ILTON AGOSTINI JÚNIOR

CONTAMINANTES, ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS EM SOLO COM DERRAME DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Orientadora: Profª. Drª. Mari Lucia Campos

LAGES, SC

2016

Agostini Júnior, Ilton
Contaminantes, atributos físicos e químicos em solo com derrame de derivados de petróleo / Ilton Agostini Júnior. - Lages , 2016.
90 p.

Orientador: Mari Lúcia Campos
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2016.

1. Contaminação ambiental. 2. Hidrocarbonetos de petróleo. 3. Metais pesados do solo. 4. Atributos físicos do solo. I. Campos, Mari Lúcia . II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo autor, com auxílio do programa de geração automática da Biblioteca Setorial do CAV/UDESC

ILTON AGOSTINI JÚNIOR

CONTAMINANTES, ATRIBUTOS FÍSICOS E QUÍMICOS EM SOLO COM DERRAME DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciência do Solo.

Banca Examinadora

Orientadora/Presidente: Dra. Mari Lúcia Campos
(UDESC – Lages-SC)

Membro interno: Dr. David José Miquelluti
(UDESC – Lages-SC)

Membro externo: Dr. Tássio Dresch Rech
(EPAGRI – Lages-SC)

Membro interno: Dr. Álvaro Luiz Mafra
(UDESC – Lages-SC)

Membro externo: Dr. Luiz Paulo Rauber
(UNOESC – Campos Novos-SC)

Lages, SC, 28/11/2016

À minha amada família, pelo inestimável apoio, compreensão e carinho,

Dedico.

AGRADECIMENTOS

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

Um agradecimento especial aos professores orientadores Dra. Mari Lucia Campos, Dra. Letícia Sequinatto e Dr. David José Miquelluti pela confiança, oportunidade, paciência, profissionalismo e ensinamentos repassados.

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 deste período.

À minha esposa Aliane Oliveira Rosa Agostini, pela compreensão, paciência, apoio e principalmente amor que sempre demonstrou.

Aos amigos e colegas que sempre estiveram juntos em algum momento desta empreitada: Ana Cláudia Casara, Andreia Sales, Ariane Andreola, Augusto Stadnick, Cleber Rech, Diego Küster Lopes, Diego Roters, Dreyce Bueno, Gabriel Otávio, Greice Salvador, Humbelina Siqueira, Ilana Marin, Laryssa Hasckel, Luiz Paulo Rauber, Luiz Claudio Araújo Schneider, Suziana Mannrich, Walter Borges Santos Júnior e os inúmeros outros colaboradores, os meus sinceros agradecimentos.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo pelo conhecimento transmitido.

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

A 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 1ª Cia do 2° Batalhão de Polícia Militar Ambiental, representada pelo Comandante Major PM Adair Alexandre Pimentel e o Ex-Comandante Major PM Frederick Rambusch, pelo apoio e flexibilidade na escala de serviço.

À banca examinadora, pela disponibilidade.

Este trabalho se concretizou com o auxílio incondicional de todos vocês!

A vocês agradeço do fundo do meu coração. Muito obrigado!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”
(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

AGOSTINI JÚNIOR, Ilton. **Contaminantes, atributos físicos e químicos em solo com derrame de derivados de petróleo.** 2016. 90p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo – Área: Ciências Agrárias) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2016.

A toxicidade do petróleo e seus derivados aliado à sua logística, ocasionada pela exploração, armazenamento e transporte, vem gerando preocupações relacionadas à contaminação ambiental e alterações no sistema edáfico. O objetivo deste trabalho foi analisar teores de metais pesados, benzeno, tolueno, etil benzeno, xileno (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e atributos físico e hídricos do solo sob o efeito da contaminação por gasolina e óleo diesel e comparar com um solo que não sofreu contaminação, ambos no município de Capão Alto, SC. As amostras de solo foram coletadas em camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm de profundidade em nove trincheiras, sendo quatro delas na área contaminada (AC) e cinco em áreas com vegetação nativa sem contaminação (AT), para determinação de BTEX e HPA foram coletadas amostras em duas trincheiras na AC e na AT nas mesmas camadas. Para determinação dos teores totais de Cd, Cu e Pb foi utilizado o protocolo USEPA 3050 B e para determinação dos HPA e BTEX foram utilizados os protocolos USEPA 8100 e USEPA 5021, respectivamente. Para as análises físico-hídricas de densidade de solo (DS) e porosidade total (Pt) foram coletadas cinco amostras de solo com estrutura preservada em anéis volumétricos em cada camada de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm em sete trincheiras, sendo quatro delas na AC e três na AT e posteriormente quantificada pelo método do anel volumétrico. Para as análises de diâmetro médio ponderado (DMP), densidade de partícula (Dp), granulometria e hidrorepelência, foram coletadas amostras de solo com estrutura alterada, nas mesmas camadas anteriores, porém, em quatro trincheiras na AC e cinco trincheiras na AT. Os resultados foram submetidos a análise de variância e ao teste de Scott-Knott para comparação entre médias, com significância a 5 % de probabilidade de erro. Todas as análises foram conduzidas com o uso do software SISVAR. Após seis anos da contaminação do solo por gasolina e óleo diesel foi possível constatar alterações apenas nos teores de Cd gerando preocupação na qualidade ambiental devido a sua toxicidade aos diversos organismos vivos. Foi possível detectar a presença de BTEX, como o tolueno, etil benzeno e o-xileno, entretanto em teores abaixo do crítico estabelecido pela legislação. Não houve evidências conclusivas de alterações nos atributos físico-hídricos relativas a contaminação por hidrocarbonetos do petróleo.

Palavras-chave: Contaminação ambiental. Hidrocarbonetos de Petróleo. Metais pesados do solo. Atributos físicos do solo.

ABSTRACT

AGOSTINI JÚNIOR, Ilton. **Contaminants, physical and chemical attributes in soil with spill of petroleum of products.** 2016. 90p. Thesis (Doctorate in Soil Science) - University of the State of Santa Catarina. Postgraduate Program in Soil Science, Lages, 2016.

The toxicity of petroleum and its derivatives combined with its logistics, caused by exploration, storage and transport, has generated concerns related to environmental contamination and changes in edaphic system. The aim of this study was to analyze levels of heavy metals, benzene, toluene, etil benzene, xileno (BTEX), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and physical and hydric attributes the soil under the effect of contamination by gasoline and diesel oil and compare with a soil that hasn't suffered contamination, both in the county of Capão Alto, SC. The soil samples were collected in layers from 0-10 cm, 10-20 and 20-30 cm depth into nine foxholes, four of them in the contaminated area (AC) and five in areas with native vegetation without contamination (AT), for determination of BTEX and PAH samples were collected in two foxholes in the AC and on AT in the same layers. To determine the total level of Cd, Cu and Pb was used USEPA 3050 B protocol and to determination of PHA and BTEX were used USEPA 8100 method and USEPA 5021 method, respectively. For the physical-hydric analysis of soil bulk density (DS) and total porosity (Pt) were collected soil five sample with preserved structure in volumetric rings in layers from 0-10 cm, 10-20 and 20-30 cm depth into seven foxholes, four of them in AC and three in AT and posteriorly quantified by the volumetric ring method. For the analysis the mean weight diameter (DMP), particle density (Dp), particle-size and hydro repellency, were collected soil samples with altered structure, in the same previous layers, however, at four foxholes in AC and five foxholes in AT. The results were submitted to variance analysis and the Scott-Knott test to compare averages, with significance at 5% probability of error. All analyzes were conducted using the SISVAR software. After six years of soil contamination by gasoline and diesel oil it was possible to verify changes only in Cd content generating concern in the environmental quality due to its toxicity to the diverse living organisms. It was possible to detect the presence of BTEX as toluene, ethyl benzene and xylene, However below the critical level established by the legislation. There wasn't conclusive evidence of changes in physic-hydraulic attributes related to petroleum hydrocarbon contamination.

Key-words: Environmental contamination. Hydrocarbon pretroleum. Heavy metals of soil. Soil physical attributes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPAs mais importantes segundo a USEPA..... 28
Figura 2 - Representação da estrutura dos BTEX..... 28
Figura 3 - Diferentes fases presentes nas zonas saturadas e insaturadas..... 30
Figura 4 - Evolução da contaminação por hidrocarbonetos de combustíveis em superfície..... 31
Figura 5 - Diferentes formas físicas do contaminante orgânico no solo..... 32
Figura 6 - Ilustração dos processos de adsorção e absorção..... 33
Figura 7 - Vista aérea do local estudado, identificando a área contaminada e as áreas testemunhas..... 43
Figura 8 - Curso d'água atingido pela gasolina e óleo diesel..... 43
Figura 9 - Vista parcial do solo atingido pelo combustível..... 44
Figura 10 - Disposição espacial das trincheiras de coleta das amostras..... 45
Figura 11 - Transecto sendo implantado na AC..... 46
Figura 12 - Coleta de amostra de solo preservado na trincheira da AC (ACP3)..... 48
Figura 13 - Avaliação do grau de repelência do solo à agua..... 53
Figura 14 - Comportamento dos teores de Cd em cada trincheira na camada de 0–10 cm... 56
Figura 15 - Comportamento dos teores de Cd em cada trincheira na camada de 10–20 cm. 56
Figura 16 - Comportamento dos teores de Cd em cada trincheira na camada de 20–30 cm. 57
Figura 17 - Massa do solo ACP2 da camada de 0-10 cm, após secar em estufa a 105 °c por 24 h..... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo..... 26
Tabela 2 - Proporção em massa dos diferentes compostos do óleo diesel.....27
Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas de derivados de petróleo.....27
Tabela 4 - Valores de limite de detecção qualitativo instrumental (LDI) e do método (LDM); teor recuperado pelo método 3050 B e certificado para NIST San Joaquin Soil (SRM 2709A), para Cd, Cu e Pb 47
Tabela 5 - Valores de limite de detecção qualitativo do método (LDM), para BTEX e HPA. 47
Tabela 6 - Classificação do grau de repelência, segundo Bisdom et al. (1993). 53
Tabela 7 - Apresentação das médias e desvio padrão das variáveis Ph em água, Ca, Mg, K, Al^{+3} e P, determinados na AC e ATs. 54
Tabela 8 - Teores totais médios de Cd determinados nas trincheiras. 55
Tabela 9 - Teores médios de Pb determinados em camadas nas trincheiras. 58
Tabela 10 - Teores médios de Cu determinados em camadas nas trincheiras.. 59
Tabela 11 -Comparativo dos teores de metais pesados e os valores permitidos pela legislação ambiental.....61
Tabela 12 - Valores médios e desvios padrões das análises de BTEX e HPA determinados na AC e ATs. 61
Tabela 13 - Valores de prevenção e de investigação agrícola para BTEX e HPA, conforme resolução Conama n° 420/09. 63
Tabela 14 - Valores médios de areia, argila e silte, determinados em camada trincheira. 64
Tabela 15 - Valores médios de DS e Pt, determinados em camada nas trincheiras. 65
Tabela 16 - Valores médios de hidrorepelência do solo, determinados em camada nas trincheiras. 68
Tabela 17 - Valores médios de DMP do solo e Dp do solo, determinados em camada nas trincheiras..... 70

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AC	Área contaminada
ACP1	Área contaminada trincheira 1
ACP2	Área contaminada trincheira 2
ACP3	Área contaminada trincheira 3
ACP4	Área contaminada trincheira 4
Al	Alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Área testemunha
ATP1	Área testemunha trincheira 1
ATP2	Área testemunha trincheira 2
ATP3	Área testemunha trincheira 3
ATP4	Área testemunha trincheira 4
ATP5	Área testemunha trincheira 5
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
COS	Carbono orgânico do solo
CTC	Capacidade de trocar cátions
Cu	Cobre
DMP	Diâmetro médio ponderado
DNAPL	*Dense non-aqueous phase liquid* - fase líquida não aquosa densa
Dp	Densidade de partícula
DS	Densidade do solo
Fe	Ferro
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HNO_3	Ácido nítrico
K	Potássio

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LDI	Limite de detecção qualitativo instrumental
LDM	Limite de detecção qualitativo do método
LDQ	Limite de detecção qualitativo
LNAPL	*Light non-aqueous phase liquid* - fase líquida não aquosa leve
Mn	Manganês
MOS	Matéria orgânica do solo
NAPL	*Non-aqueous phase liquid* - fase líquida não aquosa
Ni	Níquel
NIST	National Institute of Standards and Technology
P	Fósforo
Pb	Chumbo
PCB	Bifenilas poli-cloradas
pH	Potencial hidrogeniônico
Pt	Porosidade total do solo
SISVAR	Sistema de análise de variância
SNC	Sistema Nervoso Central
TAS	Tanque Subterrâneo
TPH	Hidrocarbonetos totais do petróleo
USEPA	United States Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos
WDPT	Water drops penetration time
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 23

2 REVISÃO DE LITERATURA 26

2.1 PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS, ÓLEO DIESEL E GASOLINA 26

2.2 RISCOS AMBIENTAIS ENVOLVENDO HPA E BTEX 27

2.3 COMPORTAMENTO NO SOLO 29

2.4 METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS COM DERIVADOS DO PETRÓLEO 33

2.5 ALTERAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SOLOS CONTAMINADOS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO 36

3 OBJETIVOS 40

4 HIPÓTESES 40

5 MATERIAL E MÉTODOS 42

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA 42

5.2 COLETA E ANÁLISE QUÍMICA 44

5.2.1 Análises de metais pesados, BTEX e HPA 46

5.3 COLETA E ANÁLISE FÍSICA 48

5.3.1 Análises dos atributos físicos do solo 49

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA 53

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 54

6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 54

6.2 METAIS PESADOS 54

6.3 HPA E BTEX 61

6.4 ANÁLISE FISICA 63

7 CONCLUSÃO 73

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS 76

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

1 INTRODUÇÃO

Os aspectos que envolvem a qualidade ambiental consolidam-se nas discussões mais relevantes a nível mundial, pois, além de estarem diretamente relacionados ao fornecimento de matéria prima para base da cadeia produtiva e atendendo a demanda exigida pelo modelo de desenvolvimento econômico adotado atualmente, influenciam sobremaneira na qualidade de vida das pessoas, proporcionando a obtenção de serviços ecossistêmicos que mantém a qualidade das águas, do ar e do solo, imprescindíveis para a manutenção dos ecossistemas e sua relação com o ser humano.

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). Entre as atividades potencialmente degradadoras do meio ambiente, a indústria petroquímica se destaca pela periculosidade e risco de contaminação ambiental em toda sua cadeia produtiva.

O derrame de óleo diesel e gasolina provocam alterações no ecossistema edáfico, interferindo diretamente na qualidade dos solos e influenciando nas funções realizadas por ele. Alguns hidrocarbonetos derivados de petróleo como o benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno (BTEX) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) influenciam a qualidade química e biológica do solo, pois, apresentam toxicidade aos seres vivos e possuem mobilidade na sua fase dissolvida (ASTM, 1995). Outros contaminantes presentes no petróleo são os elementos metálicos e metaloides, principalmente na forma de compostos organometálicos (SOUZA, 2003), recaindo sobre os metais pesados a maior preocupação entre eles, quando o assunto envolve o risco ambiental.

A degradação da estrutura do solo altera a arquitetura dos poros, e quando o volume, dimensão e configuração do solo são afetados, o movimento de massa e energia no ambiente do solo sofrem o mesmo efeito (HAKANSSON & LIPIEC, 2000). No mesmo sentido, DELAUNE; PATRICK JR; BURESH, (1979) afirmam que a poluição por petróleo deteriora as condições hidrológicas e as propriedades físicas do solo.

Nesse cenário, a poluição ambiental, decorrente da contaminação de solo por petróleo e seus derivados, chama atenção pela sua recalcitrância nos compartimentos ambientais, ou seja, pela resistência à biodegradação e pelos danos causados no ambiente, sendo que o crescimento progressivo da indústria de petróleo desde a década de 1930, torna mais suscetíveis danos oriundos de seu manejo, armazenamento e transporte.

No Brasil, são muitos os estudos relacionados ao comportamento dos hidrocarbonetos derivados de petróleo no solo e a recuperação ambiental das áreas afetadas por eles, como em pesquisas realizadas por JACQUES et al. (2007), que analisaram a biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e em pesquisas realizadas por ANDRADE et al. (2010) que avaliaram a biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. Por outro lado, estudos sobre as alterações químicas no solo decorrente dos metais pesados constituintes dos combustíveis derivados do petróleo e alterações nas propriedades físicas destes solos, são incipientes. Nesse sentido é necessário realizar estudos referentes ao efeito do óleo diesel e gasolina sobre a dinâmica físico-hídrica de diferentes tipos de solo e seu potencial risco ambiental de uso e manejo da área atingida por derrame de combustível.

Assim, análises químicas e físicas de solo contaminado por hidrocarbonetos oriundo do petróleo e seus derivados são imprescindíveis no fornecimento de informações confiáveis sobre as reais condições edáficas do local atingido, subsidiando a tomada de decisão futura sobre a melhor técnica de recuperação de área degradada, além de fornecer dados relativos ao comportamento deste contaminante no solo ao longo do tempo.

O presente estudo tem como objetivo analisar os teores de Cd, Cu, Pb, HPA e BTEX e as alterações nos atributos físicos e hídricos, seis anos após contaminação por gasolina e óleo diesel e compará-las com solos que não sofreram contaminação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS, ÓLEO DIESEL E GASOLINA

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 (FARAH, 1996).

Segundo THOMAS (2001), a composição elementar do óleo cru é composta por hidrocarbonetos que variam sua concentração de carbono entre 83 a 87 % e de hidrogênio entre 11 a 14 %. Em alguns tipos de óleos, os hidrocarbonetos chegam a atingir até 98 % da composição total (CLARK e BROWN, 1977). Apesar das diferenças apresentadas, existe uma composição elementar média do petróleo (Tabela 1).

Tabela 1 - Composição elementar média do petróleo.

Elemento	% em peso
Carbono	83 – 87
Hidrogênio	11 – 14
Enxofre	0,06 - 8,00
Nitrogênio	0,11 – 1,70
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Zn, V, Cr, Pb)	0,3

Fonte: THOMAS, 2001 apud SANTESTEVAN, 2008.

O óleo diesel é uma mistura complexa, composta de aproximadamente 40% de n-alcanos, 40% de iso e cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e pequena porcentagem de isopreóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados (PETROBRÁS, 2011). Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação.

KAIPPER (2003), estudou uma amostra de óleo diesel comercial brasileiro, obtendo sua composição: 75,2% em massa de hidrocarbonetos alifáticos e 24,8% correspondiam a hidrocarbonetos aromáticos (Tabela 2). A gasolina é basicamente composta por hidrocarbonetos que possuem cadeia carbônica relativamente pequena, quando comparada aos hidrocarbonetos constituintes do óleo bruto e do óleo diesel (CRUZ, 2003).

Tabela 2 - Proporção em massa dos diferentes compostos do óleo diesel.

	Hidrocarbonetos	% em massa
Alifáticos	Saturados	74,8
	Olefinas	0,4
Aromáticos	Monoaromáticos	17,7
	Diaromáticos	5,0
	Poliaromáticos	2,1

Fonte: adaptado de KAIPPER, 2003.

Alguns dos hidrocarbonetos constituintes da gasolina apresentam baixos pontos de ebulição, podendo passar para a fase gasosa à temperatura ambiente. Além da perda de parte do combustível, a volatilização gera poluição atmosférica (CRUZ, 2003).

Os hidrocarbonetos voláteis mais importantes são conhecidos pela sigla BTEX, que é o acrônimo de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (CORSEUIL & FERNANDES, 1999; NIVEN, 2005).

Algumas propriedades distinguem os derivados de petróleo (gasolina e óleo diesel) conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas de derivados de petróleo.

Propriedades	Gasolina	Óleo diesel
Peso molecular (g mol $^{-1}$)	100 – 105	200 – 220
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 – 775	10,34
Ponto inicial de Ebulição (°C)	-	139,10
Ponto de Fulgor	- 42,78	73,89

Fonte: Modificado por KAIPPER, 2003.

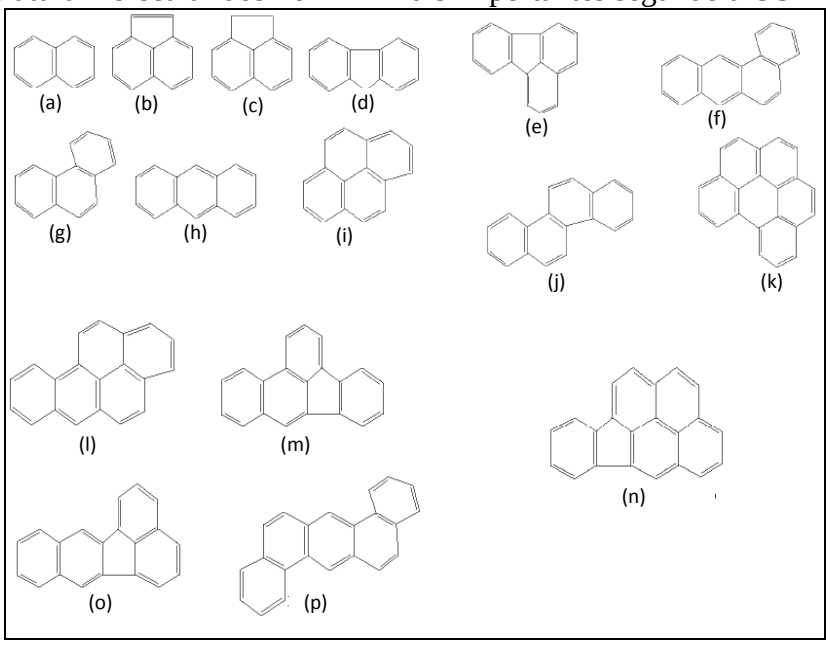
Os resultados da caracterização de uma amostra de gasolina comercial brasileira, contendo 22% de etanol em volume, indicaram que a massa percentual dos compostos BTEX é de 11,4% (FERNANDES, 1997).

2.2 RISCOS AMBIENTAIS ENVOLVENDO HPA E BTEX

Um dos maiores problemas envolvendo a contaminação por óleo diesel e gasolina é atribuída aos HPA, componentes derivados de petróleo, dos quais alguns são muito persistentes no ambiente (SHU et al., 2003). Os HPA são considerados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e pela Comunidade Europeia os principais poluentes

do petróleo (USEPA, 2014), sendo 16 deles identificados como os principais carcinogênicos e/ou mutagênicos (Figura 1). De uma forma geral, tanto os HPA quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de câncer no homem (NETTO et al., 2000).

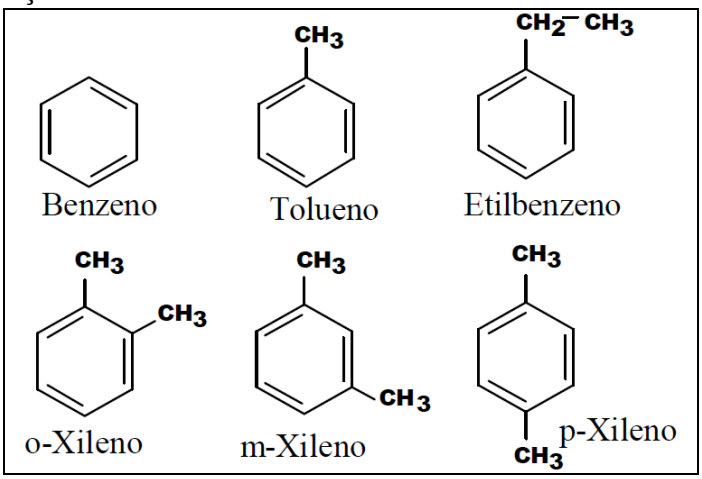
Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPA mais importantes segundo a USEPA.



Fonte: modificado de NETTO et al., (2000).
(a) Naftaleno; (b) Acenaftileno; (c) Acenafteno; (d) Fluoreno; (e) Fluoranteno; (f) Benzo(a)antraceno; (g) Fenantreno; (h) Antraceno; (i) Pireno; (j) Criseno; (k) Benzo(g,h,i)perileno; (l) Benzo(a)pireno; (m) Benzo(b)fluoranteno; (n) Indeno(1,2,3-CD)pireno; (o) Benzo(k)fluoranteno; (p) Dibenzo(a,h)antraceno.

Os BTEX são amplamente usados como solventes industriais (Figura 2), sendo os principais componentes aromáticos encontrados em muitos produtos do petróleo e frequentemente são encontrados na água subterrânea com o resultado de vazamento de tanque de estocagem e encanamentos subterrâneos (JOHNSON et al., 2003).

Figura 2 - Representação da estrutura dos BTEX.



Fonte: MAZZUCO (2004).

Os compostos BTEX são nocivos à saúde humana pelo seu potencial mutagênico e carcinogênico. Esses compostos penetram pela mucosa nasal, atingindo o sistema nervoso central (SNC) e a medula óssea vermelha. Em curto prazo, a exposição a altas concentrações causa enjoos, alucinações e perda de consciência, e ao longo prazo pode provocar leucemia e lesões irreparáveis ao SNC, fígado e rins (CORSEUIL & FERNANDES, 1999; NIVEN, 2005; DURMUSOGLU, TASPINAR & KARADEMIR, 2010). Além de causarem danos à saúde humana, os BTEX são potencialmente fitotóxicos. CRAFTS e REIBER (1948) apud ADAM e DUNCAN (2002) verificaram que a fitotoxicidade aumenta na seguinte ordem: gasolina, querosene, diesel e óleos pesados.

2.3 COMPORTAMENTO NO SOLO

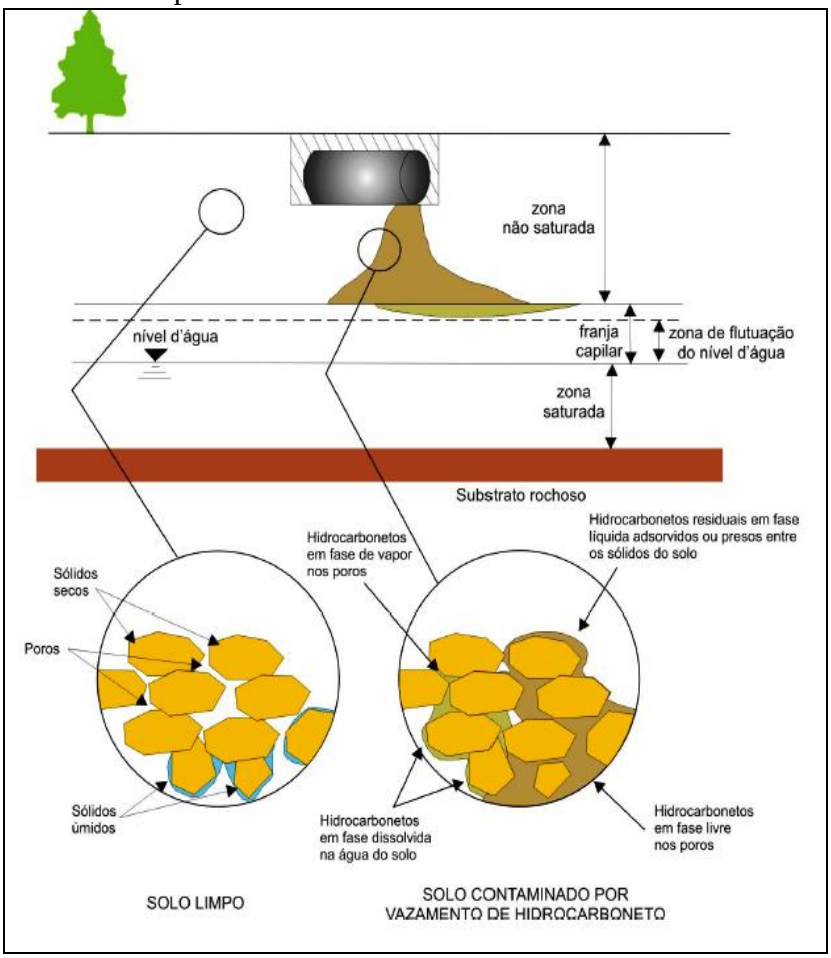
A percolação dos hidrocarbonetos em meio saturado sempre é bifásica por serem compostos orgânicos que apresentam baixa miscibilidade em água. A fase composta pelos hidrocarbonetos recebe a denominação NAPL (*non-aqueous phase liquid*) ou fase líquida não aquosa.

Segundo GUIGUER, (2000) existem dois tipos de NAPLs, de acordo com a densidade dos hidrocarbonetos: 1) LNAPL (*light non-aqueous phase liquid* ou líquido não aquoso menos denso do que a água) caracterizada por possuir densidade menor que a água e estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, como por exemplo a gasolina, o óleo diesel e o querosene; e 2) DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid* ou líquido não aquoso mais denso do que a água) caracterizada por possuir densidade maior que a da água e estão relacionados principalmente às atividades industriais, onde são utilizados, por exemplo, os hidrocarbonetos clorados, PCBs (bifenilas poli-cloradas), antraceno e pireno.

A liberação dos hidrocarbonetos de petróleo (óleo diesel) para subsuperfície ocorre a partir da migração do líquido através da zona não saturada do subsolo, em cujos poros se verificam a retenção do produto, criando uma fase denominada residual. Nesta etapa, o LNAPL forma filmes ou glóbulos entre as fases ar e água nos interstícios do solo (USEPA, 1990). A saturação residual é definida como a fração total do volume de poros do solo ocupados por LNAPL (BEDIENT; RIFAI; NEWELL, 1994). Quando o óleo diesel alcança a água subterrânea, por ser pouco solúvel, forma o NAPL e, neste caso, o líquido se deposita no topo do nível d’água e passa a flutuar sobre a mesma, formando uma fase livre (GUSMÃO,

2002). A figura 3 mostra o comportamento do contaminante em zonas saturadas e não saturadas.

Figura 3 - Diferentes fases presentes nas zonas saturadas e insaturadas.



Fonte: GUIGUER (2000) apud MARIANO (2006).
TAS – Tanque subterrâneo; NAPL – Fase líquida não aquosa.

A transferência dos contaminantes para a água subterrânea se dá tanto a partir da fase livre como da fase residual, gerando uma pluma de contaminação. A duração da transferência depende da massa do NAPL e da sua taxa de dissolução na água subterrânea, que é afetada por diversos fatores, tais como volatilidade e solubilidade do contaminante, velocidade do fluxo do aquífero, arranjo e tamanho dos poros e composição da mistura de fluidos (BACKETT e HUNTLEY, 2002).

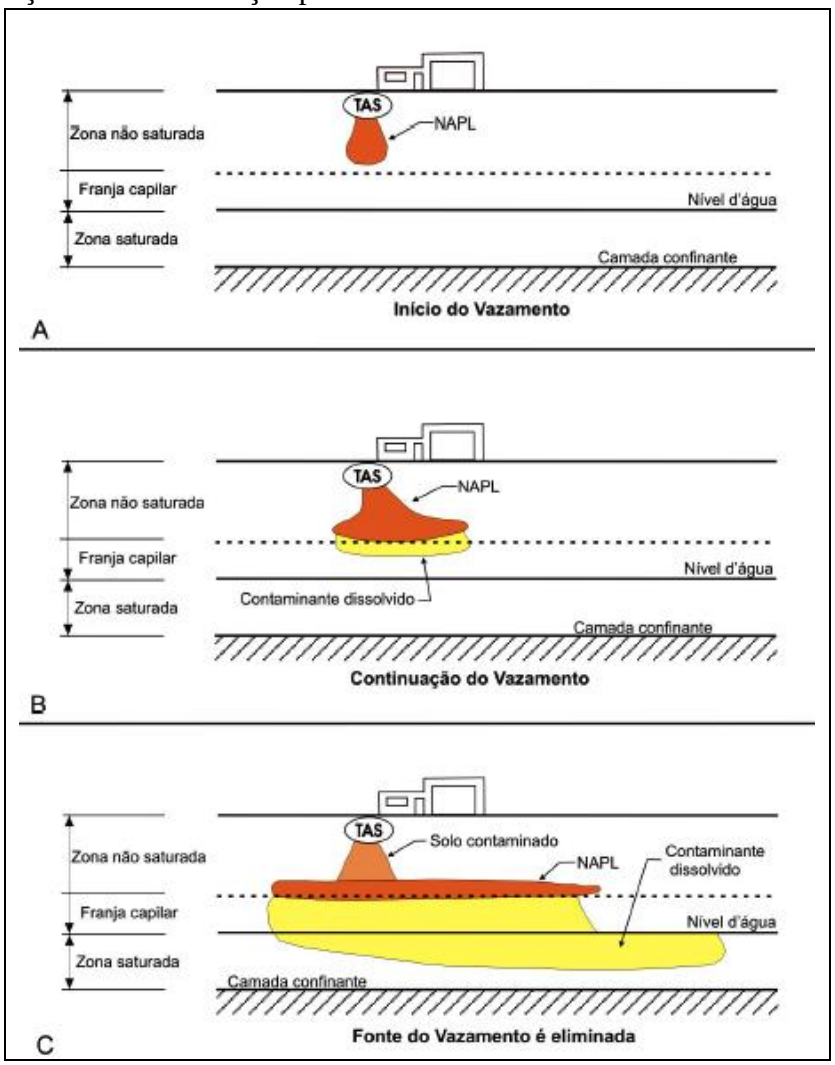
O LNAPL residual serve como fonte contínua de contaminantes dissolvidos que pode perdurar por vários anos (JOHNSON e PANKOW, 1992; KAMPBELL et al., 1996).

Os hidrocarbonetos em fase de vapor podem existir como componentes da fase gasosa do solo, podendo também se condensar e adsorver-se na superfície sólida ou dissolver-se na água do solo (GUIGUER, 2000).

A água de infiltração dissolve os componentes solúveis presentes na LNAPL, tais como o benzeno, o tolueno e os xilenos, e os transporta até a zona saturada. Esses contaminantes formam uma pluma que se distribui por difusão e advecção. Esses processos são responsáveis pelo transporte de contaminantes através de áreas bastante extensas (FERREIRA e ZUQUETTE, 1998; MARIANO, 2006).

A figura 4 ilustra o caminho percorrido pelo combustível liberado de um tanque subterrâneo até atingir a franja capilar e a formação de uma pluma de contaminação (FERREIRA e ZUQUETTE, 1998).

Figura 4 - Evolução da contaminação por hidrocarbonetos de combustíveis em superfície.

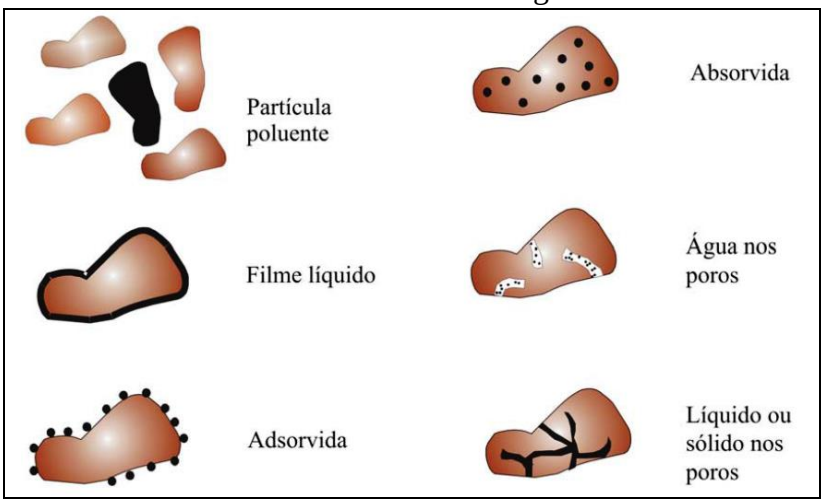


Fonte: USEPA, 2003 apud MARIANO (2006).
TAS – Tanque subterrâneo; NAPL – Fase líquida não aquosa.

Ao longo do seu transporte, os HPA, que estão inseridos no grupo do LNAPL, podem passar por várias transformações por meio de mecanismos físicos, químicos e biológicos, como espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, adsorção, biodegradação, foto-

oxidação e sedimentação (NRC, 1985). A figura 5 mostra as diferentes formas físicas do contaminante no solo.

Figura 5 - Diferentes formas físicas do contaminante orgânico no solo.



Fonte: VOLKERING; BREURE; RULKENS (1998) apud BERGER (2005).

Os valores encontrados por FERNANDES, BRICKUS e MOREIRA (2002), em pesquisas sobre o comportamento de hidrocarbonetos no solo, indicam baixa sorção dos BTEX no solo, e valores cerca de 5 vezes mais altos encontrados para os HPA. Mesmo que estes hidrocarbonetos sejam do mesmo grupo de LNAPL, observa-se que os HPA, que são compostos mais hidrofóbicos, quando comparados com os BTEX, ficam mais retidos na matéria orgânica do solo. A sorção dos compostos na matéria orgânica do solo faz com que os contaminantes se tornem pouco disponíveis, o que dificulta o trabalho de degradação dos compostos orgânicos pelos microrganismos (FERNANDES; BRICKUS; MOREIRA, 2002).

A forte tendência de sorção dos poluentes orgânicos no solo deve-se à baixa solubilidade na fase aquosa. Para compostos apolares manterem-se na fase aquosa do solo é necessária a ação de um solvente para solubilizá-los, ou que as moléculas de água rompam as ligações de hidrogênio entre si. Para romper as ligações de hidrogênio é necessária uma quantidade elevada de energia, portanto os poluentes orgânicos são forçados a deslocar-se para a região de maior hidrofobicidade do solo (matéria orgânica e superfície mineral), na ausência de solventes (JAQUES, 2007; SILVA, 2005).

A sorção hidrofóbica é um mecanismo de retenção de compostos orgânicos na matéria orgânica do solo. Caracteriza-se pelo processo de distribuição do composto entre duas fases (solução do solo/matéria orgânica do solo) por diferença de solubilidade (YONG et al., 1992).

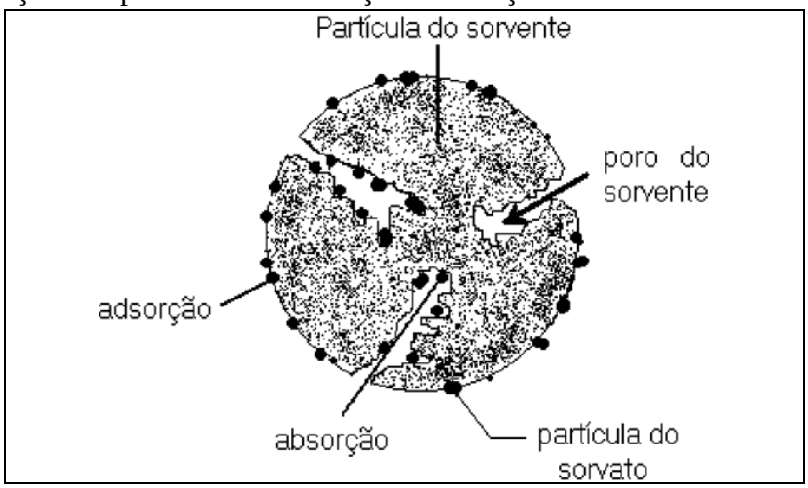
A maioria dos compostos orgânicos apresenta uma perda inicial rápida das frações facilmente extraíveis ou biodisponíveis. Essa fração que permanece no solo pode ser dividida

em duas porções: a fortemente ligada ou recalcitrante, que não está prontamente biodisponível, mas pode ser extraída por solventes orgânicos e a fração ligada irreversivelmente, ou não extraível (REID; JONES; SEMPLE, 2000; MACLEOD; MORRIS; SEMPLE, 2001).

Com o passar do tempo de contato, as associações entre os contaminantes e as frações do solo ficam mais fortes, num processo denominado envelhecimento, descrito por ALEXANDER, (1995).

O envelhecimento é uma consequência do sequestro dos compostos orgânicos pela matriz do solo, que é sorvido pelos constituintes do solo ou aprisionados nos microporos, ficando assim inacessível a biota (ALEXANDRE, 2000; REID; JONES; SEMPLE, 2000), o processo de sorção pode ser visto na figura 6. Apesar de também ocorrer sorção nos argilominerais (BALL & ROBERTS, 1991) acredita-se que a sorção na matéria orgânica é o processo dominante (HATZINGER & ALEXANDER, 1997; NAM & ALEXANDER, 1998; ALEXANDER, 2000), cujos mecanismos ainda não estão bem esclarecidos (STOKES et al., 2006).

Figura 6 - Ilustração dos processos de adsorção e absorção.



Fonte: ANJOS (2012).

2.4 METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS COM DERIVADOS DO PETRÓLEO

A composição majoritária da gasolina e do óleo diesel é formada por hidrocarbonetos. Porém, uma fração menor, aproximadamente 0,3% em massa é composta por metais (PETROBRÁS, 2011). Muitos metais, como cobre, chumbo, cádmio, vanádio, níquel, alumínio, ferro, cobalto, entre outros, podem estar presentes em várias matrizes da indústria de petróleo, inclusive os biocombustíveis e a gasolina (SILVA, 2004). Pesquisas sobre

concentrações de metais pesados nos combustíveis realizada por NEVES (2008), identificaram presença de cromo.

Os elementos traço mais encontrados no petróleo são vanádio e níquel, ambos em concentrações de até 1400 mg kg^{-1}, ocorrendo como complexos organometálicos (CLARK & BROWN, 1977; FREEDMAN, 1993; CLARK, 1997).

Os metais pesados como Cd, Cu e Pb são elementos químicos com densidade acima de 6 g cm^3, e estão associados a vários processos de contaminação ambiental, incluindo as contaminações por derivados de petróleo. A grande preocupação com estes metais pesados está relacionada à sua toxicidade em elevadas concentrações, podendo causar ações deletérias em animais e plantas. Muitos destes metais são carcinogênicos, tendo ainda efeitos neurológicos, hepáticos e renais. (LOCATELLI e TORSI, 2001; CANTANHEDE e FERREIRA, 1989).

A determinação dos metais pesados em petróleo e seus derivados, como a gasolina e o óleo diesel é de suma importância para melhor compreensão do comportamento e efeito que eles podem provocar nos diversos compartimentos ambientais.

Apesar da importância de estudos desta natureza, existe ainda um número relativamente pequeno de trabalhos sobre quantificação destes metais em combustíveis derivados de petróleo (BERGAMINI et al., 2006).

A metodologia para determinação das concentrações de metais pesados nos combustíveis é um dos fatores limitante para os estudos dessa natureza, sendo que as mais utilizadas envolvem técnicas eletroanalíticas, principalmente a voltametria nos seus diferentes modos (AHMAD; KHAN; SATTAR, 1991; OLIVEIRA et al., 2002). Mesmo em concentrações baixas, os metais pesados dos combustíveis fósseis são considerados uma fonte potencial de contaminação em solos, quando acontecem acidentes envolvendo gasolina e óleo diesel.

No solo, os metais pesados têm origem litogênica, e seus teores naturais variam dentro do perfil conforme a intensidade dos fatores de formação do solo: clima, relevo, material de origem e organismos vivos, além do grau de intemperismo em que o solo se encontra. A distribuição de metais pesados no perfil do solo é dependente da capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas em função da diferente composição mineralógica, e da afinidade entre os minerais da fração argila e o metal (BERROW; MITCHELL, 1980; OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998; CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

O estudo da mobilidade dos metais pesados no solo, assim como, sua disponibilidade aos organismos vivos faz-se necessário para o entendimento do seu comportamento químico

no sistema edáfico. A movimentação dos metais pesados é condicionada pelos atributos do solo e pela natureza química dos metais, que interferem nas reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação, quelatação e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001).

A disponibilidade química de um metal pesado no solo e sua mobilidade na solução dependem de várias propriedades, tais como: o pH do solo, o potencial redox, a CTC, textura, a competição por sítios de adsorção, a ligação aniônica, a força iônica e composição da solução do solo, temperatura do solo, atividade microbiana e características físicas e químicas do metal (ALLOWAY, 1995; OLIVEIRA; COSTA; CRUZ, 1998). A mobilidade, por sua vez, é influenciada pela área superficial específica, pela textura e densidade do solo, pela quantidade de matéria orgânica, pela composição mineralógica, e pela quantidade e tipo de metais presentes (MATOS; FONTES; JORDÃO, 1994).

No mesmo sentido, LACKOVIC et al. (2003) explicam que alguns cátions metálicos podem estar adsorvidos às superfícies das argilas por forças eletrostáticas ou não específicas, haja vista que as forças que ligam esses íons não são tão intensas, favorecendo assim a reversão da forma adsorvida em forma solúvel no solo. Assim, WHITE e DIXON (2000), destacam que esse fenômeno tem algumas características importantes, tais como: ser reversível, controlada pela difusão iônica, ser estequiométrico e, na maioria dos casos, há seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência.

Sabe-se que a maior ou a menor mobilidade dos metais pesados é determinada pela caracterização do solo e pelos teores de matéria orgânica e inorgânica que influenciarão as reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Conforme pesquisas de AXE; TRIVEDI, (2002), os óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn são minerais que ocorrem como fases discretas ou associadas a outros minerais na forma de revestimentos, além de possuírem uma elevada superfície específica, microporos e diferentes sítios de adsorção, o que lhes confere significativa ação na mobilidade, distribuição e atenuação dos metais-traço. De acordo com STEVENSON (1994), a matéria orgânica apresenta grande afinidade por metais pesados presentes no solo, em função de sua configuração e profusão de grupos fenólicos e carboxílicos. Sendo esse comportamento capaz de gerar sítios de adsorção e/ou como agente quelante na solução do solo. A quelação poderá manter o metal em solução, favorecer o transporte ou torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado.

Outro fato que merece destaque é o comportamento e disponibilidade de metais pesados em ambientes alagados ou com ciclos de alagamento. Sobre esta característica, KABATA PENDIAS & ADRIANO (1995), comentam que o estado de oxidação com a mudança do potencial redox do solo afeta a especiação, mobilidade, solubilidade e toxicidade de metais pesados. Todavia, o Pb, Cu, Zn e Ni, apesar de não mudarem seu estado de oxidação, podem sofrer indiretamente com a mudança do potencial redox do solo pela forte associação com óxidos de Fe e Mn, que são susceptíveis a mudança de seu estado de oxidação em ambiente de redução, tornando-se mais solúveis e liberando os metais a eles adsorvidos.

2.5 ALTERAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SOLOS CONTAMINADOS POR DERIVADOS DE PETRÓLEO

A qualidade do solo reflete as condições químicas, físicas e biológicas propícias para agricultura, assim como, em condições que garantam a conservação e manutenção dos recursos naturais, tais como a vegetação nativa e os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. STRECK (2007) comenta que a qualidade física apresenta grande influência sobre os processos químicos e biológicos do solo e, por consequência, tem papel central em estudos sobre a qualidade do solo.

A qualidade física do solo está intimamente relacionada com a estrutura do solo. Por isso, BREWER e SLEEMAN (1960) esclarecem que a condição física do solo é expressa pela dimensão, forma e arranjo das partículas sólidas e dos poros a ela associados. No mesmo sentido, STRECK (2007), baseado em extensa revisão de literatura, explica que, em um solo de boa qualidade física espera-se encontrar uma rede de poros contínua e com ampla variação de diâmetros, que proporcione boa drenagem, aeração, que mantenha um adequado conteúdo de água disponível para as plantas, que facilite a penetração das raízes e permita as trocas de gases e temperatura.

Vários são os indicadores de qualidade física do solo, sendo unânime entre os pesquisadores que a matéria orgânica exerce um importante papel na manutenção destes indicadores. BAYER & MIELNICZUK (2008) citam algumas das funções exercidas pela matéria orgânica, tais como: ser maior responsável pela CTC, em solos tropicais e subtropicais; diminuição da toxidez causada por alguns elementos às plantas; favorecer a biota do solo; favorecer a agregação do solo; atuar na retenção e infiltração de água; aumentar a aeração, além de diminuir a densidade do solo.

Ainda sobre indicadores de qualidade física, a densidade do solo é largamente utilizada como parâmetro de qualidade, IMHOFF (2002), cita que existem diversos indicadores do estado de compactação do solo, sendo a densidade um dos mais utilizados.

A alteração nos parâmetros de qualidade física dos solos pode decorrer da introdução de substâncias tóxicas oriundas das atividades antrópicas, como os combustíveis fósseis, ocasionando em perturbação e desequilíbrio do sistema edáfico, sendo de suma importância o conhecimento das características químicas e físicas deste contaminante para compreender seu comportamento e as possíveis alterações nas propriedades físicas do solo.

Os derivados de petróleo, como óleo diesel e gasolina, são compostos de baixa densidade e a maioria dos seus componentes consiste em uma fase não solúvel em água, ou pelo menos possuem dificuldade em solubilizar seus componentes em água quando em seu estado original. Assim, um vazamento de combustível promove diferentes fases de contaminação. A forma como interagem com o fluxo freático, com os argilo-minerais e com a matéria orgânica presente no solo é complexa do ponto de vista físico e químico, além de resultar em restrição do movimento do oxigênio para dentro do solo podendo resultar em condições anaeróbicas do mesmo, agravando assim o estresse sobre as raízes das plantas pela falta de oxigênio (COWELL, 1969; RANWELL, 1968).

No mesmo sentido, as ações biológicas são consideradas significativas e alteram o comportamento do contaminante ao longo do tempo (AZAMBUJA; CANCELIER; NANNI, 2000) e o transporte de um contaminador dissolvido em águas subterrâneas é controlado pelos componentes físicos e por propriedades químicas (WIEDEMEIER et al., 1996).

Algumas características gerais dos HPA de combustíveis fósseis favorecem sua retenção na matéria orgânica do solo, entre elas: baixa solubilidade em água; alta solubilidade em solventes orgânicos; alta lipofílidade e alta hidrofobicidade.

GOYNE et al. (2004), esclarecem que a energia de sorção resultante da interação dos compostos orgânicos com os poros do solo pode aumentar a retenção dos compostos orgânicos hidrofóbicos nos microporos do solo mineral com diâmetros menores que 2 nm.

Segundo um estudo realizado por FINE et al. (1997), o conteúdo de matéria orgânica do solo foi indicado como o fator que governa as interações entre contaminantes e partículas orgânicas do solo. Aquela pesquisa, também é citado que a areia é responsável por reter altas concentrações do contaminante, por não apresentar uma superfície lisa e sim, com irregularidades como cumes, calhas e cavidades. Foi observado que a distribuição do carbono está relacionada fortemente à distribuição do ferro na superfície da areia, pois a presença de óxidos desse metal pode exercer um controle significativo na extensão em que a matéria

orgânica, ou os contaminantes orgânicos aderem à partícula do solo e assim, exercendo influência direta ou criando regiões com elevados índices de matéria orgânica, onde os hidrocarbonetos de petróleo se alojam.

Estudos desenvolvidos por BÜCHLER e DIAZ (2002) apud ANDRADE (2004), sugerem que a argila tem capacidade de fixação e retenção de contaminantes como o petróleo, sendo que esta propriedade da argila é devida sua alta afinidade com hidrocarbonetos de petróleo.

A interação do petróleo e seus derivados no solo deterioram as condições hidrológicas e as propriedades físicas do mesmo (DELAUNE; PATRICK JR; BURESH, 1979). Entretanto, existem poucas pesquisas que avaliaram estas alterações após um derrame por gasolina e óleo diesel, especialmente em ambientes sazonalmente alagados, como neste trabalho.

Até a década de um mil, novecentos e sessenta considerava-se que poluentes orgânicos, como os pesticidas, não poderiam atingir a água subterrânea devido à sua alta sorção pelo material orgânico do solo (BERAN e GUTH, 1965). Entretanto, outros estudos *in situ* demonstraram que micropoluentes hidrofóbicos como os HPA podem também ser transportados pelos macroporos do solo (CHIOU et al., 1979) desorvendo-se do solo (BIERL e THOMAS, 1984) e assim contaminar os recursos de água subterrânea.

Como resultado adverso às propriedades físicas do solo, a poluição por petróleo cru ocasiona a diminuição dos espaços porosos, condutividade hidráulica saturada e aumento da densidade do solo, o que reduz a aeração e a infiltração de água no solo, podendo afetar o crescimento das plantas, além de que, o óleo cru, que é mais denso do que a água, pode diminuir e restringir a permeabilidade (ABOSEDE, 2013).

Como se admite que o solo contaminado com petróleo possa apresentar hidrorepelência, estudos indicam que nos solos com hidrocarbonetos este fenômeno é frequente no horizonte A ou, de 0 a 10 cm, indicando ser predominantemente superficial (ROY et al., 2003). Segundo MORLEY et al. (2005), compostos orgânicos polares com alto peso molecular são os prováveis responsáveis pela repelência da água nos solos contaminados com hidrocarbonetos.

Nos últimos anos, tem-se reconhecido que a disponibilidade ou degradabilidade de poluentes persistentes como os HPA em solo não são constantes, mas decrescem com o aumento do tempo de residência dos compostos no solo, dependendo das propriedades da matéria orgânica do solo e das características do contaminante orgânico (KRAUSS e WIICKE, 2002). Em poucos casos, foi possível declarar, por exemplo, que em um período de um ano, 20% de uma massa particular de derramamento de óleo estavam perdidos por

evaporação, 2% através da dissolução, que 30% através da biodegradação, e que 3% foram alterados através de fotólise (EASTCOTT; SHIU; MACKAY, 1989).

Desta maneira, fica evidenciado a importância de estudos desta natureza em face da alta toxicidade que este contaminante exerce sobre os organismos vivos e a maneira como promove alterações químicas, físicas e biológicas nos compartimentos ambientais, especialmente no solo, comprometendo sua qualidade de uso em atividades agrícolas, assim como, sua funcionalidade em sistemas naturais.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi avaliar as alterações nos teores de metais pesados, BTEX, HPA e as propriedades físicas e hídricas de solo sob efeito de contaminação por óleo diesel e gasolina, e compara-lo a um solo não contaminado.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Analisar os teores de Cd, Cu, Pb, HPA e BTEX e as alterações nos atributos físicos e hídricos, seis anos após contaminação por gasolina e óleo diesel.

Objetivos específicos

- Quantificar os teores de Cd, Cu e Pb no solo em área contaminada por gasolina e óleo diesel e comparar com área testemunha.
- Determinar a presença de BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e de HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) no solo em área contaminada por gasolina e óleo diesel e comparar com área testemunha.
- Analisar os efeitos do derrame de gasolina e óleo diesel nos atributos físicos e hídricos do solo em área anteriormente contaminada por gasolina e óleo diesel e comparar com área testemunha

4 HIPÓTESES

- Os teores de Cd, Cu, Pb, BTEX e HPA do solo são alterados pela contaminação do óleo diesel e gasolina, oriundos do derrame.
- As propriedades físicas e hídricas do solo: diâmetro médio ponderado (DMP), granulometria, densidade de partícula, densidade do solo, porosidade total e hidrorepelência do solo são alteradas pela contaminação do óleo diesel e gasolina, oriundos do derrame.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área alvo desse estudo situa-se no interior do Município de Capão Alto/SC, coordenadas UTM 22J 538257/6911589, apresentando locais permanentemente saturados com água, com a presença de duas pequenas nascentes de água e um curso d'água próximo, o que constitui em área de preservação permanente e, portanto, denota em uma proteção especial, em face da relevância ambiental que desempenha para região. Na área predomina as classes de solo Cambissolo Húmico e Cambissolo Háplico, e uma pequena área próximo ao córrego um Gleissolo.

O clima é considerado Cfb, mesotérmico úmido, sem estações secas e com verão ameno e geadas severas no inverno, de acordo com a classificação de Koppen e Geiger (1928). A temperatura média anual máxima é 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). As altitudes variam entre 950 a 1.000 m. A área pertence à Bacia Hidrográfica do Rio Uruguai, Sub-Bacia do Rio Pelotas.

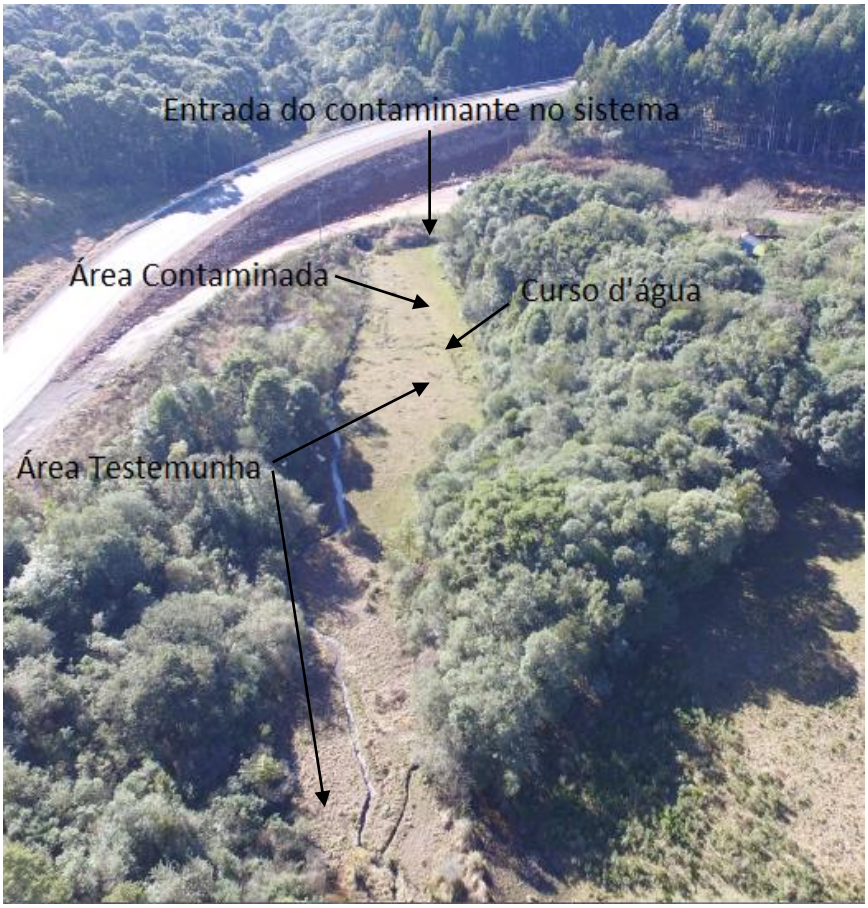
O local sofreu contaminação por compostos oriundos do petróleo (óleo diesel e gasolina) em 2009, decorrente de um acidente rodoviário em que houve o tombamento de um veículo ocasionando o vazamento de aproximadamente 10m^3 de óleo diesel e 5m^3 de gasolina, numa área de 250 m^2, atingindo inclusive um curso d'água (figura 7).

O combustível derramado atingiu primeiramente a pista de rolamento, o acostamento da rodovia e uma canaleta de escoamento de águas pluviais. Esta última direcionou o combustível à área analisada. Posteriormente, o mesmo atingiu o solo e águas superficiais (figuras 8 e 9).

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.

Foi realizada a retirada manual da cal hidratada bem como solo e vegetação que se encontravam na canaleta e encaminhado a um aterro controlado. Devido à viscosidade do contaminante, o mesmo acumulou na superfície do solo imediatamente após o acidente, desta maneira, uma das medidas adotadas foi o decapeamento com a retirada de aproximadamente 5 cm de solo superficial da área atingida e sua devida destinação ao aterro controlado.

Figura 7 - Vista aérea do local estudado, identificando a área contaminada e as áreas testemunhas.



Fonte: do próprio autor, 2016.

Figura 8 - Curso d'água atingido pela gasolina e óleo diesel.

Fonte: do próprio autor, 2009.

Figura 9 - Vista parcial do solo atingido pelo combustível.

Fonte: do próprio autor, 2009.

Posteriormente, a empresa iniciou os trabalhos de recuperação da área com a retirada do combustível mediante a implantação de uma caixa com subdivisões que separava o material por densidade. Em ato contínuo, foi realizado o plantio de espécies arbóreas nativas, sendo cinco *Araucaria angustifolia* (Pinheiro brasileiro) e 20 vinte *Mimosa scabrella* (Bracatinga).

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.

5.2 COLETA E ANÁLISE QUÍMICA

As amostras de solo foram coletadas em três áreas distintas, duas delas com vegetação nativa sem contaminação, consideradas áreas testemunhas (ATs), e a outra área onde ocorreu a contaminação com derivados de petróleo (gasolina e óleo diesel) considerada área contaminada (AC). As ATs encontram-se separadas da AC por um pequeno córrego, entretanto, possuem a mesma classe de solo, um Cambissolo Húmico de textura média, que apresenta menos de 15 % de mosqueados pequenos indicativos de processo de oxirredução abaixo de 25 cm de profundidade e mais de 100 cm de profundidade efetiva. A exceção é uma pequena mancha de solo que circunda a nascente, onde o mesmo apresenta características de um Gleissolo Háplico.

A coleta foi realizada em nove trincheiras de solo, quatro na AC e cinco nas ATs, conforme indicado na figura 10. Foram coletadas amostras em três camadas 0 a 10 cm, 10 a 20 cm e 20 a 30 cm de profundidade. As trincheiras distam entre si em oito metros, exceto as duas últimas das ATs, estabelecendo uma distância de dois metros entre elas. A última trincheira da AC (ACP4) encontra-se a 20 metros da primeira trincheira das ATs (ATP1) e a cento e dez metros da última trincheira das ATs (ATP5).

Também foram realizadas coletas de solo para análise dos BTEX e HPA com o intuito apenas de registrar a presença de hidrocarbonetos oriundos do contaminante nas áreas. Para tanto, as amostras foram coletadas em dois pontos na AC nas camadas de 0 a 10 cm, 10 a 20 cm, 20 a 30 cm e em dois pontos nas ATs nas mesmas camadas. O solo foi encaminhado ao laboratório de cromatografia da Fundação Universidade Regional de Blumenau – FURB para determinação dos hidrocarbonetos.

A figura 10 mostra uma vista aérea do local estudado, com a localização das trincheiras onde foram coletadas as amostras, em ambas as áreas. O alinhamento das trincheiras na AC é decorrente da implantação de um transecto (Figura 11), o qual foi definido mediante análises químicas outrora realizadas naquele local e alocado nos pontos identificados com maior concentração do contaminante.

Figura 10 - Disposição espacial das trincheiras de coleta das amostras. Os pontos em vermelho estão na AC e os pontos amarelos na AT.

Fonte: do próprio autor, 2016.

Figura 11 - Transecto sendo implantado na AC.

Fonte: do próprio autor, 2016.

Para as análises químicas, no laboratório, as amostras deformadas foram secas em estufa a 60 ºC, destorroadas, moídas e peneiradas em peneira de 2,0 mm e, posteriormente analisadas no laboratório de Levantamento e Análise Ambiental do Departamento de Solos e Recursos Naturais da UDESC-CAV.

A caracterização química da área se deu pelas metodologias descritas por TEDESCO et al. (1995), para determinação do pH em água e teores trocáveis de K, Ca, Mg, Al e P extraível.

5.2.1 Análises de metais pesados, BTEX e HPA

As amostras peneiradas a 2,00 mm foram novamente moídas em gral de ágata e peneiradas em peneira de 0,250 mm para determinação dos teores totais de Cd, Cu e Pb seguindo o protocolo USEPA 3050 B (USEPA, 1998). Para tanto, foi utilizado 0,5 g de solo e 5 mL de HNO_3 com aquecimento por 10 minutos a 95 ± 5 °C, em seguida as amostras foram resfriadas e foi adicionado mais 5 mL de HNO_3, sendo novamente conduzidas ao bloco digestor para aquecimento a 95 ± 5°C por mais 2 horas. Após este período as amostras foram resfriadas e foi adicionado 1 mL de água destilada e 1,5 mL de H_2O_2 a 30%. Após ceder a efervescência, foi adicionado mais 5 mL de H_2O_2 e as amostras foram levadas novamente ao bloco digestor por mais 2 horas a 95 ± 5°C. Por fim as amostras foram resfriadas e receberam 10 mL de HCl concentrado e 20 mL de água destilada e foram aquecidas por 15 minutos a 95

± 5°C. As alíquotas foram resfriadas, filtradas e armazenadas para quantificação de Cd, Cu e Pb em espectrometria de absorção atômica com atomização em chama ar-acetileno.

Uma amostra certificada NIST-SRM 2709 San Joaquin soil, também foi submetida a digestão, além de provas em branco para cálculo do limite de detecção qualitativo (LDQ). O LDQ foi calculado segundo a equação LDQ = (M ± t x s) (APHA, 1998), onde M é a média das provas em branco, t é o valor t-Student para um intervalo de confiança de 99%, em função do número de graus de liberdade de medições repetidas; e s, o desvio padrão das provas em branco.

Os teores recuperados para amostra certificada NIST-SRM 2709 e valores calculados para LDQ encontram-se na tabela 4.

Tabela 4 - Valores de limite de detecção qualitativo instrumental (LDI) e do método (LDM); teor recuperado pelo método 3050 B e certificado para NIST San Joaquin Soil (SRM 2709a), para Cd, Cu e Pb .

Elementos	LDI	LDM	NIST SRM 2709[a]	
			Certificado	Recuperado
	---------- mg kg^{-1} ----------			
Cd*	0,06	1,29	0,38	<1,29
Cu**	0,16	14,59	14,4	34
Pb**	0,25	8,7	12,5	18,5

*Quantificação ContraA 700; **Quantificação AAnalyst 200.

A determinação dos HPA e dos BTEX, realizada no laboratório de cromatografia da FURB. Os HPA foram determinados em cromatografia gasosa seguindo o método EPA 8100 e utilizando o equipamento cromatógrafo a gás acoplado a espectrometria de massas (GC-MS) – modelo GCMS-QP2010 plus com autoamostrador AOC-20i+s da marca Shimadzu. Para a determinação dos teores de BTEX foi utilizada a cromatografia gasosa, seguindo o método EPA 5021; GC/FID e utilizando o equipamento cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG-FID) – modelo CG-2010 com autoamostrador AOC-5000 da marca Shimadzu. Os valores calculados para LDQ encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Valores de limite de detecção qualitativo do método (LDM), para BTEX e HPA.

Elementos	LDM
	--- µg kg^{-1} ---
BTEX*	4,0
HPA**	0,1

*Quantificação por cromatografia gasosa EPA 5021; **Quantificação por cromatografia gasosa EPA 8100.

5.3 COLETA E ANÁLISE FÍSICA

Para a realização das análises físicas de densidade do solo (DS) e porosidade total (Pt) foram coletadas amostras de solo com estrutura preservada em anéis volumétricos de 6,0 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura cada. Na AC foram coletadas cinco amostras em cada uma das três camadas de 0 a 10 cm, 10 a 20 cm e 20 a 30 cm de profundidade em quatro trincheiras distintas, totalizando 60 amostras (Figura 12). Já nas ATs, foram coletadas cinco amostras em cada umas das três camadas de: 0 a 10 cm, 10 a 20 cm e 20 a 30 cm de profundidade em três trincheiras distintas, totalizando 45 amostras.

Para a realização das análises físicas de diâmetro médio ponderado (DMP), densidade de partículas (Dp), granulometria e hidrorepelência, foram coletadas amostras de solo com estrutura alterada e armazenadas em sacos plásticos, em ambas as áreas. Na AC foram coletas amostras de solo nas mesmas quatro trincheiras outrora abertas e nas mesmas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm de profundidade, totalizando 12 amostras. Entretanto, nas ATs, além de coletar as amostras de solo nas mesmas três trincheiras já abertas, foi coletado solo em outras duas trincheiras distintas, nas mesmas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-30 cm de profundidade, totalizando em cinco trincheiras e 15 amostras. A localização das trincheiras na AC e AT podem ser visualizadas na figura 10.

Figura 12 - Coleta de amostra de solo preservado na trincheira da AC (ACP3). O anel está posicionado para coleta em camada de 10-20 cm.

Fonte: do próprio autor, 2016.

As análises foram realizadas no laboratório de Física do Solo do Departamento de Solos e Recursos Naturais da UDESC-CAV.

5.3.1 Análises dos atributos físicos do solo

A DS foi determinada pelo método do anel volumétrico e calculado pelo quociente entre a massa de solo seco e o volume do anel. As amostras foram secadas em estufa a 105°C por 24h, esfriadas em dessecador e pesadas.

A Pt foi determinada pela diferença entre a massa do solo saturado e a massa do solo seco a 105° C dividido pelo volume do anel. Os anéis foram saturados com água em bandejas plásticas, elevando o nível da água até próximo da borda superior do anel, deixando por 72h; depois disto, as amostras foram pesadas e transferidas para estufa de circulação de ar a 105°C por 48h, logo após, as amostras esfriaram em dessecador e foram pesadas.

Para a determinação da distribuição granulométrica do solo, os teores de argila total (0-2μm), silte (2-53 μm) e areia total (53-2.000 μm), foi utilizado o método da pipeta descrito por DAY (1965) e GEE & BAUDER (1986), com dispersão de 20 gramas de terra fina seca ao ar (TFSA) de cada amostra peneirada a 2mm, sendo que as análises foram realizadas em duplicata. Foi usado como dispersante químico, 10 ml de hidróxido de sódio e 10 ml de hexametafosfato de sódio juntamente a 50 ml de água destilada. Entretanto, antes da dispersão do solo, o mesmo recebeu um pré tratamento com peróxido de hidrogênio, a fim de oxidar a matéria orgânica existente. Após este processo, foram pesadas 20g de TFSA de cada amostra e levadas a estufa a 105º C para a correção da umidade da amostra (Fc). O solo e o dispersante químico foram colocados em snap-cap de 150ml e adicionadas duas esferas de acrílico para facilitar a dispersão no momento da agitação. Os frascos foram vedados com plástico e tampados para evitar o vazamento da amostra; foram realizadas duas provas em branco. Em seguida, as amostras foram colocadas em agitador horizontal a 200 rpm durante 4 horas sem repouso. Após o período de agitação o material foi transferido para uma proveta de 1000 ml, passando por peneira de malha 0,053 mm para separar a fração areia com o auxílio de jatos de água e funil. A fração areia que ficou retida na peneira foi transferida para latas de alumínio pré-pesada e levada à estufa de circulação de ar a 105º C por 24h; após secar, as amostras foram colocadas em dessecador e pesado a areia total. Após a determinação da temperatura nas provetas, as mesmas foram agitadas com o auxílio de uma vareta e deixadas em repouso por 4h e 26min; após este período, foram pipetados 50 ml a 5 cm de profundidade e colocados em um becker (seco e pré-pesado) e levados a estufa de circulação forçada de ar por 48h.

depois as amostras foram colocadas em dessecador e pesadas (DAY, 1965; GEE e BAUDER, 1986). Para determinação da areia, argila e silte foram usados os cálculos abaixo:

a) Massa da amostra corrigida (AmC):

AmC (g) = Massa da amostra/Fc

b) Areia Total (AT):

AT (dag k^{-1}) = massa da areia/AmC * 100

Onde:
pl – massa da lata
Fc – fator de correção da umidade da amostra

c) Prova em branco (pb):

pb (g) = massa da solução do dispersante

d) Argila:

Argila (dag k^{-1}) = [(massa argila – pb)/AmC] *20*100

e) Silte:

Silte (dag k^{-1}) = 100 – (Argila + Areia Total)

A distribuição do tamanho e estabilidade de agregados estáveis em água foi efetuada pelo Método de Via Úmida Padrão (KEMPER e CHEPIL, 1965). Primeiro foi realizada a desagregação do solo manualmente, aplicando-se forças no sentido de tração e nos planos naturais de fraqueza. Posteriormente, as amostras de solo foram passadas no conjunto de peneiras de 8 e 4,76 mm. Destas, foram pesados 25g de cada amostra e levado a estufa a 105º C para correção da umidade gravimétrica do solo (Ug), onde a mesma foi obtida pela diferença entre a massa do solo úmido e a massa do solo seco dividido pela massa do solo seco. Também foram pesados aproximadamente 25g de cada amostra deste mesmo material e

submetido ao aparelho de oscilação vertical, onde as amostras foram distribuídas uniformemente sobre um jogo de peneiras de malhas de 4,76; 2,00; 1,00 e 0,25 mm e cobertas por água, sendo umedecidas por capilaridade durante 10 minutos; após este período o aparelho de oscilação vertical foi programado com 42 oscilações por minuto por mais 10 minutos para a determinação do tamanho de agregados em água. Feito isto, foram retirados os conjuntos de peneira da água e o material que ficou retido em cada peneira foi transferido para latas de alumínio previamente pesadas e levadas para a estufa a 105° C por 24 horas (KEMPER e CHEPIL, 1965). As análises foram feitas em duplicatas. A percentagem dos agregados foi calculada por classe de tamanho e o diâmetro médio ponderado (DMP) foi calculado baseado no método proposto por KEMPER e CHEPIL (1965), conforme segue:

Massa seca inicial do solo (TAgr):

$$TAgr = massa\ amostra/(1+Ug)$$

Onde: Ug – umidade gravimétrica do solo

Percentagem dos agregados por intervalo de classe de tamanho (%AGRi):

$$\%AGRi = (mAGR_i / TAgr)*100$$

Diâmetro médio ponderado (DMP):

$$DMP = \sum_{i=1}^{n} (mAGRi/_TAgr) * ci$$

Onde:
AGRi= massa de agregados em cada classe (g);
TAgri= massa de agregados da amostra inicial (g);
ci= diâmetro médio da classe de agregados i (mm).

A densidade de partículas (Dp) do solo foi realizada utilizando o método do balão volumétrico modificado (GUBIANI et al., 2006). Primeiramente foi macerado em gral de ágata aproximadamente 50 g de solo de cada amostra, as quais foram colocadas em latas de alumínio e levadas à estufa a 105 °C por 24 h. Posteriormente, foi transferido 20 g de solo de cada amostra para balões volumétricos previamente pesados e aferidos à 50 ml cada e pesado novamente o conjunto (balão volumétrico + solo seco a 105°C). Depois disto, com o auxílio

de uma bureta, foi adicionado álcool até a metade do balão volumétrico com solo e agitado até eliminar o ar das amostras; após a eliminação do ar, as amostras ficaram em repouso por 15 minutos. Foi adicionado novamente o álcool até a marca de aferição de 50 ml do balão volumétrico e pesado o conjunto. A determinação da densidade do álcool foi a partir da massa do álcool em 50 ml, onde a massa do álcool foi obtida pela diferença entre a massa do conjunto (balão volumétrico mais álcool adicionado até a marca de 50 ml) e a massa do mesmo balão volumétrico, procedendo com a média de três repetições (GUBIANI et al., 2006). Todas as amostras foram realizadas em duplicata. Para determinar a Dp, foram utilizados os seguintes cálculos:

a) Densidade do álcool (Da):

$$Da\ (g\ cm^{-3}) = massa\ álcool/50\ mL$$

b) Densidade de partícula (Dp):

$$Dp\ (g\ cm^{-3}) = 50 - \left\{ [(mSseco / mA)] / Da \right.$$

Onde:
mB= massa de balão volumétrigo (g);
mSseco= massa de solo seco à 105 °C (g);
mA= massa do álcool (g).

Para o grau de repelência do solo à água utilizou-se o método descrito por KING (1981) e citado por PÉREZ, SIMÃO e SALATINO (1998), sendo que a classificação do grau de repelência por esse método foi estabelecida de acordo com BISDOM et al. (1993), (Tabela 6) em que se caracteriza pelo tempo de penetração no solo por gotas de água. Primeiramente colocou-se em placas de Petri de vidro a TFSA de cada amostra peneirada a 2 mm, até próximo a borda superior das placas. Posteriormente, com o auxílio de uma bureta, foi realizada a aplicação de duas gotas de água, aproximadamente 40 µL (KING, 1981), onde se observou o tempo que essas gotas levaram para penetrar na amostra e registrado os resultados (Figura 13). Todas as amostras foram feitas em duplicata.

Figura 13 - Avaliação do grau de repelência do solo à agua.

Fonte: do próprio autor, 2016.

Tabela 6 - Classificação do grau de repelência, segundo BISDOM et al. (1993).

Classificação	Grau de repelência (Segundos)
Hidrofílico	< 5
Levemente hidrofóbico	6 – 60
Fortemente hidrofóbico	61 – 600
Severamente hidrofóbico	601 – 3600
Extremamente hidrofóbico	> 3600

Fonte: adaptado de CAMBRONERO et al., (2011).

A determinação das concentrações de carbono orgânico do solo, via seca (COS), foi realizada na UDESC/CEO-Chapecó, onde as amostras foram moídas em moinho de bola até passar em peneira de 53 μm, e determinada por combustão seca em analisador simultâneo (SCHON) com condições indicadas pelo fabricante, modelo vario EL cube, marca Elementar.

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi utilizado o software SISVAR para análise de variância e o teste de Scott-Knott e Tukey para comparação entre médias, com significância a 5 % de probabilidade de erro.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química do solo obtida pelas variáveis químicas pH em água, Ca, Mg, K, Al^{+3} e P para as áreas AC e ATs encontra-se na tabela 7.

Tabela 7 - Apresentação das médias e desvio padrão das variáveis pH em água, Ca, Mg, K, Al+3 e P, determinados na AC e ATs.

Variáveis	Área Contaminada	Área Testemunha
pH água	6,02 ± 0,48	5,68 ± 0,62
	---------- $cmol_c\ kg^{-1}$ ----------	
Ca	5,57 ± 5,77	7,54 ± 5,51
Mg	1,69 ± 1,58	2,37 ± 1,55
K	0,43 ± 0,10	0,24 ± 0,09
Al^{+3}	0,38 ± 1,20	0,64 ± 0,74
	---------- $mg\ kg^{-1}$ ----------	
P	1,86 ± 1,46	2,12 ± 1,51

Fonte: do próprio autor, 2016.

Pode-se observar que os valores médios foram semelhantes entre as áreas, por possuírem o mesmo material de origem e serem submetidas às mesmas condições ambientais e relevo, além de possuírem o mesmo histórico de uso.

Algumas pesquisas indicam que o derramamento de TPH (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo) em solos altera suas propriedades de pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica, carbono orgânico, estabilidade de agregados e retenção de água (ALONSO, 2014; ROY e McGILL, 2000; CORPO-RISARALDA, 2007). Assim, esperava-se que a contaminação de óleo diesel e gasolina no local estudado apresentassem alterações mais significativas nas propriedades físicas e hídricas do solo e nos teores de metais pesados, BTEX e HPA, porém, os resultados indicam que ao longo de seis anos de contaminação, o efeito deste contaminante nos atributos químicos e físicos do solo diminuíram.

6.2 METAIS PESADOS

Em análise aos resultados de Cd percebe-se que não houve diferença estatística ($P>0,05$) para as diferentes profundidades de coleta. Entretanto, há diferença estatística ($P<0,05$) para teores de Cd entre os perfis, sendo que o teor médio de Cd variou entre 0,46 mg kg^{-1} a 9,99 mg kg^{-1}, conforme descrito na tabela 8.

Tabela 8 - Teores totais médios de Cd determinados nas trincheiras.

Trincheira	Cd
	---- mg kg^{-1} ----
ACP1	6,40 b
ACP2	5,77 b
ACP3	9,99 a
ACP4	9,96 a
ATP1	3,39 c
ATP2	3,13c
ATP3	0,46 d
ATP4	0,64 d
ATP5	0,72 d

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam os teores totais médios em cada trincheira.

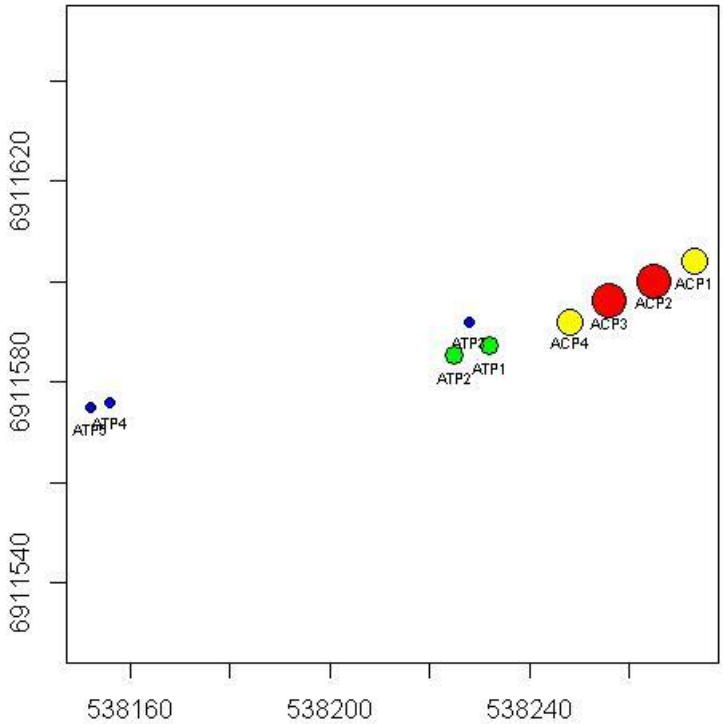
A AC apresenta teores médios de Cd 4,5 vezes maior do que teores médios nas ATs. Este incremento de Cd na AC é decorrente do derrame de combustível ocorrido no local em 2009, pois, o Cd é um dos metais constituintes dos combustíveis (gasolina e óleo diesel) (STEVEN et al., 1997).

O comportamento do Cd na AC apresentou teores na camada de 0 a 10 cm que variaram de 2,76 mg kg^{-1} a 12,45 mg kg^{-1}, na camada de 10 a 20 cm os teores variaram de 4,55 mg kg^{-1} a 14,14 mg kg^{-1} e na camada de 20 a 30 cm os teores variaram de 3,04 mg kg^{-1} a 9,34 mg kg^{-1}. Estes teores indicam contaminação por Cd, que neste caso, foi decorrente do derrame de gasolina e óleo diesel ocorrido em 2009.

Nas ATs os pontos ATP3, ATP4 e ATP5 apresentaram teores na camada de 0 a 10 cm que variaram de 0,50 mg kg^{-1} a 0,78 mg kg^{-1}, na camada de 10 a 20 cm os teores variaram de 0,19 mg kg^{-1} a 0,64 mg kg^{-1} e na camada de 20 a 30 cm os teores variaram de 0,55 mg kg^{-1} a 0,91 mg kg^{-1}. Estes teores são naturais e condizentes com os teores encontrados em solos derivados de basalto, como neste caso.

Entretanto, nas ATs os pontos ATP1 e ATP2 apresentaram teores na camada de 0 a 10 cm que variaram de 0,78 mg kg^{-1} a 2,76 mg kg^{-1}, na camada de 10 a 20 cm os teores variaram de 0,64 mg kg^{-1} a 4,55 mg kg^{-1} e na camada de 20 a 30 cm os teores variaram de 0,91 mg kg^{-1} a 3,04 mg kg^{-1}, sugerindo que estes pontos foram contaminados por Cd. Embora estes pontos estejam situados nas ATs e não sofreram contaminação direta do óleo diesel e da gasolina, sua proximidade com o córrego que separa AC das ATs e a influência direta do lençol freático, tanto na AC como nestes dois pontos, podem ter favorecido a contaminação indireta destes, mediante o fluxo do lençol freático. O comportamento em profundidade dos teores de Cd em cada trincheira pode ser visto nas figuras 14, 15 e 16.

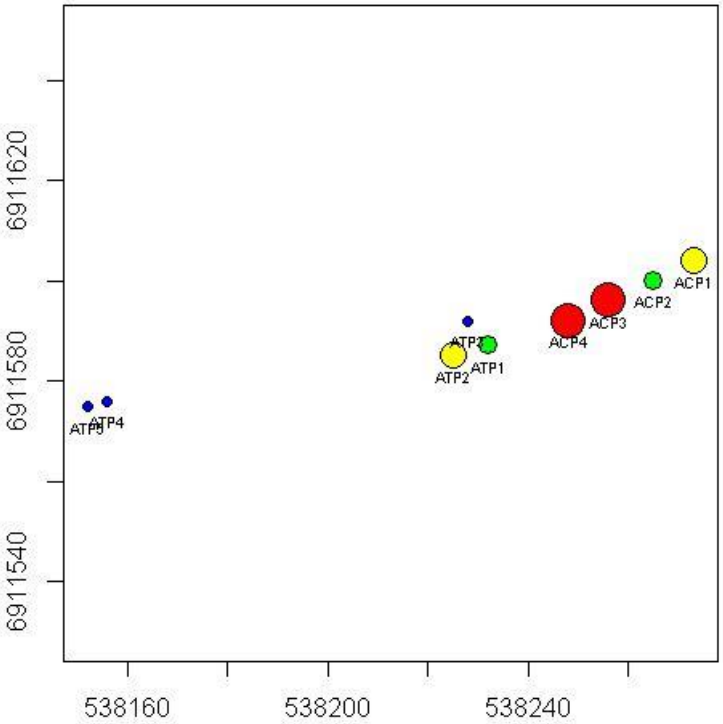
Figura 14 - Comportamento dos teores de Cd em cada trincheira na camada de 0–10 cm.



Fonte: do próprio autor, 2016.

Pontos azuis indicam valores de Cd entre 0,50 e 0,78 mg kg^{-1}; pontos verdes indicam valores de Cd entre 0,78 e 2,76 mg kg^{-1}; pontos amarelos indicam valores de Cd entre 2,76 e 8,46 mg kg^{-1}; e pontos vermelhos indicam valores de Cd entre 8,46 e 12,45 mg kg^{-1}.

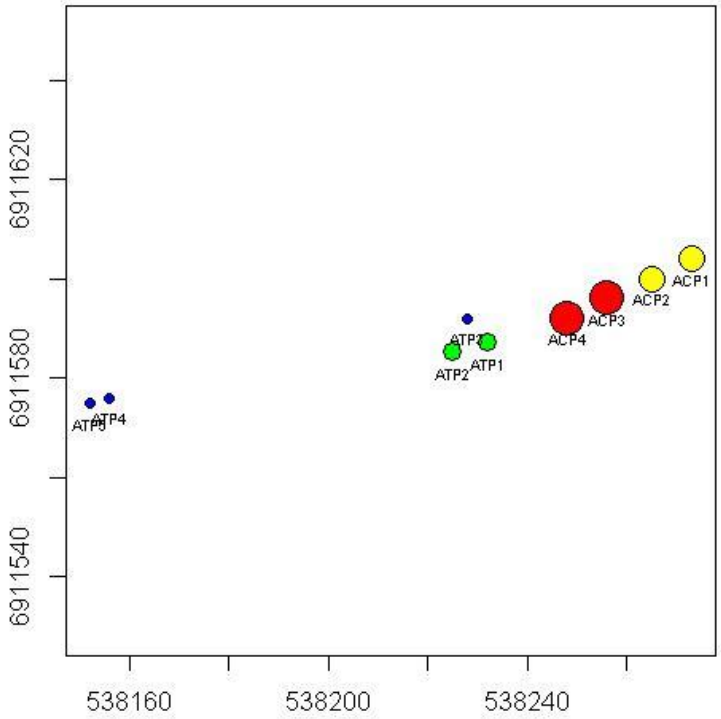
Figura 15 - Comportamento dos teores de Cd em cada trincheira na camada de 10–20 cm.



Fonte: do próprio autor, 2016.

Pontos azuis indicam valores de Cd entre 0,19 e 0,64 mg kg^{-1}; pontos verdes indicam valores de Cd entre 0,64 e 4,55 mg kg^{-1}; pontos amarelos indicam valores de Cd entre 4,55 e 8,86 mg kg^{-1}; e pontos vermelhos indicam valores de Cd entre 8,86 e 14,14 mg kg^{-1}.

Figura 16 - Comportamento dos teores de Cd em cada trincheira na camada de 20–30 cm.



Fonte: do próprio autor, 2016.
Pontos azuis indicam valores de Cd entre 0,55 e 0,91 mg kg^{-1}; pontos verdes indicam valores de Cd entre 0,91 e 3,04 mg kg^{-1}; pontos amarelos indicam valores de Cd entre 3,04 e 3,26 mg kg^{-1}; e pontos vermelhos indicam valores de Cd entre 3,26 e 9,34 mg kg^{-1}.

Os teores de Cd determinados nas ATs variaram de 0,19 a 4,55 mg kg^{-1}. Já na AC os teores variaram de 2,76 a 14,14 mg kg^{-1}. Os maiores teores de Cd foram encontrados na AC, trincheira ACP3 e ACP4, camada de 10–20 cm, este fato gerou uma preocupação no que tange a qualidade ambiental do lugar, uma vez que, esta trincheira sofre influência direta do lençol freático e pode ser uma fonte continua de Cd para as águas subterrâneas, sendo a disponibilização deste íon intensificada pela condição do ambiente em sofrer alagamentos sazonais. Quanto maior a quantidade disponível do elemento na solução passível de acesso pelos sistemas biológicos, maior será o potencial tóxico (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001; CHASIN; PEDROZO, 2003).

A mobilidade dos diferentes metais pesados no solo depende das propriedades químicas dos próprios metais e das características do solo em que estão inseridos (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). A alternância das condições de oxidação e redução encontradas na AC, principalmente nas trincheiras ACP3 e ACP4, devido à influência do lençol freático, interfere na disponibilidade do Cd no solo aumentando o risco de contaminação das águas subsuperficiais.

Em ambiente de redução, os óxidos de Fe e Mn se tornam mais solúveis, liberando os metais a eles adsorvidos (KABATA-PENDIAS & ADRIANO, 1995, TACK et.al. 2006; BANKS et al., 2006).

Em pesquisa sobre valores de referência para metais em solos catarinenses, SOUZA (2015) encontrou teores médios de Cd para Cambissolo de 0,11 ±0,04 mg kg^{-1}, estes teores ficaram abaixo dos teores determinados tanto na AC como nas ATs.

A Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Traz em seu anexo II a lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas. Assim, pode-se perceber que os valores de prevenção e de investigação agrícola para Cd são de 1,3 mg kg^{-1} e 3,0 mg kg^{-1}, respectivamente. Desta forma, os teores de Cd determinados nos quatro perfis da AC e nos dois perfis na ATs (ATP1 e ATP2), indicam que estes pontos estão acima dos valores de investigação agrícola para este elemento, fato agravado consolida-se pela situação da AC apresentar um teor médio de Cd aproximadamente 263% mais elevado que os valores orientadores da citada Resolução.

Não houve diferença estatística para Pb. Porém, os resultados apresentam interação significativa entre as áreas e as camadas, sendo que o teor médio de Pb variou entre 6,58 mg kg^{-1} a 34,14 mg kg^{-1}, conforme descrito na tabela 9.

Tabela 9 - Teores médios de Pb determinados em camadas nas trincheiras.

Camada / Trincheira	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 - 30 cm
	---------- mg kg^{-1} ----------		
ACP1	26,2 Ba	16,9 Bb	14,9 Bb
ACP2	6,6 Bb	6,6 Bb	9,2 Bb
ACP3	11,7 Bb	32,5 Aa	7,3 Bb
ACP4	9,1 Bb	13,7 Bb	6,6 Bb
ATP1	13,4 Bb	15,1 Bb	19,9 Bb
ATP2	34,1 Aa	10,7 Bb	12,9 Bb
ATP3	10,2 Bb	11,8 Bb	16,5 Bb
ATP4	15,4 Bb	18,3 Bb	15,9 Bb
ATP5	10,9 Bb	15,8 Bb	26,3 Ab

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam mesma camada entre as áreas e letras maiúsculas comparam diferentes camadas dentro da mesma área. Utilizado o teste de Scott-Knott para comparação entre médias.

Os valores de prevenção e investigação agrícola para Pb são de 72 mg kg^{-1} e 180 mg kg^{-1} respectivamente, conforme definição da Resolução CONAMA n° 420/09. Desta forma,

pode-se verificar que os teores de Pb determinados na AC e nas ATs estão abaixo dos valores de referência estabelecidos pela legislação ambiental vigente. Entretanto, em pesquisas sobre a proposição de valores de referência para teores totais de metais em solos de Santa Catarina, HUGEN (2010), definiu que os teores totais de Pb em Cambissolo é de 12,9 ±8,1 mg kg^{-1}. Desta maneira, apenas os pontos coletados nos perfis ACP1 e ATP2 na camada de 0 a 10 cm, ACP3 na camada de 10 a 20 cm e ATP5 na camada de 20 a 30 cm apresentaram teores de Pb superiores aos encontrados por HUGEN (2010), porém, dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 420/09.

A conformidade dos teores de Pb, dentro dos limites de teores naturais, determinados na AC eram esperados, uma vez que, este elemento não é mais um constituinte dos combustíveis brasileiros derivados de petróleo desde 1992, sendo eliminado totalmente da gasolina. A especificação brasileira define um teor máximo de Pb de 0,005 g L^{-1} no combustível (PETROBRAS, 2013).

Os maiores teores médios de Pb foram encontrados na camada superficial de 0 a 20 cm, em detrimento à camada mais profunda de 20 a 30 cm. Este fato pode estar relacionado a distribuição da matéria orgânica na área, a qual se concentra na camada superficial tanto na AC como nas ATs e favorece a formação de complexos ou quelatos com os metais, assim como, pela ciclagem de nutriente realizada pelas plantas.

Em análise aos resultados de Cu obtidos, percebe-se que houve diferença estatística (P>0,05) para as diferentes camadas de coleta e entre os perfis, assim como, houve uma interação significativa entre área e camada, sendo que o teor médio de Cu variou entre 85,11 mg kg^{-1} a 134,24 mg kg^{-1}, conforme descrito na tabela 10.

Tabela 10 - Teores médios de Cu determinados em camadas nas trincheiras.

Camada / Trincheira	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 - 30 cm
	---------- mg kg^{-1} ----------		
ACP1	108 Ab	109 Ab	102 Ac
ACP2	112 Ab	122 Aa	88 Bd
ACP3	85 Bc	108 Ab	109 Ac
ACP4	97 Ac	103 Ab	98 Ac
ATP1	85 Bc	94 Bb	114 Ab
ATP2	88 Bc	106 Ab	103 Ac
ATP3	108 Ab	124 Aa	122 Ab
ATP4	123 Aa	125 Aa	120 Ab
ATP5	126 Aa	130 Aa	134 Aa

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam mesma camada entre as áreas e letras maiúsculas comparam diferentes camadas dentro da mesma área. Utilizado o teste de Scott-Knott para comparação entre médias.

Os valores de prevenção e investigação agrícola para Cu são de 60 mg kg^{-1} e 200 mg kg^{-1} respectivamente, conforme definição da Resolução CONAMA n° 420/09. Desta forma, pode-se observar que os teores de Cu determinados na AC e ATs estão abaixo dos valores de referência para investigação agrícola, portanto, em conformidade com a Legislação Ambiental.

Mesmo o Cu sendo uns dos metais constituintes dos combustíveis oriundo do petróleo, confirmado em pesquisas realizadas por CARDOSO et al. (2007), que evidenciaram a presença de cobre em microemulsões de gasolina, os teores determinados na AC e ATs são considerados naturais, haja vista que o solo daquele local é autóctone e a composição mineralógica do material de origem é o principal fator de influência nos teores naturais de metais pesados no solo.

Assim, pode-se afirmar que o Cu advindo do contaminante encontrava-se em quantidade reduzida e não resultou em alterações nos teores deste elemento na AC. Em estudos sobre valores de referência para metais em solos de Santa Catarina, PELOZATO (2008) definiu que os teores de Cu variaram entre 7,57 – 151,12 mg kg^{-1} nos horizontes A e B dos solos do Planalto Serrano. Já OLIVEIRA & COSTA (2004), encontraram em solos derivados de basalto 236,15 mg kg^{-1} de Cu. Ainda em pesquisas de Cu em basalto, HUGEN (2010), determinou teores de 149,09 mg kg^{-1} de Cu. Os valores determinados nesta pesquisa ficaram abaixo dos valores de referência supramencionados, confirmando se tratar de teores naturais de Cu. Os maiores teores de Cu foram encontrados nas ATs, nas trincheiras ATP3, ATP4 e ATP5 os quais também apresentaram uma textura mais fina em relação às outras trincheiras das ATs e da AC. O Cu pode ser adsorvido no solo por óxidos de ferro, alumínio e manganês, argila e húmus, sendo este fenômeno favorecido pelo aumento do pH (McBRIDE, 1994).

A tabela 11 apresenta as comparações dos teores médios de Cd, Cu e Pb determinados nas AC e ATs com os teores determinados por outros pesquisadores e os valores limites permitidos pela legislação ambiental vigente.

Tabela 11 - Comparativo dos teores de metais pesados e os valores permitidos pela legislação ambiental.

Pesquisadores	Cd	Cu	Pb
	---------- mg kg^{-1} ----------		
Autor (AC)[1]	9,3 ± 6,0	103,5 ± 10,4	13,4 ± 9,2
Autor (ATs) [2]	1,9 ± 2,1	113,7 ± 16,3	16,5 ± 7,4
Pelozato (2008)[3]	-	7,6 – 151,1	-
Hugen (2010)[4]	-	149,1	12,9 ±8,1
Oliveira e Costa (2004)[5]	-	236,1	-
Souza (2015)[6]	0,1 ±0,0	-	-
Resolução Conama 420/09[7]	3,0	200	180

Fonte: do próprio autor, 2016.
[1]Médias e desvio padrão determinados nos perfis da Área Contaminada; [2]Médias e desvio padrão determinados nos perfis das Áreas Testemunhas; [3]Variação de teores determinados em pesquisa sobre valores de referência para metais em solos Catarinenses; [4]Médias e desvio padrão determinados em proposições de valores de referência para teores totais de metais em solos de Santa Catarina; [5]Média de teores encontrados em solo derivados de basalto; [6]Médias e desvio padrão determinados em pesquisa sobre valores de referência de qualidade de Cd e Ni em solos de Santa Catarina; e [7]Resolução Conama n° 420/09, traz o limite de teores máximos permitidos para valores de investigação agrícola.

6.3 HPA E BTEX

A análise dos teores de BTEX e HPA foram realizadas para constatação da presença destes hidrocarbonetos na área estudada, haja vista o derrame de combustível ter acontecido no ano de 2009. Desta forma, a tabela 12 mostra as médias e o desvio padrão das variáveis analisadas.

Tabela 12 - Valores médios e desvios padrões das análises de BTEX e HPA determinados na AC e ATs.

Variáveis	Área Contaminada	Área Testemunha
	---------- µg kg^{-1} ----------	
Benzeno[1]	< 4,0 ± 0,0	< 4,0 ± 0,0
Tolueno	10,18 ± 4,0	< 4,0 ± 0,0
Etil Benzeno	10,64 ± 2,42	7,13 ± 1,73
m,p-Xileno	7,06 ± 2,36	< 4,0 ± 0,0
o-Xileno	< 4,0 ± 0,0	< 4,0 ± 0,0
HPA[2]	< 0,1 ± 0,0	< 0,1 ± 00

Fonte: do próprio autor, 2016.
[1]BTEX (benzeno, tolueno, etil benzeno, m,p-xileno e o-xileno) – Limite de quantificação do método 4,0 µg kg^{-1}.
[2]HPA (Hidrocarbonetos Policíclico Aromático) Soma das concentrações de dezesseis compostos analisados: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(*a*)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(*a*)pireno, indeno(1,2,3-CD)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno – Limite de quantificação do método 0,1 µg kg^{-1}.

Pode-se observar que a concentração média de BTEX na AC variou de 7,06 a 10,64 µg kg^{-1}, sendo o Etil Benzeno com o maior teor médio. Já para o Benzeno e o-Xileno os teores ficaram abaixo do limite de quantificação do método. Estes valores indicam a contaminação por gasolina e óleo diesel na AC.

Nas ATs apenas etil benzeno foi detectado com teores médios de 7,13 µg kg^{-1}, as outras substâncias analisadas ficaram abaixo do limite de quantificação do método. Este resultado indica contaminação de gasolina e óleo diesel nas ATs, próxima ao córrego onde foi coletada uma das amostras para determinação de BTEX e HPA, situação semelhante pôde ser observada com o Cd, onde a AT, próximo ao córrego, também apresentou valores condizentes com contaminação. Mesmo que as ATs não tenham sofrido diretamente a contaminação, há evidencias de contaminação indireta favorecida pela proximidade com o córrego que separa a AC das ATs e pela influência sazonal do lençol freático.

A AC possui um teor médio de BTEX cerca de 15% superior ao teor médio determinado nas ATs. Os teores mais elevados de BTEX determinados na AC eram esperados e são decorrentes da contaminação por gasolina e óleo diesel que ocorreu no local em 2009. A Resolução CONAMA n° 420/09 definiu os valores de prevenção e investigação agrícola para os teores de BTEX e HPA (Tabela 13). Assim, pode-se afirmar que todos os teores determinados na AC e ATs estão dentro dos parâmetros de investigação agrícola definidos pela norma jurídica, sendo que os valores determinados de BTEX na AC podem ser teores residuais do derrame ocorrido em 2009, e que foram gradativamente dissipados no ambiente ao longo do tempo.

O processo de envelhecimento do contaminante no solo pode ter sido o fator determinante para ausência dos HPA e de alguns compostos do grupo BTEX. Considerando que o contaminante é do tipo LNAPL, ou seja, líquido não aquoso menos denso do que a água, e que mais de 90% de sua composição é por hidrocarbonetos, os mesmos sofreram degradação biológica e possível transformação em outros compostos de natureza orgânica, além de que, ocorreu perdas de compostos orgânicos voláteis e, possivelmente, foram incorporados à matéria orgânica do solo ao longo do tempo, o que dificultou sua detecção pelo método utilizado.

Tabela 13 - Valores de prevenção e de investigação agrícola para BTEX e HPA, conforme Resolução CONAMA n° 420/09.

	Variáveis	Prevenção	Investigação Agrícola
		---------- mg kg^{-1} ----------	
BTEX	Benzeno	0,03	0,06
	Tolueno	0,14	30
	Etil Benzeno	6,2	35
	m,p-Xileno	0,13	25
	o-Xileno	0,13	25
HPA	Naftaleno	0,12	30
	Acenaftileno	-	-
	Acenafteno	-	-
	Fluoreno	-	-
	Fenantreno	3,3	15
	Antraceno	0,039	-
	Fluoranteno	-	-
	Pireno	-	-
	Benzo(*a*)antraceno	0,025	9
	Criseno,	8,1	-
	Benzo(b)fluoranteno	-	-
	Benzo(k)fluoranteno	0,38	-
	Benzo(*a*)pireno	0,052	0,4
	Indeno(1,2,3-CD)pireno	0,031	2
	Dibenzo(a,h)antraceno	0,08	0,15
	Benzo(g,h,i)perileno	0,57	-

Fonte: adaptado da Resolução CONAMA n° 420 de 28 de dez. de 2009.
(-) não se aplica.

6.4 ANÁLISE FISICA

Em análise aos resultados obtidos da granulometria do solo, percebe-se que houve diferença estatística ($P<0,05$) para argila, areia e silte, nas diferentes camadas de coleta e entre os perfis, assim como, houve interação significativa entre área e camada. Os valores de argila, silte e areia encontram-se na tabela 14.

Tabela 14 - Valores médios de areia, argila e silte, e teores de carbono orgânico (COS) determinados em camada trincheira.

Trincheira	Prof.	Areia	Argila	Silte	COS*
		---------- dag kg^{-1} ----------			g kg^{-1}
ACP1	0 – 10 cm	22,8 Aa	31,2 Cd	46,0 Be	36,9
ACP2		12,4 Bb	31,7 Ad	55,9 Ac	36,3
ACP3		4,5 Cd	43,0 Ab	52,5 Bd	102,5
ACP4		6,0 Cd	27,0 Ae	67,0 Ba	19,0
ATP1		4,8 Ad	37,3 Ac	57,9 Bc	50,0
ATP2		5,9 Ad	31,1 Ad	62,9 Ab	37,2
ATP3		1,2 Be	39,8 Bc	58,9 Ac	40,9
ATP4		8,4 Bc	57,8 Ba	33,8 Af	29,05
ATP5		5,8 Ad	59,5 Ba	34,7 Af	24,6
ACP1	10 – 20 cm	2,2 Cd	47,7 Bb	50,0 Ae	25,9
ACP2		15,5 Aa	29,5 Ad	54,9 Ad	8,8
ACP3		10,8 Bb	29,0 Bd	60,1 Ac	18,8
ACP4		9,8 Bb	11,0 Cf	79,2 Aa	10,3
ATP1		7,3 Ac	26,2 Be	66,4 Ab	20,2
ATP2		6,6 Ac	29,6 Ad	63,8 Ab	16,6
ATP3		7,5 Ac	39,8 Bc	52,6 Bd	69,4
ATP4		9,6 Ab	60,5 Aa	29,9 Bf	23,5
ATP5		7,5 Ac	59,6 Ba	32,8 Af	23,9
ACP1	20 – 30 cm	9,5 Bc	56,3 Ab	34,1 Cd	21,9
ACP2		17,8 Ab	26,5 Bf	55,6 Ab	16,5
ACP3		33,9 Aa	17,9 Cg	48,1 Cc	8,1
ACP4		18,3 Ab	19,7 Bg	61,9 Ca	9,1
ATP1		6,2 Ad	38,5 Ad	55,3 Bb	16,8
ATP2		8,0 Ac	29,5 Ae	62,4 Aa	15,1
ATP3		7,7 Ac	44,6 Ac	47,6 Cc	13,08
ATP4		6,2 Bd	61,4 Aa	32,3 Ad	23,9
ATP5		7,0 Ad	62,8 Aa	30,2 Bd	17,1

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam as áreas na mesma camada e letras maiúsculas comparam diferentes camadas dentro da mesma área. Utilizado o teste de Scott-Knott para comparação entre médias.

A classe textural da AC e das ATs nas três camadas são classificadas como franco argilo siltosa, exceto na camada de 0 a 10 cm da AT que apresentou uma classe textural de argilo siltosa.

Alguns pesquisadores relataram que a contaminação por hidrocarbonetos do petróleo alterou a característica textural do solo, como em estudos realizados por ANDRADE (2004); CARAVACA e ROLDÁN (2003); XING e PIGNATELLO (1996); MARTÍNEZ e LÓPEZ (2001) que observaram diminuição da fração argila e aumento na fração areia decorrente da possível adsorção de hidrocarbonetos nos coloides minerais do solo tais como argila e substâncias húmicas. Entretanto, os resultados obtidos no presente trabalho não corroboram

com o observado nos trabalhos citados, sendo que, a mudança textural observada não pode ser atribuída à contaminação de hidrocarbonetos do petróleo, mas pode estar relacionada ao processo de decapeamento realizado na área contaminada, conforme apresentado em materiais e métodos.

Devido ao fato da AC apresentar grande quantidade de material orgânico, num primeiro momento, teve-se dificuldade em realizar a dispersão do solo utilizando como dispersante apenas o hidróxido de sódio, sugerido pelo método da pipeta. Outros pesquisadores como FINE; GRABER; YARON (1997) relataram a mesma dificuldade e atribuíram as variações encontradas nas análises texturais pela má dispersão do solo com elevados teores de matéria orgânica.

Nesta pesquisa conseguiu-se dispersão eficiente do solo, utilizando-se pré-tratamento das amostras com peróxido de hidrogênio, para oxidação da matéria orgânica. Como dispersante foi utilizado uma mistura de 10 ml de hidróxido de sódio e 10 ml de hexametafosfato de sódio em 50 ml de água destilada.

Houve diferença estatística para DS e Pt para as diferentes camadas de coleta e entre os perfis, assim como, houve interação entre área e camada, sendo que o valor médio para DS variou entre 0,42 g cm^{-3} a 1,26 g cm^{-3} e o valor médio para Pt do solo variou entre 0,56 m^3 m^{-3} a 0,84 m^3 m^{-3}, conforme descrito na tabela 15.

Tabela 15 - Valores médios de DS e Pt, determinados em camada nas trincheiras.

Camada / Trincheira	Densidade do solo			Porosidade Total		
	0-10cm	**10-20cm**	**20-30cm**	**0-10cm**	**10-20cm**	**20-30cm**
	---------- g^3 cm^{-3} ----------			---------- m^3 m^{-3} ----------		
ACP1	1,01 Aa	0,94 Bb	1,15 Aa	0,63 Bc	0,67 Aa	0,61 Ba
ACP2	0,42 Cc	1,05 Bb	1,26 Aa	0,84 Aa	0,62 Ba	0,56 Cb
ACP3	0,45 Bc	1,16 Aa	1,18 Aa	0,83 Aa	0,62 Ba	0,57 Bb
ACP4	0,63 Bb	1,15 Aa	1,22 Aa	0,77 Ab	0,57 Bb	0,56 Bb
ATP3	0,67 Bb	1,02 Ab	1,07 Aa	0,76 Ab	0,64 Ba	0,63 Ba
ATP4	1,14 Aa	1,18 Aa	1,11 Aa	0,59 Ac	0,59 Ab	0,60 Aa
ATP5	1,09 Aa	1,08 Aa	1,19 Aa	0,61 Ac	0,61 Ab	0,58 Ab

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam mesma camada entre as áreas e letras maiúsculas comparam diferentes camada dentro da mesma área, para cada uma das variáveis. Utilizado o teste de Scott-Knott para comparação entre médias.

A AC apresentou os menores valores médios de DS, destacando os valores observados nas trincheiras ACP2, ACP3, ACP4 e ATP3 todos na camada de 0 a 10 cm, sendo que nas camadas subsequentes os valores médios de DS se equipararam. Em todos os perfis, a DS

aumentou em camada. Este comportamento é relatado em literatura, onde KIEHL (1979) explica que as pressões exercidas pelas camadas superiores sobre as subjacentes, assim como, movimentação de material fino dos horizontes superiores para os inferiores, provocam a consolidação, reduzindo a porosidade e aumentando a densidade dessas camadas. Tal situação apenas não foi observada na trincheira ACP1, em que a camada superficial apresentou leve aumento da DS quando comparado à camada subsequente.

Este fato indica que a diferença na DS entre a AC e ATs na camada superficial, pode estar relacionada à soma de vários fatores ambientais e não exclusivamente da influência do contaminante.

A AC apresentou os maiores teores de COS na camada de 0 a 10 cm (Tabela 14) sendo que estes teores são provenientes da MOS, da biomassa microbiana, de incrementos advindos do uso e manejo da área e dos hidrocarbonetos do contaminante. Em estudos sobre estoque de carbono no solo e agregados em Cambissolo, CAMPOS et al., (2016), observaram teores de Carbono orgânico total em floresta nativa de 3,61 g kg^{-1}. Assim, torna-se difícil estimar a fração representativa dos hidrocarbonetos adicionados ao solo em 2009 e sua influência direta na alteração da DS, evidenciando que a diferença de DS entre as áreas não é decorrente apenas do contaminante.

A redução na DS, em razão do aumento da MOS, tem sido verificada com frequência pelos pesquisadores (ZHANG; HARTGE; RINGE, 1997; ARVIDSSON, 1998; BRAIDA, 2004; JARECKI; LAL; JAMES, 2005).

Os pesquisadores LUCIANO et al. (2010), relatam que a DS diminuiu linearmente com o aumento no teor de COS. Isto se deve ao efeito da MOS, a qual apresenta densidade substancialmente menor do que os constituintes minerais do solo. Assim, quanto maior o teor de COS, significando em maior teor de MOS, menor será a DS.

Os valores determinados na camada de 0-10 cm nas trincheiras ACP2, ACP3 e ACP4 são baixos e não representam a DS comumente encontrada para os Cambissolos da região que têm valor em torno de 1,15 g cm^{-3}, conforme observado em estudos realizados por BERTOL et al. (2001) sobre atributos físicos num Cambissolo na cidade de Lages. Já para DALBEN e OSAKI (2008) em estudos similares, os autores observaram densidade de 2,33 g cm^{-3} em mata nativa de um Cambissolo Háplico. A DS apresentada na camada superficial da AC é bastante semelhante aos valores encontrados para solos orgânicos, tais como os Organossolos. Segundo KIEHL (1979), solos orgânicos possuem densidade de 0,6 a 0,8 g cm^{-3}. Todavia, a baixa DS na camada superficial da AC, deve-se principalmente à elevada quantidade de raízes e material orgânico depositados naquela camada.

Uma elevada contração do solo coletado no anel foi observada após secagem em estufa a 105° C por 24 h, devido principalmente a alta quantidade de espaços porosos oriundos do material orgânico existente naquela camada, conforme figura 17.

Figura 17 - Massa do solo ACP2 da camada de 0-10 cm, após secar em estufa a 105 °C por 24 h.

Fonte: do próprio autor, 2016.

É possível que os hidrocarbonetos oriundos de petróleo tenham sofrido degradação biológica, absorvidos pela matriz do solo, ou ainda, lixiviados e evaporado ao longo do tempo o que pode ter diminuído a influência deles sobre a DS.

Em análise aos resultados da Pt, pode-se verificar valores elevados, diferentes daqueles encontrados normalmente para Cambissolo em torno de 30 a 60% de Pt. Pode-se observar também que os maiores valores foram registrados na AC, trincheiras ACP2 e ACP3 na camada de 0 a 10 cm. Este fato está inversamente relacionado à DS observada nas respectivas trincheiras.

Em todas as trincheiras, a Pt diminuiu em camada como era esperado, exceto na trincheira ACP1 em que a camada de 10 a 20 cm apresentou um leve aumento da porosidade quando comparado a camada superficial, porém, a Pt ainda é alta.

É possível que os valores altos de Pt determinados na AC, não estejam relacionados preponderantemente com o derrame de gasolina e óleo diesel em 2009, haja vista que em estudos realizados por ABOSEDE (2013), mostraram que a Pt não sofreu influência significativa na presença de petróleo. Por outro lado, pesquisas realizadas por MARTINEZ e LOPEZ (2001) verificou-se redução de 87% da porosidade, correspondendo à mudança

induzida pela poluição do óleo. Resultado inverso foi observado neste estudo, onde a AC apresentou maior Pt, levando a crer que o principal motivo pela elevada porosidade na camada superficial da AC é a grande concentração de material orgânico. TISDALL & OADES (1982), também consideram que vegetações com sistemas radiculares extensos e abundantes podem contribuir para aumento da porosidade, devido à estruturação do solo (LONGO; ESPÍNDOLA; RIBEIRO, 1999; NDIAYE et al., 2007). No mesmo sentido, KIEHL (1979) comenta que raras vezes se encontram solos de textura arenosa com porosidade total inferior a 30% ou solos de textura fina com volume total de poros superior a 60%. Somente solos ricos em matéria orgânica apresentam porosidade entre 60 e 80%.

Houve diferença estatística para hidrorepelência nas diferentes camadas de coleta e entre os perfis, assim como, houve interação entre área e camada, sendo que o valor médio para hidrorepelência variou entre 0,4 s a 300 s o tempo de infiltração da gota d'água no solo, conforme descrito na tabela 16.

Tabela 16 - Valores médios de hidrorepelência do solo, determinados em camada nas trincheiras.

Camada / Trincheira	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 - 30 cm
	---------- s ----------		
ACP1	4,33 Ab	1,07 Ba	0,90 Ba
ACP2	0,90 Ac	0,80 Aa	0,80 Aa
ACP3	300,0 Aa	0,80 Ba	0,65 Ba
ACP4	0,60 Ac	0,60 Aa	0,55 Aa
ATP1	3,78 Ab	0,50 Ba	0,50 Ba
ATP2	4,00 Ab	0,45 Ba	0,35 Ba
ATP3	0,45 Ac	0,40 Aa	0,40 Aa
ATP4	0,40 Ac	0,40 Aa	0,40 Aa
ATP5	0,40 Ac	0,40 Aa	0,40 Aa

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam mesma camada entre as áreas e letras maiúsculas comparam diferentes camadas dentro da mesma área. Utilizado o teste de Scott-Knott para comparação entre médias.

A AC mostrou um grau de hidrorepelência na camada superficial maior que nas ATs. Observa-se também que a hidrorepelência diminuiu com a camada, o que era esperado devido ao decréscimo do teor de matéria orgânica. ROY et al. (2003), afirmaram que a hidrorepelência em solos contaminados com hidrocarbonetos é um fenômeno essencialmente superficial que ocorre no horizonte A, a uma profundidade de até 10 cm.

A hidrorepelência dos solos contaminados com petróleo é amplamente aceita (MORLEY et al., 2005). As teorias sobre a ocorrência da hidrorepelência no solo relacionam a sua manifestação com a acumulação de certos compostos orgânicos hidrofóbicos. Esses

compostos podem ser produzidos pelo metabolismo ou pela decomposição de organismos vegetais ou microbianos (DOERR et al., 2007), pela ocorrência de incêndios e queimadas (FOX; DARBOUX; CARREGA, 2007) ou pela contaminação do solo com petróleo ou algum de seus derivados (PÉREZ; SIMÃO; SALATINO, 1998).

Embora ACP3 tenha apresentado grau de hidrorepelência noventa vezes maior que a segunda trincheira com maior grau de hidrorepelência - ACP1 na camada superficial, não se pode afirmar que esta alteração é exclusiva da ação do contaminante, uma vez que as outras amostras da AC não apresentaram tal comportamento.

O fato da trincheira ACP3 ter apresentado elevada hidrorepelência está diretamente relacionada com o alto teor de COS determinado na mesma camada desta trincheira, já que, a camada de 0 a 10 cm da ACP3 apresentou 102 g kg^{-1} de COS (Tabela 14), sendo o maior teor de COS registrado em todos os pontos.

Por isso, a hidrorepelência apresentada na AC está relacionada, além da contribuição dos hidrocarbonetos do petróleo, com a quantidade de material orgânico hidrofóbico existente na camada superficial. Segundo MORLEY et al. (2005), compostos orgânicos polares com alto peso molecular são os prováveis responsáveis pela repelência da água nos solos contaminados com hidrocarbonetos.

No mesmo sentido, vários pesquisadores observaram que o petróleo altera as propriedades do solo tornando-o hidrofóbico o que pode resultar na redução na disponibilidade de água e nutrientes (RANWELL, 1968; COWELL, 1969; BAKER, 1970; De JONG, 1980; BOSSERT e BARTHA, 1985; MARTINEZ e LÓPEZ, 2001).

Ainda que a AC tenha apresentado grau maior de hidrorepelência, esperava-se valores mais elevados, uma vez que, os hidrocarbonetos do petróleo possuem frações hidrofóbicas e insolúveis em água. Este fato pode estar relacionado ao longo período em que o contaminante está no sistema edáfico, sendo seu efeito nas propriedades físicas do solo reduzido ao longo do tempo pelo processo de envelhecimento, conforme descrito por ALEXANDRE (1995).

Desta forma e, considerando o grau de hidrorepelência sugerido por BISDOM, DEKKER e SCHOUTE (1993), conforme citado em materiais e métodos, todas as amostras são classificadas como hidrofílicas, exceto a amostra da camada superficial da trincheirtra ACP3 que é classificada como fortemente hidrofóbica.

Houve diferença estatística para DMP e Dp nas diferentes camadas de coleta e entre os perfis, assim como, houve interação entre área e camada, sendo que o valor médio para DMP do solo variou entre 2,44 mm a 5,66 mm e para Dp o valor médio variou entre 1,67 g cm^{-3} a 2,43 g cm^{-3}, conforme descrito na tabela 17.

Tabela 17 - Valores médios de DMP e Dp do solo, determinados em camada nas trincheiras.

Camada / Trincheira	DMP			Densidade de partícula		
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	0-10cm	10-20cm	20-30cm
	---------- mm ----------			---------- g^3 cm^{-3} ----------		
ACP1	4,59 Bc	5,05 Aa	4,28 Bb	1,86 Ac	1,95 Ab	1,95 Ab
ACP2	3,30 Bd	4,48 Ab	3,52 Bc	1,95 Ab	1,91 Ab	1,83 Ac
ACP3	3,54 Bd	5,03 Aa	4,09 Bb	1,81 Bc	1,95 Ab	2,00 Ab
ACP4	4,42 Bc	5,17 Aa	4,35 Bb	1,88 Ac	1,85 Ab	1,86 Ac
ATP1	4,56 Ac	3,91 Bc	5,10 Aa	1,67 Bd	1,85 Ab	1,97 Ab
ATP2	5,02 Bb	4,57 Bb	5,52 Aa	1,80 Ac	1,85 Ab	1,82 Ac
ATP3	5.66 Aa	5,19 Aa	3,56 Bc	2,06 Bb	2,33 Aa	2,35 Aa
ATP4	4,90 Ab	4,95 Aa	3,49 Bc	2,35 Aa	2,36 Aa	2,36 Aa
ATP5	5,00 Ab	4,86 Aa	2,48 Bd	2,42 Aa	2,34 Aa	2,43 Aa

Fonte: do próprio autor, 2016.
Letras minúsculas comparam mesma camada entre as áreas e letras maiúsculas comparam diferentes camadas dentro da mesma área, para cada uma das variáveis. Utilizado o teste de Scott-Knott para comparação entre médias.

Os valores médios mais elevados para DMP foram observados nas ATs, a qual apresenta textura mais fina que a AC, além de apresentar teores de COS elevados (Tabela 14), porém, menores que os determinados na AC.

Embora a quantidade de argila e os teores de COS influenciam diretamente na agregação do solo, é possível que o fato das ATs apresentarem valores mais elevados de DMP esteja relacionado à quantidade de argila existente naquela área (Tabela 14), pois, na camada superficial, da AC apresentou teores de COS mais elevados que nas ATs e DMP menores, indicando que as formas do COS podem influenciar nesta agregação. Segundo CASTRO FILHO e LOGAN (1991), as formas e teores do C orgânico do solo influenciam na formação dos agregados do solo, o que permite maior ou menor agregação do solo.

Algumas pesquisas indicam que o derramamento de petróleo em solos altera o teor de carbono orgânico e a estabilidade de agregados (ALONSO, 2014; ROY e McGILL, 2000; CORPO-RISARALDA, 2007). Porém, esta pesquisa apresentou resultados divergentes aos dos autores supracitados e percebe-se que os valores determinados para DMP são decorrentes das características naturais do solo e não da influência do contaminante.

Solos que detêm boa agregação possuem DMP maior, facilitando a proteção da matéria orgânica do solo. Em pesquisas sobre agregação do solo, SALTON et al. (2008), encontraram relação entre estabilidade dos macroagregados e com o teor de COS no solo.

A relação entre estabilidade do solo e COS foi relatada por inúmeros pesquisadores. CAMPOS et al. (1995), relataram relação linear entre DMG e teor de COS, correlações semelhantes entre estabilidade do solo e COS também foram observadas em pesquisas

realizadas por FILHO et al. (1998); ROTH et al. (1986) e CARPENEDO & MIELNICZUK (1990).

Em geral, solos argilosos possuem estabilidade de agregados maior que solos arenosos, levando em consideração apenas a granulometria. BALBINO et al. (2002), mostraram claramente que o teor de argila exerce influência positiva sobre a estabilidade de agregados, em especial nas dimensões acima de 250 micrometros, quando comparado um solo argiloso e outro arenoso. Em estudos semelhantes, DUFRANC et al. (2004), verificaram que solos com grandes quantidades de areia fina e silte têm mais facilidade para se dispersarem, e que a boa estabilidade de agregados está relacionada com a argila e a areia grossa também. Estas evidencias corroboram com os resultados apresentados, pois, as ATs possuem textura mais fina que a AC e alto teor de COS, consequentemente as ATs apresentaram valores mais elevados de DMP quando comparada a AC.

Embora a camada superficial da AC tenha apresentado quantidades elevadas de material orgânico e raízes de gramíneas assim como teores de COS superiores aos das ATs na mesma camada de 0 – 10 cm esperava-se que, nesta camada, os valores de DMP fossem mais elevados que nas ATs, o que não aconteceu.

Estudos feitos por TISDALL & OADES (1980), também consideram que vegetações com sistemas radiculares extensos e abundantes possam favorecer a estabilidade dos agregados. Ainda sobre o assunto, DUIKER et al. (2003) correlacionaram formação de tamanhos de agregados com fases e produtos da matéria orgânica, e encontraram que raízes e hifas de fungos são responsáveis pela estabilidade dos agregados de 0,25 milímetros, os produtos de decomposição dos restos de planta estabilizam agregados de 0,25 até 0,020 milímetros. E os agregados menores que 0,02 milímetros foram relacionados à excreção de produtos microbianos e pela interação da argila com os óxidos.

O fato da camada superficial da AC ter apresentado menores valores de DPM em relação às ATs, mesmo contendo elevado material orgânico, pode estar relacionado à influência regular do lençol freático na AC e a maior proporção de argila das ATs.

A associação entre matéria orgânica e agregação é alta quando o conteúdo de argila é menor que 25% (AMARO FILHO; ASSIS JUNIOR; MOTA, 2008), nesta pesquisa a AC apresentou fração média de argila de 30%, o que pode ter dificultado a agregação do solo na AC. Sobre o assunto, SOUSA, BOHNEN e MEURER (2002), menciona que o solo alagado apresenta a água ocupando o espaço de sua fase gasosa, comprimindo o ar no interior dos agregados, comprometendo-o. Desta maneira, logo após o alagamento, a agregação no solo torna-se inexistente, em decorrência da consistência semi-fluída que ele adquire. Este fato

também foi observado na AC, onde o lençol freático é superficial e provoca ciclos de alagamento no local.

Já para a análise aos resultados obtidos da densidade de partícula do solo, a AC apresentou os menores valores médios de Dp em todas as camadas, sendo que na camada superficial da AC foram registrados os menores valores de todas as amostras, com exceção da trincheira ACP2.

Os valores determinados na camada superficial da AC eram esperados, em face da grande concentração de material orgânico acumulado, que favorece a diminuição da densidade de partículas. Conforme KIEHL (1979), a presença de matéria orgânica altera consideravelmente a Dp do solo, devido seu baixo valor.

Os resultados determinados nas camadas mais profundas, onde as ATs apresentaram valores mais altos de Dp, também eram esperados pelo fato das ATs apresentarem textura mais fina, o que aumenta a Dp. Entretanto, os teores mais elevados de COS das ATs, nas camadas de 10 a 20 cm e 20 a 30 cm, podem ter diminuído a densidade de partícula do mesmo, quando comparado aos valores comumente encontrados na literatura. BERTOL et al. (2001), em pesquisa sobre propriedades físicas de um Cambissolo Húmico na serra Catarinense, observaram valores de Dp de 2,69 g cm^{-3}, valores estes, superiores aos determinados nesta pesquisa.

Desta forma, é possível que a contaminação por hidrocarbonetos derivados do petróleo tenham contribuído para a diminuição da densidade de partícula na AC. Esta situação também foi verificada por outros pesquisadores.

ANDRADE (2004), em pesquisas sobre alterações de atributos físicos por petróleo, observou valores médios de Dp de 2,36 g cm^{-3} em solos contaminados, sendo estes valores mais baixos em relação a um solo não contaminado, o que pode ser explicado pela ação dos hidrocarbonetos adsorvidos nas partículas do solo, reduzindo sua densidade e alterando as características naturais do solo.

No mesmo sentido, ANDRADE et al., (2007), em pesquisas sobre atributos físicos, químicos e espectroscópicos de solo contaminado por petróleo: aplicação de turfa como agente de remediação, obteve valores de Dp em solo contaminado abaixo do valor médio geral de 2,59 g cm^{-3} e superior aos solos orgânicos de 1,89 g cm^{-3} (EMBRAPA, 1997).

7 CONCLUSÃO

Após seis anos da contaminação do solo por gasolina e óleo diesel é possível constatar alterações apenas nos teores de Cd gerando preocupação na qualidade ambiental devido a sua toxicidade aos diversos organismos vivos.

Foi detectado a presença de BTEX, como o tolueno, etil benzeno e o-xileno, entretanto em teores abaixo do crítico estabelecido pela legislação

Não houve evidências conclusivas de alterações nos atributos físico-hídricos relativas a contaminação por hidrocarbonetos do petróleo.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação as hipóteses do trabalho, esperava-se determinar teores mais elevados dos hidrocarbonetos BTEX e HPA, na AC. Este fato é positivo do ponto de vista de diminuição da toxicidade no local, haja vista a área ser utilizada com pastoreio de gado.

Uma dificuldade encontrada foi a dispersão das amostras para determinação da granulometria. Isso se deve possivelmente as amostras apresentarem altos teores de matéria orgânica e argila. Para efetuar a dispersão foi necessário pré-tratamento das amostras com peróxido de hidrogênio para oxidação da matéria orgânica, além do uso de uma mistura de 10 ml de hidróxido de sódio e 10 ml de hexametafosfato de sódio em 50 ml de água destilada como dispersantes, conforme descrito em materiais e métodos.

Para estudos futuros, sugere-se a análise do metal pesado vanádio, bem como, análises microbiológicas, a fim de detectar possíveis ações deletérias nos microrganismos edáficos e estudos mais aprofundados sobre o comportamento dos BTEX, HPA e da pluma de contaminação no solo e águas subterrâneas. Além disso há necessidade de realizar estudos em laboratório da possível utilização do elemento Cd como indicador de contaminação de derivados de petróleo.

Por fim, os resultados deste estudo reforçam a importância de pesquisas na área de contaminação do solo por derivados de petróleo, a fim de, fornecer subsídios à tomada de decisão, tanto em técnicas para recuperação da qualidade ambiental, como suporte para questões legais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOSEDE, E. E. **Effect of Crude Oil Pollution on some Soil Physical Properties.** Journal of Agriculture and Veterinary Science, v 6. Issue 3 p. 14-17. 2013.

ADAM, G.; DUNCAN, H. J. **Influence of diesel fuel on seed germination.** Environmental Pollution, v. 120, p. 363-370. 2002.

AHMAD, N.; KHAN, L. A.; SATTAR, A. **Potenciometric stripping analysis of heavy metals in gasoline and dust particulate.** J. Chem. Soc. Pakistan, v.13, p. 74-78, 1991.

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

ALEXANDER, M. **Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants**. Environ. Sci. Technol. v.34, p. 4259-4265, 2000.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** London: Blackie Academic & Professional, 368p. 1995.

ALONSO, P. J. **Evaluación de riesgos en suelos afectados por hidrocarburos de petróleo**. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, Departamento de Ingeniería Química y Biomolecular, Santander, 2014.

AMARO FILHO, J; ASSIS JUNIOR, R.M.; MOTA, J.C.A. **Física do solo: Conceitos e aplicações**. Fortaleza, imprensa universitária, 290p., 2008.

ANDRADE, M.M. **Análises físicas de solo contaminado por petróleo.** (Relatório). Departamento de Química – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2004.

ANDRADE, Juliano de Almeida; AUGUSTO, Fabio; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes**. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados.** Eclet. Quím. vol.35 no.3 São Paulo Sept. 2010.

ANDRADE, M. M.; RALISCH, R.; DI MAURO, E.; GUEDES, C. L. B. P**arâmetros físico-químicos e espectroscópicos de solo contaminado por petróleo: aplicação de turfa como agente de remediação.** 4º PDPETRO, Campinas, SP. 21-24 de Out. 2007.

ANJOS, R.B. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustível: estudo de caso na cidade de Natal-RN**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 20. ed. USA: United Book Press, Inc. Baltimore, Maryland. 1998.

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

ARVIDSSON, J. **Influence of soil texture and organic matter content on bulk density, air content, compression index and crop yield in field and laboratory experiments**. Soil & Tillage Research, v.49, n.1, p.159-170, 1998.

AXE, L.; TRIVEDI, P. I**ntraparticle surfasse diffusion of metal contaminants and their attenuation in microporous Al, Fe, and Mn oxides.** Journal Colloid Interface Science, v.247, p.259-265, 2002.

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.

BACKETT, G.D.; HUNTLEY, D. **Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery**. Journal of Contaminant Hydrology. San Diego, v. 59, p. 3-26, 2002.

BAKER, M. J. The effects of oil on plants. **Environmental Pollution,** Barking, v. 1, p. 27-44, 1970.

BALBINO, L.C.; BROSSARD, M.; LEPRUN, J-C.; BRUAND, A. **Mise en valeur des Ferralsols de la région du Cerrado (Brésil) et évolution de leurs propriétés physiques: une étude bibliographique**. Étude et Gestion des Sols, v. 9, n. 2, p. 83-104, 2002.

BALL, W.P. & ROBERTS, P.V. **Long-term sorption of halogenated organic chemical by aquifer material 1**. Equilibrium. Environ. Sci. Technol. v.25, p.1237-1249, 1991.

BANKS, M. K.; SCHWAB, A. P.; HENDERSON, C. **Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants**. Chemosphere, Oxford, v.62, p.255–264, 2006.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. **Dinâmica e função da matéria orgânica**. In:SANTOS, G. de A.(Ed).. et al. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2 ed rev e atual. – Porto Alegre : Metropole, p. 7-18. 2008.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground Water Contamination: transport and remediation.** Prentice Hall. New Jersey, 1994.

BERAN, F.; GUTH, J.A. **Das Verhalten organisher insetetizider Stoffe in ver schiedenen Böden nnit besonderer Berücksichtigung der Möglichkeiten einer Grund wasserkontamination**. Pflanzenschutz Berichte, v. 35, p.65- 75, 1965.

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. **Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120**. Eclética Química, v. 31, n. 2, 2006.

BERGER, T. M. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos de totais de petróleo – enfoque na aplicação do processo TERRAFERM.** Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (tese de doutorado), 2005.

BERROW, M. L.; MITCHELL, R. L. **Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons**. Trans. R. Soc. Edinburger, 71:103-121, 1980.

BERTOL. I.; BEUTLER, J. F.; LEITE, D.; BATISTELA, O. **Propriedades Físicas De Um Cambissolo Húmico Afetadas Pelo Tipo De Manejo Do Solo.** Scientia Agricola, v.58, n.3, p.555-560, jul./set. 2001.

BIERL, R.; KAA, W.; THOMAS, W; **Spatial and temporal concentration gradients of PAH (fluoranthene, benzo(a)pyrene, BHC and 2-4D) in samples of soil, soil water and groundwater in agricultural research area.** Fresenius Z. Anal. Chem. 319, p. 172-179, 1984.

BISDOM, E.B.A.; DEKKER, L.W.; SCHOUTE, J.F.TH. **Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure**. Geoderma, v. 56: p. 105–118, 1993.

BOSSERT, I. & BARTHA, R. **Plant growth on soil with a history of oil sludge disposal.** Soil Science 140: 75-77. 1985.

BRAGA, B.; HESPANHOL, 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.

BRAIDA, J.A. **Matéria orgânica e resíduos vegetais na superfície do solo e suas relações com o comportamento mecânico do solo sob plantio direto.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

BREWER, R; SLEEMAN, J.R. **Soil structure: attempts at its quantitative characterization**. Journal of Soil Science, Oxforf, v.11, p. 172-185, 1960.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. **Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo**. *In:* FERREIRA, M.E. et al (ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. CNPq, FAPESP, POTAFOS, 2001.

CAMBRONERO, Y. C. et al. **Influência da Concentração de extratos hidrofóbicos na repelência à água em solos arenosos.** Pesq. Flor. Bras., Colombo, v. 31, n. 65, p. 01-08, jan/mar. 2001.

CAMPOS, B.C. de; REINERT, D.J.; NICOLODI, R.; RUEDELL, J.; PETRERE, C. **Estabilidade estrutural de um Latossolo Vermelho-Escuro distrófico após sete anos de rotação de culturas e sistemas de manejo de solo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa-MG, v.19, n.1, p.121-126, 1995.

CAMPOS, Milton César Costa; SOARES, Marcelo Dayron Rodrigues; NASCIMENTO, Mailson Ferreira; SILVA, Douglas Marcelo Pinheiro. **Estoque de carbono no solo e agregados em Cambissolo sob diferentes manejos no sul do Amazonas.** Rev. Ambient. Água vol. 11 n. 2 Taubaté – Apr. / Jun. 2016.

CANTANHEDE, L. G.; FERREIRA, J. A. **Codisposição de Resíduos Perigosos.** Trabalho apresentado ao 15º Congresso Brasileiro Sanitário e Ambiental. Belém-PA, Brasil, 557-559, 1989.

CARAVACA, F.; ROLDÁN, A. **Assessing changes in physical and biological properties in a soil contaminated by oil sludges under semiarid Mediterranean conditions**. Geoderma 117: 53–61, 2003.

CARDOSO, C. E., PACHECO, W. F., SARUBI, R., RIBEIRO, M. L. N., FARIAS, P. A. M., AUCÉLIO, R. Q. **Voltammetric Determination of Copper and Lead in Gasoline Using Sample Preparation as Microemulsions**, ANALYTICAL SCIENCES, 23, 1065, 2007.

CARPENEDO, V.; MIELNICZUK, J. **Estado de agregação e qualidade dos agregados de latossolos roxos, submetidos a diferentes sistemas de manejo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.14, p.99-105, 1990 .

CASTRO FILHO, C.; LOGAN, T. J. **Liming effects on the stability and erodibility of some Brazilian Oxisols**. Soil Science Society of America Journal, v.55, n.1, p.1407-1413, 1991.

CHASIN, A.A.M.; PEDROZO, M.F.M. **O estudo da toxicologia**. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Carlos – SP: Rima Ed., 2003. 340p.

CHIOU, C.T.; PETERS, L.J.; FREED, V.H. **A physical concept of soilwater equilibria for nonionic organic compounds.** Science v. 206, P.831- 832. 1979.

CLARK, R.B. **Marine Pollution**. 4th ed. Oxford: Oxford University Press. 161p. 1997.

CLARK, R.B. BROWN, D.W. **Petroleum: properties and analyses in biotic and abiotic systems.** In: MALINS D.C., (Ed). **Effects of Petroleum on aroctic and subartic marine environments and organism.** New York: Academic Press. v.1, p. 1-90, 1977.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> Acesso em: 26. jul. 2016.

CORPO-RISARALDA; UTR. **Mejoramiento de la gestión ambiental de las estaciones de servicio de Risaralda**- Pereira. 2007.

CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, G. **Efeito do Etanol no Aumento da Solubilidade de Compostos Aromáticos Presentes na Gasolina Brasileira**. Revista de engenharia Sanitária e Ambiental. 4:71-75, 1999.

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

CRAFTS, A.S., REIBER, H. G. **Herbicidal properties of oils. Hilgardia** v. 20(19), p. 77-153, 1948

CRUZ, J.F.M. **Caracterização de Gasolinas por Espectrometria FT-Raman. Dissertação** (Doutorado em Química). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2003.

DALBEN, A. D.; OSAKI, F. **Atributos físicos do solo de um Cambissolo Háplico em floresta nativa e de Pinus taeda.** Revista Acadêmica de Ciências Agrárias e Ambientais, Curitiba, v. 6, n. 1, p. 29-37, jan./mar. 2008.

DAY, P.R. 1965. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C.A. Methods of soilanalysis. **American Society of Agronomy**, 1: 545-566.

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

DELAUNE, R. D.; PATRICK JR., W. H.; BURESH, R. J. **Effect of crude oil on Louisiana Spartina alterniflora salt marsh**. Environmental Pollution. England: Applied Science Publishers Ltd. p. 21-31, 1979.

DOERR, S. H. **Water repellence of soils: new insights and emerging research needs.** Hydrological Processes, Bristol, v. 21, n. 17, p. 2223-2228, july. 2007.

DUFRANC, G.; DECHEN, S. C. F.; FREITAS, S. S.; CAMARGO, O.A. **Atributos físicos, químicos e biológicos relacionados com a estabilidade de agregados de dois Latossolos em plantio direto no estado de São Paulo**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.28, p. 505-517, 2004.

DUIKER, S.W.; RHOTON, F.E.; TORRENT, J.; SMECK, N.E.; LAL, R. **iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation**. Soil Science Society of America Journal, Madison, v.67, p.606-611, 2003.

DURMUSOGLU, E.; TASPINAR, F. & KARADEMIR, A. **Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment**. Journal of Hazardous Materials. 176(1-3): 870-877, 2010.

EASTCOTT, L.; SHIU, W. Y.; MACKAY, D. **Modeling petroleum products in soils**. In: KOSTECKI, P. T.; CALABRESE, E. J. (Ed). **Petroleum contaminated soils: remediation techniques, environmental fate, risk assessment**. Michigan: Lewis Publishers, INC, v. 1, p. 63-80, 1989.

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

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 3.ed. Brasília. 353p. 2013.

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

FERNANDES, M. **influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina.** 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade do Estado de Santa Catarina. Florianópolis, 1997.

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

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.

FILHO, C. C.; MUZILLI, O.; PODANOSCHI, A. L. **Estabilidade dos agregados e sua relação com o teor de carbono orgânico num latossolo roxo distrófico, em função de sistemas de plantio, rotações de culturas e métodos de preparo das amostras.** R. Bras. Ci. Solo, 22:527-538, 1998.

FINE, P., GRABER, E.R.; YARON, B. **Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic Processes.** Soil Technology, v. 10, p. 133-153, 1997.

FOX, D. M.; DARBOUX, F.; CARREGA, P. **Effects of fire-induced water repellency on soil aggregate stability, splash erosion, and saturated hydraulic conductivity for different size fractions**. Hydrological Processes, Bristol, v. 21, n. 17, p. 2377-2384, july. 2007.

FREEDMAN, B. **Environmental ecology. The ecology effects of pollution, disturbance, and other estresses**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, INC, 606p. 1993.

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

GOYNE, K.W.; CHOROVER, J.;ZIMMERMAN, A.R.;KOMARNENI, S.; BRANTLEY,S.L. **Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica**. Journal of Colloid and Interface Science. V. 272, p. 10-20, 2004.

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.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimentos.** Waterloo Hydrogeologic, Inc., 356p., 2000.

GUSMÃO, Alexandre Duarte. **Águas Subterrâneas Aspectos de Contaminação e Remediação**. Pernambuco: EDUPE, 193p. 2002.

HAKANSSON, I.; LIPIEC, J. **A review of the usefulness of relative bulk density values in studies of soil structure and compaction.** Soil Tillage Research, v. 53, p. 71-85, 2000.

HATZINGER, P.B & ALEXANDER, M. **Biodegradation of organic compounds sequestered in organic solids our in nanopores within silica particles**. Environ. Toxicol. Chem., v. 16, p. 2215-2221, 1997.

HUGEN, C. **Valores de referência para teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos de Santa Catarina**. 2010. 70 p. Dissertação (Metrado em Manejo do Solo – Área: Ciências Agrárias) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2010.

IMHOFF, S. D. C. **Indicadores de qualidade estrutural e trafegabilidade de Latossolos e Argissolos Vermelhos**. Tese (Doutorado) w94p. Piracicaba: ESALQ/USP, 2002.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti; BENTO, Fátima Menezes; ANTONIOLLI, Zaida Inês; CAMARGO, Flávio Anastácio De Oliveira. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos**. Ciência Rural, Santa Maria, v.37, n.4, p.1192-1201, jul-ago, 2007.

JAQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos**. Ciência Rural, v.37, n.4, 2007.

JARECKI, M.K.; LAL, R.; JAMES, R. **Crop management effects on soil carbon sequestration on select farmers' fields in ortheastern Ohio.** Soil & Tillage Research, Amsterdam, v.81, n.2, p. 265-276, 2005.

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

JOHNSON, S.J.; WOOLHOUSE, K.J.; PROMMERA H.; BARRYA, D.A.; HRISTOFI N. Contribution of Anaerobic Microbial Activity to Natural Attenuation of Benzene in Groundwater. Engineering Geology. Edinburgh, v. 2186, p. 1-7, 2003.

JOHNSON, R. L; PANKOW, J.F. **Dissolution of dense chlorinated solvents in groundwater, 2. Souce functions for pools of solvents**. Environmental Science and technology**,** v.26, n.5, p. 896 – 901, 1992.

KABATA-PENDIAS, A. & ADRIANO, D. **Trace metal**. In: RECHCIGL, J.E., eds. Soil amendments and environmental quality. Flórida, Lewis Publishers, p.139-167, 1995.

KAIPPER, B. I. A., **Influência Do Etanol Na Solubilidade De Hidrocarbonetos Aromáticos Em Aquíferos 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.

KAMPBELL, D.H.; WIEDEMEIER, T.H.; HANSEN, J.E. **Intrinsic bioremediation of fuel contamination in ground water at a field site**. Journal of Hazardous Materials, v. 49, p. 197-204, 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.

KIEHL, J.E. **Manual de edafologia.** São Paulo: Agronômica Ceres, 1979. 264p.

KING, P.M. **Comparision of methods for measuring severity of water repellence of sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement**. Aust. J. Soil Res., 19:275-285, 1981.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Klimate der Erde. Gotha: **Verlag Justus Perthes**. 1928. Wall-map 150cmx200cm

KRAUSS, M.; WILCKE, W. **Sorption Strength of Persistent Organic Pollutants in Particle-size Fractions of Urban Soils.** Soil Sci. Soc. Am. J. v. 66, p.430-437, 2002.

LACKOVIC, K.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. **Modeling the adsorption of Cd(II) onto Muloorina illite and related clay minerals.** Journal Colloid Interface Science, Amsterdam, v.257, p.31–40, 2003.

LOCATELLI, C.; TORSI, G. **Voltammetric trace metal determinations by catthodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference.** J. Electroanalytical Chemistry, 509, 80-89, 2001.

LONGO, R.M.; ESPÍNDOLA, C.R.; RIBEIRO, A.I. **Modificações na estabilidade de agregados no solo decorrentes da introdução de pastagens em áreas de cerrado e floresta amazônica**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, Campina Grande, v.3, n.3, p.276-280, 1999.

LUCIANO, R.V.; BERTOL, I.; BARBOSA, F.T.; KURTZ, C.; FAYAD, J.A. **Propriedades físicas e carbono orgânico do solo sob plantio direto comparados à mata natural, num Cambissolo Háplico.** Revista de Ciências Agroveterinárias. Lages, v.9, n.1, p. 09-19, 2010.

MACLEOD, C.J.A. MORRIS, A.W.J & SEMPLE, K.T. **The role of microorganisms in ecological risk assessment of hydrophobic organic contaminants (HOCs) in soils**. Adv. Appl. Microbiol. v. 48, p. 171-212, 2001.

MARIANO, A. P. **Avaliação do Potencial de Biorremediação de Solos e de Águas Subterrâneas Contaminadas com Óleo Diesel.** SP. 147p. Tese (Doutorado em Geociências e Ciências Exatas) – Universidade Estadual Paulista, Campus Rio Claro. SP. 2006.

MARTINEZ, V.E.; LÓPEZ, M.F. **Efecto de hidrocarburos em lãs proprieades físicas y químicas de suelo argiloso.** Terra, v. 19, n.1, 9-16, 2001.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F. & JORDÃO, C.P. **Mobility and retention of Cd, Zn, Cu and Pb in a Brazilian Oxisol profile**. In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 15. Anais. p.193. International of Soil Science Society, Acapulco, 1994.

MAZZUCO, L. M. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquiferos Contaminados com Óleo Diesel.** Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

MORLEY, C. P.; MAINWARING, K. A.; DOERR, S. H.; DOUGLAS, P.; LLEWELLYN, C.T.; DEKKER, L.W. **Organic compounds at different depths in a sand soil and their role in water repellency.** Australian Journal of Soil Research, Vitoria, v. 43, n.3, p. 239-249, 2005.

NAM, K. & ALEXANDER, M. **Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids**. Environ. Sci. Technol. v. 32, p. 71-74, 1998.

NDIAYE, B., MOLÉNAT, J., HALLAIRE, V.; GASCUEL, C., HAMON, Y. **Effects of agricultural practices on hydraulic properties and water movement in soils in Brittany (France).** Soil & Tillage Research. v. 93, n. 2, p. 251–263, 2007.

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 (HPA) e seus derivados nitrados NHPAsHPA): uma revisão metodológica**. **Química nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NEVES, A.M.A. **avaliação da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos no solo do campo de petróleo Fazenda Belém nos municípios de Aracati e Icapuí no Estado do Ceará.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2008.

NIVEN, R.K. **Etanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article**. Renewable; Sustainable Energy Reviews, 9:535-555, 2005.

NRC – National Research Council. **Oil in the sea, imputs, fates and effects**. Nacional Academy Press, Washington, 1985.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. **Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo Distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar**. Scientia Agricola, Piracicaba, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

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.

OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. **Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica.** Eclética Química 27, 2002.

OLIVEIRA, T.S. de; COSTA, L.M. da; CRUZ, C.D. **Importância dos Metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem**. Revista Ceres, N. 45, 260: 359-371, 1998.

OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do Triângulo Mineiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 28, p.785-796, 2004.

PELOZATO, Michelle. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado). Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Manejo do Solo, Lages, 70p. 2008.

PÉREZ, D. V.; SIMÃO, S. M.; SALATINO, A. **Identificação e caracterização da repelência à água em alguns solos brasileiros.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 22, p. 197-207, 1998.

PETROBRÁS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Ficha de Segurança de Produto Químico – FISPQ, 2011.** Disponível em: <https://www.br.com.br/wcm/conect>. Acesso em: 07 de fev. 2014.

PETROBRÁS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Gasolina S-50.** Abastecimento Marketing & Comercialização. 2013.

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

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

ROTH, C.H.; PAVAN, M.A.; CHAVES, J.C.D.; MEYER, B. & FREDE, H.G. **Efeito das aplicações de calcário e gesso sobre a estabilidade de agregados e infiltrabilidade de água em um Latossolo Roxo cultivado com cafeeiros**. R. Bras. Ci. Solo, 10:163-166, 1986.

ROY, J.; MCGILL, W. **Investigation into mechanisms leading to the development, spread and persistence of soil water repellency following contamination by crude** oil. Can. J. Soil Sci. 80:595-606, 2000.

ROY, J. L.; McGILL, W. B.; LOWEN, H. A.; JOHNSON, R. L. **Relationship between water repellency and native and petroleum-derived organic carbon in soils**. J. Environ. Qual., Madison, v. 32, n.2, p.583-590, 2003.

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.

SANTESTEVAN, Vanessa Aguiar. **Caracterização de Frações de Petróleo brasileiro por Cromatografia gasosa.** TCC (Graduação em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

SALTON, J.C.; MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; BOENI, M.; CONCEIÇÃO, P.C.; FABRÍCIO, A.C.; MACEDO, M.C.M.; BROCH, D.L. **Agregação e estabilidade de agregados do solo em sistemas agropecuários em Mato Grosso do Sul**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.32, n.1, p.11-21, 2008.

SCOTT, A.; KNOTT, M. **Cluster-analysis method for grouping means in analysis of variance**. Biometrics, Washington D.C., v.30, n.3, p.507-512, 1974.

SHU, Y. Y.; LAI, T. L.; LIN, H. S; YANG, T. C.; CHANG, C. P. **Study of factors affecting the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils using open-vessel focused microwave-assisted extraction**. Chemosphere, Oxford, v.52, p.1667-1676, 2003.

SILVA, B.C.P. **Elementos finitos para modelagem da sorção de contaminantes orgânicos na fração orgânica dos solos**. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia de Infraestrutura Aeronáutica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SILVA, L. M. S. **Avaliação de Procedimentos Analíticos com Vistas a Determinação Eletroanalítica de Metais em Gasolina.** Dissertação de Mestrado, UFMA, São Luis,MA, 2004.

SOUSA, R.O.; BOHNEN, H. & MEURER, E.J. **Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta**. R. Bras. Ci. Solo, 26:343-348, 2002.

SOUZA, L. C. de. **Teores naturais de Arsênio, Bário, Cádmio e Níquel para solos do estado de Santa Catarina**. 2015. 147 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo – Área: Ciências Agrárias) – Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2015.

SOUZA, R. M. **Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, 2003.

STEVEN, H. C.; MULAWA, P. A.; BALLI, J.; DONASE, C.; WEIBEL, A.; SAGIBIEL, J. C. **Particulate Emisson Rates from In-Use High-Emiting Vehicles Recruited in Orange Coutry**. Environmental Science Technology, 31(12), 3045-3412, 1997.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

STOKES, J.D; PATON, G.I; & SEMPLE, K.T. **Behaviour and assessment of bioavailability of organic contaminants in soil: relevance risk assessment and remediation**. Soil. Use & Management, v.21, p. 475-486, 2006.

STRECK, C. A. **Índice de S e fluxo de água e ar em solos do sul do Brasil**. 2007. 95f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

TACK, F. M. G.; RANST, E.; LIEVENS, C. **Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous o xides of Fe and Mn**. Geoderma, v.137, p.83–89, 2006.

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).

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro, Interciência, 2001.

TISDALL, J.M.; OADES, J.M. **Organic matter and water-stable aggregates in soils**. Journal of Soil Science, v.33, n.2, p.141-163, 1982.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks and disposal of hazardous wastes in groundwater.** EPA/600/6-90/004. 1990.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **SW-846 On-line,** 2014. Disponível em: <http://www.epa.gov/ epaoswer/hazwaste/test/main.htm>. Acesso em: 17 jun. 2014.

USEPA. **Overview of the federal underground storage tank program**, 2003. Disponível em: <http://www.epa.gov/swerust1/overview.htm> Acesso em: 27 jun. 2003.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Test Methods for Evaluation Solid Waste Physical and Chemical Methods**: microwave assisted acid digest of sediments, sludges, soils and oils, SW 846; U. S. Government Printing Office: Washington, DC, 1998.

VOLKERING, F.; BREURE, A. M.; RULKENS, W. H. **Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation**. Biodegradation, v.8, p. 401-417, 1998

WHITE, G. N.; DIXON, J. B. **Soil mineralogy with environmental applications**. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G.(eds) Soil Science Society of America, Madison. 2000.

WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M.A.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. A**pproximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX)** in Ground Water. GWMR, vol 16, p. 186-194, 1996.

XING, B.; PIGNATELLO, J.J. **Time-dependent isotherm of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism**. Environ. Toxicol. Chem. v. 15, p. 1282-1288, 1996.

YONG, R.; MOHAMED, A & WARKENTINI, B. **Principles of Contaminant Transport in Soil. Developments in Geothnical Engineering**. v. 73. p.237, 1992.

ZHANG, H.; HARTGE, K. H.; RINGE, H. EFFECTIVENESS OF ORGANIC MATTER INCORPORATION IN REDUCING SOIL COMPACTABILITY. **SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA JOURNAL, V.61, N.1, P.239-245, 1997.**