro, 1999. Anais...: ABES, 1999. p.3362-3371.

COUDIE, A., The Changing Earth – Rates of Geomorphological Processes, Blackwell Pub., Oxford, Inglaterra, 302p. 1995.

COUDIE, A., The Human Impact on the Natural Environment, Blackwell Pub., Oxford, Inglaterra, 388p. 1992.

COWELL, E. B. 1969. The effects of oil pollution on salt-marsh communities in pembrokeshire and cornwall. Journal of Applied Ecology 6(2): 133-142.

CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T. Avaliação e Perícia Ambiental. Bertrand Brasil Ltda. Ed 10°. Rio de Janeiro, 284p. 2010.

CUNHA, S. B.; GUERRA, A. J. T., Degradção Ambiental, in Geomorfologia e Meio Ambiente, orgs, A.J.T Guerra e S.B. Cunha, 337-79, Ed. Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

D'AGOSTINHO, A. & FLUES, M. Determinação Do Coeficiente De Distribuição (Kd) De Benzo(A)Pireno Em Solo Por Isotermas De Sorção. Quim. Nova, Vol. 29, No. 4, 657-661, 2006.

De Jong, E. 1980. The effect of a crude oil spill on cereals. Environmental Pollution 22: 187-196.

DOMASK, W. G. Introduction to petroleum hydrocarbons: chemical and composition in relation to petroleum-derived fuels and solvents. In: MacFARLAN, H. N.; HOLDSWORTH, C. E. (Eds.). Advances in modern environmental toxicology. Princeton, N.J.: Princeton Scientific, 1984. v. 6.

EKUNDAYO, E. O.; EMEDE, T. O.; OSAYANDE, D.I. Effects of crude oil spillage on growth and yield of maize (*Zea mays* L.) in soils of midwestern Nigeria. Plant Foods for Human nutrition, Rotterdam, v. 56, n.4, p. 313-324, 2001.

ELTROP, L.; BROWN, G.; JOACHIM, O.; BRINKMANN, K. Lead tolerance of *Betula* and *Salix* in the mining area of Mechernich/ Germany. Plant and Soil, The Hague, v. 131, p. 279-285, 1991.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos e análises de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento. 1997, 212p

EPA: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **A Citizen's Guide to Bioremediation**, Soil Waste and Emergency Response, EPA 542-F-01-001, 2001b. Disponível em: <http://www.epa.gov/>. Acesso em 15 mar. 2008.

FARAH, M. A. **Caracterização do petróleo e seus produtos- Parte1-combustíveis**. Curitiba: Refinaria Presidente Getúlio Vargas, 1996. Relatório técnico.

FERNANDES, M.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; **Atmospheric BTX and Polycyclic aromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. Chemosphere**. V.47, p.417-425, 2002.

FERREIRA A. & MANTOVANI, A. **Levantamento da vegetação remanescente como subsídio para ações de restauração ambiental**. Relatório de Estágio técnico profissional – UDESC/CAV. 2009.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. **Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico**. Geociências, v. 17(2), p. 527- 557, 1998.

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

GABARDO, I. T. **Metodologia analítica para determinação de HPAs em amostra de solo, água e sedimentos**, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES). Petrobrás, 1995.

GUERRA, A. J. T., **Processos Erosivos nas Encostas**, in Geomorfologia – Uma Atualização de Bases e Conceitos. Orgs. A.J.T. Guerra e S.B Cunha, 149-209, 3º edição, Ed. Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, RJ, 1998.

GUERRA, A. T., **Recursos Naturais do Brasil**, Fundação IBGE, 220p. Rio de Janeiro, RJ. 1976.

GALLEGOS, J. L. R.; LOREDO, J.; LLAMAS, J. F.; VÁZQUEZ, F.; SÁNCHEZ, J. **Bioremediation of diesel-contaminated soils: Evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation**. **Biodegradation**, v.12, p.325-335, 2001.

GALLI, F. L. **Valorização de Danos Ambientais – Subsídio para Ação Civil**. Série Divulgação e Informação, 193, Companhia Energética de São Paulo, CESP, São Paulo, 1996.

GEDIR, O. S.; **Crescimento, nutrição e estrutura do lenho juvenil de três espécies florestais com potencial de fitoremediação em solos contaminados com petróleo**. (tese de Doutorado) UFPR. Curitiba – PR. 2006.

GEE, G.W. & BAUDER, J.W. 1986. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. **Methods of soil analysis**. American Society of Agronomy, 1: 383-411.

GERRARD, J., **Mountains Environments: An examination of the physical geography of mountains**, Belhaven Press, Inglaterra, 317p. 1990.

GHIORSE, W. C.; WILSON, J. L. **Microbial ecology of the terrestrial subsurface.** Advances in Applied Microbiology, v. 33, p. 107-172, 1988.

GUBIANI, P.I; REINERT, D.J.; REICHERT, J.M. **Método alternativo para a determinação da densidade de partículas do solo - exatidão, precisão e tempo de processamento.** Ciência Rural, Santa Maria, v36, n.2, p.664-668, mar-abr, 2006.

GUDIN, C.; SYRATT, W. J. **Biological aspects of land rehabilitation following hydrocarbon contamination.** Environmental Pollution, London , v. 8, n.1,p.107-112, 1975.

HAIDER, K. **Microbe-soil-organic contaminant interactions.** In: ADRIANO, D.C. et al. **Bioremediation of contaminated soils.** Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999. Cap 3, p.33-51.

HOLLIGER, C. et al. **Contaminated environmental in the subsurface and bioremediation: organic contaminants.** FEMS Microbiology Review, Amsterdam, v.20, n.4, p.517-523, 1997.

HUTCHINSON, S. L.; BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P. Phytoremediation of aged petroleum sludge: Effects of inorganic fertilizer. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 30, n.2, p. 395-403, 2001.

HUTCHINSON, S.L.; Banks, M.K.; Schwab, A.P. 2001. Phytoremediation of age petroleum sludge: effects of inorganic fertilizer. Journal of Environmental Quality 30: 395-403.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Genetic and related effects: an updating of selected IARC monographs from volumes 1-42. Lyon, 1987. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Suppl. 6, p. 399-401.

INCKOT, R. C. **Anatomia das plântulas de mimoso pilulifera (leguminosae) crescendo em solo contaminado com petróleo e solo biorremediado.** Maringá – PR, Rodriguésia 59 (3): 513-524. 2008

JESSUP, D. A.; LEIGHTON, F. A. Oil pollution and petroleum toxicity to wildlife. In: FAIRBROTHER, A.; LOCKE, L.N.; PRESS, G. L. **Noninfectious Diseases of Wildlife.** The Hague: Monitoring of Air pollutants by plants publishers, 1996. p. 59-72.

JOHNSON, R. A; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis.** 5^a ed. Prentice Hall, 2002.

JULIANO, A. A. (et al) **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados.** Campinas – SP: 2010.

KAIPPER, B. I. A., **Influência Do Etanol Na Solubilidade De Hidrocarbonetos Aromáticos Em Aqüíferos Contaminados Por Óleo Diesel.** (tese de Doutorado) Pós-Graduação em Química – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis – SC, 2003.

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; LU, S.; LEE, R. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. **Org. Geochem.**, v. 27, p. 289-317, 1997.

- KAYODE, J.; OLOWOYO, O. & OYEDEJI, A. 2009. **The effects of used engine oil pollution on the growth and early seedling performance of Vigna unguiculata and Zea mays.** Research Journal of Soil Biology 1: 15-19.
- KELLER, E. A. **Environmental Geology**, Prentice Hall, EUA, 7º edição, 560p. 1996.
- KEMPER, W. D. & CHEPIL, W. S. Size distribution of aggregates. In: BLACK, C.A.; EVANS, D.D.; WHITE, J.L.; ENSMINGER, L.E. & CLARCK, F.E., eds. **Methods of soil analysis**. Part 1, Madison, American Society of Agronomy, 1965. p. 499-510.
- KISIC, I.; MESIC, S.; BASIC, F.; BRKIC, V.; MESIC, M.; DURN, G.; ZGORELEC, Z. & BERTOVIC, L. 2009. **The effect of drilling fluids and crude oil on some chemical characteristics of soil and crops.** Geoderma 149: 209-216.
- KONG, S. WATTS, R. J.; CHOI, J. **Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide.** Chemosphere, v. 37, n.8, p. 1473-1482, 1998.
- KRALIN, M. M.; *et al.* **Rapid high-performance liquid chromatographic methods that screen for aromatic compounds in environmental samples.** Journal of Chromatography, v. 642, p. 15-32, 1993.
- LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal.** São Carlos: Rima Artes e Textos, 2000.
- LI, X.; FENG, Y. & SAWATSKY, N. 1997. **Importance of soil-water relations in assessing the endpoint of biorremediated soils.** Plant and Soil 192: 219-226.
- LIN, Q.; MENDELSSOHN, I.A. **The combined effects of phytoremediation and biostimulation in enhancing habitat restoration and oil degradation of petroleum contaminated wetlands.** Ecol Eng., Columbus, v.10, n.3, p.263-274, 1998.
- LYMAN, W. J.; REIDY, P. J.; LEVY, B. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments.** C. K. Smoley, Inc., Chelsea, MI, 395pp, 1992.
- MANCINI, T. M. **Métodos de caracterização de áreas potencialmente contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo.** Trabalho de Formatura (Geologia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp – Rio Claro, 2002.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificações e fatos.** São Paulo: Produquímica, 1994.
- MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminadas com Óleo Diesel.** SP. 2006. 147p. Tese (Doutorado em Geociências e Ciências Exatas) – Universidade Estadual Paulista, Campus Rio Claro. SP. 2006.
- MARRENCO, R. A.; LOPES, N.F. **Fisiologia Vegetal – Fotossíntese, Respiração, Relações Hídricas e Nutrição Mineral.** Viçosa: Editora UFV. 2005. 451p.
- MARTINEZ, V.E. & LÓPEZ, M.F. 2001. **Efecto de hidrocarbonos en las propiedades físicas y químicas de suelo argiloso.** Terra 19: 9-16.

MAY, H. P. et al. **Valoração Econômica da Biodiversidade**, Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Biodiversidade e Florestas. Brasília – BR. 2000.

MAY, P. (org), **Economia Ecológica** – Aplicação no Brasil, Ed. Campus, 179p. 1995.

MAY, P. MOTTA, R. S. **Valorando a Natureza**, Ed. Campus Ltda, 195p. 1994.

MELLO de D. & MONTEIRO W.A. **Caracterização Por Meio De Técnicas Analíticas Do Resíduo Sólido Formado Em Motor Automotivo À Gasolina**. 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro de 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil. 6540.

MENEGHETTI, L. R. R. (2007) **Bioremediação na descontaminação de solo residual de basalto contaminado com óleo díesel e biodíesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Faculdade de Engenharia e Arquitetura, UPF, Passo Fundo, RS, 112p.

MERKL, N.; SCHULTZE-KRAFT , R. & INFANTE. C. 2005. **Phytoremediation in the tropics - influence of heavy crude oil on root morphological characteristics of graminoids**. Environmental Pollution 138: 86-91.

MILARÉ, E.; **Direito do Ambiente a Gestão Ambiental em Foco**. Revista dos Tribunais. Ed 6º. São Paulo. 1343p. 2009.

MME-DNC - MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, DEPARTAMENTO NACIONAL DE COMBUSTÍVEIS. **Anuário estatístico de 1995**, 1995.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. **Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview**. J. of Petrol. Sci. and Eng., v.26, p. 169-178, 1999.

Nakhla, G.; *Water Res.* **2003**, 37, 1296.

NETO, G. K. **Apostila de Perícia Ambiental**. Ed 3º. Rio Grande do Sul, 244p. 2005.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BARIK J. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados NHPAs): uma revisão metodológica. Química nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV. 399 p., 1999.

ODOKAMA, L. O.; DICKSON, A. A. **Bioremediation of a crude oil polluted tropical mangrove environment**. J. Appl. Sci. Environ. Manag., Grahamstown, v. 7, n.1, p. 23-29, 2003.

OLIVEIRA, L. S. **Influência do solo contaminado com petróleo na morfologia e fisiologia de *schinus terebinthifolius* raddi (anacardiaceae)**, (Dissertação de Mestrado), UFPR, Curitiba – PR 2004

OPS - Organización Panamericana De La Salud. **Hidrocarburos aromáticos y salud: el estado del arte.** In: MENDES, R. Salud ocupacional en La industria del petróleo. Bogotá, 1996.

PATNAIK, P. **Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil, and wastes.** Boca Raton, Florida: CRC Lewis Publishers, 1996. 584 p.

PEARCE, D. MORAN, D. **The Economic Value of Biodiversity,** Earthscan Pub. Ltd. 172p. in assoc. with IUCN, 1995.

PEDROZO, M. C. [et al.]; **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo..** Centro de Recursos Ambientais, Salvador – Ba 2002.

PELOZATO, M.; HUGEN C.; CAMPOS M. L.; ALMEIDA de J. A.; SILVEIRA da C. B.; MIQUELLUTI D. J.; SOUZA de M. C. **Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito.** Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v.10, n.1, p. 54-61, 2011.

PEÑA-CASTRO, J.M.; BARRERA-FIGUEROA, E.B.; FERNÁNDEZ-LINARES, L. & RUIZMEDRANO, R. 2006. **Isolation and identification of up-regulate genes in bermudagrass roots (*Cynodon dactylon* L.) grown under petroleum hydrocarbon stress.** Plant Science 170: 724-731.

PEZESHKI, S.R.; HESTER, M.W.; LIN, Q. & NYMAN, J.A. 2000. **The effects of oil spill and clean-up on dominant us gulf coast marsh macrophytes: a review.** Environmental Pollution 108: 129-139.

PENNER, G. C. **Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com o Uso de Detetor de Fotoionização.** São Carlos, 2000. 109p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.

PONNAMPERUMA, F.N. **The chemistry of submerged soils.** Adv. Agron., 24:29-96, 1972.

PRADO, R. B.; TURETTA, A. P. D.; ANDRADE, A. G. **Manejo e Conservação do Solo e da Água no Contexto das Mudanças Ambientais.** Embrapa. Rio de Janeiro, 486p. 2010.

PREVEDELLO, C. L. **Física do solo com problemas resolvidos.** Curitiba : Salesward-Discovery, 1996.

R Development Core Team (2009). **R: A language and environment for statistical computing.** R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.

RACINE, C.H. 1994. **Long-term recovery of vegetation on two experimental crude oil spills in interior Alaska black spruce taiga.** Canadian Journal of Botany 72: 1171-1177.

RANWELL, D. S. 1968. Extent of damage to coastal habitats due to the torrey canyon incident', in: the biological effects of oil pollution in littoral communities. Field Studies Council. Pp. 39-47.

REID, B. J., JONES, K. C., SEMPLE, K. T., 2000, “**Bioavailability of Persistent Organic Pollutants in Soils and Sediments: A Perspective on Mechanism, Consequences and Assessment**”, Environ. Pollut., vol. 108, pp. 103-112.

RODRIGUES, S.; DUARTE, A. C. (2003) Poluição do solo: revisão generalista dos principais problemas. In: CASTRO, A., DUARTE, A., SANTOS, T. (Ed.). **O Ambiente e a Saúde**. Lisboas, Instituto Piaget, pp. 136-176.

ROMANÓ, E. N. L. **Avaliação Monetária do Meio Ambiente**, Cad. Min. Público Paraná, v.2, n.5, p. 143-147, jun. 1999.

ROMEIRO, A. R.; REYDON, B. P.; LEONARDI, M. L. A. **Economia do Meio Ambiente: teoria, políticas e a gestão de espaços regionais**, Instituto de Economia da UNICAMP, Ed. UNICAMP, 384p. 1997.

ROMMELT, H.; PFALLER, A.; FRUHMANN, G.; NOWAK, D.; **Benzene Exposures Caused by Traffic in Munich Public Transportation Systems Between 1993 and 1997. Science Total Environmental**. V. 241, p.197-203, 1999.

ROSS, J. L. S. **Os Fundamentos da Natureza**, in Geografia do Brasil. Org. J.L.S Ross, 15-65, Ed. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. 1996.

ROY, J.L.; MCGILL, W.B.; LOWEN, H.A. & JOHNSON, R.L. 2003. **Relationship between water repellency and native and petroleum-derived organic carbon in soils**. Journal Environmental Quality 32: 583-590.

SAH, R.N.; MIKKELSEN, D.S. Transformations of inorganic phosphorus during the flooding and draining cycles of soil. **Soil Sci. Am. J.**, Madison. v 50, p. 62-67, 1986.

SANCHES, L. E. A. **Desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.

SANTA CATARINA. Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral. Sub-chefia de Estatística, Geografia e Informática. **Atlas de Santa Catarina**. Rio de Janeiro: Aerofoto Cruzeiro, 1986. 173p.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. New York, John Wiley, 1993. p.682.

SILVEIRA, A. J. P. P. M.; **Estudo em modelo físico 2D de biorremediação eletrocinética de solo argiloso contaminado com óleo de produção**. (Tese de Doutorado) Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

SINGER, M. E.; FINNERTY, W. R. **Microbial metabolism of straight-chain and branched alkanes**. In **Petroleum Microbiology**, ed. R. Atlas, McMillan Publishing Co., NY, p. 1-60, 1984.

SKOUSEN, J.G.; JOHNSON, C.D.; GARBUTT, K. Natural revegetation of 15 abandoned mine land sites in West Virginia. **J. Environ. Qual.** Madison, v.23, n. 6, p. 1224-1230. 1994.

SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. p.436.

SOUZA, L. S.; **Revegetação de área de biorremediação contaminada por resíduos oleosos de petróleo**. (Dissertação de Mestrado). UFPR – Curitiba, PR. 1999.

SPARROW S. D., SPARROW, E. B. **Microbial biomass and activity in a subarctic soil ten years after oil spills**. J. Environ. Qual. Madison,, v. 17, n.2, p. 304-309, 1988.

SPILBORGHS, M. C. F. **Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.

SUOMINEN, L.; JUSSILA, M. M.; MAKELAINEN, K.; ROMANTSCHUK, M.; LINDSTROM, K. **Evaluation of the Galega – Rhizobium galegae system for the bioremediation of oil-contaminated soil**. Environmental Pollution, London, v.107, n.2, p. 239-244, 2000.

SVERDRUP, L. E.; KROGH. P. H.; NIELSEN, T.; KJAER, C.; STENERSEN, J. **Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pretense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapis alba*)**. Chemosphere, Châteleine, v. 53, n.8, p.993-1003,2003.

TAN, B.L.; SARAFI S, V.; BEATTIE, G.A.C.; WHITE, ITAJAI R.; DARLEY, E.M. & SPOONER-HART, R. 2005. **Localization and movement of mineral oil in plants by fluorescence and confocal microscopy**. Journal of Experimental Botany 56: 2755-2763.

TATE, R L. Soil Microbiology. New York: John Wiley e Sons., 1997. p.93-121.

TEDESCO, M. J., GIANELLO, C., BISSANI, C. A., BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim técnico, 5).

TILMAN, D. 1987. Secondary succession and the pattern of plant dominance along experimental nitrogen gradients. **Ecological Monographs**, New York, v.57, n.3, p.189-214, 1987.

TISDALE, S.L.; NELSON, W.L.; BEATON, J.D. et al. **Soil fertility and fertilizers**. 5. ed. New York: MacMillan Publishing Company, 1995. 634 p.

UDO, E. J.; FAYEMI, A. A. A. **The effect of oil pollution of soil on germination, growth and nutrient uptake of corn**. J. Environ. Qual., Madison, v.4, n.2, p. 537-540, 1975.

UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Departamento de Engenharia de Petróleo. **O petróleo**. Campinas, 2001. Disponível em: <<http://www.dep.fem.unicamp.br/>>. Acesso em: 10 maio 2002.

USEPA. **Treatment Technologies for site cleanup**. Annual status report (ASR). 12 ed Washington, D.C.: USEPA. 2007. Disponível em: <http://cluin.org/downloa/remed/asr/12/asr12_full_Document.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2010.

VAHL, L.C. **Fertilidade de solos de várzea.** In: GOMES, A.S.; PAULETTO, E.A. (Eds.) Manejo do solo e da água em áreas de várzea. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 1999. p. 119-162.

XU, J. G.; JOHNSON, R. L. **Root growth, microbial activity and phosphatase activity in oil-contaminated, remediated and uncontaminated soils planted to barley and field pea.** *Plant and Soil*, Rotterdam, v.173, n.1,p. 3-10, 1995.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programme on Chemical Safety - IPCS. **Selected petroleum products.** Geneva, 1982 (Environmental Health Criteria, v. 20).

WYSZKOWSKI, M.; WYSZKOWSKA, J. Effect of enzymatic activity of diesel oil contaminated soil on the chemical composition of oat (*Avena sativa* L.) and maize (*Zea mays* L.). *Plant Soil Environ.*, Olsztyn, v.51, n.2, p.360-367, 2005.

ZHU, X., VENOSA, A. D., SUIDAN, M. T., LEE, K. (2001). Guidelines for the bioremediation of marine shorelines and freshwater wetlands. U. S. Environmental Protection Agency.