

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO E ÁGUA
SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS
DERIVADOS DE PETRÓLEO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rafael Bitencourt Vivian

Santa Maria, RS, Brasil

2015

**ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO E ÁGUA
SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS
DE PETRÓLEO**

Rafael Bitencourt Vivian

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. José Luiz Silvério da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Vivian, Rafael Bitencourt

Análise de contaminação em solo e água subterrânea por hidrocarbonetos derivados de petróleo / Rafael Bitencourt Vivian.-2015.

112 f.; 30cm

Orientador: José Luiz Silvério da Silva
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, RS, 2015

1. Investigação ambiental 2. Hidrocarboneto 3. Biodegradação I. Silva, José Luiz Silvério da II. Título.

© 2015

Todos os direitos autorais reservados a Rafael Bitencourt Vivian. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: rb.vivian@bol.com.br

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologias
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

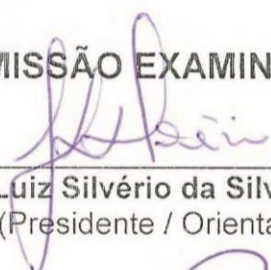
A comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA
POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO**

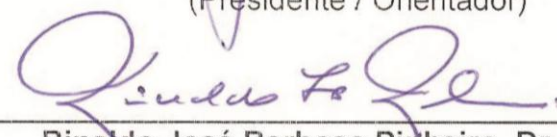
elaborada por
Rafael Bitencourt Vivian

como requisito parcial para a aquisição do grau de
Mestre em Engenharia Ambiental

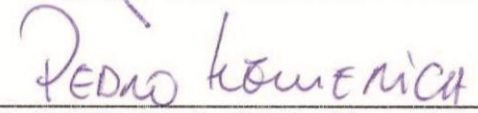
COMISSÃO EXAMINADORA



José Luiz Silvério da Silva, Pós Dr.
(Presidente / Orientador)



Rinaldo José Barbosa Pinheiro, Dr. (UFSM)



Pedro Daniel da Cunha Kemerich, Dr. (UNIPAMPA)

Santa Maria - RS, 06 de Agosto de 2015

AGRADECIMENTOS

Este trabalho marca uma importante fase de minha vida profissional, onde me sinto mais preparado para trilhar novos caminhos e desafios. Sendo assim, quero agradecer primeiramente a Deus pela saúde nesta etapa de minha vida.

A minha esposa Thaís Alves e a meus filhos Rafael e Rycardo, pela compreensão, apoio e companheirismo.

A meus pais, Valter e Genova Vivian, pelo incentivo e apoio nos momentos difíceis.

A meu orientador Prof. Dr. José Luis Silvério da Silva, pela amizade, apoio técnico e orientação, que muito acrescentou na minha formação acadêmica.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr. Rinaldo José Barbosa Pinheiro e Prof. Dr. Pedro Daniel da Cunha Kemerich, pelas contribuições durante a análise deste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) do Centro de Tecnologia da UFSM pelo empréstimo de equipamentos.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria pelos ensinamentos ministrados durante o curso.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da UFSM, Rosa Maria Brito, por toda a ajuda e orientação.

Enfim, agradeço a todos, que de uma forma ou de outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Centro de Tecnologia
Universidade Federal de Santa Maria

ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO EM SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA POR HIDROCARBONETOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

AUTOR: RAFAEL BITENCOURT VIVIAN

ORIENTADOR: JOSÉ LUIZ SILVÉRIO DA SILVA

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 06 de agosto de 2015.

Esta pesquisa teve como finalidade delimitar uma pluma de contaminação, oriunda de um vazamento em posto revendedor de combustível, penetrando aquífero cristalino no Estado do Rio Grande do Sul. Determinaram-se com o emprego de um analisador de vapor *THERMO GASTECH*, modelo *Innova SV*, as concentrações “*in situ*” de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) existentes no solo. Para a identificação de hidrocarbonetos em fase livre, (porção de contaminantes sobrenadante na água subterrânea), empregou-se um medidor de nível digital modelo HSIFD-30, que permitiu a detecção de fluidos (contaminantes) em fase livre usando-se sonda, que mede a interface água e fluidos oleosos. Realizou-se a contagem e identificação de bactérias heterotróficas na água subterrânea, isso para verificar a existência ou não de microbiota autóctone com capacidade para degradar hidrocarbonetos derivados de petróleo. Como resultado, conseguiu-se mapear e determinar as concentrações das plumas de TPH em forma de COV a cada 0,5 m de profundidade, atingindo-se até 3,5 m. As maiores concentrações de COV, ocorreram nas profundidades de 2,5; 3,0 e 3,5 m, onde se registraram concentrações acima de 10.000 ppm, chegando inclusive a se registrar 100% LEL, limite máximo de detecção do equipamento. Quanto à fase livre, mapeou-se uma pluma de contaminação sobrenadante na água subterrânea com espessuras que variaram de 2 a 5 mm. Ambas as plumas, fase vapor e fase livre, já ultrapassaram os limites físicos do empreendimento atingindo áreas residenciais e comerciais existentes ao norte. Quanto à existência de microrganismos degradadores, foram identificadas as espécies *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus* sp., *Burkholderia glandioli*, *Pseudomonas* sp. e *Acinetobacter* sp. ambas espécies consideradas por vários autores como degradadoras de hidrocarbonetos. A identificação da área contaminada e o estudo das interações destes compostos com o meio é de extrema importância para a definição de estratégias e tecnologias visando sua recuperação.

Palavras-chave: Investigação ambiental. Hidrocarboneto. Biodegradação.

ABSTRACT

Masters dissertation
Graduate Program in Environmental Engineering
Technology Center
Federal University of Santa Maria

ANALYSIS OF CONTAMINATION IN SOIL AND GROUNDWATER FOR OIL OIL PRODUCTS

AUTHOR: RAFAEL BITENCOURT VIVIAN

ADVISOR: JOSÉ LUIZ DA SILVA SILVÉRIO

Date and Place of Defense: Santa Maria, August 6, 2015.

This research aimed to delineate the contamination plume, coming from a leak in the fuel station dealer, penetrating crystalline aquifer in the Rio Grande do Sul state southern Brazil. Determined with the use of a steam THERMO GASTECH Analyzer, model Innova SV, were measured in situ concentrations of volatile organic compounds (VOC) in soils. For the identification of hydrocarbons in free phase (portion of supernatant contaminants in groundwater). Was employed a digital level meter model HSIFD-30, which allowed the detection of fluids (contaminants) in free phase using probe that measures the water and oily fluid interface. The heterotrophic bacteria count and identification of the groundwater, to verify the existence of autochthonous microbiota with ability to degrade hydrocarbons derived from oil. As a result, were mapped and determined the concentrations of TPH plume contamination in form of VOCs every 0.5 m deep, reaching up to 3.5 m in deep. The largest concentrations of VOCs, occurred in the depths of 2.5; 3.0 and 3.5 m, where concentrations were above 10.000 ppm, even to register 100% LEL, limit of detection equipment. As the free phase, mapped a plume of contamination supernatant in groundwater with thicknesses ranging from 2 to 5 mm. Both vapour and free phase plumes, already surpassed the physical limits of the enterprise reaching existing residential and commercial areas to the North direction. The existence of microorganisms were identified species-degrading *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus* sp., *Burkholderia glandioli*, *Pseudomonas* sp. and *Acinetobacter* sp. both species considered by several authors such as hydrocarbon degrading. The identification of the contaminated area and the study of the interactions of these compounds with the medium are of the utmost importance to the development of strategies and technologies aimed at their recovery.

Keywords: Environmental research. Hydrocarbon. Biodegradation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Triângulo de textura do solo utilizado no Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS)..... | 18 |
| Figura 2 – Triângulo de textura do solo utilizado no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS)..... | 19 |
| Figura 3 – Distribuição das fases líquida e gasosa no solo..... | 20 |
| Figura 4 – Classificação dos tipos de aquíferos..... | 29 |
| Figura 5 – Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada..... | 38 |
| Figura 6 – Evolução da contaminação por hidrocarbonetos de combustíveis em subsuperfície..... | 39 |
| Figura 7 – Habitat de solo contendo partículas minerais (SA: areia, Si: silte, C: argila), matéria orgânica (OM), água (W), raízes (R), e microrganismos do solo bactéria (B), actinomicetos (A), esporos de micorrizas e hifas (My), hifas de fungos saprofiticos (H), nematódio (N), protozoário ciliado (CP), helminto (M)..... | 42 |
| Figura 8 – Mapa de localização e situação da área do estudo..... | 54 |
| Figura 9 – Nível óptico estacionado sobre a Estação Geodésica IBGE (RN 1797S), visando à transposição de cotas até a área do estudo..... | 56 |
| Figura 10 – Mapa de distribuição dos pontos amostrais (ST e PM)..... | 57 |
| Figura 11 – Perfuração da ST 03, para coleta de dados..... | 58 |
| Figura 12 – Coleta das amostras de solo para análise e envio ao laboratório do CCR/UFSM..... | 59 |
| Figura 13 – Medição do nível estático nas ST 02, após estabilização do nível freático..... | 60 |
| Figura 14 – Processo de adição de água para saturação da zona vadosa fixada até o nível inicial do ensaio na ST 15..... | 62 |
| Figura 15 – Esquema exemplificando as variáveis utilizadas para o cálculo de (K).. | 63 |
| Figura 16 – Medição de COV <i>in situ</i> , com analisador de vapor <i>THERMO GASTECH Innova SV</i> | 66 |
| Figura 17 – Medidor de nível digital modelo HSIFD-30, com sonda de interface água/óleo, para verificação de presença ou ausência de LNAPL e DNAPL..... | 67 |
| Figura 18 – Coleta de amostras de água subterrânea no PM 03, existente na área do estudo, para posterior envio ao LabMicro/UFSM..... | 68 |
| Figura 19 – Gráfico apresentando uma série histórica de análises de cromatografia gasosa para o parâmetro TPH, feito em água coletada nos poços de monitoramento existente na área do estudo..... | 69 |
| Figura 20 – Mapa de localização da área de estudos em relação às unidades litoestratigráficas que remontam o município de Caçapava do Sul..... | 73 |
| Figura 21 – Mapa planialtimétrico da área do estudo..... | 74 |
| Figura 22 – Perfis geotécnicos das sondagens a trado 01 a 06..... | 76 |
| Figura 23 – Perfis geotécnicos das sondagens a trado 07 a 14..... | 77 |
| Figura 24 – Perfis geotécnicos das sondagens a trado 15 a 17..... | 78 |
| Figura 25 – Mapa de localização da área do estudo em relação aos Domínios Hidrogeológicos que remontam o município de Caçapava do Sul..... | 82 |
| Figura 26 – Mapa de superfície potenciométrica da área do estudo..... | 84 |
| Figura 27 – Mapa de Concentrações de COV a 0,5 m de profundidade..... | 88 |
| Figura 28 – Mapa de Concentrações de COV a 1,0 m de profundidade..... | 89 |

| | |
|--|----|
| Figura 29 – Mapa de Concentrações de COV a 1,5 m de profundidade | 90 |
| Figura 30 – Mapa de Concentrações de COV a 2,0 m de profundidade | 91 |
| Figura 31 – Mapa de Concentrações de COV a 2,5 m de profundidade | 92 |
| Figura 32 – Mapa de Concentrações de COV a 3,0 m de profundidade | 93 |
| Figura 33 – Mapa de Concentrações de COV a 3,5 m de profundidade | 94 |
| Figura 34 – Gráfico apresentando as concentrações de COV | 95 |
| Figura 35 – Mapa de distribuição da fase livre (FL) de contaminantes | 97 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Classificação de solos de acordo com a granulometria | 17 |
| Tabela 2 – Valores típicos de porosidade para alguns tipos de solo | 23 |
| Tabela 3 – Valores de condutividade hidráulica, porosidade total e porosidade efetiva..... | 24 |
| Tabela 4 – Propriedades dos oxigenados, gasolina e diesel | 36 |
| Tabela 5 – Exemplos de técnicas de remediação..... | 41 |
| Tabela 6 – Espécies de microrganismos utilizados na biorremediação e respectivos autores | 43 |
| Tabela 7 – Distribuição de microrganismos em vários horizontes do perfil dos solos..... | 45 |
| Tabela 8 – Condições ótimas para a degradação de hidrocarbonetos no solo..... | 47 |
| Tabela 9 – Características dos poços de monitoramento (PM) existentes na área do estudo e níveis estáticos medidos em 27 de julho de 2014 | 70 |
| Tabela 10 – Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC)..... | 71 |
| Tabela 11 – Cotas estabelecidas para as (STs) e bocas dos (PMs)..... | 75 |
| Tabela 12 – Características físico-químicas do solo amostrado na área do estudo, apresentando o pH _{Água} : Potencial Hidrogeniônico; % MO: Porcentagem de Matéria Orgânica; % Argila: Porcentagem de argila; CTC _{Efetiva} : Capacidade de Trocas de Cátions; Saturação por bases e Saturação por Alumínio | 79 |
| Tabela 13 – Cotas altimétricas e cargas potenciométricas, estabelecidas para as (ST) e (PM)..... | 83 |
| Tabela 14 – Variação dos rebaixamentos dos níveis de água em (ST), para cálculo do coeficiente de permeabilidade (K)..... | 85 |
| Tabela 15 – Resultados obtidos para Condutividade Hidráulica (K) nas sondagens a trado 10 e 15 | 85 |
| Tabela 16 – Concentrações de COVs detectadas no solo na área do estudo | 87 |
| Tabela 17 – Resultados obtidos em ensaios de laboratório (Labmicro/UFSM) para contagem e identificação de microrganismos heterotróficos presentes na água subterrânea da área do estudo | 98 |

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|--------|--|
| ABGE | – Associação Brasileira de Geologia e Engenharia |
| ABNT | – Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| AC | – Área Contaminada |
| ANP | – Agência Nacional do Petróleo |
| API | – American Petroleum Institut |
| BTEX | – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno |
| CCR | – Centro de Ciências Rurais |
| COV | – Compostos Orgânicos Voláteis |
| CPRM | – Companhia de Pesquisas de Recursos Naturais |
| CSAO | – Caixa Separadora de Água e Óleo |
| CTC | – Capacidade de Troca de Cátions |
| D | – Diâmetro |
| DNAPL | – <i>Dense non-aqueous phase liquid</i> ou Fase Líquida Não Aquosa Densa |
| DNC | – Departamento Nacional de Combustível |
| DSCCR | – Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais |
| FA | – Fase Adsorvida |
| FD | – Fase Dissolvida |
| FEPAM | – Fundação Estadual de Proteção Ambiental |
| FL | – Fase Livre |
| FV | – Fase Vapor |
| HPA | – Hidrocarboneto Policíclico Aromático |
| IAEG | – International Association of Engieeniring Geology |
| IBGE | – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| LEL | – <i>Lower explosivit limit</i> ou Limite Mínimo de Explosividade |
| LMCC | – Laboratório de Materiais da Construção Civil |
| LNAPL | – <i>Light non-aqueous phase liquid</i> ou Fase Líquida Não Aquosa Leve |
| m | – Metro |
| mm | – Milímetro |
| MME | – Ministério de Minas e Energia |
| MO | – Matéria Orgânica |
| NE | – Nível Estático |
| pH | – Potencial Hidrogeniônico |
| PM | – Poço de Monitoramento |
| ppm | – Partes Por Milhão |
| SEAMB | – Setor de Emergência Ambiental |
| SIAGAS | – Sistema de Informação em Águas Subterrâneas |
| SiBCS | – Sistema Brasileiro de Classificação de Solos |
| ST | – Sondagens a Trado |
| SUCS | – Sistema Unificado de Classificação de Solos |
| TPH | – <i>Total petroleum hydrocarbon</i> ou Hidrocarbonetos Totais de Petróleo |
| UFMS | – Universidade Federal de Santa Maria |
| USEPA | – United States Environmental Protection Agency |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | Objetivo geral..... | 15 |
| 1.2 | Objetivos específicos..... | 15 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 | Solos..... | 16 |
| 2.1.1 | Classificação textural dos solos..... | 17 |
| 2.1.2 | Características do solo | 19 |
| 2.1.3 | Fases líquida e gasosa nas zonas saturada e não saturada..... | 20 |
| 2.1.3.1 | Zona Não Saturada | 20 |
| 2.1.3.2 | Franja Capilar | 21 |
| 2.1.3.3 | Zona Saturada..... | 21 |
| 2.1.4 | Propriedades físicas do solo..... | 21 |
| 2.1.4.1 | Porosidade Total (η) e Efetiva (η_e) | 22 |
| 2.1.4.2 | Condutividade Hidráulica (K) | 23 |
| 2.1.4.3 | Heterogeneidade do Solo | 25 |
| 2.2 | Águas subterrâneas | 26 |
| 2.2.1 | Superfície potenciométrica | 29 |
| 2.2.2 | Velocidade da água subterrânea..... | 30 |
| 2.3 | Combustíveis derivados do petróleo..... | 32 |
| 2.3.1 | Hidrocarbonetos | 33 |
| 2.3.2 | Propriedades físicas e químicas dos combustíveis líquidos..... | 34 |
| 2.3.2.1 | Densidade | 34 |
| 2.3.2.2 | Viscosidade Dinâmica | 34 |
| 2.3.2.3 | Solubilidade | 35 |
| 2.3.2.4 | Pressão de Vapor..... | 35 |
| 2.3.3 | Dinâmica dos hidrocarbonetos em subsuperfície | 36 |
| 2.4 | Principais técnicas de remediação aplicadas em áreas contaminadas | 40 |
| 2.5 | Microrganismos degradadores de hidrocarbonetos | 42 |
| 2.5.1 | Nutrientes | 47 |
| 2.5.2 | pH..... | 48 |
| 2.5.3 | Temperatura do solo | 48 |
| 2.5.4 | Umidade | 49 |
| 2.5.5 | Mecanismos de degradação..... | 50 |
| 3 | METODOLOGIA | 53 |
| 3.1 | Caracterização da área do estudo | 53 |
| 3.2 | Histórico de ocupação | 55 |
| 3.3 | Investigação geológica-geotécnica | 55 |
| 3.3.1 | Geologia regional | 55 |
| 3.3.2 | Levantamento topográfico | 55 |
| 3.3.3 | Sondagens | 56 |
| 3.3.4 | Análise física química do solo | 58 |
| 3.4 | Investigação hidrogeológica | 59 |
| 3.4.1 | Hidrogeologia regional..... | 59 |
| 3.4.2 | Superfície potenciométrica | 59 |
| 3.4.3 | Fluxo preferencial da água subterrânea | 60 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 3.4.4 | Condutividade hidráulica (K)..... | 61 |
| 3.4.5 | Velocidade da água subterrânea..... | 63 |
| 3.5 | Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) no solo..... | 64 |
| 3.6 | Determinação de contaminantes em Fase Livre (FL) na água subterrânea..... | 66 |
| 3.7 | Microrganismos degradadores presentes na água subterrânea | 68 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 69 |
| 4.1 | Histórico de ocupação | 69 |
| 4.2 | Investigação geológica-geotécnica | 72 |
| 4.2.1 | Geologia regional | 72 |
| 4.2.2 | Levantamento topográfico | 74 |
| 4.2.3 | Sondagem | 75 |
| 4.2.4 | Análise física química do solo | 78 |
| 4.2.4.1 | Potencial Hidrogeniônico (pH)..... | 79 |
| 4.2.4.2 | Teor de Matéria Orgânica (MO)..... | 80 |
| 4.2.4.3 | Teor de Argila e Textura..... | 80 |
| 4.2.4.4 | Capacidade de Trocas de Cátions (CTC _{Efet.})..... | 81 |
| 4.3 | Investigação hidrogeológica | 81 |
| 4.3.1 | Hidrogeologia regional..... | 81 |
| 4.3.2 | Superfície potenciométrica e fluxo preferencial da água subterrânea | 83 |
| 4.3.3 | Condutividade hidráulica (K)..... | 85 |
| 4.3.4 | Velocidade da água subterrânea..... | 86 |
| 4.4 | Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) no solo..... | 86 |
| 4.5 | Determinação de contaminantes em Fase Livre (FL) na água subterrânea..... | 96 |
| 4.6 | Microrganismos degradadores presentes na água subterrânea | 98 |
| 5 | CONCLUSÕES | 101 |
| 6 | RECOMENDAÇÕES..... | 103 |
| | REFERÊNCIAS..... | 104 |

1 INTRODUÇÃO

A contaminação dos solos e de mananciais hídricos (superficiais e subterrâneos) por hidrocarbonetos derivados de petróleo tem sido bastante discutida nas últimas décadas, da mesma forma em que a gestão integrada, dos recursos hídricos também tem sido discutida, nas mais variadas esferas organizacionais da sociedade.

Atualmente as ações que integram o campo da gestão ambiental estão sendo arroladas em diferentes cenários, que dependem da articulação de processos de ordem física, biológica, econômica, política e cultural, para que haja na gestão integrada dos recursos hídricos, espaço para discussão de alternativas que deslumbrem, não só metas de prevenção, mas também investimentos em pesquisa de novas tecnologias, que sejam mais eficientes operacionalmente e economicamente, no que se refere à identificação dos mais variados quadros de contaminação do solo e mananciais hídricos, e também, na sua efetiva recuperação.

Ao analisarem-se os combustíveis derivados de petróleo, os quais movimentam a grande indústria dos transportes, vê-se que conseqüentemente, a cadeia produtiva do petróleo e seus derivados, necessitam de um grande investimento em infraestrutura e logística para atender o mercado (FERREIRA; ZUQUETTE, 1998).

Considerando, a complexidade dos ambientes associados a essa cadeia produtiva, são diversas as origens de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, envolvendo o transporte de combustíveis por navios, caminhões ou dutos e principalmente em escala local, devido a vazamentos provenientes de Sistemas de Armazenamento Subterrâneos de Combustíveis (SASC) em Postos Revendedores de Combustíveis (CORSEUIL; SCHNEIDER, 2005).

No Brasil existem 39.450 postos revendedores de combustíveis, autorizados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) a comercializar derivados de petróleo. Desses 41% se localizam no sudeste, 22,7% no nordeste, 20,5% na região sul, 8,6% no centro-oeste e 7,2% na região norte. Os estados com maior concentração de postos revendedores de combustível são: São Paulo 23%, Minas Gerais 10,8%, Rio Grande do Sul 7,9%, Paraná 7,2%, Bahia 5,9% e Rio de Janeiro 5,7% (ANP, 2013).

Diante de toda essa estrutura logística, as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação dos solos e mananciais hídricos, principalmente por vazamentos em SASC em postos revendedores de combustíveis, vêm crescendo.

Segundo CETESB (2011), os vazamentos em postos revendedores de combustíveis foram responsáveis por 79% dos casos de áreas contaminadas naquele estado.

No Rio Grande do Sul, de acordo com FEPAM (2015), entre 25 de março 1994 até 01 de maio de 2015 foram registrados 623 acidentes no estado, com cargas envolvendo combustíveis oleosos e outros derivados de petróleo.

Atualmente, com relação às legislações estaduais, os estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina lideram o “*ranking*” dos estados mais preparados para lidar com o tema, pois estes possuem legislação específica, que dispõe sobre a matéria (CORSEUIL; SCHNEIDER, 2005). No Rio Grande do Sul, ainda não existe nenhuma legislação que trate especificamente sobre o tema.

A abordagem de áreas contaminadas por empreendimentos potencialmente poluidores, em especial os que compõem a cadeia produtiva do petróleo, apontam para um cenário de natureza eminentemente multidisciplinar das ações necessárias para caracterizar a dinâmica destes compostos em subsuperfície, principalmente devido às complexidades físicas, químicas e bióticas do solo e dos mananciais hídricos, assim como, dos fenômenos geoquímicos e bioquímicos catalisados, a partir, das interações entre o meio e esses compostos (AZAMBUJA et al., 2000).

Hoje, é consenso de que quanto mais avançado for o estágio de desenvolvimento da sociedade, mais diversificadas serão as formas de interação entre o homem e o planeta. Como já foi dito, com o advento da indústria dos transportes e o aparato logístico para atender a demanda deste setor, são muitas as áreas consideradas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, devido a vazamentos em SASC em postos revendedores de combustíveis. Segundo estimativas da DEFENSORIA DAS ÁGUAS (2004), a contaminação do solo e água subterrânea provenientes de vazamentos em SASC é bastante elevado, considerando a existência de mais de 39 mil postos revendedores de combustíveis no país e muitos com SASC com idade avançada, sujeitos a vazamentos.

Sendo assim, justifica-se a presente pesquisa, devido às poucas informações disponíveis, sobre o número de áreas contaminadas existentes no Estado do Rio Grande do Sul e principalmente pela falta de dados que ajudem a entender as

interações dos hidrocarbonetos com o fluxo freático, com os argilominerais e comunidades microbiológicas presentes no solo e na água subterrânea.

Portanto, pesquisar e entender estas interações, do ponto de vista da gestão dos recursos hídricos, é de fundamental importância; pois as mesmas são integrantes indissociáveis do ciclo hidrológico e devem ser objetos de estudo para a formulação de diretrizes, que visem à implementação de uma Política Nacional dos Recursos Hídricos, capaz de alterar do ponto de vista da conservação e, conseqüentemente, da saúde pública, a realidade atual de degradação em que se encontram os recursos hídricos.

1.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo identificar e delimitar a distribuição espacial de uma pluma de contaminação, oriunda de vazamento no SASC de um posto revendedor de combustíveis no município de Caçapava do Sul – RS.

1.2 Objetivos específicos

- a. Avaliar a presença ou ausência de compostos orgânicos voláteis (COV) no solo, os quais representam a porção de contaminantes em fase vapor (FV);
- b. Identificar a presença ou ausência de contaminantes em fase livre (FL) na água subterrânea;
- c. Verificar a presença ou ausência de microrganismos degradadores de hidrocarbonetos, presentes na água subterrânea.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados conceitos e temas importantes, focados nos objetivos desta pesquisa, que se referem à análise de contaminação no solo e água subterrânea, causada por hidrocarbonetos derivado de petróleo.

2.1 Solos

Os solos são materiais resultantes do intemperismo (químico/físico) das rochas, que se dá por desintegração química, como a dissolução de alguns minerais e também por desintegração física, como a fragmentação mecânica (PRESS et al., 2006).

Segundo Pinto (2000 apud SILVA, 2002, p. 06), os fatores responsáveis pela origem dos solos são:

- a. Clima: regula a ação da água da chuva e temperatura, atuando diretamente na formação do solo, promovendo a alteração de seus minerais constituintes ou indiretamente sob os processos oriundos da decomposição de material vegetal, como a produção, acúmulo e migração do húmus;
- b. Material de origem: representa a natureza da rocha matriz, caracterizada pela sua composição mineralógica e grau de fraturamento, que irá determinar a circulação interna da água, responsável pelo desenvolvimento do solo, através de processos físico e químicos;
- c. Agentes bióticos: contribuem com a ciclagem de materiais, nutrientes orgânicos e minerais, indispensáveis, como a ação dos ácidos húmicos resultantes da decomposição de restos de vegetais e animais, que altera os minerais e acelera o processo evolutivo dos solos;
- d. Relevo: atua diretamente na dinâmica da água, regulando os processos decorrentes como erosão e sedimentação;
- e. Tempo: corresponde ao grau de evolução de um determinado tipo de solo.

2.1.1 Classificação textural dos solos

A classificação textural ou granulométrica distingue os diferentes tipos de solos de acordo com o tamanho dos grãos que os compõem (SILVA, 2002). Na (Tabela 1), apresenta-se a classificação dos solos segundo a sua granulometria, conforme a Associação Brasileira de Norma Técnica (ABNT) 6502/1995.

Tabela 1 – Classificação de solos de acordo com a granulometria

| FRAÇÃO | DIÂMETRO DA PARTÍCULA – D (mm) |
|---------------|---------------------------------------|
| Argila | $D < 0,005$ |
| Silte | $0,005 < D < 0,05$ |
| Areia fina | $0,05 < D < 0,42$ |
| Areia média | $0,42 < D < 2,0$ |
| Areia grossa | $2,0 < D < 4,8$ |
| Pedregulho | $4,8 < D < 76$ |

Fonte: ABNT (1995).

De acordo com Casagrande (1948 apud SILVA, 2002, p. 07), os processos geológicos responsáveis pela formação dos solos são o intemperismo e as erosões, onde o intemperismo origina os solos residuais, os quais são solos formados a partir da decomposição da rocha de origem, permanecendo no local, sem sofrer qualquer tipo de transporte. Já as erosões, originam os solos transportados, os quais são solos que foram transportados do local onde se originaram até o local onde foram depositados, como os solos eólicos, aluviões e sedimentos marinhos.

Atualmente, para a classificação dos grupos texturais dos solos, são utilizados sistemas baseados em notações simples, binária ou ternária (EMBRAPA, 2013). O Sistema Unificado de Classificação dos Solos (SUCS) é amplamente usado, esse sistema classifica os solos de acordo com as propriedades de engenharia, é baseado na textura, gradação e limite de liquidez do solo (GUIGUER, 2000).

As categorias de textura, para esse sistema de classificação, estão apresentadas na (Figura 1), variando de argila, silte e areia, conforme os três vértices do triângulo, onde a classificação textural se difere nos seguintes grupamentos texturais:

- CH - argilas inorgânicas de alta plasticidade;
- CL - argilas inorgânicas de plasticidade média à baixa;
- ML - siltes inorgânicos e areias muito finas, areias finas siltosas ou argilosas ou sedimentos argilosos com plasticidade mínima;
- SC - areias argilosas, mistura de areias e argila;
- SM - areias siltosas, misturas de areias e silte;
- SP - areias de tamanhos não uniformes.

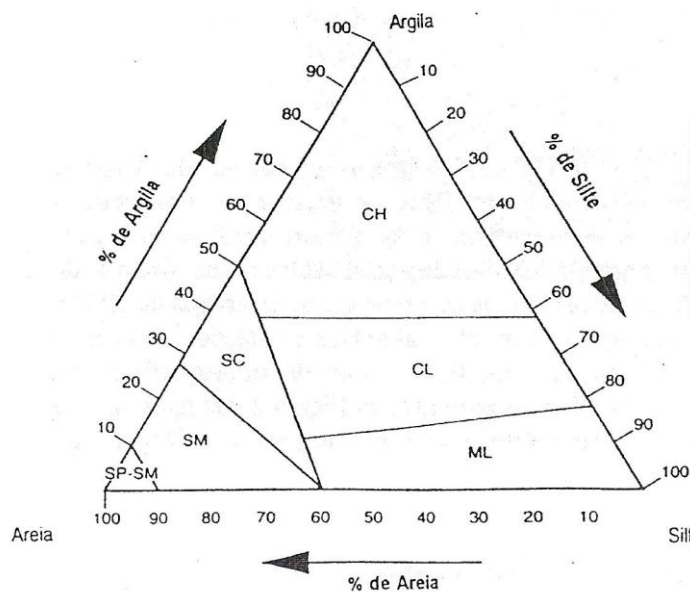


Figura 1 – Triângulo de textura do solo utilizado no Sistema Unificado de Classificação de Solos (SUCS)

Fonte: API (1993 apud GUIGUER, 2000, p. 05).

No Brasil, é adotado o sistema de classificação de solos próprios, denominado de Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), o qual é o sistema taxonômico oficial das classes de solo do país. Em termos de textura, este sistema é semelhante ao SUCS.

No SiBCS, segundo EMBRAPA (2013), são utilizados os seguintes grupamentos texturais para a classificação do solo:

- a. Textura arenosa: material que compreende as classes texturais areia e areia franca, ou seja, teor de areia menos teor de argila > 700 g/Kg;

- b. Textura média: material com menos de 350 g/Kg de argila e mais de 150 g/Kg de areia, excluídas as classes texturais areia e areia franca;
- c. Textura argilosa: material com conteúdo de argila entre 350 g/Kg e 600 g/Kg;
- d. Textura muito argilosa: material com conteúdo de argila superior a 600 g/Kg.

Na (Figura 2) é apresentado o triângulo de textura do solo utilizado no SiBCS.

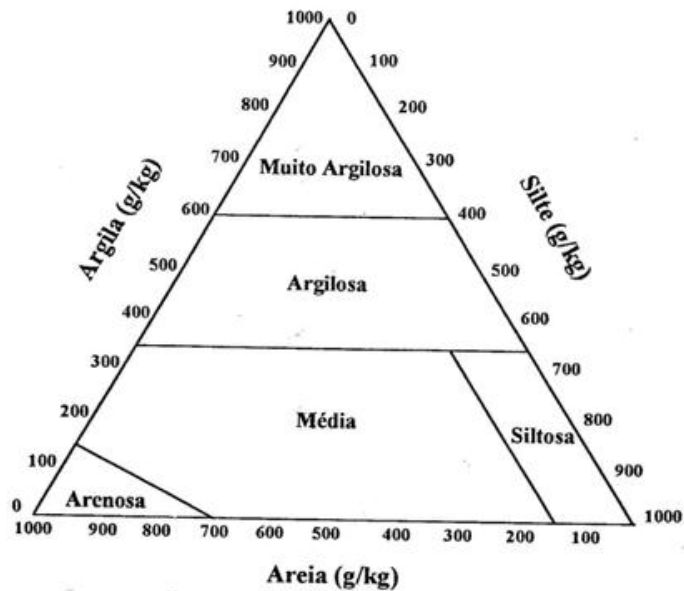


Figura 2 – Triângulo de textura do solo utilizado no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS)

Fonte: EMBRAPA (2013).

2.1.2 Características do solo

Os solos são compostos por material mineral e orgânico não consolidados (soltos), que se estendem até o embasamento de rocha. A matriz do solo consiste em ar ou vapor, água e uma variedade de sólidos (GUIGUER, 2000).

Segundo Pinto (2000 apud SILVA, 2002, p. 10), o volume total do solo é constituído por três fases: a sólida, representada por partículas que se acomodam

para formar o seu arcabouço estrutural, a líquida e a gasosa, que irão preencher o volume restante do solo, também chamado de vazios. Desta forma, o comportamento de um tipo específico de solo dependerá da quantidade relativa de suas fases (sólida, líquida e gasosa).

2.1.3 Fases líquida e gasosa nas zonas saturada e não saturada

A distribuição de água e ar no solo é amplamente determinada pela quantidade de água disponível e pelo tipo, estrutura e estratificação do solo (GUIGUER, 2000). A (Figura 3) traz a distribuição dessas fases no solo.

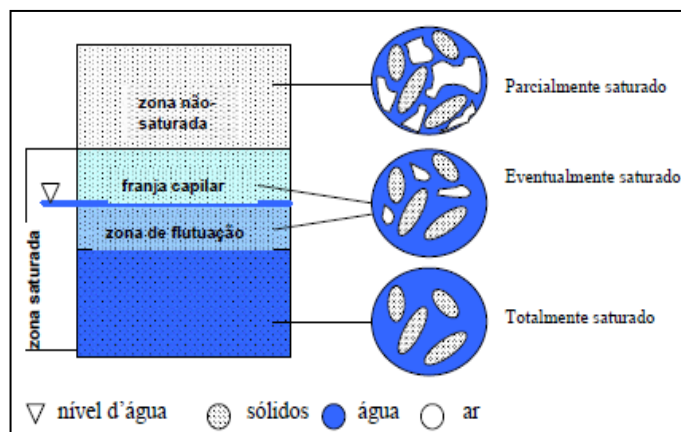


Figura 3 – Distribuição das fases líquida e gasosa no solo modificado de API

Fonte: (1993 apud GUIGUER, 2000, p. 04).

2.1.3.1 Zona Não Saturada

Conforme Cleary (1989), a zona não saturada compreende a faixa de solo que vai da superfície até o topo da franja capilar. Nela também ocorre a presença de água e gases, principalmente ar e vapor d'água, que estão presentes nos espaços intergranulares. A água, nesta região, encontra-se sob pressão negativa devido ao potencial de sucção e tensão capilar.

2.1.3.2 Franja Capilar

Segundo Guiguer (2000), a franja capilar separa a zona não saturada da zona saturada, apresentando espessura variável. Característica esta, que está diretamente associada à textura dos solos. Para Cleary (1989), a capilaridade, processo responsável pela formação da franja capilar e que ocorre nas proximidades do nível d'água, resulta da ação de duas forças de atração atuantes sobre as moléculas de água: uma ascendente, devido à tensão superficial da interface ar / argila (ascensão capilar) e a outra, exercida pelas moléculas das fases líquida e sólida.

2.1.3.3 Zona Saturada

A zona saturada, também chamada de zona de saturação, situa-se abaixo da superfície freática e apresenta água em toda a totalidade dos poros do solo, num estado de pressão positiva (MANOEL FILHO, 1997).

De acordo com Guiguer (2000), a zona saturada se estende desde o topo da franja capilar até o fundo do lençol freático, onde os espaços entre os sólidos do solo vão estar sempre preenchidos por água.

2.1.4 Propriedades físicas do solo

Aqui serão abordadas as propriedades físicas do solo que mais influenciam no comportamento dos hidrocarbonetos em subsuperfície, como a porosidade, condutividade hidráulica e heterogeneidade.

2.1.4.1 Porosidade Total (η) e Efetiva (η_e)

Porosidade Total (η) corresponde à proporção entre o volume de espaços vazios no solo ou rocha e o volume total da matriz do solo, seus valores são expressos em porcentagem, a qual dependerá do tamanho e formato das partículas constituintes do solo, bem como, do arranjo dessas partículas (HEATH, 1983).

A porosidade é uma propriedade física definida pela relação entre o volume de vazios e o volume total de certo material (solo ou rocha). Ela é referida como:

$$\eta = \frac{V_t - V_s}{V_t} = \frac{V_v}{V_t} \quad (1)$$

Onde:

η = é a porosidade como uma fração decimal;

V_t = é o volume total de amostra de solo ou rocha;

V_s = é o volume de partículas na amostra;

V_v = é o volume de abertura (vazios);

Ao multiplicar-se a porosidade determinada por 100, o resultado será a porosidade expressa em porcentagem (HEATH, 1983). Existem dois tipos fundamentais de porosidade nos materiais terrestres, os quais são conhecidos como: primária e secundária.

A porosidade primária é gerada juntamente com o sedimento ou rocha, sendo caracterizada nas rochas sedimentares pelos espaços entre os grãos (porosidade intergranular) ou planos de estratificação. Nos materiais sedimentares, o tamanho e a forma das partículas, o seu grau de seleção e a presença de cimentação, influenciam a porosidade (HEATH, 1983).

Já a porosidade secundária advém de processos geológicos, que afetam o meio poroso ou cristalino, como por exemplo, vesículas ou amígdalas em rochas vulcânicas ou também a dissolução de cimentos calcários em arenitos (TEIXEIRA et al., 2000).

Porosidade Efetiva (η_e) é definida como a quantidade de água fornecida por unidade de volume do material, ou seja, a razão entre o volume de água efetivamente liberada por gravidade de uma amostra de rocha porosa saturada e o

volume total. Assim como a porosidade total, a porosidade efetiva é uma grandeza adimensional, podendo ser expressa também em porcentagem (HEATH, 1983). E é definida pela seguinte equação:

$$\eta_e = V_D / V \quad (2)$$

Onde:

η_e = é a porosidade efetiva;

V_D = é o volume de água drenada por gravidade;

V = é o volume total;

Na (Tabela 2) são apresentados valores típicos de porosidade para alguns tipos de solos.

Tabela 2 – Valores típicos de porosidade para alguns tipos de solo

| TIPOS DE SOLO | VARIAÇÃO DE POROSIDADE |
|------------------------------|-------------------------------|
| Areia ou cascalho | 25 a 40 % |
| Areia e cascalho, misturados | 25 a 35 % |
| Sedimentos glaciais | 10 a 20 % |
| Argilas | 33 a 60 % |

Fonte: (GUIGUER, 2000).

Guiguer (2000) afirma que apesar das argilas e alguns solos orgânicos apresentarem uma porosidade total elevada, os vazios intergranulares e a porosidade efetiva destes solos são menores, quando comparados a tipos litológicos mais grosseiros. Fato este, que segundo Heath (1983) torna a porosidade efetiva um dos aspectos mais importantes a ser avaliado em um meio poroso ou cristalino, pois esta, afeta os parâmetros hidrodinâmicos do meio.

2.1.4.2 Condutividade Hidráulica (K)

O coeficiente de proporcionalidade K que aparece na lei de Darcy, também chamado de condutividade hidráulica, leva em conta as características do meio,

incluindo porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas sólidas, além das características do fluido considerado (viscosidade e massa específica) (FEITOSA; MANOEL FILHO, 2000).

Obviamente, um fluido viscoso terá no meio poroso velocidade diferente da velocidade da água, que tem baixa viscosidade. Além disso, um líquido mais denso terá características de escoamento diferentes de um líquido menos denso. A condutividade hidráulica pode ser expressa em função dos parâmetros do meio e do fluido através da seguinte equação:

$$K = k \cdot \rho \cdot g / \mu = k \cdot g / V \quad (3)$$

Onde:

K = Condutividade hidráulica;

k = Permeabilidade intrínseca do meio poroso;

ρ e μ = Representam as características do fluido, respectivamente massa específica e viscosidade absoluta;

g = Aceleração da gravidade.

Assim, quanto mais permeável o material geológico, maior o valor da condutividade hidráulica (CLEARY, 1989), conforme mostra a (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores de condutividade hidráulica, porosidade total e porosidade efetiva

| Sedimentos | Condutividade K (cm/s) | Porosidade Total (%) | Porosidade Efet. (%) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Cascalho | $1 \cdot 10^{-2}$ | 25-50 | 12-35 |
| Areia bem selecionada | $10^{-1} - 10^{-3}$ | 20-35 | 15-35 |
| Silte arenoso, areia fina | $10^{-3} - 10^{-5}$ | 10-20 | 10-28 |
| Silte, areia siltica, argila arenosa | $10^{-4} - 10^{-6}$ | 35-50 | 3-19 |
| Argila | $10^{-6} - 10^{-9}$ | 33-60 | 0-5 |
| Rochas Sedimentares | | | |
| Arenito | $3 \cdot 10^{-8} - 6 \cdot 10^{-4}$ | 5-30 | |
| Folhelho | $10^{-11} - 2 \cdot 10^{-7}$ | 21-41 | |
| Calcário | $1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-4}$ | 0-20 | |
| Rocha Cristalinas | | | |
| Granito | $8 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-2}$ | 0,1 | |
| Basalto | $2 \cdot 10^{-9} - 4 \cdot 10^{-5}$ | 3-35 | |
| Rocha cristalina fraturada | $8 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-2}$ | 0-10 | |

Fonte: (NORTON; KNAPP, 1977; FETTER, 1988; DOMENICO; SCHWARTZ, 1990).

Entre as propriedades físicas do solo, a condutividade hidráulica é uma das mais importantes quando se estudam fenômenos que, de alguma forma, estão ligados ao movimento da água no solo (JONG; LIBARDI, 1999).

Segundo Guiguer (2000) a qualidade da água presente no solo e as características e concentrações dos constituintes dos hidrocarbonetos, derivados de petróleo, podem influenciar significativamente no comportamento dos combustíveis líquidos no solo. O autor traz como exemplo, um solo, que próximo da superfície, tem uma baixa taxa de umidade e um elevado teor de matéria orgânica, o qual tenderá a reter os constituintes de peso molecular maior durante um vazamento de combustível.

De acordo com a teoria de Darcy, o fluxo que atravessa um meio poroso homogêneo e isotrópico apresenta velocidade constante, perdendo carga em função do tipo de material constituinte (AZEVEDO; ALBUQUERQUE FILHO, 1998). A equação a seguir define a Lei de Darcy sendo válida para fluxos saturados e não saturados (CLEARY, 1989):

$$V_d = q = Q/A = - K \cdot \Delta H/\Delta X \quad (4)$$

Onde:

V_d = Velocidade de Darcy;

q = Descarga específica;

Q = Taxa volumétrica de fluxo;

A = Área da seção transversal perpendicular à direção de fluxo;

K = Condutividade hidráulica;

ΔH = Perda de carga hidráulica através da distância.

2.1.4.3 Heterogeneidade do Solo

Segundo Guiguer (2000) a heterogeneidade do solo refere-se à variação em estrutura, estratificação, tipo e tamanho das partículas do solo. Esta heterogeneidade acarreta em diferenças na porosidade e condutividade hidráulica, dentro ou entre as diferentes camadas de solo. Essas camadas podem consistir de

diferentes tipos de solo com porosidade e condutividades hidráulicas diferentes, o que irá influenciar diretamente as vias de percolação dos combustíveis provenientes de vazamentos.

Segundo Cabral (1997) os aquíferos heterogêneos, de ocorrência mais comum, são constituídos por tipos litológicos de diferentes condutividades hidráulicas. Nos aquíferos sedimentares as heterogeneidades resultam da superposição de diferentes estruturas.

2.2 Águas subterrâneas

Segundo Hirata (2000), a água doce representa apenas 2,5% do total da água existente na natureza, o restante 97,5% encontra-se nos oceanos. A maior parte da água doce, aproximadamente 2,5%, está distribuída da seguinte forma no planeta:

- a. 68,9% estão congeladas nas calotas polares e geleiras;
- b. 29,9% em aquíferos;
- c. 0,9 % como umidade do solo e vapor de água na atmosfera;
- d. 0,3% em rios e lagos.

Guiguer (2000) destaca que água subterrânea corresponde a toda a água encontrada na zona saturada. A precipitação pluviométrica é responsável pela maior parte da recarga de água subterrânea, onde a água proveniente da precipitação entra por infiltração no sistema de águas subterrâneas na área de recarga.

De acordo com Cleary et al. (1984), depois de infiltrar através da superfície do solo, parte da água das chuvas consegue percolar pelos poros até atingir certa profundidade, sendo que ao longo de seu caminho, parte dela ficará retida nesses poros, passando a representar a umidade do solo, enquanto o restante continua percolando até atingir a camada impermeável.

Segundo Teixeira et al. (2000), toda a água que atinge a camada impermeável se deposita sobre ela, de forma que, até um determinado nível, de baixo para cima, todo o ar existente no interior dos poros será expulso e substituído por água. Assim, passará a existir no solo uma linha imaginária, chamada de linha

freática e, abaixo dela, todos os poros encontrar-se-ão preenchidos por água. Neste passo, esta porção de solo delimitada pela camada impermeável e pela linha freática encontra-se saturada, acumulando um grande volume de água, o qual é denominado de lençol freático, sendo esta água a principal responsável pela manutenção das nascentes, além do nível de base dos rios (HEATH, 1983).

Para Guiguer (2000) lençol freático é a superfície por onde a pressão da água nos vazios é igual a pressão atmosférica local, ou seja, na prática, o lençol freático é o lugar por onde a água entra e se aloja, como um poço raso, uma sondagem ou uma escavação. O nível do lençol freático flutua naturalmente durante o ano todo, fazendo parte de um ciclo hidrológico, onde esta flutuação varia de alguns centímetros até algumas dezenas de metros, dependendo da área.

Em determinadas situações, este tipo de lençol poderá ser abastecido apenas com a água que infiltra na bacia hidrográfica a que pertence, ou então, por águas que infiltraram na bacia hidrográfica vizinha (GUIGUER, 2000). Em situações onde o divisor de águas é diferente do divisor freático, além de receber águas da bacia, a que pertence um lençol freático, também será abastecido por águas que infiltrarem em outra bacia, sob a qual o divisor freático se localiza (TEIXEIRA et al., 2000).

No entanto, a água no interior do solo não existe somente acima da camada impermeável, mas também, poderá ser encontrada abaixo da mesma, em formações geológicas permeáveis. Esta água subterrânea contida nas formações geológicas formam os aquíferos, os quais são unidades rochosas ou de sedimentos permeáveis, que armazenam e transmitem volumes significativos de água subterrânea passíveis de ser explorados pela sociedade (CLEARY, 2007).

Segundo Guiguer (2000) um aquífero é uma camada que contém água, composta por rocha permeável, areia ou cascalho e que pode transportar quantidades significativas de água subterrânea para poços e nascentes. O autor afirma que a palavra significativa é subjetiva, uma vez que seu sentido pode variar de acordo com a quantidade e a qualidade de água necessária para um determinado fim. De acordo com o autor, vários hidrólogos comumente classificam os aquíferos como não confinados e confinados.

A Companhia de Pesquisas de Recursos Naturais (CPRM, 2013) define que o aquífero livre ou freático (não confinado) é aquele constituído por uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante em toda a sua extensão e

limitado na base por uma camada impermeável, onde a superfície superior da zona saturada está em equilíbrio com a pressão atmosférica.

Oliveira e Souza (2008) salientam que esses são os aquíferos mais comuns e mais explorados pela população e também os que apresentam maiores problemas de contaminação devido a sua alta vulnerabilidade.

CPRM (2013) define aquífero confinado como aquele constituído por uma formação geológica permeável, confinada entre duas camadas impermeáveis ou semipermeáveis. A pressão da água no topo da zona saturada é maior do que a pressão atmosférica naquele ponto, o que faz com que a água ascenda na coluna de água no poço para além da zona aquífera e o seu reabastecimento ou recarga, através das chuvas, dá-se preferencialmente nos locais onde a formação aflora na superfície topográfica do terreno.

De acordo com Azevedo e Albuquerque Filho (1998) os aquíferos podem ser classificados de acordo com a formação geológica em:

- a. Aquicludes: é formado por materiais porosos com capacidade para armazenar água, atingindo em alguns casos o grau de saturação máximo, porém, é incapaz de transmitir água. Estes correspondem a formações impermeáveis, como as camadas de argila;
- b. Aquitardo: formado por uma camada ou rochas semipermeáveis, delimitada no topo e/ou na base por camadas com permeabilidade muito maiores. Apesar de armazenarem água em quantidades significativas, não permitem a sua circulação com eficiência. Incluem-se as argilas siltosas ou arenosas;
- c. Aquifugos: correspondem a materiais impermeáveis, com baixo grau de porosidade, que não armazenam e nem transmitem água. Como exemplo citam-se as rochas duras, cristalinas, metamórficas e vulcânicas, sem fraturamento ou alteração.

Segundo Teixeira et al. (2000), a água subterrânea pode mover-se lentamente pelos poros ou vazios originais da rocha (porosidade primária) ou nas fissuras e cavidades de dissolução, desenvolvidas após a sua formação (porosidade secundária). A porosidade primária ocorre geralmente nas rochas sedimentares, dando origem aos aquíferos porosos. A porosidade secundária está associada ao

chamado meio anisotrópico, originando os aquíferos fissurais. No caso de fraturas e fissuras em rochas cristalinas (ígneas e metamórficas) e o aquífero cárstico, no caso da dissolução de rochas carbonáticas (Figura 4).

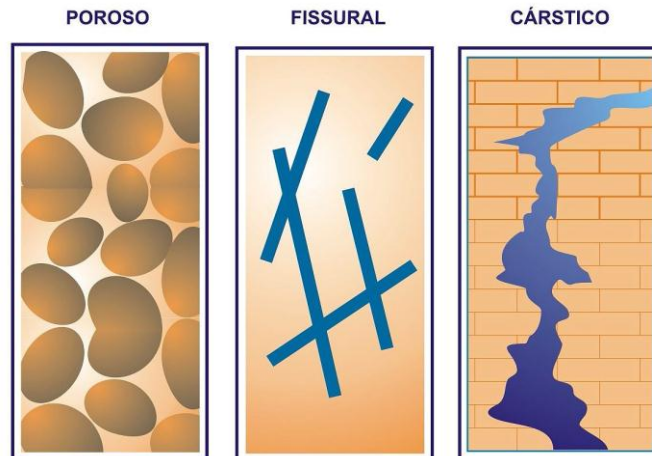


Figura 4 – Classificação dos tipos de aquíferos

Fonte: (TEIXEIRA et al., 2000).

2.2.1 Superfície potenciométrica

Superfície virtual ou imaginária que representa o nível da água do aquífero e que indica o nível de energia mecânica da água (CLEARY, 1989). É formada pela união das cargas hidráulicas medidas nos poços instalados num determinado aquífero. A carga hidráulica é dada pela soma do potencial gravitacional e de pressão de cada ponto, podendo ser simplesmente adquirida pela relação do nível d'água de cada poço relacionado a um datum qualquer (HEATH, 1983).

Os níveis de água nos poços que penetram um aquífero freático, sob condições de fluxo horizontal, serão iguais ao nível do lençol freático em torno desses poços. Quando esses níveis são unidos, fica definido um plano chamado lençol freático ou superfície potenciométrica. Essa superfície móvel descreve não somente o potencial total da água, mas é literalmente o contorno físico do lençol freático (CLEARY, 1989).

Desta forma, a superfície potenciométrica indica pontos equipotenciais, onde se traça perpendicularmente a essas, setas, as quais indicam a direção do fluxo preferencial das águas subterrâneas, isso sob a ação da gravidade e de parâmetros heterodinâmicos das rochas (MOREIRA, 2005).

Segundo Heath (1983), para o aquífero freático, onde a zona saturada encontra-se sob pressão atmosférica, a união dos pontos corresponderá ao nível freático. Já para aquíferos confinados, a medição dos pontos corresponde a pressão sob a qual o aquífero é submetido naquele ponto. Dessa forma a superfície potenciométrica formada pela união das medições em um aquífero confinado não necessariamente corresponde ao contorno físico do aquífero, mas possivelmente, à própria camada confinante superior.

2.2.2 Velocidade da água subterrânea

Segundo Heath (1983) a velocidade aparente (q), também chamada de velocidade de Darcy ou descarga específica, pode ser definida como a vazão por unidade de área.

$$q=Q/A \quad (5)$$

Onde:

q = Velocidade aparente;

Q = Vazão;

A = Área.

Entretanto, este parâmetro “ q ” não representa a velocidade real do fluxo, já que a seção considerada “ A ” representa a área total, ou seja, a área correspondente aos vazios e a área correspondente à parte sólida (HEATH 1983).

A área da seção transversal do escoamento pelos poros é bem menor que a área de seção do aquífero e pode ser obtida multiplicando-se a área pela porosidade efetiva para fluxo.

$$A_p= n_e * A_t \quad (6)$$

Onde:

Ap = Área correspondente aos vazios;

n_e = Porosidade efetiva;

At = Área correspondente à parte sólida.

Portanto, de acordo com Heath (1983) a velocidade linear média, ou seja, a velocidade verdadeira de escoamento pelos poros será:

$$V=Q/n_e*At \quad (7)$$

Onde:

V = Velocidade verdadeira;

Q = Vazão;

n_e = Porosidade efetiva;

At = Área correspondente à parte sólida.

A relação entre a velocidade verdadeira e a velocidade aparente depende da porosidade efetiva para o fluxo (HEATH, 1983), ou seja:

$$V=q/n_e \quad (8)$$

Onde:

V = Velocidade verdadeira;

q = Velocidade aparente;

n_e = Porosidade efetiva.

Para permitir o entendimento do transporte dos contaminantes pela água subterrânea, Fetter (1993) orienta a seguinte adaptação da lei de Darcy, quando existir a provável condição de velocidade e fluxo subterrâneo no meio poroso, onde se pressupõe a existência de uma condição de fluxo em meio poroso isotrópico e sob pressão atmosférica, condicionantes estas, que permitem a utilização da equação de Darcy.

$$V=[(K/n_e)*\Delta V/\Delta H]*315360 \quad (9)$$

Onde:

V = Velocidade do Fluxo das Águas Subterrâneas;

K = Coeficiente de Condutividade Hidráulica do Meio Aquífero;

n_e = Porosidade Efetiva do Solo;

ΔV/ΔH = Gradiente Topográfico Local;

315360 = Constante para Transformar cm/s em m/ano.

2.3 Combustíveis derivados do petróleo

Segundo Fetter (1999 apud SILVA, 2002, p. 21) o petróleo é uma substância complexa, formado por uma mistura de compostos orgânicos, na maior parte, hidrocarbonetos de peso molecular variável, apresentando em média 84,5% de carbono, 13% de hidrogênio, 1,5% de enxofre, 0,5% de nitrogênio e 0,5% de oxigênio.

No petróleo podem ser encontrados mais de 600 hidrocarbonetos, sendo aproximadamente 25% alcanos, 50% cicloalcanos, 17% aromáticos, incluindo os aromáticos policíclicos e 8% compostos asfálticos, constituídos por cadeias carbônicas de peso molecular elevado, com mais de 40 átomos de carbono (FERREIRA; ZUQUETTE, 1998).

Para o processamento inicial e beneficiamento do petróleo têm-se a separação por destilação em várias frações, estas caracterizadas pelos intervalos de temperatura e pressão, além da destilação, vários processos de refinaria são utilizados para otimizar a obtenção de certos produtos desejados (MARIANO, 2006).

As frações destiladas do petróleo podem ser classificadas em três grupos, de acordo com o número de átomos de carbono nas moléculas (USEPA, 2004), onde têm-se, as gasolinas (4 a 12 átomos de carbono), os destilados médios (9 a 20 átomos de carbono) e óleos combustíveis pesados (mais de 14 átomos de carbono).

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

oxigenados como o etanol tem a função de aumentar o índice de octanagem da gasolina automotiva e reduzir a poluição atmosférica (MARIANO, 2006). O óleo diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos de cadeias simples, não ramificadas. Em relação à gasolina, o óleo diesel apresenta moléculas com tamanhos maiores de cadeias, o que confere a este combustível maior massa específica, menor volatilidade e menor solubilidade em água (FETTER, 1993).

Segundo Lee et al. (1988), a alta concentração de aromáticos, principalmente no óleo diesel, é decorrente do seu processo de produção, este é destilado em uma faixa de temperatura similar àquela em que são destilados os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e os derivados alquílicos entre 160 a 410° C. A gasolina, por exemplo, é deionizada na faixa de 80 a 120° C apresentando uma menor fração de HPA quando comparado ao diesel.

2.3.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio. Em geral são divididos em alifáticos e aromáticos, diferenciando-se pelas ligações carbônicas (SILVA, 2002). Os aromáticos diferenciam-se dos alifáticos por apresentarem um ou mais anéis de benzeno como componentes estruturais; a ligação entre as estruturas aromáticas contribuem para a polaridade, ocorrendo assim o oposto com os compostos alifáticos que são apolares ou muito pouco polares. A polaridade das estruturas dos hidrocarbonetos explica como as moléculas desses compostos interagem entre si e com a água (POTTER; SIMMONS, 1998).

Os hidrocarbonetos alifáticos são o grupo dos alcanos, cicloalcanos e alcenos, conforme o tipo de ligação apresentada entre os átomos de carbono, respectivamente simples, dupla ou tripla ligação. Os alcanos também apresentam estrutura cíclica, sendo assim chamados cicloalcanos, também conhecidos como cicloparafinas. Já os hidrocarbonetos aromáticos são representados pelos monoaromáticos, conhecidos também, como compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), e os poliaromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) formados pela fusão de dois ou mais anéis de benzeno, como os

compostos policíclicos antraceno, pireno e fenantreno, entre outros (LEE et al., 1988).

2.3.2 Propriedades físicas e químicas dos combustíveis líquidos

Segundo Guiguer (2000) existem várias propriedades que podem influenciar na mobilidade dos combustíveis líquidos no solo. Dentre estas propriedades, as que mais influenciam a dinâmica destes compostos em subsuperfície são a densidade, viscosidade dinâmica, solubilidade e pressão de vapor. A (Tabela 4) apresenta valores de densidade, viscosidade dinâmica, solubilidade e pressão de vapor para alguns compostos derivados de petróleo.

2.3.2.1 Densidade

A densidade de um fluido é definida pela razão entre a massa de um determinado volume de uma substância pela massa do mesmo volume de água. Se apresentar valor menor que 1,0 flutuará na água, caso contrário, se for maior que 1,0 a substância afundará na água. Na maioria das vezes, quanto maior for o peso molecular e grau de halogenação, maior será a densidade do composto (FERREIRA; ZUQUETTE, 1998).

2.3.2.2 Viscosidade Dinâmica

É a medida da resistência de um fluido ao seu escoamento e é aproximadamente paralela à pressão de vapor, recebendo influência direta da temperatura (GUIGUER, 2000).

2.3.2.3 Solubilidade

Segundo Silva (2002) quando um hidrocarboneto solúvel puro é continuamente adicionado a um volume de água, uma fase líquida orgânica aparecerá ao ser excedido o limite de solubilidade desse hidrocarboneto. Essa fase líquida orgânica constituirá a fase imiscível, também denominada fase livre. Os constituintes de hidrocarbonetos que apresentam solubilidade maior são os aromáticos leves, como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno (GUIGUER, 2000).

A solubilidade é inversamente proporcional ao peso molecular do composto (SILVA, 2002). Um constituinte líquido orgânico pode se volatilizar e passar para a fase de vapor, neste caso a solubilidade é indicada pela pressão de vapor desse composto. Uma mistura do tipo da gasolina, em fase líquida, irá apresentar uma proporção de volatilização que dependerá das pressões de vapor dos seus constituintes, assim quanto maior for a pressão de vapor, maior será a sua capacidade de volatilizar-se (GUIGUER, 2000).

2.3.2.4 Pressão de Vapor

A pressão de vapor é uma medida da tendência de uma substância passar de um estado sólido ou líquido para o estado gasoso. A solubilidade de um gás em água é descrita pela Lei de Henry. A constante de Henry (H_L) representa a razão entre a concentração de um composto químico específico na fase vapor e a concentração deste composto na fase líquida, dada pela seguinte equação (FETTER, 1999 apud SILVA, 2002, p. 27):

$$H_L = P_X / C_X \quad (10)$$

Onde:

H_L = Constante da Lei de Henry em atm (mol / m³ de água);

P_X = Pressão parcial do gás (atm numa dada temperatura);

C_X = Concentração de equilíbrio do gás dissolvido (mol / m³ de água).

Tabela 4 – Propriedades dos oxigenados, gasolina e diesel

| Propriedades | Metanol | Etanol | TBA | Gasolina | Diesel |
|--|--------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Fórmula | CH ₃ OH | C ₂ H ₅ OH | (CH ₃) ₃ COCH | C ₄ a C ₁₂ | C ₈ a C ₂₅ |
| Peso molecular | 32,04 | 46,07 | 74,12 | 100-105 | 200 |
| Densidade (Kg/m ³ a 15,5° C) | 794 | 792 | 789 | 720-780 | 803-887 |
| Viscosidade centipoise a 20° C centipoise a -20° C | 0,59 1,15 | 1,19 2,84 | 4,2 a 25,5° C Sólido | 0,37-0,44 0,60-0,77 | 2,6-4,1 9,7-17,6 |
| Pres. de Valor (Reid, mm Hg) | 237,82 | 118,91 | 93,06 | 413-775 | 10,34 |
| Solubilidade em água % de volume a 21,11° C mg/l a 20° - 25° C | 100 Total | 100 Total | 100 Total | Traço 98-240 | Traço 2,7-3,2 |

Fonte: Modificado de API (1993 apud GUIGUER, 2000, p. 15).

2.3.3 Dinâmica dos hidrocarbonetos em subsuperfície

O escoamento dos hidrocarbonetos em meio saturado sempre será bifásico, pois são compostos orgânicos que apresentam baixa miscibilidade em água. A fase composta pelos hidrocarbonetos recebe a denominação de NAPL (*non-aqueous phase liquid*). Onde, de acordo com a densidade do hidrocarboneto, estes são classificados em dois tipos de NAPLs (GUIGUER, 2000; MARIANO, 2006):

- a. LNAPL (*light non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa leve) caracterizada por possuir densidade menor que a água. Os hidrocarbonetos com essa característica estão comumente associados com a produção, refino e distribuição de produtos derivados do petróleo, por exemplo, a gasolina, o óleo diesel e o querosene.
- b. DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid* ou fase líquida não aquosa densa) caracterizada por possuir densidade maior que a água. Os hidrocarbonetos com essa característica estão relacionados principalmente às atividades industriais, onde são utilizados, por exemplo, hidrocarbonetos clorados, PCBs (bifenilas poli-cloradas), antraceno, pireno, 1,1,1-TCE e fenol.

Segundo Mariano (2006), o transporte dos hidrocarbonetos no solo é caracterizado pela formação de quatro fases distintas (Figura 5) que regulam o processo de migração do produto: fase livre, fase adsorvida, fase dissolvida e fase vapor. A partição entre tais fases é determinada pelos fenômenos da dissolução, volatilização e adsorção (USEPA, 2004).

- a. Fase livre – Constitui-se de um véu não miscível sobre o topo do nível freático e que pode ser mais espesso em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico;
- b. Fase adsorvida – caracteriza-se por ser relativamente imóvel ficando retida entre os sólidos do solo como uma fina película de hidrocarbonetos envolvendo a matéria orgânica do solo, geralmente está associada a produtos mais viscosos como o diesel;
- c. Fase dissolvida – constitui em contaminação por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos, que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo do nível freático, sendo mais importante para fluidos menos viscosos como a gasolina;
- d. Fase vapor – constituem uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa vazios do solo ou rocha, sendo mais importante para os hidrocarbonetos de menor ponto de vaporização, como o benzeno.

O transporte da LNAPL através das zonas não saturada e saturada depende da quantidade de hidrocarbonetos liberados ao meio (GUIGUER, 2000). A água que infiltra dissolve os componentes solúveis presentes na LNAPL, os quais são transportados até a zona saturada. Esses contaminantes formam uma pluma que se distribui por difusão e advecção. Muitas das substâncias tendem a ser voláteis, assim o gás sofre partição de modo que, uma parte fica retida no solo e outra migra para o ar, sendo transportados para outras partes do aquífero por difusão molecular (CORSEUIL; SCHNEIDER, 2005).

Os voláteis movem-se primeiramente pela zona saturada e entram na camada superficial do solo onde, dependendo das condições físico-químicas retornam para a fase líquida por condensação (MARIANO, 2006).

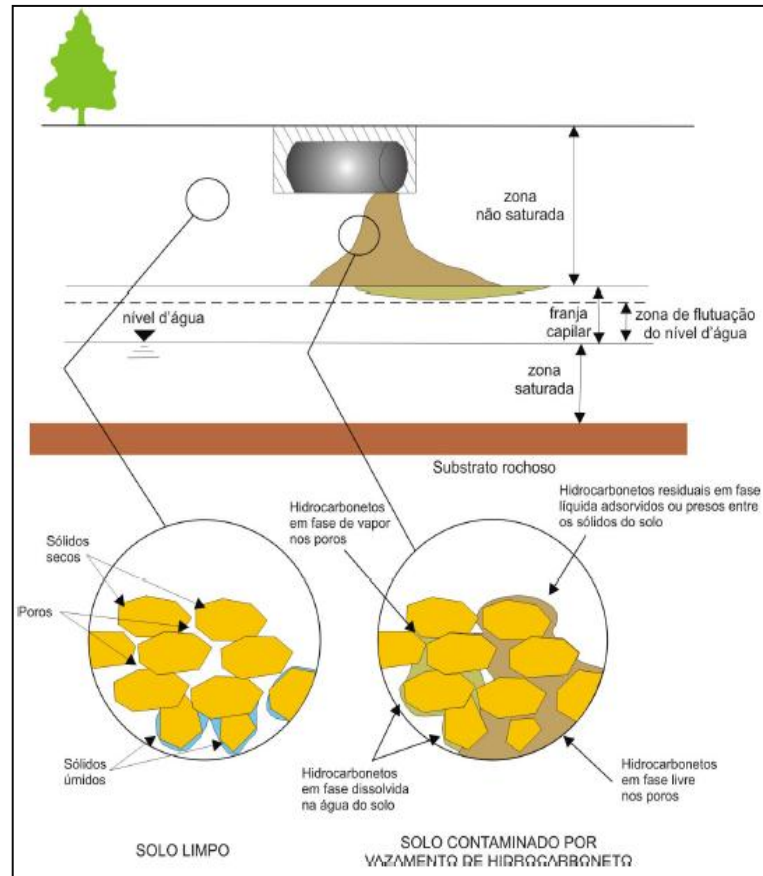


Figura 5 – Diferentes fases presentes nas zonas insaturada e saturada

Fonte: (API, 1993 apud GUIGUER, 2000, p. 21).

Quando um grande volume de hidrocarbonetos é liberado desloca-se em direção à franja capilar; os componentes solúveis da LNAPL ultrapassam os componentes menos solúveis, no topo da franja capilar, onde a água satura um grande volume de poros, assim, o material acumulado causa uma redução na permeabilidade relativa da LNAPL, a qual fica impedida de mover-se para baixo, tendendo assim, a se espalhar sobre o topo da franja capilar; assim, o acúmulo de um volume suficiente de LNAPL no topo da franja capilar faz com que a mesma comece a fluir na mesma direção da água subterrânea (GUIGUER, 2000). Em razão de sua baixa densidade, a LNAPL flutua próxima ao nível da água subterrânea, na zona de capilaridade. Por causa desses mecanismos alguns produtos tais como: a gasolina, querosene e óleos são encontrados como produtos livres sobre o topo da franja capilar (MERCER; COHEN, 1990).

Os grandes derrames geram um fornecimento contínuo de hidrocarbonetos para a zona não saturada, favorecendo uma condutividade hidráulica progressiva e

contínua, formando uma depressão de interface (zona saturada/LNAPL), onde os hidrocarbonetos se acumulam (FERREIRA; ZUQUETTE, 1998). No caso de remoção ou esgotamento da fonte de contaminação, os hidrocarbonetos presentes na zona não saturada continuam a migrar para níveis mais profundos, estacionando quando a concentração de hidrocarbonetos atinge o nível de saturação residual e não pode mais avançar. Caso contrário, continua a mover-se para baixo recarregando a depressão localizada sobre o nível da água subterrânea, produzindo um espalhamento lateral maior sobre a franja capilar (CORSEUIL; SCHNEIDER, 2005). A (Figura 6) ilustra o caminho percorrido pelo combustível liberado de um tanque subterrâneo até atingir a franja capilar e a formação de uma pluma de contaminação.

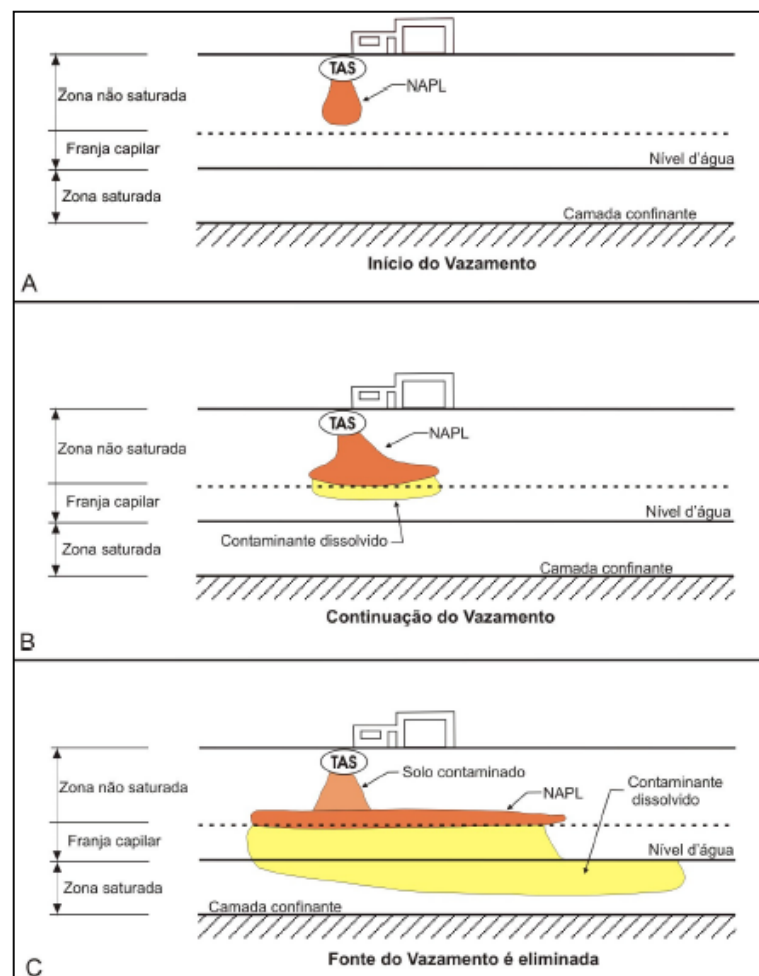


Figura 6 – Evolução da contaminação por hidrocarbonetos de combustíveis em subsuperfície

Fonte: (SCHWILLE, 1988 apud GUIQUER, 2000, p. 28).

2.4 Principais técnicas de remediação aplicadas em áreas contaminadas

Segundo Spilborghs (1997) há uma crescente demanda em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas, aonde avanços significativos vêm ocorrendo em relação à recuperação destas áreas. Esse fato tem fomentado o desenvolvimento de diversas tecnologias de remediação, estas desenvolvidas e consolidadas principalmente pelos países desenvolvidos (GUIGUER, 2000). No Brasil, já existe uma preocupação com as áreas contaminadas, o que conseqüentemente, nos desperta para desenvolvermos nossas próprias tecnologias e também, adaptar as tecnologias já estabelecidas às nossas condições ambientais e climáticas (CORSEUIL; SCHNEIDER, 2005).

A CETESB tem desenvolvido manuais e vem adaptando legislações, principalmente normas alemãs e holandesas, com vistas ao controle das áreas suspeitas de contaminação e comprovadamente contaminadas (MARIANO, 2006).

Segundo Mariano (2006) muitas opções ou combinações de opções estão disponíveis para recuperar a qualidade do solo e da água subterrânea. A escolha das tecnologias a serem utilizadas baseia-se fundamentalmente no conhecimento das características físico-químicas do contaminante, como volume vazado, tempo de vazamento, extensão da pluma e composição química do mesmo; mas também, das características físico-químicas e microbiológicas do meio, como caracterização geológica e hidrogeológica do local, análise do meio físico superficial e subterrâneo e aumento ou declínio das comunidades microbiológicas locais (SPILBORGHS, 1997).

Segundo a USEPA (1991) um plano típico de remediação possui quatro fases principais:

- a. Contenção do produto livre e produto dissolvido;
- b. Remoção do produto livre;
- c. Remoção do produto dissolvido;
- d. Remoção do produto adsorvido.

A contenção e a remoção do produto livre geralmente são realizadas através de sistemas de poços ou trincheiras de bombeamento, já para a remoção do produto adsorvido no solo na zona não saturada e dissolvido na água subterrânea existem

diferentes técnicas (Tabela 5). A remediação da zona não saturada tem por objetivo evitar a contaminação da zona saturada. A zona não saturada é considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração promovem a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero (USEPA, 1990; CHAPELLE, 1993 apud MARIANO, 2006, p. 15).

As técnicas de remediação da zona não saturada e da saturada podem ser realizadas “*ex situ*”, ou seja, através da retirada do material contaminado para posterior tratamento ou “*in situ*”, quando o material não é retirado (Tabela 5).

Gloeden (1999) explica que de modo geral, a definição da medida corretiva mais adequada, a ser aplicada em uma área contaminada, dependerá de muitos fatores, dos quais cita as características do meio contaminado e dos contaminantes, os objetivos da remediação, o tempo e recursos disponíveis.

Tabela 5 – Exemplos de técnicas de remediação

| Exemplos de Técnicas de Remediação da Zona Não Saturada | |
|--|--|
| Tratamentos “ <i>ex situ</i> ” | Lavagem de solo (<i>Soil wash</i>) |
| | Incineração |
| | Biorremediação <ul style="list-style-type: none"> ➤ Reatores (<i>slurry phase</i>) ➤ Sistema de tratamento de resíduos no solo (<i>landfarming</i>, biopilhas) |
| Tratamentos “ <i>in situ</i> ” | Lavagem de solo (<i>soil flusching</i>) |
| | Extração de compostos orgânicos voláteis (<i>SVE</i> , <i>bioventing</i>) |
| | Biorremediação |
| Exemplos de Técnicas de Remediação da Zona Saturada | |
| Tratamentos “ <i>ex situ</i> ” | Carvão ativado |
| | Coluna de aeração (<i>air stripping</i>) |
| | Biorremediação |
| Tratamentos “ <i>in situ</i> ” | Bombeamento e tratamento (<i>pump and trat</i>) |
| | Tratamentos químicos (injeção de oxidantes, barreiras reativas) |
| | Extração de compostos orgânicos voláteis (<i>air sparging</i> , <i>bioventing</i>) |
| | Biorremediação <ul style="list-style-type: none"> ➤ Intrínseca (atenuação natural) ➤ Bioaumento ➤ Bioestimulação ➤ Bioventilação |

Fonte: Adaptado de (MARIANO, 2006).

A respeito da estruturação de projetos de remediação, há uma vasta disponibilidade de textos publicados, como por exemplo: (USEPA, 1991), (NYER, 1992), (FETTER, 1993), (SPILBORGHES, 1997) e (PALMA; ZUQUETTE, 1998).

2.5 Microrganismos degradadores de hidrocarbonetos

Tanto o solo como as águas contêm grande número de microrganismos, os quais compõem a microbiota local, estes, gradativamente se adaptam às fontes de energia disponíveis (SYLVIA et al., 2004). A (Figura 7) apresenta um esquema de um solo típico, contendo os mais diferentes microrganismos.

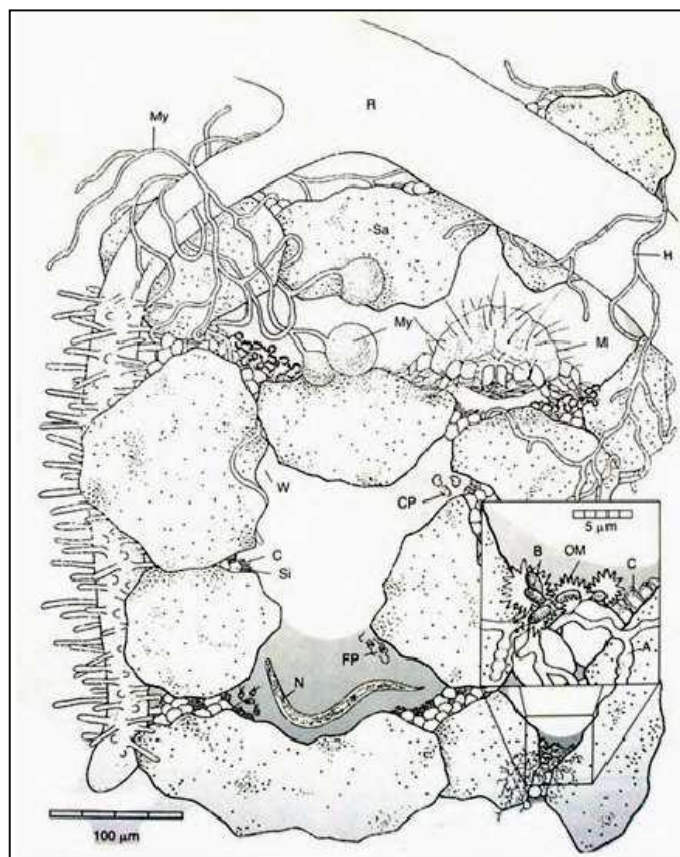


Figura 7 – Habitat de solo contendo partículas minerais (SA: areia, Si: silte, C: argila), matéria orgânica (OM), água (W), raízes (R), e microrganismos do solo (bactéria (B), actinomicetos (A), esporos de micorrizas e hifas (My), hifas de fungos saprofíticos (H), nematódio (N), protozoário ciliado (CP), helminto (M))

Fonte: (SYLVIA et al., 2004).

Entender sobre a biologia e ecologia das comunidades microbiológicas existentes em uma área contaminada é de suma importância para compreendermos os processos que levam a atenuação natural de vários compostos, que atuam como contaminantes nos solos e mananciais hídricos (CAPELLI et al., 2001).

Segundo Reginatto (2012) para cada tipo de contaminante, indicam-se espécies diferentes de microrganismos a serem utilizados nos processos de biorremediação (Tabela 6).

Tabela 6 – Espécies de microrganismos utilizados na biorremediação e respectivos autores

(Continua)

| Contaminante | Espécie | Domínio Filogenético | Fonte |
|-----------------|--|----------------------|------------------------------|
| Hidrocarbonetos | <i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus sphaericus</i> <i>Bacillus fusiformis</i> <i>Bacillus pumillus</i> <i>Acinetobacter junni</i> <i>Pseudomonas</i> sp. | Bactérias | Bento et al., (2003) |
| | <i>Azospirillum</i> sp. <i>Pseudomonas</i> sp. <i>Alcaligenes</i> sp. <i>Enterobacter</i> sp. <i>Proteus</i> sp. <i>Klebsiella</i> sp. <i>Bacillus</i> sp. <i>Arthrobacter</i> sp. <i>Nocardia</i> sp. <i>Streptomyces</i> sp. <i>Fusarium</i> sp. <i>Chaetomium</i> sp. | Bactérias e Fungos | Moreira e Siqueira (2002) |
| Hidrocarbonetos | <i>Pseudomonas</i> sp. <i>Aeromonas</i> sp. <i>Beijerinckia</i> sp. <i>Flavobacterium</i> sp. <i>Nocardia</i> sp. <i>Corynebacterium</i> sp. <i>Sphingomonas</i> sp. <i>Mycobacterium</i> sp. <i>Stenotrophomonas</i> sp. <i>Paracoccus</i> sp. <i>Burkholderia</i> sp. <i>Microbacterium</i> sp. | Bactérias | Jacques et al., (2007). |
| | <i>Cunninghamella</i> sp. <i>Phanerochaete</i> sp. <i>Fusarium</i> sp. <i>Candida</i> sp. <i>Penicillium</i> sp. <i>Pleorotus</i> sp. <i>Trametes</i> sp. | Fungo | Jacques et al., (2005) |

Tabela 7 – Espécies de microrganismos utilizados na biorremediação e respectivos autores

| | | | (Conclusão) |
|--|---|----------------------|----------------------------|
| Contaminante | Espécie | Domínio Filogenético | Fonte |
| Gasolina | <i>Pseudomonas putida</i> <i>Burkholderia cepacia</i> <i>Pseudomonas alcaligenes</i> | Bactéria | Cunha e Leite (2000) |
| Gasolina, óleo diesel, óleo cru | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | Bactéria | Karamalidis et al., (2010) |
| Biodiesel | <i>Pseudomonas oleovorans</i> <i>Pseudomonas mendocina</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Burkholderia gladioli</i> <i>Burkholderia cepacia</i> | Bactéria | Vieira et. al., (2006) |

Fonte: (REGINATTO, 2012).

Estudos realizados por Bento et al. (2003), demonstraram que as espécies: *Bacillus cereus*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus fusiformis*, *Bacillus pumillus*, *Acinetobacter junni* e *Pseudomonas sp.* são bactérias degradadoras de hidrocarbonetos. Estas espécies foram pré-selecionadas de solos contaminados com óleo diesel da Califórnia (USA) e Hong Kong (China) e logo depois, foram submetidos aos tratamentos de bioaugmentação e bioestimulação, o que comprovou a eficiência dos dois métodos, em relação à capacidade de atenuação natural do solo contaminado.

Richard e Vogel (1999) analisaram um consórcio de bactérias capazes de degradar óleo diesel, composto por diversos tipos de *Pseudomonas sp.*, e por *Achromobacter SP.*, após 50 dias de incubação o consórcio conseguiu biodegradar 90% do diesel inicial, não sendo encontrado nenhum composto aromático ao final do experimento.

Capelli et al. (2001), pesquisaram a biorremediação de hidrocarbonetos obtidos de óleo cru utilizando microrganismos autóctones. Eles realizaram ensaios de laboratório com microrganismos inoculados com bactérias autóctones por 45 dias, ao final do procedimento, o conteúdo de hidrocarbonetos totais foi reduzido em 70%, os hidrocarbonetos aromáticos foram os mais rápidos a serem degradados. A microflora autóctone da pesquisa foi exposta a altos níveis de contaminação continuamente, sendo observado, que cada espécie é capaz de degradar apenas um número limitado de moléculas da fração dos hidrocarbonetos, o que indica que o

aumento da curva de degradação pode ser um indicativo do aumento no número de espécies.

Segundo Moreira e Siqueira (2002) a maior concentração microbiológica existente no solo situa-se na camada de 0 a 25 cm de profundidade, pois é neste perfil que ocorre um maior acúmulo de matéria orgânica do solo por deposição do material vegetal da superfície (Tabela 7). De acordo Primavesi (1981) solos sem cobertura vegetal tendem a ter menos matéria orgânica, pois esta não é repostada pelo material vegetal, portanto estes solos têm uma comunidade biológica mais pobre e menos diversificada.

Para Cardoso et al. (1992), a proliferação dos microrganismos é limitada também pelo pH, riqueza mineral do solo, espécie de matéria orgânica, temperatura e umidade.

Tabela 8 – Distribuição de microrganismos em vários horizontes do perfil dos solos

| Profundidade (cm) | Organismos/g de solo x 10 ³ | | | | |
|-------------------|--|------------------|---------------|--------|-------|
| | Bact. Aeróbicas | Bact. Anaeróbias | Actinomicetos | Fungos | Algas |
| 3-8 | 7800 | 1950 | 2080 | 119 | 25 |
| 20-25 | 1800 | 379 | 245 | 50 | 5 |
| 35-40 | 472 | 98 | 49 | 14 | 0,5 |
| 65-75 | 10 | 1 | 5 | 6 | 0,1 |
| 135-145 | 1 | 0,4 | 0 | 3 | 0 |

Fonte: Alexandre (1977 apud MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

Na grande maioria dos solos, o teor de matéria orgânica do solo varia de 0,5% a 5% nos horizontes superficiais, enquanto em solos orgânicos esses valores podem ser maiores. Contudo, apesar de encontrar-se em pequenas quantidades em relação à fração mineral, a matéria orgânica do solo é importante para os sistemas de biorremediação, devido a diversos efeitos que produz nas propriedades físicas e químicas do solo (MEURER, 2000 apud MENEGUETTI, 2007, p. 30).

As bactérias do solo formam o grupo de microrganismos que apresenta maior abundância e diversidade entre as espécies, a comunidade bacteriana é estimada em 108 a 109 organismos por grama de solo, podendo variar de acordo com o método de contagem e com o tipo de manejo do solo (CARDOSO et al., 1992).

A capacidade de se multiplicar quase ilimitada das bactérias é extremamente importante, permitindo que ajustem rapidamente suas atividades, em atendimento às mudanças ambientais. Muitas bactérias do solo têm capacidade de produzir esporos ou corpos semelhantes resistentes, havendo assim, um estágio vegetativo e outro, de descanso, características estas, que possibilitam a sobrevivência dos microrganismos sob condições desfavoráveis (MENEGUETTI, 2007).

Já os fungos são encontrados no solo com comunidades variando de 104 a 106 organismos por grama de solo. Ao contrário das bactérias, os fungos são encontrados em solos ácidos, onde sofrem menor competição, todavia isso pode variar de espécie para espécie (BRADY, 1994).

Os fungos, em quantidades inumeráveis, são encontrados nas camadas de superfície, quando existe ampla matéria orgânica e adequada aeração. Grandes números de gêneros estão representados e os quatro mais comuns são: *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium* e *Aspergillus*. Ocorrem, na maioria dos solos, todas as espécies comuns e as condições determinarão qual delas será predominante (BRADY, 1994).

A umidade ideal para o desenvolvimento desses organismos varia entre 60% a 70% da capacidade de retenção de água de um solo. Geralmente, os fungos são aeróbios, porém apresentam resistência a altas pressões de CO₂, podendo desenvolver-se em regiões mais profundas do solo. Já quanto à temperatura, podem ser encontrados em uma ampla faixa, entretanto no solo predominam espécies mesófilas (CARDOSO et al., 1992).

Os fungos atuam com maior eficácia que as bactérias, porque transformam em tecidos próprios uma maior fração de carbono e nitrogênio dos componentes submetidos a processamento e eliminam como subprodutos quantidades menores de dióxido de carbono e amônia (MENEGUETTI, 2007). Cerca de 50% das substâncias decompostas pelos fungos podem transformar-se em tecidos do organismo, comparando com cerca de 20% para a bactéria (BRADY, 1994).

Segundo Baptista et al. (2005), Alvarez e Ilman (2006) e Jacques et al. (2007), alguns dos principais fatores ambientais para que ocorra um melhor processo de biorremediação em solos estão apresentados na (Tabela 8).

Tabela 9 – Condições ótimas para a degradação de hidrocarbonetos no solo

| Fator Ambiental | Nível Ótimo |
|------------------------|---|
| Nutriente | C:N:P = 100:10:1* |
| Temperatura | 25 - 35°C (mesófila) |
| Umidade | 50 - 85% da capacidade de campo do solo |
| Potencial redox | Maior que + 50mV |
| Fator Ambiental | Nível Ótimo |
| pH | 5,5 – 8,5 |

Fonte: (ALVAREZ; ILMAN, 2006).

2.5.1 Nutrientes

Segundo Meneguetti (2007) os nutrientes necessários para os microrganismos são subdivididos em macro e micronutrientes, conforme sejam necessários para as células em grande e pequena quantidade, respectivamente.

Siqueira et al. (1999), destacam, entre os macronutrientes, o carbono como a principal fonte de nutrientes da célula microbiana, participando com 47% da sua matéria seca, sendo suas fontes, as mais diversas, como: aminoácidos, ácidos graxos, ácidos orgânicos, açúcares e compostos aromáticos.

Em ambientes naturais o carbono é o nutriente que normalmente limita o crescimento microbiano, sendo que os nutrientes inorgânicos estão presentes em quantidades, que normalmente, excedem as demandas das comunidades microbianas (ALEXANDER, 1999).

Além do carbono os outros nutrientes básicos (macronutrientes) exigidos para o desenvolvimento microbiano são o nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre, podendo variar de acordo com o poluente (MARIANO, 2006).

O nitrogênio, que contribui com 12% a 15% da massa celular, é absorvido principalmente como amônia e nitratos pelos microrganismos decompositores e como nitrogênio molecular atmosférico N_2 , pelos fixadores desse elemento (CARDOSO, 1992, SIQUEIRA et al., 1999).

O fósforo ocorre na natureza na forma de fosfatos inorgânicos e orgânicos, sendo os primeiros (PO_4^{2-}) muito utilizados no crescimento microbiano e os últimos utilizados sob a ação das enzimas fosfatases (SIQUEIRA et al., 1999). O fósforo é necessário na produção de adenosina trifosfato (ATP) para funções metabólicas,

além de constituir ácidos nucleicos, fosfolipídios e ácidos tecóicos (FRANKENBERGER, 1992; SPINELLI, 2005).

Para um microrganismo utilizar os compostos oleosos como fonte de carbono e energia para o seu crescimento é necessário que este possua as várias enzimas, que transformam as complexas moléculas em intermediárias comuns das suas rotas catabólicas (JACQUES et al., 2007).

Os fertilizantes mais comuns utilizados em solos contaminados incluem nitrato de amônia e ureia, sendo que a ureia não é muito utilizada porque os óleos refinados inibem a hidrólise da mesma para amônia e CO_2 , (SPINELLI, 2005).

Horel e Schiewer (2009 apud REGINATTO, 2012, p. 24) em um estudo sobre a degradação de diesel afirmam que adicionando nutrientes ($\text{N-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$) ao solo contaminado em uma relação de 300mg/kg, a remoção dos contaminantes foi 50% maior do que uma amostra sem a adição de nutrientes.

2.5.2 pH

Segundo Corseuil e Alvarez (1996) o pH tem relação direta com a solubilidade dos nutrientes e a atividade dos microrganismos, onde as enzimas são polímeros de aminoácidos e suas atividades requerem um grau de protonação adequado dos aminoácidos, sendo que este processo é controlado pelo pH do meio. Os autores afirmam ainda que o pH ótimo para a ação dos microrganismos é próximo da neutralidade, mas muitos microrganismos presentes nos solos podem agir sem prejuízos de suas funções para valores de pH entre 5,0 e 9,0.

2.5.3 Temperatura do solo

A temperatura do solo se dá em função da relação entre a quantidade de energia calorífica absorvida e perdida, sendo que o primeiro fato depende da cobertura vegetal, tipo de solo, umidade entre outros. A temperatura do solo sofre

variações diárias e sazonais, com marcada influência nos horizontes superficiais, portanto, na região de maior atividade microbiana (CARDOSO et al., 1992).

Baixas temperaturas diminuem a fluidez e a permeabilidade da membrana celular, que controla o transporte de nutrientes e contaminantes entre o meio exterior e o interior da célula microbiana. Altas temperaturas são associadas com atividades enzimáticas mais altas e taxas de biodegradação mais rápidas, até um valor que é específico de cada espécie. Nesta faixa, por exemplo, a taxa de biodegradação dos BTEX pode triplicar em função de um aumento de temperatura em 10 °C (CORSEUIL; WEBER, 1994).

De acordo com Brady e Weil (1998), as reações químicas e biológicas em solos com temperaturas mais baixas são lentas, praticamente inexistentes, limitando assim, o ritmo em que certos nutrientes, como nitrogênio, fósforo, enxofre e cálcio, tornam-se assimiláveis.

Por outro lado, se a temperatura aumenta muito acima do valor ótimo, proteínas, enzimas e ácidos nucleicos tornam-se desnaturados e inativos. A temperatura dos primeiros 10 m de subsuperfície pode variar sazonalmente, contudo, entre 10 e 100 m de profundidade, a temperatura se aproxima da média anual da região (LEE et al., 1988).

2.5.4 Umidade

O teor de umidade do solo afeta diretamente a biodisponibilidade dos contaminantes, a transferência de gases, o nível de toxicidade dos contaminantes, a movimentação e o estado de crescimento dos microrganismos e a distribuição das espécies (COOKSON, 1994 apud REGINATTO, 2012, p. 27).

Segundo Spinelli (2005), a água, ou umidade do solo, é o veículo de transporte de nutrientes e do oxigênio para fora e dentro das células dos microrganismos. A água no solo pode estar presente em três formas (BAKER; HERSON, 1994):

- a. Água gravitacional ou livre: é aquela água que pode se mover livremente através do solo por forças gravitacionais, ocupando primeiramente os macroporos da matriz do solo;
- b. Capilar: é aquela água presente nos microporos do solo e é aquela disponível para os microrganismos;
- c. Higroscópica: interage com a matriz do solo e não está geralmente disponível para os microrganismos.

A escassez assim como o excesso de água no solo é um fator limitante, uma vez que, as reações metabólicas dependem desta para ocorrer e o seu excesso pode inibir a passagem de oxigênio através do solo (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996).

Tanto os gases como a água competem pelo espaço poroso do solo, dessa forma, estabelece-se a seguinte relação: quando o solo está quase totalmente preenchido por água, a disponibilidade de gases para os microrganismos é menor, ou seja, tem menos disponibilidade de oxigênio para as atividades metabólicas dos microrganismos e conseqüentemente menor degradação (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

2.5.5 Mecanismos de degradação

A degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAP) no ambiente ocorre através de processos físico-químicos e biológicos, onde a interação entre moléculas e íons ou a excitação de átomos por efeito da luz e da temperatura conduzem a desestabilização da estrutura das moléculas e ao rompimento das ligações, todavia, estes processos são lentos e incompletos, sendo que a biodegradação é a principal via de eliminação dos HAP no solo (PRINCE; DRAKE, 1999 apud REGINATTO, 2012, p. 29).

A biodegradação de hidrocarbonetos é basicamente uma reação de oxirredução, onde o hidrocarboneto é oxidado e um aceptor de elétrons é reduzido (MARIANO et al., 2006).

Existem vários compostos que podem agir como aceptores de elétrons, tais como, o oxigênio (O_2), nitrato (NO_3^-), óxidos de ferro (p.e. $Fe(OH)_3$), sulfato (SO_4^{2-}), água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2).

É consenso entre vários autores, quanto ao grau de preferência na escolha de aceptores sendo observado que o oxigênio > nitrato > óxidos de ferro > sulfato > água – esta sequência reflete a diminuição do potencial de oxidação dos aceptores, em geral, a cinética de oxidação dos hidrocarbonetos é mais rápida para aceptores de elétrons com potenciais de oxidação mais altos (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996).

Quase todos os hidrocarbonetos do petróleo são biodegradados em condições aeróbias, onde o oxigênio é um co-substrato para a enzima que pode iniciar o metabolismo do hidrocarboneto e por fim é utilizado como acceptor final de elétrons para a geração de energia (YOUNG, 1984).

Os processos necessários para a biorremediação se dão devido ao fato de que microrganismos como bactérias e fungos, utilizam o carbono orgânico como substrato. Após o metabolismo do substrato pela microbiota são produzidos metabólitos como compostos biotransformados, resultantes do mecanismo de degradação microbiana, como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), nova biomassa celular, energia e água (SPINELLI, 2005).

Em geral, a biodegradação, se dá por dois estágios: ação aeróbia e anaeróbia ou metanogênica. O estágio aeróbio consiste nas reações de transformações com a presença de oxigênio molecular (O_2) e ocorre liberação do CO_2 . O estágio anaeróbio ocorre sob condição de ausência de oxigênio molecular e as transformações geram CH_4 (JACQUES et al., 2007).

No metabolismo bacteriano, a oxigenação inicial dos HPA é realizada por uma enzima intracelular dioxigenase, que tem a função de reconhecer o HPA e adicionar dois átomos de oxigênio, quebrando a estabilidade devido à ressonância do anel aromático. Logo após sucessivas oxidações, o último anel aromático é transformado em um dos intermediários centrais da via de degradação dos HPA. A partir daí, atuam as denominadas enzimas de fissão, que converterão os intermediários centrais em compostos que possam ser utilizados nas vias comuns de geração de carbono e energia da bactéria (JACQUES et al., 2007).

Os hidrocarbonetos também contaminam ambientes anaeróbicos, como os sedimentos e as águas subterrâneas, devido ao escoamento superficial de partículas de solo contaminadas, por derrames de petróleo e a liberação

indiscriminada de resíduos industriais no ambiente (BAMFORTH; SINGLETON, 2005).

A baixa taxa de degradação de um poluente no ambiente pode ser resultado do reduzido ou do inexistente número de microrganismos com habilidade de degradação do composto. Isto é particularmente importante quando este ambiente recebe os HPA pela primeira vez e não há populações microbianas capazes de degradar eficientemente este composto. Nestes casos, a inoculação do local contaminado com microrganismos de alto potencial de degradação dos contaminantes é uma prática recomendada (BENTO et al., 2005).

3 METODOLOGIA

A seguir, serão apresentados os procedimentos metodológicos adotados para o desenvolvimento desta pesquisa, tendo em vista os objetivos propostos neste trabalho.

3.1 Caracterização da área do estudo

A área do estudo está localizada na área urbana do Município de Caçapava do Sul – RS, na Rua Benjamin Constant, nº 1150, Bairro centro. Tem como referência as coordenadas UTM / Zona 22J 261453,873m E / 6621515,810 m N, Datum horizontal SIRGAS 2000 (Figura 8).

A área do empreendimento (Posto Revendedor de Combustíveis), objeto deste estudo, foi considerado como “Área Contaminada” (AC) no ano de 2011, pelo Serviço de Emergência Ambiental da Fundação de Proteção Ambiental (SEAMB/FEPAM), conforme Auto de Infração nº 498/2011. O atual empreendedor, e detentor do passivo ambiental, desenvolveu a atividade de comércio varejista de combustível entre agosto de 2009 até dezembro de 2013. Porém, a atividade de “Comércio Varejista de Combustíveis”, já vem sendo praticada neste mesmo endereço desde o ano de 1981, conforme “contrato de locação” entre o proprietário do imóvel e TEXACO DO BRASIL S/A.

O empreendimento tem uma área útil de 1.436,0317 m², conforme Matrícula nº 2056 do Cartório de Registro de Imóveis da Comarca de Caçapava do Sul. Nesta área, além do comércio varejista de combustíveis, óleos e lubrificantes, também são desenvolvidas as atividades de lavagem de veículos, troca de óleo e borracharia, bem como a venda de produtos alimentícios. De acordo com o sistema de classificação, FEPAM (2015), o empreendimento é considerado de porte pequeno e de potencial poluidor alto.

As campanhas de coletas de dados aqui apresentadas foram realizadas nos dias 23, 24, 25, 26, 27 e 28 de junho, 01, 02 e 27 de julho e 05 de agosto de 2014,

em condições climáticas favoráveis no que se refere à temperatura e precipitação pluviométrica.

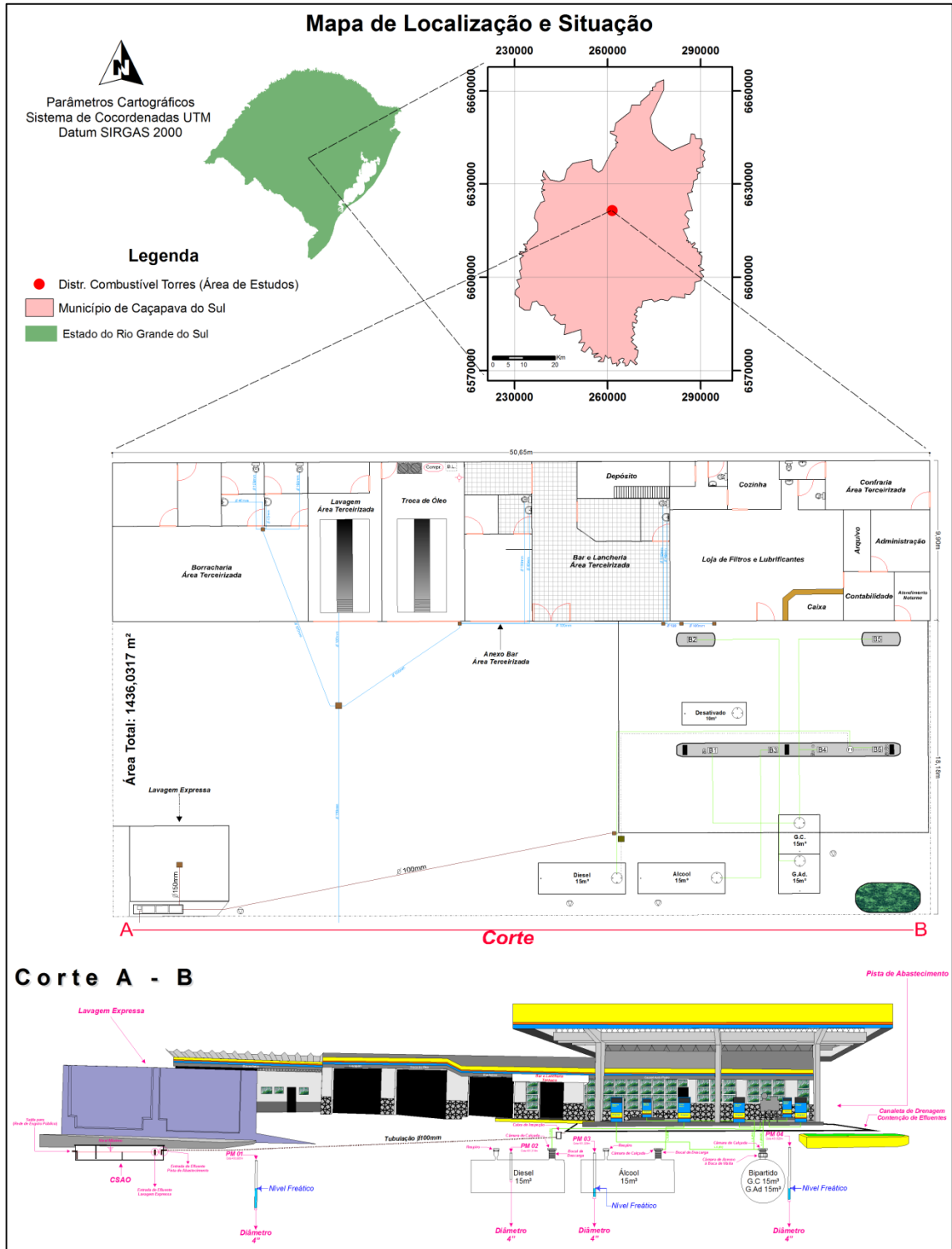


Figura 8 – Mapa de localização e situação da área do estudo

3.2 Histórico de ocupação

Os dados referentes ao histórico de ocupação da área do estudo foram extraídos, na sua grande maioria, de documentos que instruíram os processos administrativos nº “003540-0567/02-7”, “003029-0567/07-8” e “005360-0567/11-8”, existentes na SEAMB/FEPAM na cidade de Porto Alegre. Estes processos foram propostos por três operadores diferentes, que administraram o comércio varejista de combustível na área do estudo. A documentação analisada apresenta um arcabouço documental, datado do ano de 2002 a 2011. Entre os documentos analisados, destacam-se os ensaios de laboratório, feitos semestralmente para o parâmetro Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH), na água subterrânea coletada nos poços de monitoramento que compõem o sistema de monitoramento do SASC existente no empreendimento. Esses resultados foram incluídos na pesquisa para servir de comparação e avaliação de indícios de contaminação.

3.3 Investigação geológica-geotécnica

3.3.1 Geologia regional

O principal procedimento metodológico utilizado para a caracterização da geologia regional foi à análise e interpretação das bases cartográficas disponíveis sobre a região. Principalmente os mapas temáticos, em especial o Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul (CPRM, 2006).

Após a análise, interpretação e sistematização dos dados primários e secundários foi utilizado o *Software Arc Gis 10* para geração do mapa geológico, que abrange a área do município e conseqüentemente a área do estudo.

3.3.2 Levantamento topográfico

O levantamento topográfico, da área do estudo, foi feito por nivelamento geométrico, alternando tomada de pontos por caminhamento e irradiação. Como

instrumentos foram utilizados um nível topográfico modelo NDS-32X marca *Geodetic* (Certificado de Calibração nº 232/13), uma mira vertical estadimétrica e duas balizas.

Para a conversão das coordenadas locais, coletadas a partir do nivelamento geométrico (Figura 9), utilizou-se como “Datum” de referência local a “Estação Geodésica do IBGE”, (RN-1797S), localizada próxima à área do estudo, nas coordenadas UTM / Zona 22J 261523,509m E / 6621432,601m N, Datum horizontal SIRGAS 2000, altitude ortométrica de (427,0538 m).



Figura 9 – Nível óptico estacionado sobre a Estação Geodésica IBGE (RN 1797S), visando à transposição de cotas até a área do estudo

3.3.3 Sondagens

Para a coleta de dados foram feitas 17 sondagens a trado (ST) na área do estudo e áreas adjacentes, seguindo os procedimentos metodológicos previstos em CETESB 6300 (Amostragem de Solo) (CETESB, 1999). Estas prospecções foram feitas utilizando-se um trado mecanizado helicoidal com diâmetro de 200 mm, exceto para as sondagens a trado 10 e sondagens a trado 15, que se utilizou um trado de copo com 100 mm de diâmetro, tendo em vista que os ensaios de condutividade hidráulica (K) foram executados nestas sondagens. Os trados foram rotacionados por um motor a gasolina da marca *Still* com potência de 3Hp. O conjunto (trado / motor) foi acoplado a um suporte (PS 10) da marca *Bristol*, os quais pertencem ao

Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) do Centro de Tecnologia da UFSM.

A distribuição da malha de sondagem foi definida, a partir da análise das interferências físicas existentes no local por se tratar de área urbana, onde a maioria das sondagens teve que ser realizada em áreas de terceiros, aqui classificadas como áreas residenciais e comerciais (Figura 10).

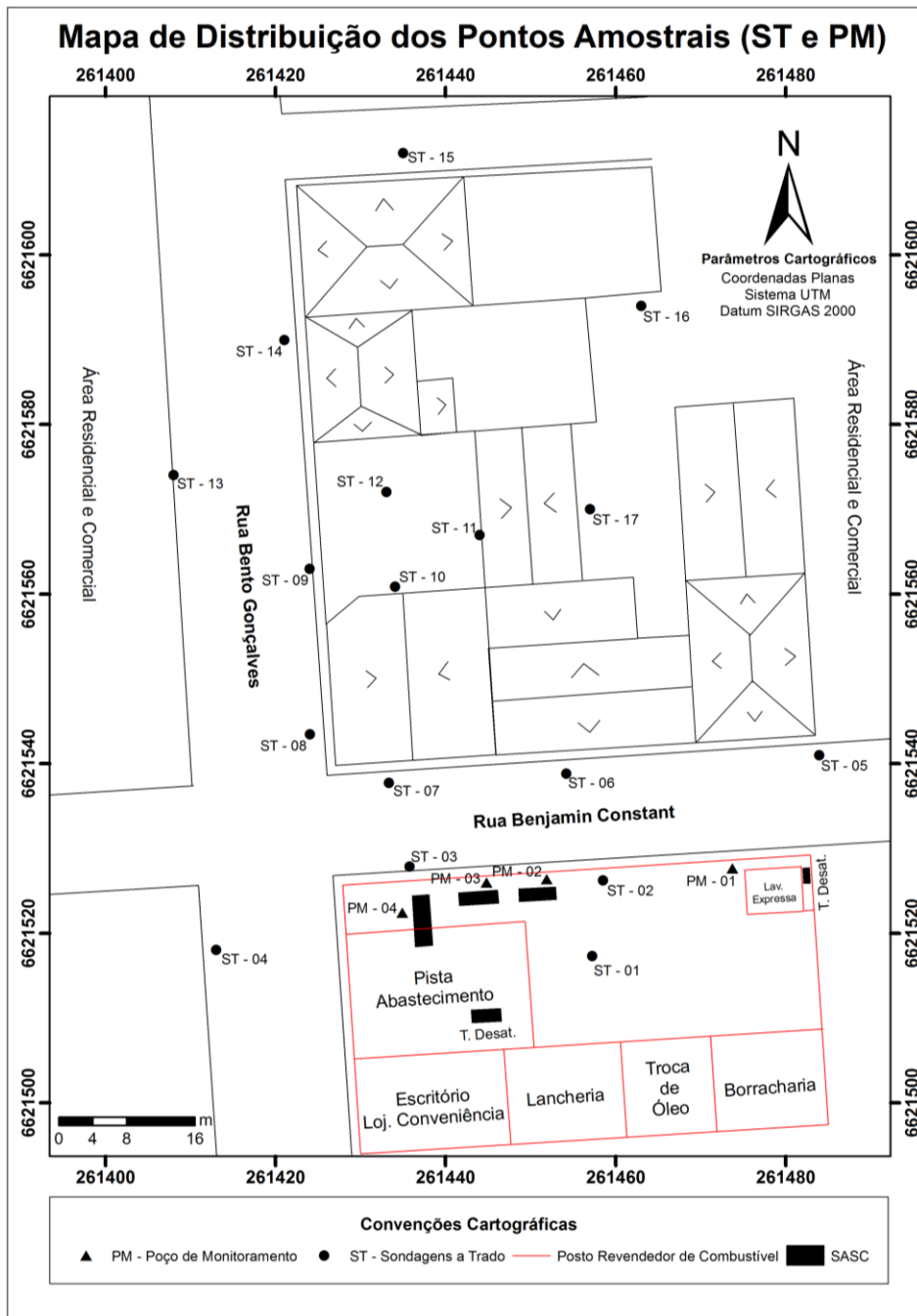


Figura 10 – Mapa de distribuição dos pontos amostrais (ST e PM)

Durante as prospecções (Figura 11) foi coletado solo a cada 0,5 m de profundidade, até que se atingisse o nível freático. O solo coletado foi depositado em sacos plásticos esterilizados e em seguida acondicionados em caixa isotérmica, para posterior análise e descrição. Para cada 0,5 m perfurados foram coletadas três amostras de solo, onde a primeira amostra era destinada para análise “*in situ*” de COV, a segunda era encaminhada para o Laboratório do Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais (DSCCR/UFSM) e a terceira foi utilizada para a análise macroscópica do solo.



Figura 11 – Perfuração da ST 03, para coleta de dados

3.3.4 Análise física química do solo

A caracterização do solo na área do estudo foi feita através da análise macroscópica e ensaios físico-químicos em laboratório. Os ensaios foram realizados no Laboratório do Departamento de Solos da UFSM, seguindo rotina padrão de análise (EMBRAPA, 1997) para os parâmetros $\text{pH}_{(\text{Água})}$, saturação de bases, porcentagem de matéria orgânica e argila, capacidade de troca de cátions (CTC) e micronutriente. As amostras de solo analisadas foram coletadas na sondagem a trado 07 a cada 0,5 m perfazendo um perfil total de solo amostrado com 4m de profundidade (Figura 12).



Figura 12 – Coleta das amostras de solo para análise e envio ao laboratório do CCR/UFSM

3.4 Investigação hidrogeológica

3.4.1 Hidrogeologia regional

Para a caracterização da hidrogeologia regional foi feita a análise e interpretação do Mapa de Domínios Hidrogeológico do Brasil (CPRM, 2005) e a consulta no Sistema de Informações de Água Subterrâneas do Serviço Geológico do Brasil – SIAGAS/CPRM.

Após a análise, interpretação e sistematização dos dados primários e secundários foi utilizado o (*Software Arc Gis 10*) para geração do mapa temático, referente aos domínios hidrogeológicos que abrangem a área do município e consequentemente a área do estudo.

3.4.2 Superfície potenciométrica

A superfície potenciométrica foi estabelecida através da diferença entre as cotas altimétricas do terreno e o nível estabilizado da água subterrânea, medido na

boca dos poços de monitoramento e sondagens a trado, resultando assim, no peso da coluna de água em relação a um datum comum, neste caso, a Estação Geodésica do IBGE, (RN-1797S), localizada próxima à área do estudo.

Para o registro do nível estático (NE) da água subterrânea nos poços de monitoramento e sondagens a trado (Figura 13) foi usado um medidor de nível eletrônico modelo (HSIFD-30). O registro destes níveis contabilizados foi feito 24 horas após cada perfuração, tendo em vista a necessidade da estabilização destes.

A partir destes dados foi possível definir o modelo potenciométrico da área do estudo, onde para isso utilizou-se o *Software Surfer 9* (LANDIM et. al., 2002) e o método de interpolação *krigagem* (Gridding Method Kriging), para gerar as linhas equipotenciais baseadas nas coordenadas X, Y, e Z, onde Z neste caso corresponde à carga hidráulica calculada para cada ponto amostral (PM e ST). O estudo desta característica hidrológica (superfície potenciométrica) permite identificar o gradiente hidráulico da área do estudo e, conseqüentemente, o fluxo preferencial da água subterrânea.



Figura 13 – Medição do nível estático nas ST 02, após estabilização do nível freático

3.4.3 Fluxo preferencial da água subterrânea

Uma das premissas do teorema de Bernoulli assume que: para que haja fluxo de água entre dois pontos é necessário que a energia total (carga hidráulica total)

em cada ponto seja diferente, ou seja, a água fluirá sempre de um ponto de maior carga hidráulica para o ponto de menor carga hidráulica total. Neste passo, utilizou-se o *Software Surfer 9*, para definir o fluxo, ou seja, a direção preferencial da água subterrânea, bem como dos contaminantes com maior mobilidade geoquímica onde, a partir do modelo potenciométrico, foi possível traçar setas indicando a direção preferencial do fluxo da água subterrânea.

Para a definição do modelo de fluxo gerou-se um mapa de vetores baseado na diferença de carga hidráulica de um ponto amostral para outro (PM e ST). O método de interpolação, que melhor se ajustou ao conjunto de dados utilizado, foi a *krigagem* (Gridding Method Kriging), por ter apresentado melhores resultados de suavização dos vetores, definindo-se assim, o modelo conceitual do fluxo preferencial da água subterrânea na área investigada.

O conhecimento do fluxo da água subterrânea em uma área contaminada é muito importante, tendo em vista que muitos compostos (contaminantes) são mobilizados em subsuperfície pelo movimento da água subterrânea. Esta variável (fluxo), quando conhecida, permite definir e estimar em uma escala temporal áreas passíveis de serem contaminadas ao longo do tempo, por estarem localizadas na linha de fluxo (GUIGUER, 2000).

3.4.4 Condutividade hidráulica (K)

Para a determinação da condutividade hidráulica (K) foi feito dois ensaios, estes classificados conforme ABGE (2013), como ensaio de nível variável, o que significa que o nível natural da água dentro das sondagens a trado foi alterado para uma posição denominada como “nível inicial dos ensaios”. A alteração do nível natural da água nas sondagens a trado foi feita através da introdução de água (Figura 14), medindo-se em seguida a velocidade do rebaixamento. Este tipo de ensaio é executado acima do nível d’água do lençol freático, onde para a sua execução adotou-se as seguintes etapas:

- a. Os níveis iniciais dos ensaios foram definidos para as sondagens a trado 10 e 15, a partir de 10 cm de profundidade em relação à superfície dos

- furos. Optou-se por iniciar os ensaios neste nível, devido à camada de aterro encontrada nas duas sondagens a trado citadas;
- b. Antes do início das medições, as sondagens a trado foram saturadas por 10 minutos, ou seja, se manteve através da adição de água o nível inicial do ensaio por este período de tempo antes de se iniciar a medição do rebaixamento;
 - c. Após a interrupção do fornecimento de água, passou-se a acompanhar o rebaixamento do nível da água nos seguintes intervalos de tempo: 1min, 3min, 5min, 7min, 10min, 15min, 20min, 30min, 45min e 60min.



Figura 14 – Processo de adição de água para saturação da zona vadosa fixada até o nível inicial do ensaio na ST 15

Para o cálculo da condutividade hidráulica (K) adotou-se a equação proposta por GILG e GALVARD, (1957, apud ABGE, 2013, p. 53).

$$K = [(\Delta h / \Delta t) * d^2] / \{4 * h_m * [(2 * L / 6,2) + d]\} \quad (11)$$

Onde:

K = Condutividade hidráulica;

Δh = Rebaixamento da coluna d'água;

Δt = Intervalo de tempo do rebaixamento;

d = Diâmetro (ST);

L = Nível inicial do ensaio em relação ao fundo da (ST);

hm = NE – ($\Delta h/2$);

NE = Nível estático da água na (ST).

Na (Figura 15) está exemplificado os arranjos das variáveis usadas para a aplicação da equação (11).

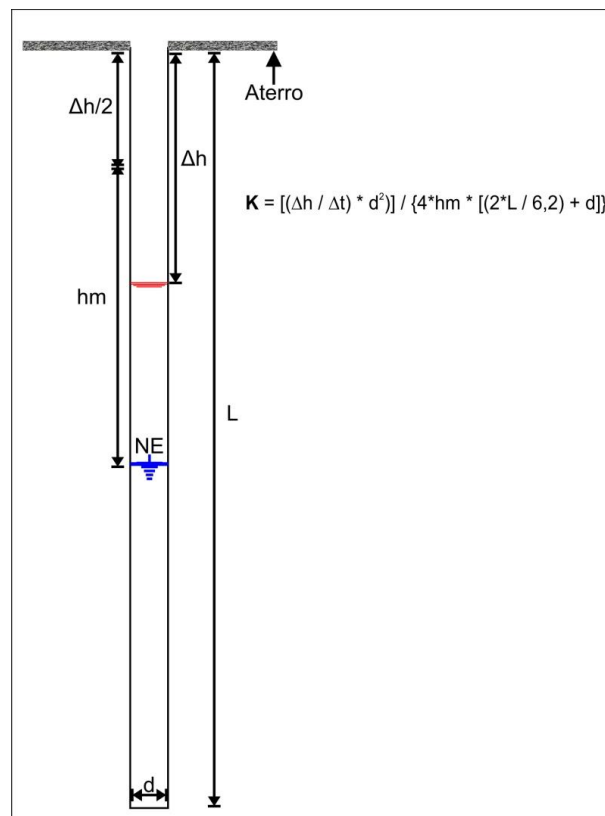


Figura 15 – Esquema exemplificando as variáveis utilizadas para o cálculo de (K)

Fonte: Adaptado de (GILG; GALVARD, 1957, apud ABGE, 2013, p. 53).

3.4.5 Velocidade da água subterrânea

A fim de permitir o entendimento do transporte dos contaminantes pela água subterrânea, foi feito um modelo da provável condição de velocidade e fluxo subterrâneo no meio poroso, onde se pressupôs a existência de uma condição de fluxo em meio poroso isotrópico sob pressão atmosférica, condicionantes estas, que

permitiu a utilização da equação de Darcy, onde esta, a partir de dados tabelados de porosidade efetiva (n_e) (Tabela 03) e de correlações de propriedades hidráulicas (K) do meio litológico analisado possibilitou estimar a velocidade da água subterrânea na área do estudo.

$$V = [(k / n_e) * \Delta V / \Delta H] * 315360 \quad (12)$$

Onde:

V = Velocidade da água subterrânea;

K = Condutividade hidráulica calculada para o meio aquífero;

n_e = Porosidade efetiva do solo, usar 7% (Tabela 03);

$\Delta V/\Delta H$ = Gradiente topográfico local;

315360 = Constante para transformar cm/s em m/ano.

3.5 Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) no solo

As medições de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) tiveram como finalidade determinar a existência destes compostos em subsuperfície na área investigada e desta forma, contribuir para futuras intervenções. A análise da presença ou ausência de COV foi feita através da utilização de um analisador de vapor *THERMO GASTECH*, modelo *Innova SV*, marca *Thermo Fisher Scientific*, certificado de calibração nº 1473/14, para TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo) e CH_4 (metano).

Este equipamento possui um sensor de oxidação catalítica, o qual oxida o gás no ar liberando calor. De acordo com o fabricante, existe no equipamento um sensor de referência e um sensor ativo, assim que as moléculas entram em contato com o sensor ativo são oxidadas, aumentando a temperatura de um filamento de platina, que é comparado com o sensor de referência, produzindo assim, a leitura. Para manter a acurácia dos dados, durante a análise de COV, foi empregado a função excluir CH_4 , tendo em vista que os compostos químicos de interesse para esse trabalho são os compostos BTEX, formado pelos hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Esta função funciona através da alteração da voltagem para o

sensor de combustível, o que faz com que o sensor responda a gases combustíveis que não tenham metano, permitindo assim, a discriminação entre metano e outros vapores combustíveis.

Quanto as unidades de leitura, o equipamento realiza as leituras em ppm (partes por milhão) e em LEL (*lower explosivity limit*) ou (limite mínimo de explosividade), ou seja, a mínima concentração de gás que, misturada ao ar atmosférico é capaz de provocar a combustão do produto, a partir do contato com uma fonte de ignição. LEL é uma porcentagem (%), ou seja, 1 LEL, é igual 10.000 ppm logo, por exemplo, se for registrado uma leitura de 1.000 ppm de TPH teremos 0,10 % LEL, ou seja, o limite de detecção do aparelho é de 0 a 10.000 ppm ou de 0% a 100% LEL.

Para a análise da presença ou ausência de COV no solo, durante a perfuração das sondagens a trado, foram coletadas amostras de solo a cada 0,5 m, as quais serviram para efetuar *in situ* as medições de COV. A realização das medições de COV seguiu CETESB VI.2 (Procedimento Para Avaliação de Gases no Solo) (CETESB, 2007), onde as amostras de solo coletadas foram acondicionadas em um saco plástico impermeável autosselante. Feito isso, foram quebrados manualmente os torrões existentes (sem abrir o saco) e em seguida a amostra foi agitada vigorosamente por 15 segundos e, logo depois, mantida em repouso por cerca de 10 minutos. Para a medição de COV propriamente dita, a amostra foi novamente agitada por 15 segundos, onde a partir deste instante, foi introduzida a sonda do equipamento de medição no saco plástico para fazer a leitura.

Segundo orientações do fabricante do equipamento, sempre após cada medição efetuada, fez-se à calibração, denominada *fresh air calibration*, a qual é um procedimento do próprio equipamento, que consiste numa aferição da medida zero (*background*) por meio de uma leitura em área isenta da influência dos compostos investigados, de modo a estabelecer a leitura inferior - zero. Este procedimento *fresh air calibration* foi efetuado visando a não interferência entre as medições nos diferentes pontos, de modo a se evitar a impregnação residual de COV nos tubos, filtros e da câmara de absorção do equipamento.

Todos os equipamentos que tiveram contato com o solo e água subterrânea, sempre após cada seção de furo, eram lavados com sabão neutro e água deionizada para sua descontaminação, a fim de evitar contaminações cruzadas, da

mesma forma que para manuseio das alíquotas de solo coletadas, também se utilizou luvas esterilizadas para cada uma das amostras (Figura 16).



Figura 16 – Medição de COV *in situ*, com analisador de vapor *THERMO GASTECH Innova SV*

Os resultados da análise de COV foram tratados com auxílio do *Software Surfer 9*, onde foram gerados mapas de isoconcentrações de COV ao longo dos perfis geotécnicos, traçados a partir das ST. O método de interpolação empregado foi a *krigagem* (Gridding Method Kriging), método este, que considera o grau de combinações lineares ponderadas entre os dados de COV e as coordenadas X e Y.

3.6 Determinação de contaminantes em Fase Livre (FL) na água subterrânea

Para a identificação da presença ou ausência de contaminantes em fase livre na água subterrânea, aproveitaram-se as mesmas sondagens a trado, citadas anteriormente e os poços de monitoramentos 01, 03 e 04 existentes na área do estudo. A análise de contaminantes em FL na água subterrânea foi feita *in situ*, com o emprego de um medidor de nível digital modelo HSIFD-30, Marca Hidrosuprimento (Figura 17).



Figura 17 – Medidor de nível digital modelo HSIFD-30, com sonda de interface água/óleo, para verificação de presença ou ausência de LNAPL e DNAPL

De acordo com o fabricante, este equipamento permite a detecção de fluidos (contaminantes) em fase livre (leve ou densa). O equipamento possui uma sonda que faz a interface entre água e fluidos oleosos, essa sonda é ligada por um cabo milimetrado e este, a uma central digital que mostra em tela a ocorrência de fluidos oleosos, bem como por sinais sonoros. De acordo com o fabricante, a diferenciação água/óleo é feita por um cristal óptico, com emissor e um coletor infravermelho, quando a sonda entra em um líquido o infravermelho é desviado do coletor, o que faz ativar os sinais sonoros e digitais. Se o líquido não é condutivo do infravermelho, o sinal sonoro será contínuo e o painel digital acusará óleo, se o líquido for água, a condutividade elétrica fecha o circuito, que sobrepõem o circuito infravermelho e o sinal sonoro será intermitente e o painel digital acusará água.

No caso de existência de pluma de contaminação em LNAPL (fase líquida não aquosa leve) sobrenadante na água subterrânea, a espessura poderá ser medida verificando-se no cabo milimetrado, da mesma forma que, para pluma de contaminação em DNAPL (fase líquida não aquosa densa), no fundo dos poços de monitoramento.

3.7 Microrganismos degradadores presentes na água subterrânea

O estudo dos microrganismos degradadores foi feito através da coleta de água subterrânea nos poços de monitoramento 01, 03 e 04, existentes no empreendimento e nas sondagens a trado 07 e 15. O objetivo de quantificar e identificar as bactérias heterotróficas, presentes na água subterrânea, foi para saber se ocorrem na água subterrânea comunidades microbianas autóctones, com capacidade de degradação dos compostos químicos de interesse. As amostras de água subterrânea foram coletadas, após a estabilização do nível freático, sendo utilizado para coleta um “*bayler*” para cada ponto (Figura 18).



Figura 18 – Coleta de amostras de água subterrânea no PM 03, existente na área do estudo, para posterior envio ao LabMicro/UFSM.

As amostras foram envasadas em recipiente plástico de 100 ml, esterilizados e, logo em seguida, acondicionadas em caixa isotérmica com gelo, para posterior envio ao Laboratório de Análises Microbiológicas do Departamento de Microbiologia e Parasitologia da UFSM, o qual realizou os ensaios laboratoriais seguindo a metodologia de esgotamento em placa, conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1992).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são descritos pormenorizadamente os resultados obtidos em cada etapa da pesquisa, de acordo com o roteiro metodológico proposto no capítulo anterior.

4.1 Histórico de ocupação

A área do estudo é caracterizada por um empreendimento potencialmente poluidor enquadrado conforme FEPAM (2015), como empreendimento de porte “pequeno” e potencial poluidor “alto”, funcionando nesta área há 31 anos, conforme contrato de locação existente entre o proprietário do imóvel e a TEXACO DO BRASIL S/A. Ao examinarem-se os processos administrativos nº 003540-0567/02-7, 003029-0567/07-8 e 005360-0567/11-8, existentes na SEAMB/FEPAM, cabe destacar, os ensaios laboratoriais, feitos semestralmente com amostras de água dos poços de monitoramento existentes no empreendimento, para o parâmetro hidrocarbonetos totais (TPH), os quais já apontavam indícios de contaminação (Figura 19).

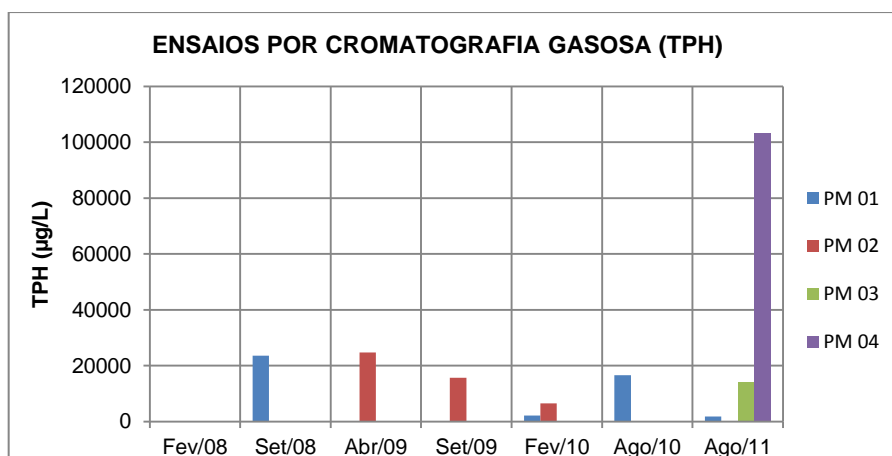


Figura 19 – Gráfico apresentando uma série histórica de análises de cromatografia gasosa para o parâmetro TPH, feito em água coletada nos poços de monitoramento existente na área do estudo.

Ao analisar os valores apresentados para o parâmetro “TPH”, nos relatórios de ensaios encaminhados para o órgão ambiental, viu-se que a partir 23 de setembro de 2008, em praticamente todos os relatórios de ensaio apresentados até o ano de 2011 ocorreram valores que ultrapassam o limite de intervenção de 600 µg/L, estabelecido pela “Lista Holandesa de Valores de Intervenção” (LH-I). A adoção desta referência é empregada por estar prevista no “Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas” (CETESB 2001), bem como, porque a Resolução do CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009, não traz valores orientadores para o parâmetro “TPH” em solo e água subterrânea. Outra questão, que pode ser ponderada, é quanto aos poços de monitoramento existentes na área de estudo. Pois existe compondo o sistema de monitoramento do SASC quatro poços de monitoramento, sendo que um deles (PM 02) não é funcional, porque não penetra no nível freático e nem tem a profundidade suficiente para atingir o nível do fundo dos tanques (Tabela 09).

Tabela 10 – Características dos poços de monitoramento (PM) existentes na área do estudo e níveis estáticos medidos em 27 de julho de 2014

| PM | Profundidade (m) | Diâmetro (") | NE | Revestimento |
|-----------|-------------------------|---------------------|-----------|---------------------|
| 01 | 2,72 | 4" | 1,58 | PVC |
| 02 | 1,52 | 4" | Seco | PVC |
| 03 | 2,53 | 4" | 2,02 | PVC |
| 04 | 3,00 | 4" | 2,32 | PVC |

O fato dos empreendedores juntarem aos respectivos processos apenas relatórios de ensaios de parte dos poços, revela negligência na coleta das amostras de água subterrânea, pois no período de 2002 até o 1º semestre de 2005, constam ensaios apenas do PM 01. A partir do 2º semestre de 2005 até o segundo semestre de 2010, são apresentados ensaios de amostras coletadas em dois poços, estes intitulados como PM 01 e PM 02. Já para o primeiro semestre de 2011, não foram apresentados ensaios, porém, para o 2º semestre, foram juntados ensaios de três poços de monitoramento, estes intitulados como PM 01, PM 03 e PM 04, sendo que, o PM 02 foi excluído das análises por se tratar de um poço seco, o que deixa claro a falta de coerência na nomenclatura dada pelos empreendedores aos poços de

monitoramento, durante o monitoramento contínuo do SASC, o que pode ter contribuído para a não detecção da contaminação.

Quanto à origem destes contaminantes presentes na água subterrânea podem-se relacionar vários fatores, que estão associados principalmente à infraestrutura, pois o piso da pista de abastecimento e as canaletas de contenção estão em mau estado de conservação. Faltam ainda sistema de contenção *SUMP* nas bombas e no filtro de diesel e sistema de contenção *SPILL* nos bocais de descarga dos tanques 02 e 03. Já a área destinada para a troca de óleo, também esta com o piso em mau estado de conservação e o depósito temporário de embalagens vazias não é feito de maneira correta.

A Caixa Separadora de Água e Óleo (CSAO) possui problemas construtivos, pois o cano de descarga, que vem da pista de abastecimento, entra na parte inferior da CSAO, o que ocasiona constantemente o transbordamento das canaletas de contenção da pista de abastecimento, por entupimento do cano de descarga. A rampa de lavagem não possui drenagem para a CSAO, da mesma forma que não existe no empreendimento, local destinado para depósito temporário do lodo oriundo da manutenção da CSAO. Atualmente, fazem parte do SASC quatro tanques, classificados conforme a (Tabela 10) abaixo:

Tabela 11 – Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC)

| Nº | Tipo | Combustível | Capacidade (m³) | Ano Inst. | Estanqueidade |
|-----------|-------------|--------------------|------------------------|------------------|----------------------|
| 1 | Bipartido | GAd e GC | 15 / 15 | 1996 | 2011 - OK |
| 2 | Pleno | A | 15 | 1989 | 2011 - OK |
| 3 | Pleno | D | 15 | 1994 | 2011 - OK |
| 4 | Pleno | ----- | 15 | Desativado | ----- |

GAd = Gasolina aditivada; GC= Gasolina; A= Álcool e D= Diesel.

A praça de tancagem não possui piso impermeável e nem canaletas de contenção para amenizar possíveis contaminações, devido a acidentes no momento da descarga feita por caminhões tanque. Quanto ao estado de conservação dos tanques, foi juntado ao processo administrativo nº 005360-0567/11-8 na FEPAM, um certificado de estanqueidade nº I090-2011, feito em 2011, o qual certifica a situação de “estanque” para os tanques em uso e suas respectivas tubulações, indicando que as contaminações apresentadas nos relatórios de ensaios citados na (Figura 19),

não são provenientes do atual SASC. Porém, cabe salientar que no tanque desativado (nº 04) não foi feito teste de estanqueidade, não se podendo deixar de considerar este tanque como uma das possíveis origens da contaminação apresentadas nos relatórios de ensaios.

4.2 Investigação geológica-geotécnica

4.2.1 Geologia regional

O Município de Caçapava do Sul está situado na porção centro-norte do Escudo Sul-Rio-Grandense, o qual se insere na parte sul da Província Mantiqueira (ALMEIDA et al., 1977). No Estado do Rio Grande do Sul esta província limita-se a leste com a Província Costeira e a norte e oeste com a Província Paraná (CPRM, 2000).

A região na qual está inserido o município abrange associações de rochas cristalinas relacionadas ao Escudo Sul-Rio-Grandense, que inclui as sequências sedimentares e vulcano-sedimentares que preenchem calhas tectônicas, referidas como Bacias do Camaquã e Piquiri, e a Bacia do Paraná, além de depósitos Cenozóicos (CPRM, 2000) (Figura 20).

A área do estudo está inserida no Suíte Granítica Caçapava do Sul, que de acordo com Costa et al. (1995), estudos gravimétricos indicaram que o corpo granítico tem uma forma ovalada e o eixo maior, com cerca de 45 km de extensão, orientado na direção N-S. Na porção norte o corpo granítico atinge espessuras de até 4 km. De acordo com Heath (1983) os granitos inalterados apresentam uma porosidade por fraturas inferior a 1%, enquanto os solos oriundos desses materiais apresentam uma porosidade bem distinta, o que em muitos casos forma um lençol freático (aquífero livre) e, portanto, com maior risco de difusão de contaminantes.

A mineralogia do Suíte Granítica Caçapava é variável de lugar, assim como a coloração da rocha, que varia de cinza à rosa conforme a composição mineralógica (COSTA et al., 1995). Em geral as composições granodioríticas são cinza claro e as graníticas, rosa. Esses granitóides, localmente estão alterados pela ação do

intemperismo, formando materiais saprolíticos e um manto de alteração composto por produtos de alteração de feldspatos, quartzo, micas (biotita e muscovita) e ainda argilominerais (RIBEIRO et al., 1966).

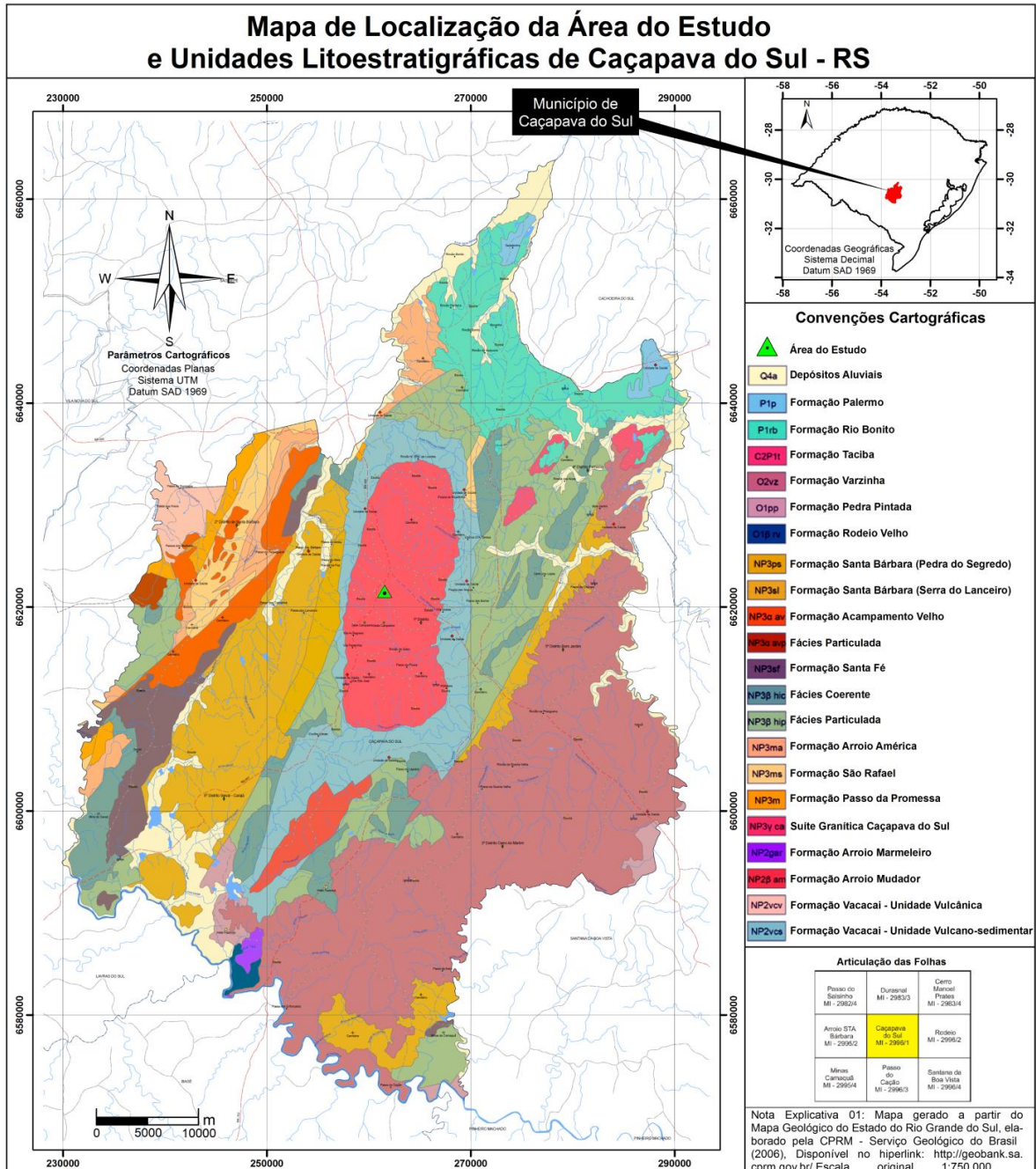


Figura 20 – Mapa de localização da área de estudos em relação às unidades litoestratigráficas que remontam o município de Caçapava do Sul

Fonte: Adaptado de CPRM (2006).

4.2.2 Levantamento topográfico

Através do levantamento topográfico (Figura 21) foi possível definir o gradiente topográfico do terreno associado à área do estudo, o qual é caracterizado por uma perda de altitude de sul para norte.

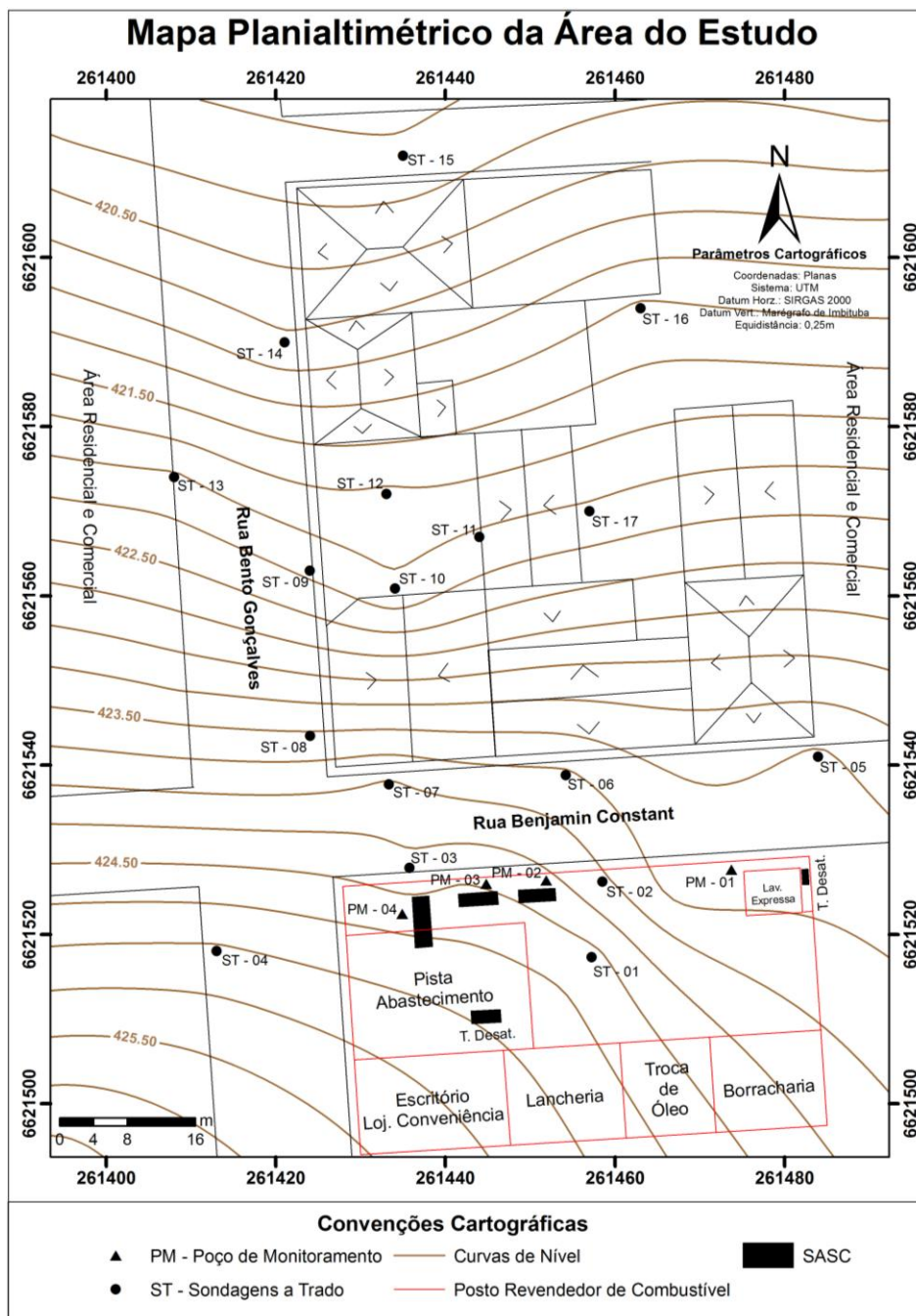


Figura 21 – Mapa planialtimétrico da área do estudo

Os dados altimétricos, apresentados no mapa e relacionados na (Tabela 11), tem como datum de referência, o “Marégrafo de Imbituba – SC” e como referência local a “Estação Geodésica – IBGE” Cod. 1797S, a qual foi o ponto de amarração para conversão das coordenadas locais (X,Y,Z) oriundas do levantamento planialtimétrico.

Tabela 12 – Cotas estabelecidas para as (STs) e bocas dos (PMs)

| Descrição | Cota (m) | Descrição | Cota (m) |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| ST - 01 | 424,604 | ST - 12 | 421,804 |
| ST - 02 | 424,054 | ST - 13 | 422,052 |
| ST - 03 | 424,304 | ST - 14 | 420,804 |
| ST - 04 | 425,054 | ST - 15 | 420,054 |
| ST - 05 | 423,554 | ST - 16 | 421,304 |
| ST - 06 | 423,804 | ST - 17 | 422,053 |
| ST - 07 | 424,053 | PM - 01 | 423,604 |
| ST - 08 | 423,553 | PM - 02 | 424,404 |
| ST - 09 | 422,204 | PM - 03 | 424,554 |
| ST - 10 | 422,050 | PM - 04 | 424,654 |
| ST - 11 | 422,054 | ----- | ----- |

4.2.3 Sondagem

As sondagens a trado, realizadas durante esta pesquisa, tiveram como objetivo prospectar dados referentes à geologia, hidrogeologia, pedologia e presença ou ausência de contaminantes no solo e água subterrânea.

Quanto às características locais, e conseqüentemente o modelo geológico-geotécnico conceitual da área do estudo, este foi elaborado com base nas descrições macroscópicas e ensaios de laboratório feitos a partir das amostras de solo coletadas durante as perfurações das 17 sondagens a trado realizadas na área.

Em todas as sondagens a trado não foi encontrado rocha sã (material de origem) pelo menos até as profundidades atingidas. Nas (Figuras 22, 23 e 24) estão apresentados os perfis geotécnicos, elaborados a partir da descrição do material coletado durante as sondagens.

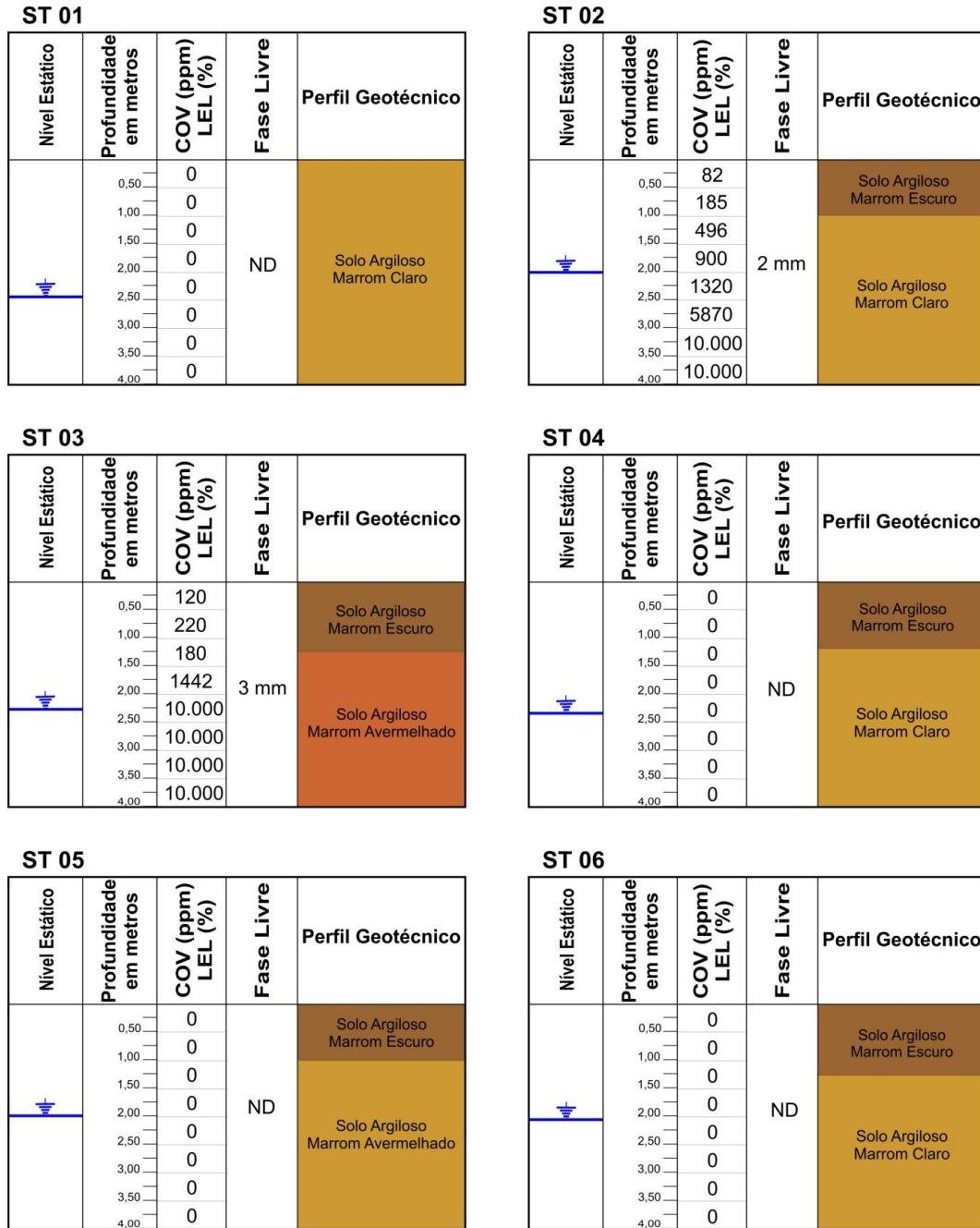


Figura 22 – Perfis geotécnicos das sondagens a trado 01 a 06

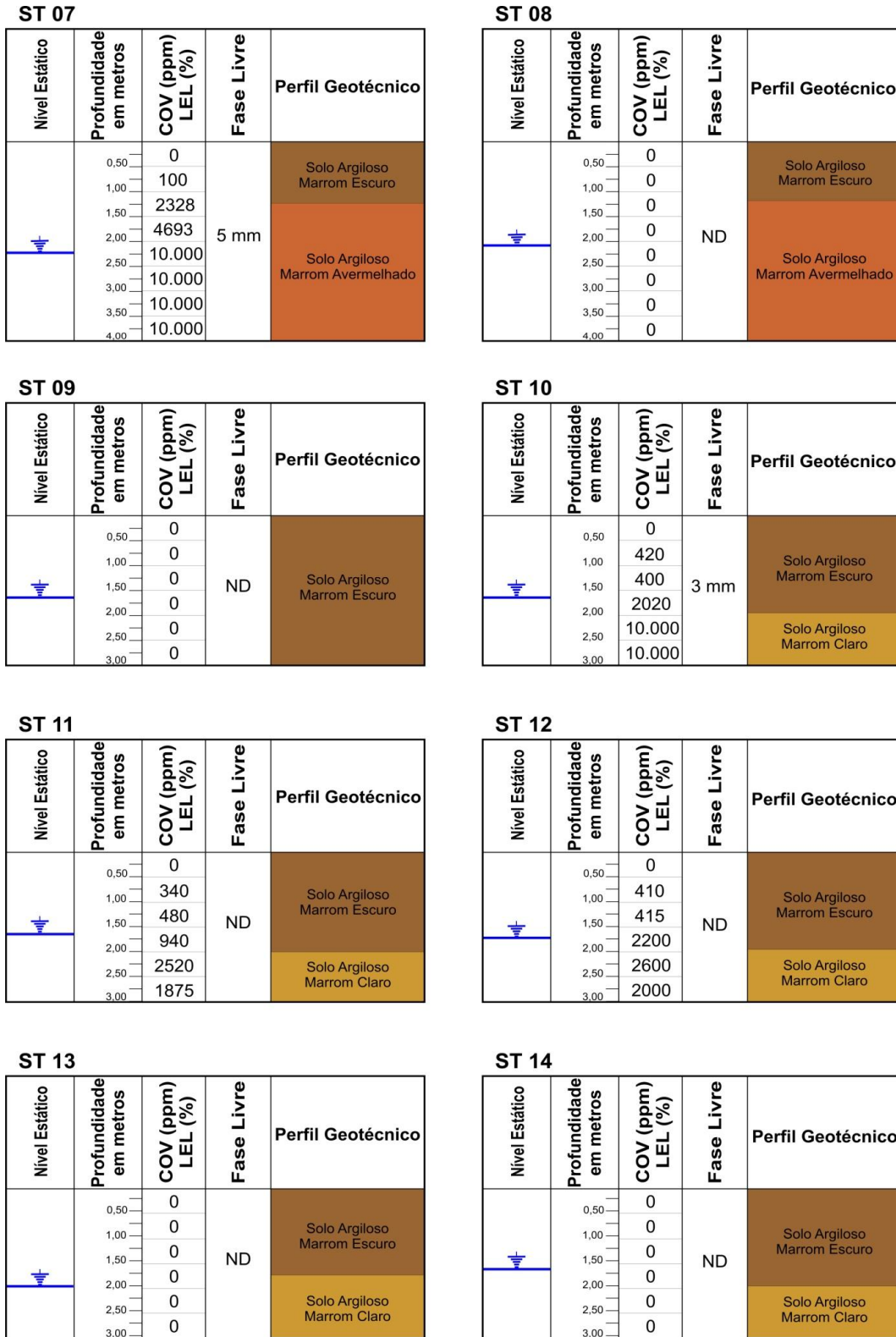


Figura 23 – Perfis geotécnicos das sondagens a trado 07 a 14

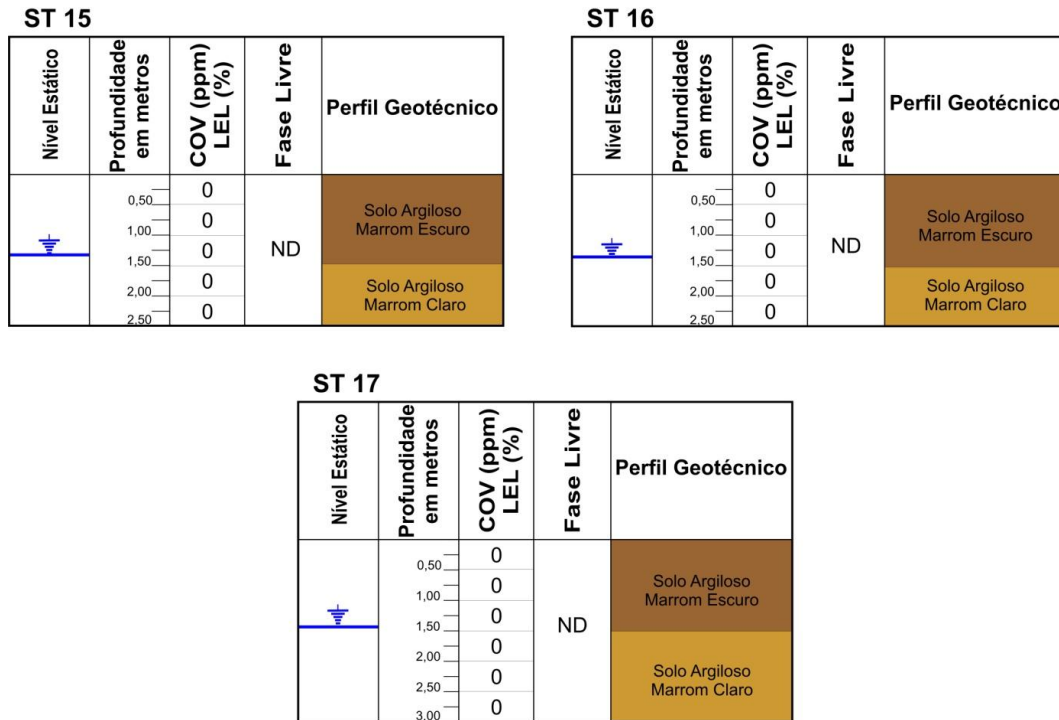


Figura 24 – Perfis geotécnicos das sondagens a trado 15 a 17

4.2.4 Análise física química do solo

As características observadas, através da análise macroscópica do solo e dos perfis geotécnicos, permitiram caracterizar o solo da área de estudo como um solo homogêneo de textura argilosa, marrom claro e escuro e marrom avermelhado, com fragmentos de quartzo e feldspatos. Estas características, observadas através da análise macroscópica feita *in situ*, coincidem com os resultados obtidos através dos ensaios de laboratório feitos nas amostras de solo coletadas durante as sondagens a trado e enviadas para o Laboratório de Solos do Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais da UFSM.

Na (Tabela 12) estão apresentadas as características físico-químicas do solo amostrado na área do estudo. Os resultados dos ensaios do solo correspondem a amostras coletadas ao longo da sondagem a trado 07, a qual atingiu a profundidade total de 4 m, onde foram amostradas alíquotas de solo a cada 0,5 m.

Tabela 13 – Características físico-químicas do solo amostrado na área do estudo, apresentando o pH_{Água}: Potencial Hidrogeniônico; % MO: Porcentagem de Matéria Orgânica; % Argila: Porcentagem de argila; CTC_{Efetiva}: Capacidade de Trocas de Cátions; Saturação por bases e Saturação por Alumínio

| Id. Amostra ST 07 | pH Água | % MO | % Argila | CTC Efet. | Ca | Mg | K | Al | H+Al |
|-------------------------|------------|---------|-------------|--------------|-----|-----|-------|-----|------|
| | | | | | | | | | |
| 0,5m | 6,7 | 1,4 | 38 | 9,4 | 6,3 | 2,8 | 0,297 | 0,0 | 1,6 |
| 1,0m | 6,8 | 1,3 | 51 | 10,2 | 6,7 | 3,2 | 0,338 | 0,0 | 1,7 |
| 1,5m | 5,8 | 0,5 | 53 | 6,6 | 3,7 | 2,6 | 0,266 | 0,0 | 2,5 |
| 2,0m | 5,8 | 0,5 | 47 | 6,3 | 3,7 | 2,4 | 0,256 | 0,0 | 2,2 |
| 2,5m | 5,6 | 0,8 | 56 | 7,1 | 4,3 | 2,5 | 0,266 | 0,0 | 2,8 |
| 3,0m | 5,9 | 0,9 | 51 | 7,0 | 4,2 | 2,5 | 0,317 | 0,0 | 2,2 |
| 3,5m | 5,6 | 0,8 | 56 | 7,2 | 4,3 | 2,6 | 0,256 | 0,0 | 2,2 |
| 4,0m | 5,6 | 0,7 | 54 | 7,3 | 4,1 | 2,9 | 0,327 | 0,0 | 2,2 |

| Id. Amostra ST 07 | Cu | Zn | B | S | P Mehlich | Saturação % | |
|-------------------------|-----|-----|-----|------|--------------|-------------|-------|
| | | | | | | Al | Bases |
| 0,5m | 2,4 | 1,1 | 0,5 | 10,5 | 3,7 | 0,0 | 85,6 |
| 1,0m | 3,3 | 1,7 | 0,2 | 10,4 | 3,0 | 0,0 | 85,8 |
| 1,5m | 1,8 | 0,7 | 0,2 | 11,2 | 3,0 | 0,0 | 72,2 |
| 2,0m | 1,7 | 0,6 | 0,1 | 10,5 | 2,2 | 0,0 | 74,3 |
| 2,5m | 2,1 | 0,8 | 0,2 | 10,3 | 2,2 | 0,0 | 71,5 |
| 3,0m | 1,9 | 0,7 | 0,1 | 10,6 | 2,2 | 0,0 | 76,0 |
| 3,5m | 1,9 | 0,8 | 0,2 | 10,2 | 1,5 | 0,0 | 76,2 |
| 4,0m | 1,9 | 0,9 | 0,1 | 10,6 | 3,0 | 0,0 | 67,6 |

4.2.4.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Quanto ao pH, temos até um metro de profundidade uma variação entre 6,7 e 6,8 significando, em termos de classificação química, uma acidez fraca, quase atingindo a neutralidade. Na medida em que se aumenta a profundidade, até quatro metros, temos uma diminuição do pH, onde este, fica entre 5,6 e 5,9 caracterizando um aumento da acidez do solo, o que quimicamente classifica-se como uma acidez média.

Os resultados obtidos para o parâmetro pH do solo servem como indicador de qualidade, pois este parâmetro é determinante para a microbiota dos solos, a qual tem importante papel na ciclagem de matéria e nutrientes, principalmente quando se

trata de áreas contaminadas. Como já foi dito, o pH tem relação direta com a solubilidade dos nutrientes e a atividade dos microrganismos. Segundo Corseuil e Alvarez (1996) o pH ótimo para a ação dos microrganismos é próximo da neutralidade, porém, muitos microrganismos presentes nos solos podem agir sem prejuízos de suas funções em solos com pH entre 5,0 e 8,0.

4.2.4.2 Teor de Matéria Orgânica (MO)

Em relação ao teor de matéria orgânica presente no solo viu-se que, até um metro de profundidade, ocorrem os maiores teores de matéria orgânica, onde estes variam de 1,3 % a 1,4 %, o que de acordo com EMBRAPA (2013), representa uma porcentagem muito baixa de matéria orgânica em relação à fertilidade do solo.

Nas camadas mais profundas analisadas vê-se que o teor de matéria orgânica ainda é menor, variando de 0,5 % a 0,9 %, o que para solos oriundos do intemperismo de rochas graníticas é normal, pois os sólidos do solo são formados por partículas minerais e orgânicas e suas características dependem do material de origem, grau de intemperização e atividades microbianas dentre outros fatores.

4.2.4.3 Teor de Argila e Textura

Em geral, o solo é constituído de mais de uma fração granulométrica. Nesta pesquisa, o solo apresentou uma variação entre 38 % à 56 % de argila. Sendo que, o menor teor foi registrado na amostra mais superficial coletada (0,5 m), ficando o restante do perfil do solo analisado com um teor médio de argila de 52,57 %, o que permite classificá-lo como solo argiloso de acordo com SiBCS (EMBRAPA, 2013).

Quanto à classe de textura, o solo analisado pertence à classe 2, pois de acordo com EMBRAPA (2013), esta classe textural abrange solos com teor de argila entre 45 % à 55 %. Em termos de recuperação ou remediação, os solos argilosos apresentam grandes dificuldades para a sua efetiva recuperação, devido às fortes

interações entre os argilominerais e os contaminantes, além da baixa permeabilidade (TRINDADE et al., 2002).

4.2.4.4 Capacidade de Trocas de Cátions ($CTC_{Efet.}$)

O conhecimento da CTC é importante, tendo em vista que, representa a quantidade de íons positivos (cátions) que o solo é capaz de reter (adsorver), ou seja, cátions adsorvidos nos coloides (partículas) do solo podem ser substituídos por outros cátions. Quanto maior for a CTC do solo, maior o número de cátions que este solo pode reter. Os resultados obtidos para a coluna de solo amostrada revelaram uma alta capacidade de troca catiônica, pois a $CTC_{Efetiva}$ média para a coluna de solo resultou em $7,64 \text{ Cmol}_c/\text{dm}^3$, o que é compatível para solos com alto teor de argila.

Com relação à contaminação por hidrocarbonetos aromáticos, solos ricos em teor de argila e que apresentam metais como cátions de troca, não são bons sorventes para remover moléculas orgânicas neutras da solução aquosa, porque essas argilas têm caráter hidrofílico, induzido pelos cátions metálicos, ou seja, as moléculas orgânicas dos hidrocarbonetos são hidrofóbicas e, portanto, sem afinidade com as superfícies hidrofílicas dos argilominerais (TRINDADE et al., 2002).

4.3 Investigação hidrogeológica

4.3.1 Hidrogeologia regional

A região, onde a área do estudo se encontra, pertence à Província Hidrogeológica do Escudo Cristalino (HAUSMANN, 1995). Na região ocorrem rochas ígneas e metamórficas do Escudo Sul-riograndense. De acordo com Machado e Freitas (2005), no município de Caçapava do Sul, ocorrem os seguintes domínios hidrogeológicos: Domínio Formações Cenozóicas, Domínio Bacias Sedimentares; Domínio Poroso/Fissural; Domínio Metassedimentos/Metavulcânicas; Domínio

Vulcânico e Domínio Cristalino. Estes, descritos, caracterizados e delimitados de acordo com os condicionamentos litológicos e estruturais, mostram a complexidade geológica regional (Figura 25).

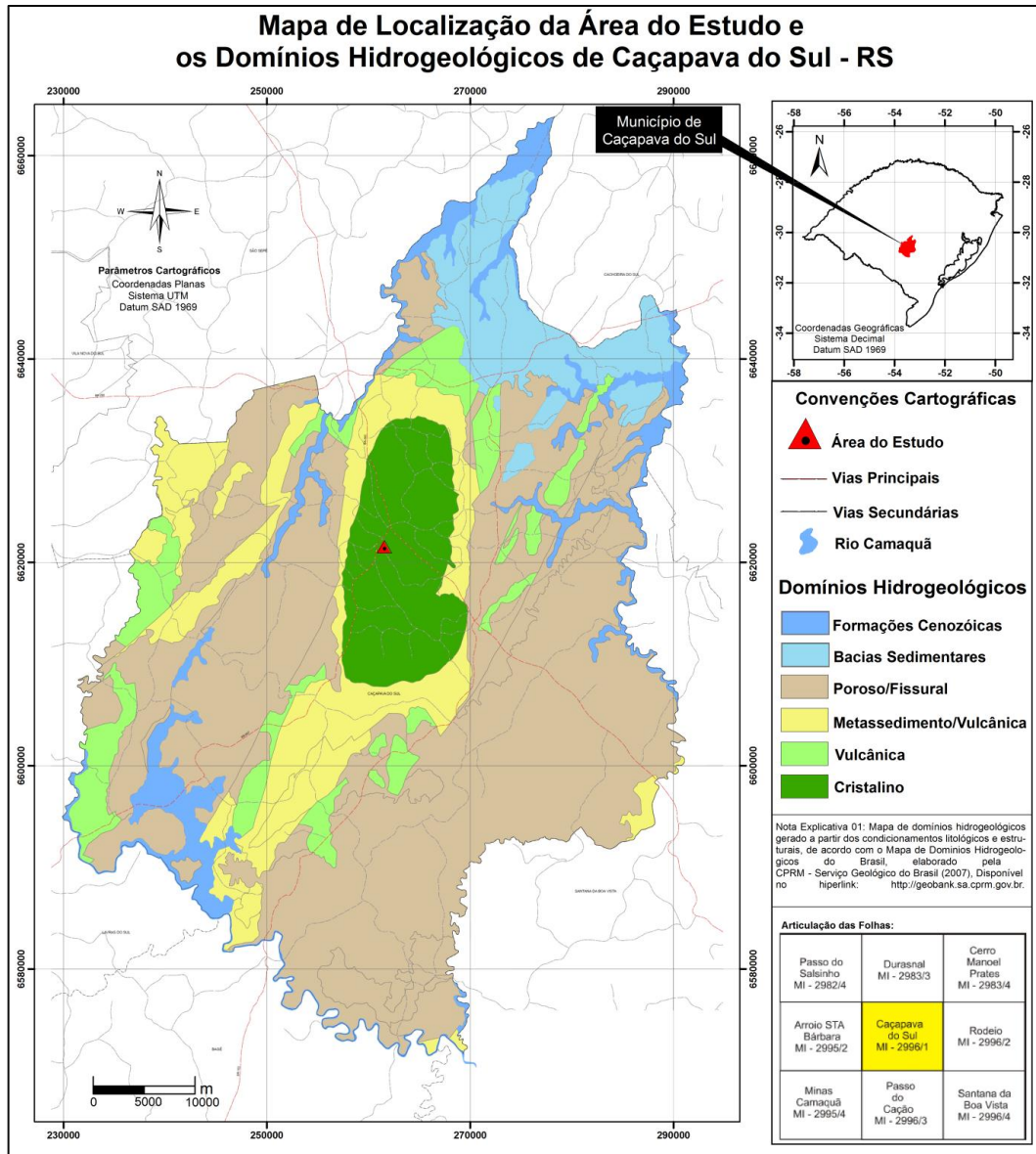


Figura 25 – Mapa de localização da área do estudo em relação aos Domínios Hidrogeológicos que remontam o município de Caçapava do Sul

Fonte: Adaptado de CPRM (2005).

A área do estudo está inserida no Domínio Cristalino, no Embasamento Cristalino II. Este possui um comportamento hidrodinâmico típico de aquífero fissural e são constituídos basicamente por rochas graníticas, gnáissicas, andesitos, xistos,

filitos e calcários metamorfizados, que estão localmente afetadas por fraturas e falhas (CPRM, 2011).

No cadastro do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas / SIAGAS (CPRM, 2014) estão identificados 25 poços no Município de Caçapava do Sul, onde se notou que, os solos litólicos desenvolvidos sobre os granitóides, variam de espessura entre ausente na zona vadosa até seis metros no poço código 4300020715, localizado na BR 392, Km 191.

4.3.2 Superfície potenciométrica e fluxo preferencial da água subterrânea

Para a definição do modelo potenciométrico da área do estudo (Figura 26), foram utilizadas as variáveis apresentadas na (Tabela 13), as quais foram obtidas através do levantamento topográfico e medição dos níveis estáticos das colunas d'água junto às sondagens a trado e poços de monitoramento.

Tabela 14 – Cotas altimétricas e cargas potenciométricas, estabelecidas para as (ST) e (PM)

| Descrição | Cota (m) | NE (m) | SP (m) |
|------------------|-----------------|---------------|---------------|
| ST - 01 | 424,604 | 2,48 | 422,12 |
| ST - 02 | 424,054 | 2,05 | 422,00 |
| ST - 03 | 424,304 | 2,27 | 422,03 |
| ST - 04 | 425,054 | 2,40 | 422,65 |
| ST - 05 | 423,554 | 1,92 | 421,63 |
| ST - 06 | 423,804 | 2,05 | 421,75 |
| ST - 07 | 424,053 | 2,20 | 421,85 |
| ST - 08 | 423,553 | 2,05 | 421,50 |
| ST - 09 | 422,204 | 1,65 | 420,55 |
| ST - 10 | 422,050 | 1,65 | 420,40 |
| ST - 11 | 422,054 | 1,65 | 420,40 |
| ST - 12 | 421,804 | 1,70 | 420,10 |
| ST - 13 | 422,052 | 2,05 | 420,00 |
| ST - 14 | 420,804 | 1,60 | 419,20 |
| ST - 15 | 420,054 | 1,40 | 418,65 |
| ST - 16 | 421,304 | 1,45 | 419,85 |
| ST - 17 | 422,053 | 1,45 | 420,60 |
| PM - 01 | 423,604 | 1,58 | 422,02 |
| PM - 03 | 424,554 | 2,02 | 422,53 |
| PM - 04 | 424,654 | 2,32 | 422,33 |

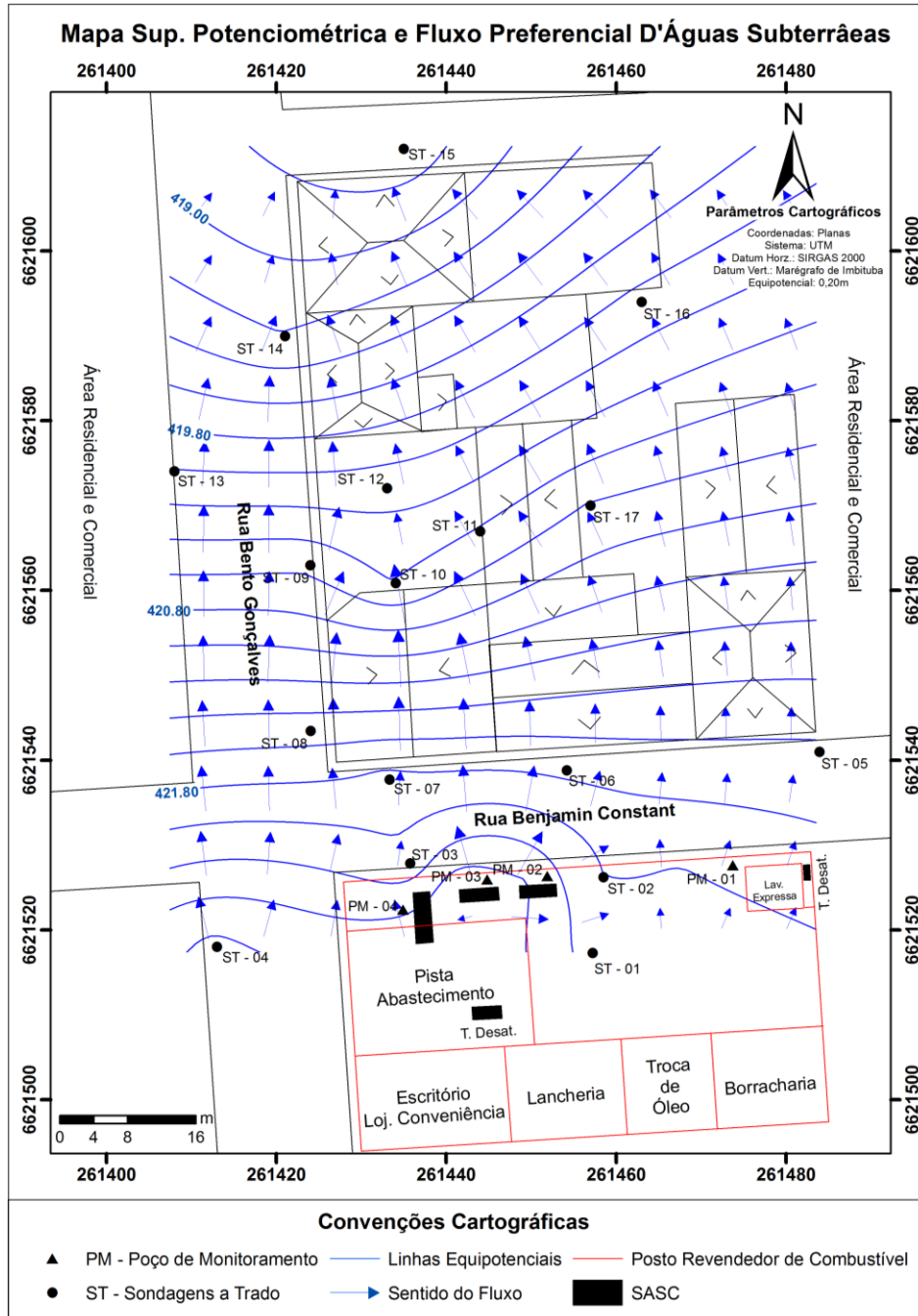


Figura 26 – Mapa de superfície potenciométrica da área do estudo

Observou-se uma tendência geral de fluxo subterrâneo de sul para norte, acompanhando o caimento do terreno, onde as cotas dos níveis estáticos observados variaram de 418,65 m na sondagem a trado 15 a 422,65 m na sondagem a trado 04, caracterizando uma amplitude da carga hidráulica de 4 m.

4.3.3 Condutividade hidráulica (K)

A seguir, são apresentados na (Tabela 14) os rebaixamentos observados durante os ensaios de condutividade hidráulica (K), realizados nas sondagens a trado 10 e 15.

Tabela 15 – Variação dos rebaixamentos dos níveis de água em (ST), para cálculo do coeficiente de permeabilidade (K)

| ST - 10 | | | ST - 15 | | |
|-----------|--------|-----------------|-----------|--------|-----------------|
| t. (min.) | t. (s) | Δh (cm) | t. (min.) | t. (s) | Δh (cm) |
| 1 | 60 | 14,5 | 1 | 60 | 16,7 |
| 3 | 180 | 21,8 | 3 | 180 | 25,3 |
| 5 | 300 | 28,7 | 5 | 300 | 30,7 |
| 7 | 420 | 32,1 | 7 | 420 | 33,5 |
| 10 | 600 | 41,3 | 10 | 600 | 39,9 |
| 15 | 900 | 53,2 | 15 | 900 | 47,9 |
| 20 | 1.200 | 62,8 | 20 | 1.200 | 58,7 |
| 30 | 1.800 | 71,2 | 30 | 1.800 | 65,2 |
| 45 | 2.700 | 83,4 | 45 | 2.700 | 74,6 |
| 60 | 3.600 | 91,7 | 60 | 3.600 | 83,4 |

Após a tomada dos tempos e dos rebaixamentos definiram-se as variáveis para aplicação da equação (11) e obtiveram-se os resultados de (K), apresentados na (Tabela - 15).

Tabela 16 – Resultados obtidos para Condutividade Hidráulica (K) nas sondagens a trado 10 e 15

| ST - 10 | | ST - 15 | |
|---------------------|---|---------------------|---|
| $\Delta h/\Delta t$ | 0,0255 | $\Delta h/\Delta t$ | 0,0232 |
| d | 10 | d | 10 |
| L | 290 | L | 240 |
| hm | 119,15 | hm | 98,3 |
| K (cm/s) | $5,71 \times 10^{-5}$ | K(cm/s) | $7,61 \times 10^{-5}$ |

Os resultados para (K), obtidos através do método proposto por GILG e GALVARD, (1957 apud ABGE, 2013, p. 57), são compatíveis com a ordem de grandeza da condutividade hidráulica $k=10^{-4}$ a 10^{-6} cm/s apresentado por (NORTON; KNAPP, 1977; FETTER, 1988; DOMENICO; SCHWARTZ, 1990) para terrenos predominantemente argilosos e segundo IAEG (1979) é considerada uma condutividade hidráulica fraca a moderada.

4.3.4 Velocidade da água subterrânea

Para a estimativa da velocidade da água subterrânea, além da condutividade hidráulica (K) de $7,61 \times 10^{-5}$ cm/s e da porosidade efetiva (n_e) estimada em 7%, (Tabela 03) para o material em questão, adotaram-se para definição do gradiente topográfico local $\Delta V/\Delta H$, as sondagens a trado 03 com cota do NE de 422,03 m e a sondagem a trado 10 com cota do NE de 420,40 m, ambas distante a 33,097 m uma da outra, resultando em um gradiente topográfico $\Delta V/\Delta H$ de 0,0492 m/m.

Optou-se por utilizar os dados destas duas sondagens a trado, porque estas estão posicionadas na linha de fluxo preferencial da água subterrânea (Figura 26), de acordo com o modelo potenciométrico estabelecido para a área do estudo e também por ter sido identificado pluma de contaminação em fase livre nestas duas sondagens a trado. De posse destes dados, aplicou-se a “Lei de Darcy” equação (12), obtendo-se uma velocidade do fluxo laminar da água e dos poluentes de maior mobilidade geoquímica de 1,69 m/ano, o que representa uma baixa mobilidade da água subterrânea.

4.4 Determinação de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) no solo

As determinações das concentrações de COV foram feitas ao longo das 17 sondagens a trado realizadas na área do estudo (Tabela 16). As leituras foram feitas nas profundidades de 0,5 m; 1,0 m; 1,5 m; 2,0 m; 2,5 m; 3,0 m; e 3,5 m, até que se

atingisse o nível de entrada d'água nas sondagens a trado, possibilitando assim, verificar como os COV estão se distribuindo em subsuperfície na área do estudo.

Tabela 17 – Concentrações de COVs detectadas no solo na área do estudo

| Descrição | Concentrações de COV em ppm | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.5 m | 1.0 m | 1.5 m | 2.0 m | 2.5 m | 3.0 m | 3.5 m |
| ST - 01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ST - 02 | 82 | 185 | 496 | 900 | 1320 | 5870 | 10000 |
| ST - 03 | 120 | 220 | 180 | 1442 | 10000 | 10000 | 10000 |
| ST - 04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ST - 05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ST - 06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ST - 07 | 0 | 100 | 2328 | 4693 | 10000 | 10000 | 10000 |
| ST - 08 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ST - 09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | NR |
| ST - 10 | 0 | 320 | 400 | 2020 | 10000 | 10000 | NR |
| ST - 11 | 0 | 340 | 480 | 940 | 2520 | 1875 | NR |
| ST - 12 | 0 | 410 | 415 | 2200 | 2600 | 2000 | NR |
| ST - 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | NR |
| ST - 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | NR | NR |
| ST - 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | NR | NR | NR |
| ST - 16 | 0 | 0 | 0 | 0 | NR | NR | NR |
| ST - 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | NR | NR |

NR=Não realizada leitura de COV.

Como pode ser visto, foram encontradas concentrações de COV em seis das dezessete sondagens a trado executadas na área do estudo, ou seja, em 65 % das sondagens a trado não foram registradas concentrações de COV em nenhuma das profundidades amostradas.

As menores concentrações registradas de hidrocarbonetos totais em fase vapor foram para a profundidade de 0,5 m nas sondagens a trado 02 e 03, onde foram detectadas respectivamente concentrações de 82 e 120 ppm de COV, estas sondagens, estão localizadas próximas ao atual sistema de armazenamento subterrâneo de combustível (SASC), o qual é considerado como fonte potencial de contaminação (Figura 27).

As baixas concentrações de COV detectadas para essa profundidade pode estar associada à biodegradação, sorção e diluição, estes segundo Ferreira e Zuquette (1998) são os principais processos responsáveis pela atenuação dos COV.

Fatores ambientais, como a temperatura e a pluviosidade, também influenciam nestas variações de concentração, pois interferem nas principais propriedades físico-químicas que controlam a tendência à volatilização dos compostos (GUIGUER, 2000).

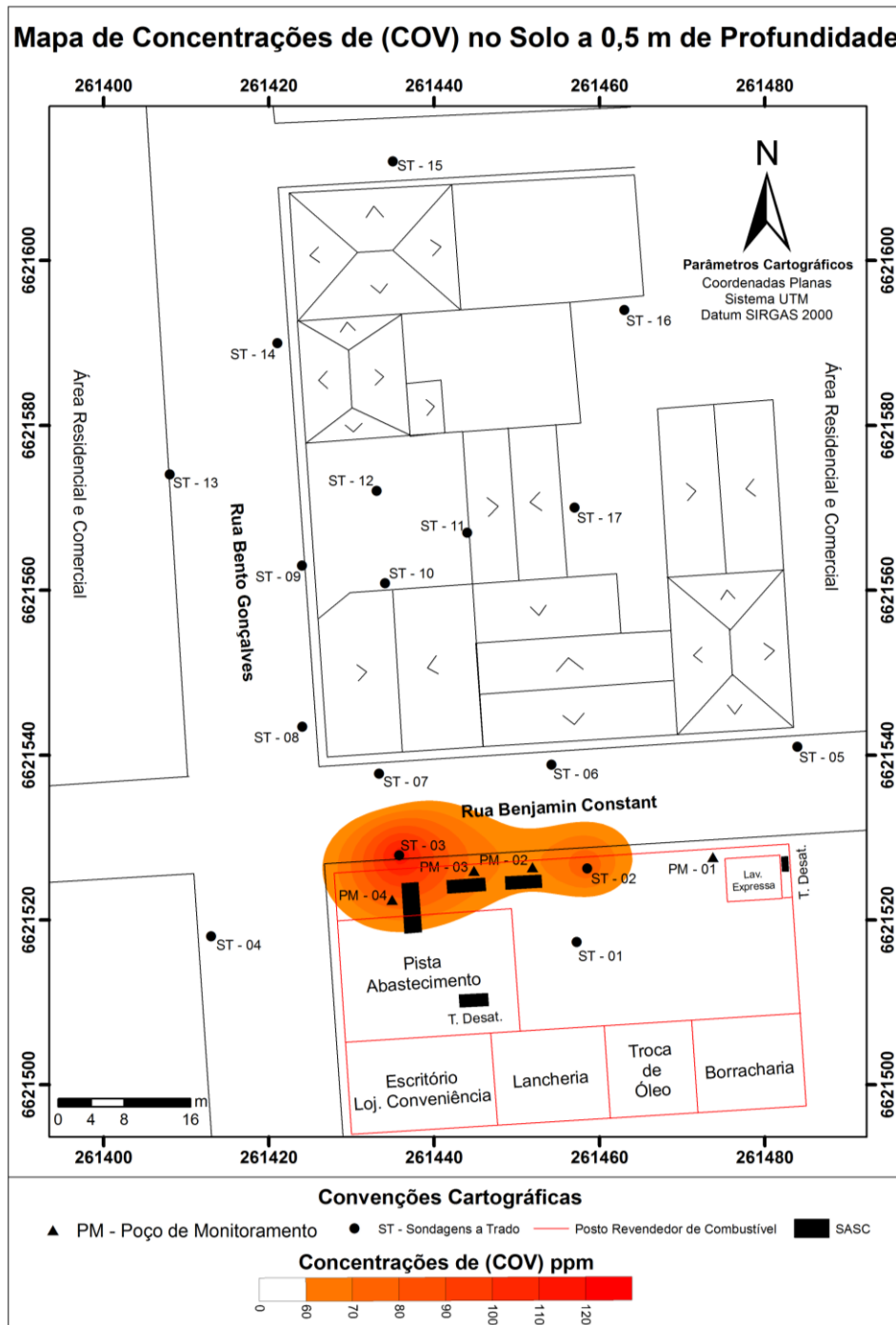


Figura 27 – Mapa de Concentrações de COVs a 0,5 m de profundidade

Já as concentrações de COV a 1,0 m de profundidade apresentaram maiores concentrações, variando de 100 a 410 ppm. Quanto à distribuição espacial destas concentrações, os resultados demonstram a ocorrência de um avanço desta pluma de COV, tendo em vista a detecção de concentrações nas sondagens a trado 07, 10, 11 e 12, estas localizadas a norte do SASC (Figura 28).

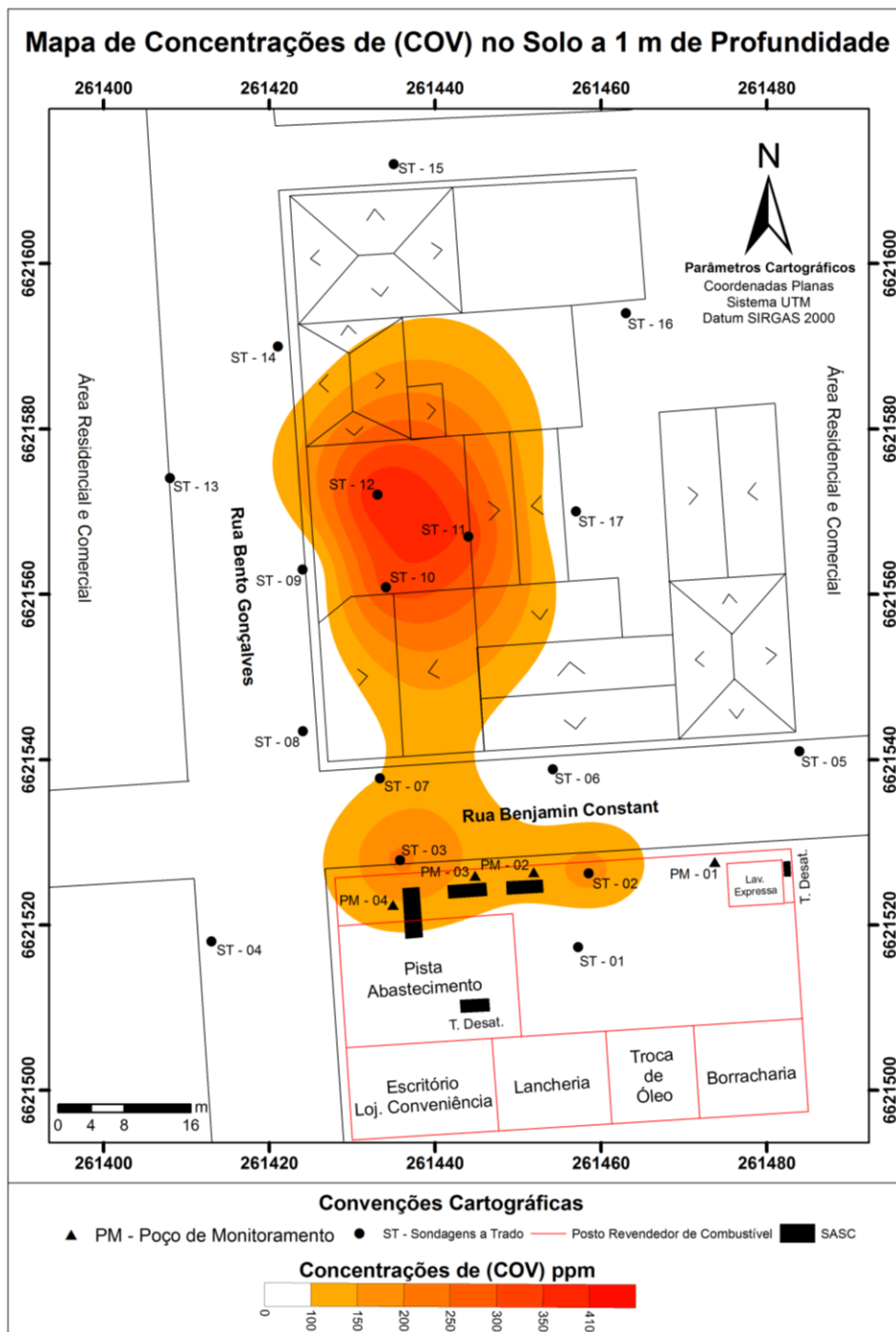


Figura 28 – Mapa de Concentrações de COV a 1,0 m de profundidade

Quanto às concentrações de COV detectadas em solos amostrados a 1,5 m de profundidade, observou-se concentrações ainda mais altas, variando entre 415 a 2328 ppm de COV, quanto à distribuição espacial, a pluma de COV manteve-se nas mesmas sondagens a trado citadas anteriormente, caracterizando apenas o aumento da magnitude da concentração de COV em profundidade (Figura 29).

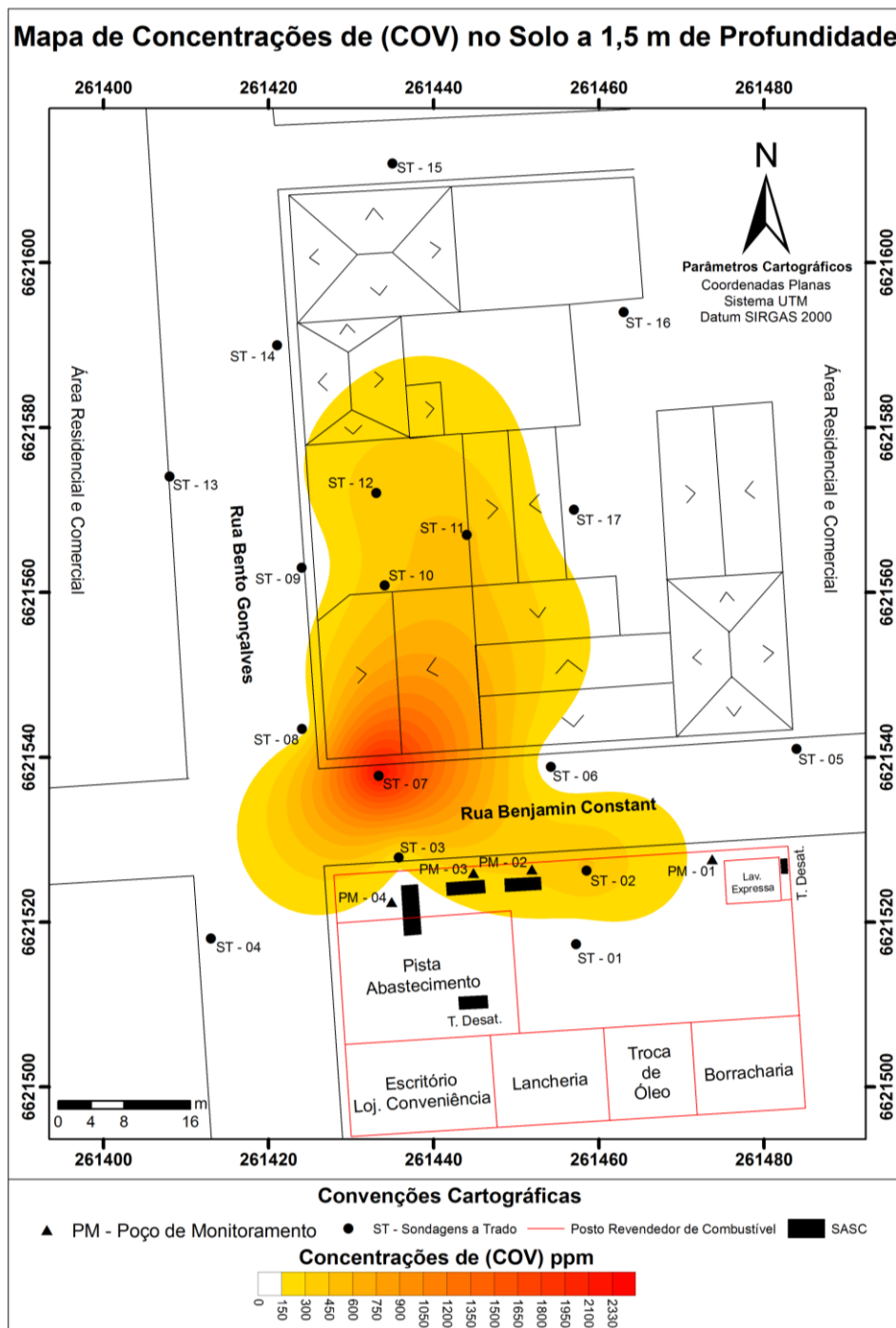


Figura 29 – Mapa de Concentrações de COV a 1,5 m de profundidade

Na medida em que as amostragens de solo foram ganhando profundidade, as concentrações de COV foram aumentando. A 2,0 m de profundidade as concentrações de COV aumentaram bastante, ficando entre 900 e 4693 ppm não ocorrendo aumento na distribuição espacial (Figura 30).

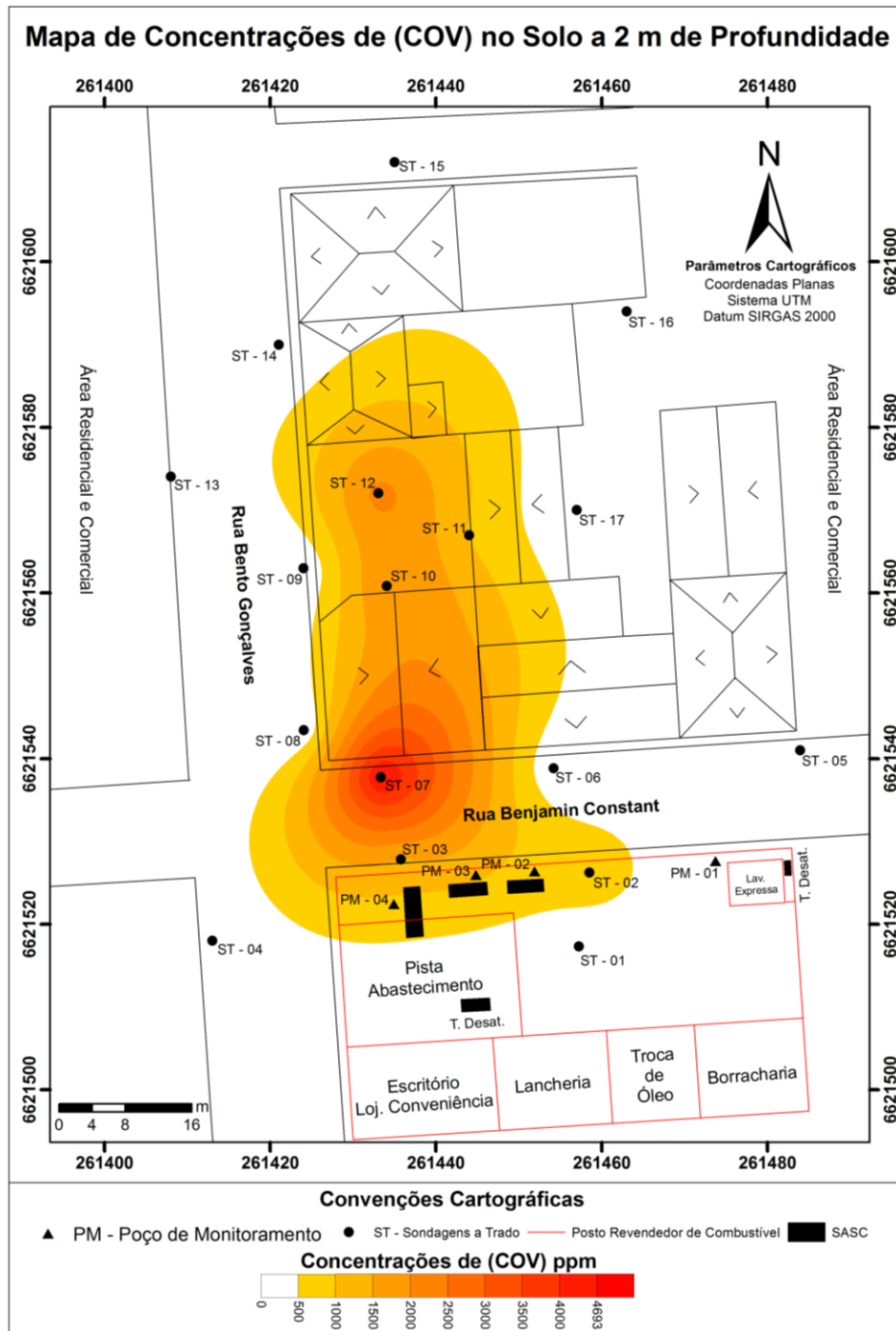


Figura 30 – Mapa de Concentrações de COV a 2,0 m de profundidade

A 2,5 m de profundidade foram registradas concentrações entre 1320 a 10000 ppm de COV (Figura 31). Nestas sondagens a trado, onde foram registradas as concentrações mais altas para esta profundidade, observou-se um aumento da umidade do solo e um forte odor característico de combustível, o que não caracterizou visualmente a condição de saturação da amostra.

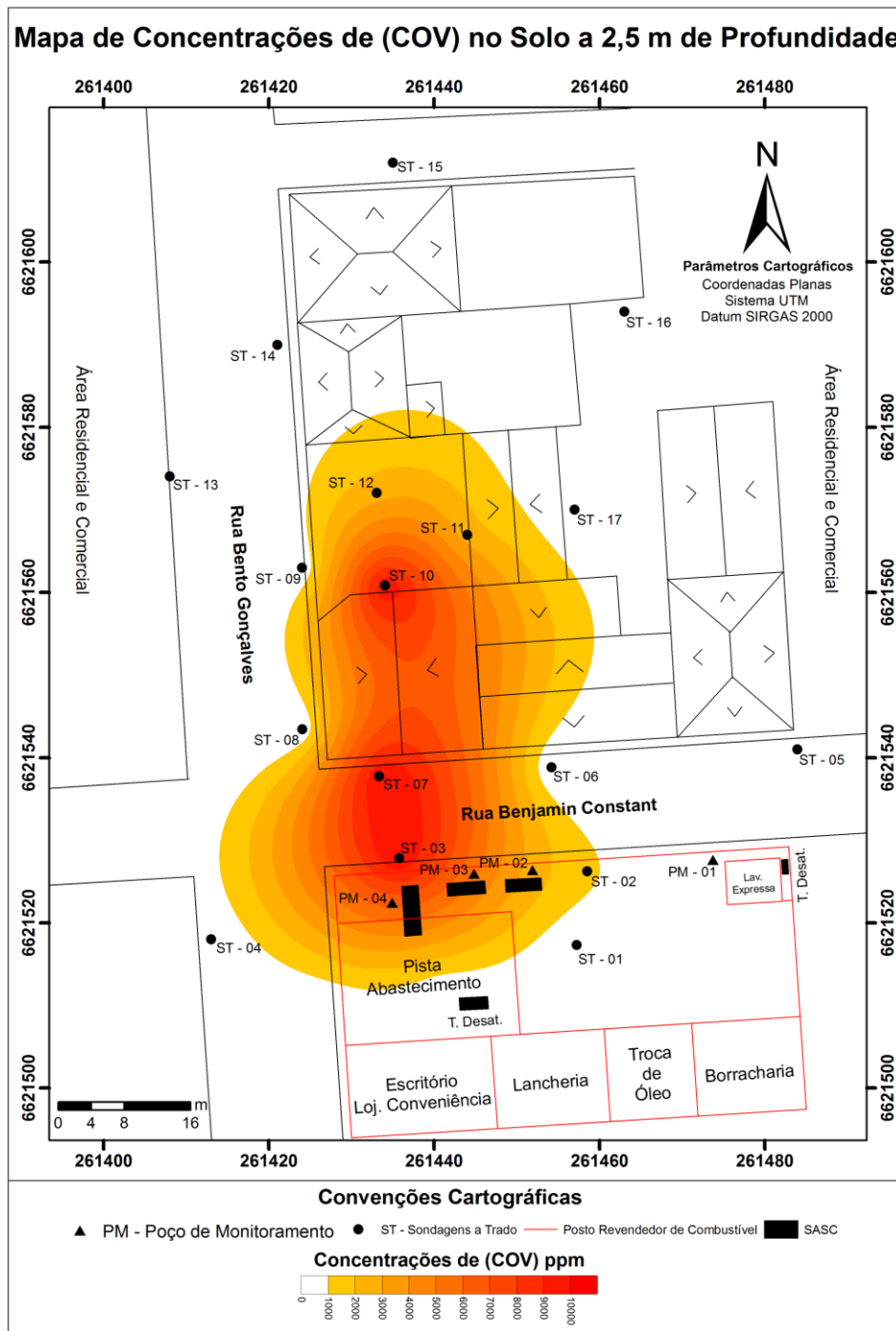


Figura 31 – Mapa de Concentrações de COV a 2,5 m de profundidade

A 3,0 m de profundidade, as concentrações de COV variaram de 1875 a 10000 ppm, da mesma forma que para a profundidade de 2,5 m, também foram detectadas nas sondagens a trado 03, 07 e 10, o limite máximo de detecção do aparelho (Figura 32).

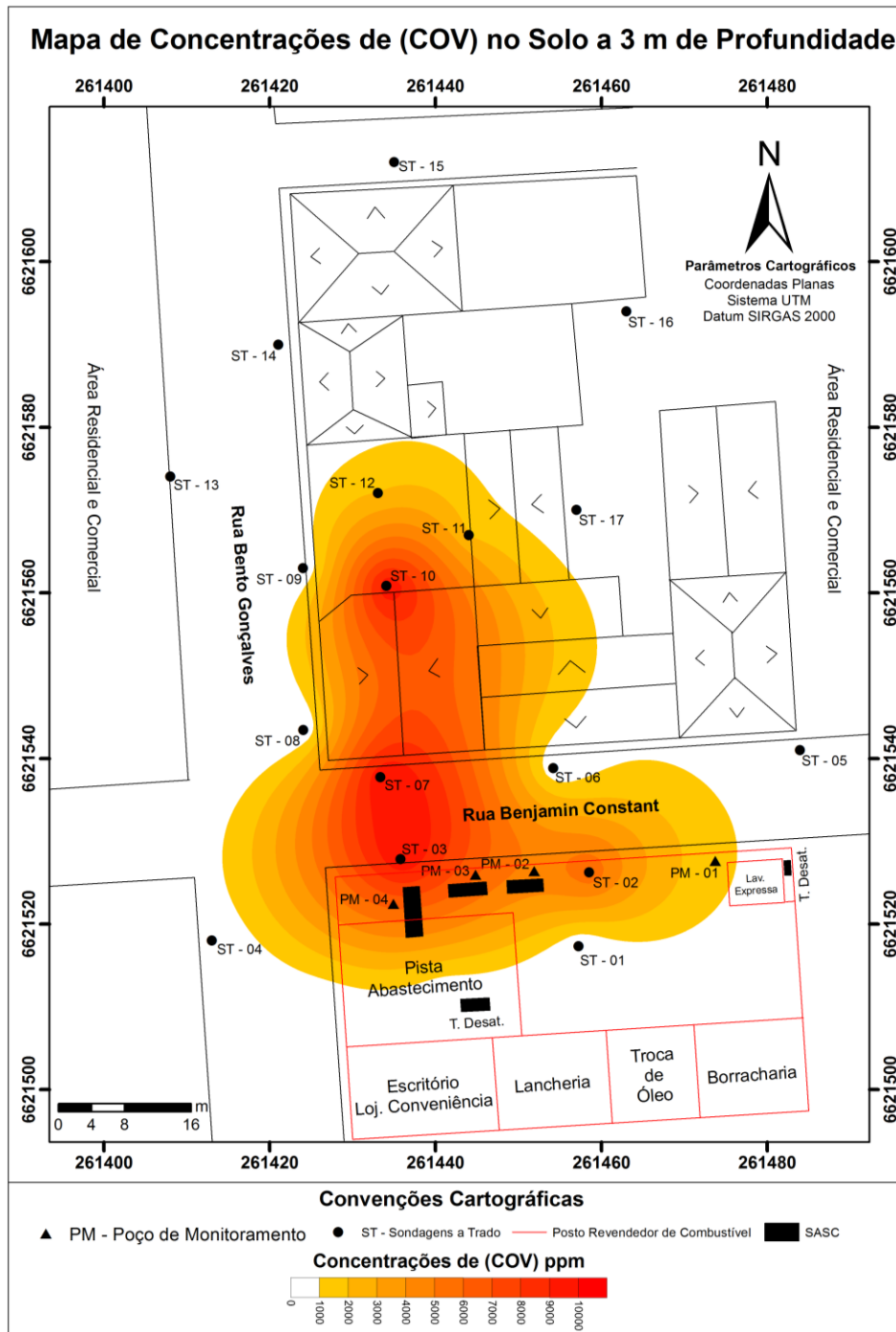


Figura 32 – Mapa de Concentrações de COV a 3,0 m de profundidade

A 3,5 m de profundidade, a distribuição espacial da pluma de contaminação de COV se distingue bastante da pluma anterior apresentada para a profundidade de 3,0 m (Figura 33).

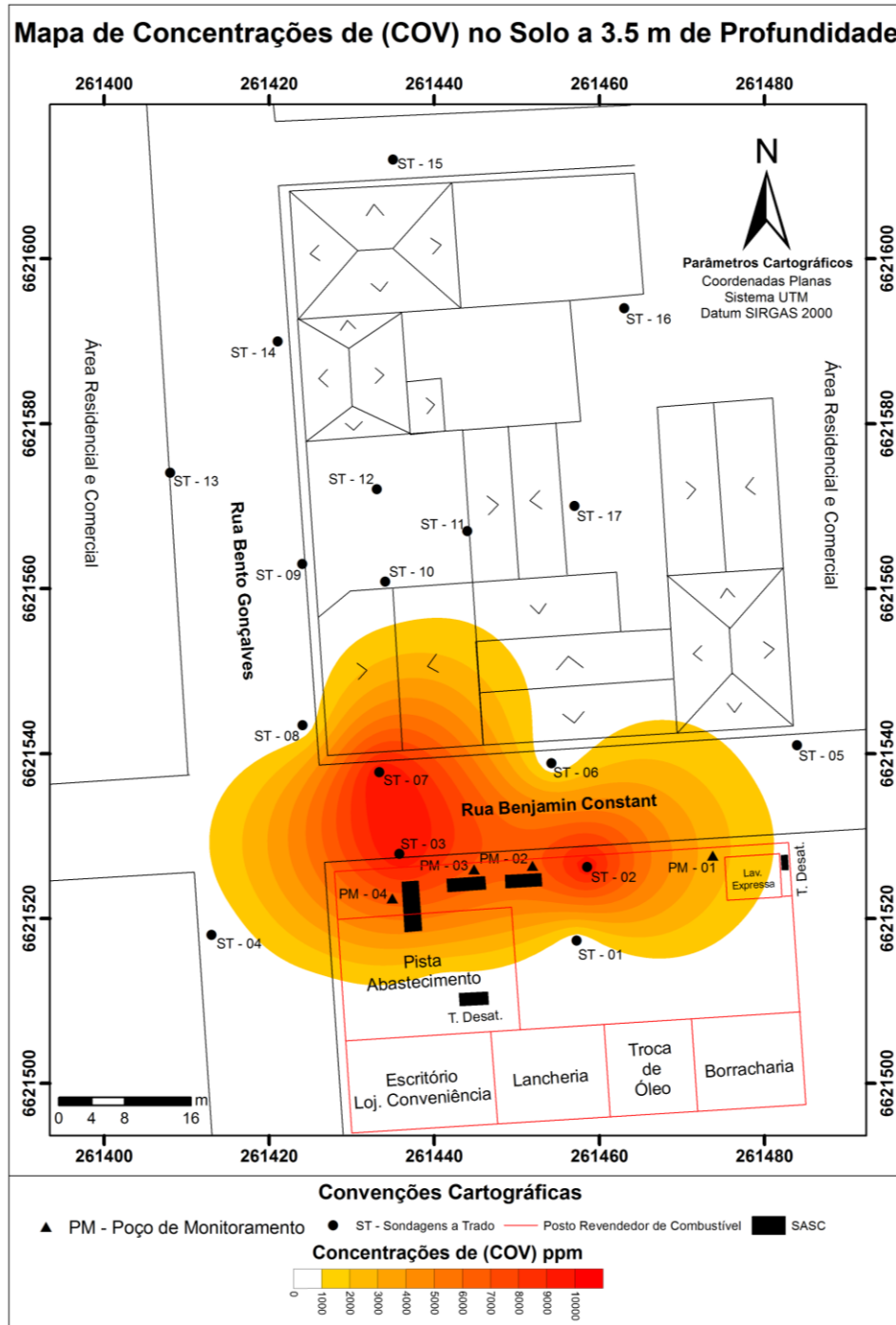


Figura 33 – Mapa de Concentrações de COV a 3,5 m de profundidade

Nota-se que a 3,5 m de profundidade, a pluma de COV não avança em direção as sondagens a trado 10, 11 e 12 como as outras plumas delimitadas. Isso se deve porque durante a perfuração das sondagens a trado citadas, a partir de 3,1 m de profundidade, atingiu-se solo saturado (entrada d'água). O mesmo ocorreu com as sondagens a trado 01, 02, 03, 04, 05, 06 e 07, porém a condição de saturação (entrada d'água) nestas sondagens ocorreu entre 3,7 e 4,1 m de profundidade.

Neste contexto cabe salientar que existe uma diferença entre os níveis de entrada d'água citados e os níveis estáticos (NE) apresentados para a determinação do modelo potenciométrico da área do estudo (Figura 26), pois os níveis estáticos como estão apresentados na metodologia, foram medidos após a sua estabilização, cerca de 24h após a perfuração das sondagens a trado. Tal ponderação se faz necessária para caracterizar que as concentrações de COV apresentadas em tela, não foram determinadas a partir de solo saturado por combustíveis.

Ao analisarmos em amplitude vertical as concentrações de COV, notou-se que nas sondagens a trado 02, 03, 07 e 10 (Figura 34) as concentrações de COV, aumentaram à medida que se aumentaram as profundidades.

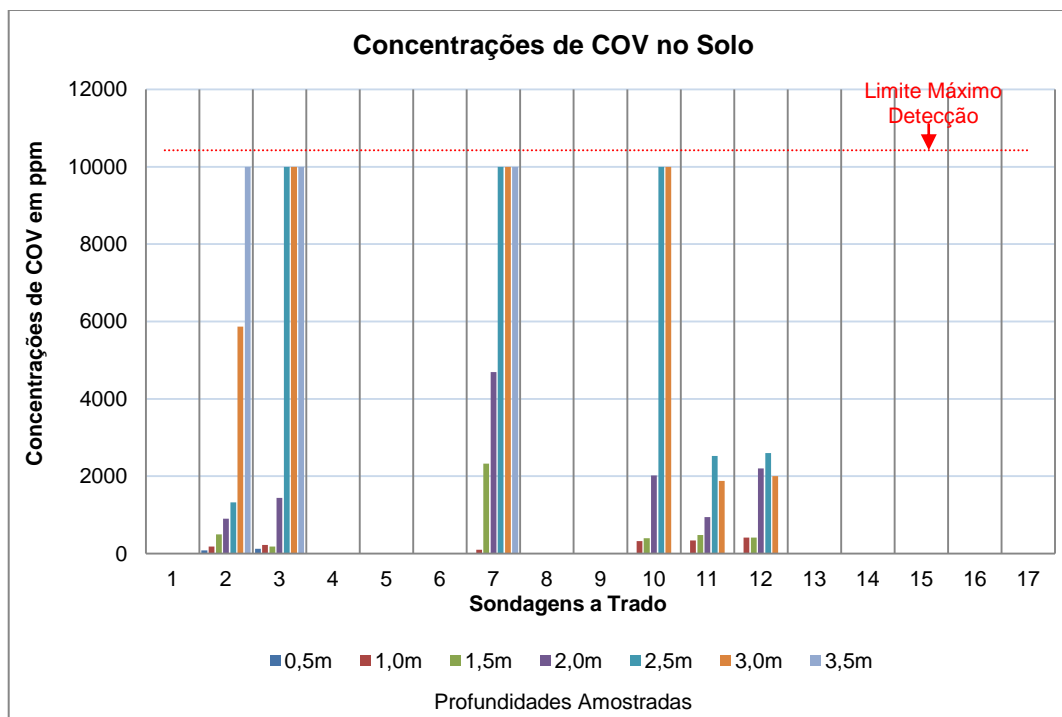


Figura 34 – Gráfico apresentando as concentrações de COV

Quanto a este comportamento, pode-se concluir que a pluma de fase livre (FL) detectada nas sondagens a trado 02, 03, 07 e 10 está servindo de fonte de dissipação da pluma de fase vapor (FV), tendo em vista que as maiores concentrações de COV foram detectadas nas mesmas sondagens que ocorreu LNAPL.

Já nas sondagens a trado 11 e 12, observou-se um comportamento diferente, pois as maiores concentrações de COV foram registradas nas profundidades de 2,5m e não na maior profundidade amostrada (3,0m). Esse comportamento pode estar associado à presença de fase adsorvida (FA) no solo e fase dissolvida (FD) na água subterrânea, as quais não foram determinadas nesta pesquisa devido à falta de recursos para realização de análises químicas dos compostos BTEX para solo e água subterrânea.

4.5 Determinação de contaminantes em Fase Livre (FL) na água subterrânea

Através das medições realizadas com o freatímetro digital modelo HSIFD-30, com sonda de interface água/óleo, foi identificado fase livre sobrenadante na água subterrânea nas sondagens a trado 02, 03, 07 e 10 e nos poços de monitoramento 03 e 04. A espessura da pluma de contaminação em fase livre variou de 2 mm na sondagem a trado 02 e 5 mm na sondagem a trado 07, sendo que nas outras sondagens e poços de monitoramento, a espessura da fase livre registrada foi de 3 mm.

Uma das condicionantes, que pode justificar a maior espessura da fase livre na sondagem a trado 07, está associado ao teor de argila do solo próximo ao nível estático medido a 2,2 m de profundidade, pois neste perfil tem-se um teor de argila de 56 % (Tabela 12) o que torna esta camada do solo mais impermeável, ocasionando o acúmulo da LNAPL nesta profundidade e, conseqüentemente, um espalhamento lateral.

Ao analisarmos a geometria da pluma de contaminação em fase livre podemos ver que, além do avanço da pluma para norte, conforme o fluxo preferencial da água subterrânea, tem-se também um avanço da pluma para leste, o que pode estar ligado à presença de camadas de solo com condutividade hidráulica

baixa, promovendo o espalhamento horizontal da pluma de contaminação em fase livre nas camadas de solo sobrejacente com condutividade hidráulica maiores (Figura 34), todavia o modelo potenciométrico da área de estudo, também indica uma perda de carga hidráulica para leste o que também contribui para o avanço da pluma para esta direção (leste).

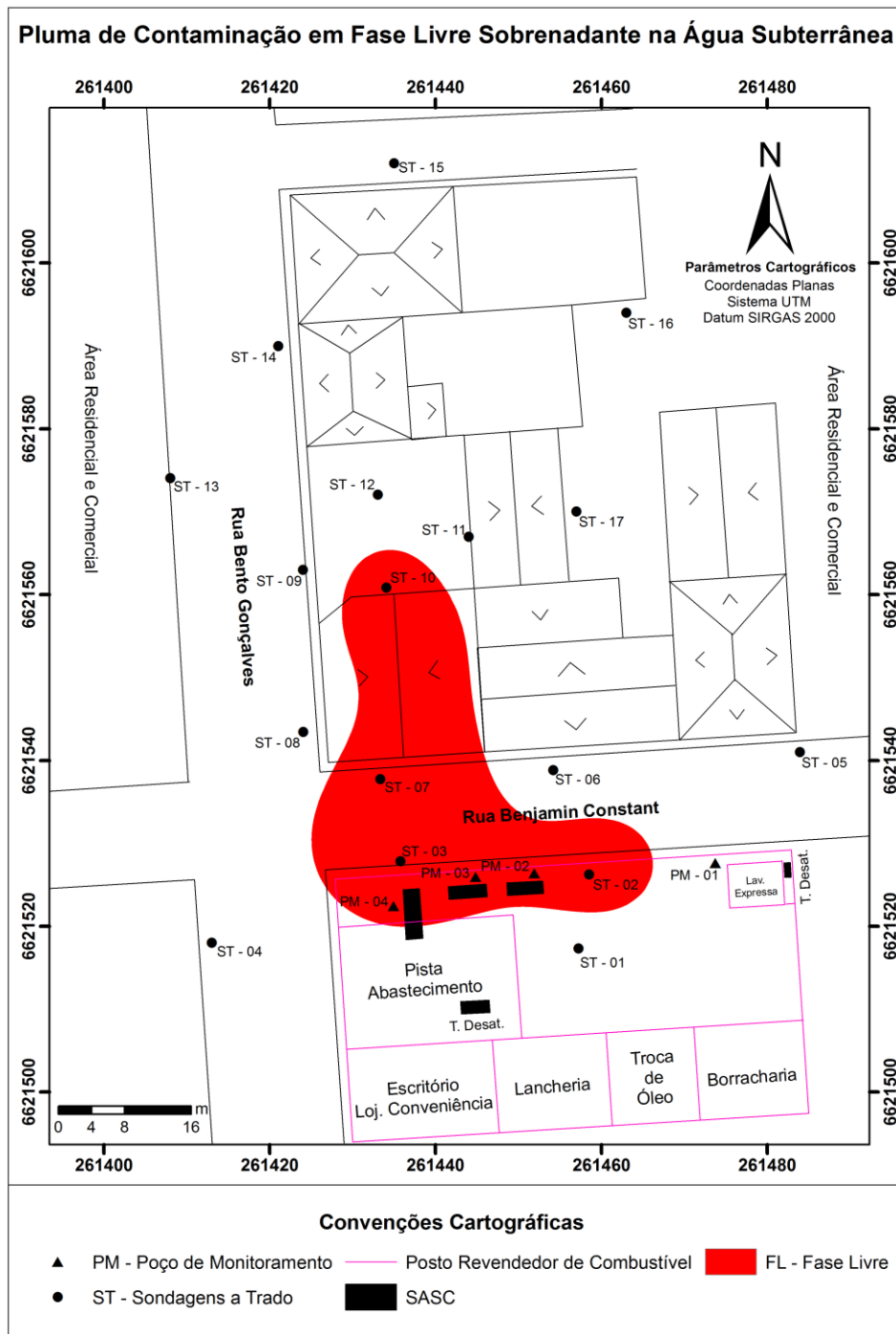


Figura 35 – Mapa de distribuição da fase livre (FL) de contaminantes

Ao analisar a geometria da pluma de contaminação em fase livre podemos afirmar que, as concentrações de COV registradas, são produtos dos processos de volatilização dos compostos com maior pressão de vapor, pois em todas as sondagens, onde foram registradas as maiores concentrações de COV (ST 02, 03, 07 e 10), também foram detectada a presença de fase livre de contaminantes.

Com relação à origem destes contaminantes, podemos propor que a fonte desta contaminação é o SASC, uma vez que não foram verificadas concentrações de COV em nenhuma das amostras de solo coletadas nas sondagens a trado 01 e 04, estas localizadas a montante do SASC, bem como não foram identificadas fase livre de contaminantes na água subterrânea amostrada nestas mesmas sondagens.

4.6 Microrganismos degradadores presentes na água subterrânea

O estudo dos microrganismos, presentes na água subterrânea, teve por finalidade apenas confirmar a presença ou ausência de espécies já conhecidas como espécies degradadoras de hidrocarbonetos. Na (Tabela 17) estão apresentados os dados referente ao estudo dos microrganismos presentes na área do estudo.

Tabela 18 – Resultados obtidos em ensaios de laboratório (Labmicro/UFSM) para contagem e identificação de microrganismos heterotróficos presentes na água subterrânea da área do estudo

(Continua)

| Identificação da Amostra: PM - 01 | |
|---|-------------------------|
| Parâmetro Analisado/Unidade | Resultado |
| Contagem de Bactérias Heterotróficas / (UFC/mL) | 1,2x10 ³ |
| Coliformes Totais / (NMP/mL) | 0,4 |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/mL) | 0,4 |
| E. coli. / (Positiva/Negativa) | Positiva |
| Identificação das Espécies | <i>Micrococcus</i> sp. |
| | <i>Pseudomonas</i> sp. |
| | <i>Aeromonas</i> sp. |
| | <i>Bacillus</i> sp. |
| | <i>Burkholderia</i> sp. |

Tabela 17 – Resultados obtidos em ensaios de laboratório (Labmicro/UFSM) para contagem e identificação de microrganismos heterotróficos presentes na água subterrânea da área do estudo

(Conclusão)

| Identificação da Amostra: PM – 03 | |
|---|---|
| Parâmetro Analisado/Unidade | Resultado |
| Contagem de Bactérias Heterotróficas / (UFC/mL) | 5,3x10 ² |
| Coliformes Totais / (NMP/mL) | Ausente |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/mL) | Ausente |
| <i>E. coli.</i> / (Positiva/Negativa) | Negativa |
| Identificação das Espécies | <i>Pseudomonas auruginosa</i> <i>Pseudomonas</i> sp. <i>Acinetobacter</i> sp. |
| Identificação da Amostra: ST – 06 | |
| Parâmetro Analisado/Unidade | Resultado |
| Contagem de Bactérias Heterotróficas / (UFC/mL) | 7,4x10 ² |
| Coliformes Totais / (NMP/mL) | 0,9 |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/mL) | 0,9 |
| <i>E. coli.</i> / (Positiva/Negativa) | Positiva |
| Identificação das Espécies | <i>Bacillus</i> sp. <i>Pseudomonas</i> sp. |
| Identificação da Amostra: ST – 07 | |
| Parâmetro Analisado/Unidade | Resultado |
| Contagem de Bactérias Heterotróficas / (UFC/mL) | 4,0x10 ⁷ |
| Coliformes Totais / (NMP/mL) | 4,6x10 ¹ |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/mL) | 2,4x10 ¹ |
| <i>E. coli.</i> / (Positiva/Negativa) | Positiva |
| Identificação das Espécies | <i>Pseudomonas alcaligenes</i> <i>Enterobacter aerogenes</i> <i>Enterobacter sakazaki</i> |
| Identificação da Amostra: ST – 15 | |
| Parâmetro Analisado/Unidade | Resultado |
| Contagem de Bactérias Heterotróficas / (UFC/mL) | 1,0x10 ⁴ |
| Coliformes Totais / (NMP/mL) | 0,9 |
| Coliformes Termotolerantes (NMP/mL) | 0,9 |
| <i>E. coli.</i> / (Positiva/Negativa) | Positiva |
| Identificação das Espécies | <i>Aeromonas</i> sp. <i>Acinetobacter</i> sp. |

De acordo com os resultados analíticos apresentados, pode-se afirmar que existe uma alta atividade bacteriana presente na área de estudos. Tais resultados indicam números elevados de bactérias heterotróficas na água amostrada e também indicam a presença de coliformes totais e termotolerantes além da presença de *Escherichia coli*.

Esses resultados indicam a influência da falta de investimento em saneamento básico, pois na área do estudo existem muitos imóveis que têm o solo como disposição final do esgoto doméstico, além da ausência de um sistema de drenagem das águas pluviais, fato este que pode explicar a presença de coliformes nos poços de monitoramento e sondagens a trado analisados.

Não foi possível determinar se a presença de fase livre de contaminantes, determinada para a sondagem a trado 07 e poço de monitoramento 03, está afetando qualitativamente e quantitativamente as espécies de bactérias heterotróficas encontradas, uma vez que não se identificou um padrão nos resultados quantitativos para bactérias heterotróficas.

Ao analisar a riqueza de espécies notou-se que em todas as amostras ocorreram as espécies *Pseudomonas* sp., *Aeromonas* sp., e *Acinetobacter* sp., espécies estas citadas por (JACQUES et al., 2007), como microrganismos degradadores de hidrocarbonetos derivado de petróleo.

Outro fato que merece destaque foram os resultados obtidos na amostra de água do poço de monitoramento 03, no qual foi identificada entre outras, a espécie *Pseudomonas aeruginosa*, considerada por (KARAMALIDIS et al., 2010), como degradadora de gasolina, óleo diesel e óleo cru, confirmando assim, que na área do estudo ocorre microrganismos considerados degradadores de hidrocarbonetos.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões advindas desta pesquisa, tendo em vista os objetivos deste trabalho.

Através do histórico de ocupação da área do estudo, pode-se concluir que o quadro de contaminação apresentado em tela, não é recente, pois desde setembro de 2008, os ensaios de cromatografia gasosa (CG) para o parâmetro TPH, feitos nas águas dos poços de monitoramento existentes na área do estudo, já apresentavam indícios de contaminação.

Como fonte do atual quadro de contaminação, estima-se que esta, seja oriunda do sistema de armazenamento subterrâneo de combustível, contudo, prováveis acidentes na descarga de combustíveis nos tanques, piso da pista em péssimo estado de conservação e outros problemas de infraestrutura podem ter contribuído para o quadro de contaminação.

Ao correlacionarmos a geometria das plumas de contaminação em fase vapor e da pluma de contaminação em fase livre pode-se concluir que, a pluma de contaminação em fase livre está servindo como fonte de dissipação de contaminação, pois o estudo de concentrações de COV por faixa de profundidade mostra uma sequência decrescente das concentrações de COV em sentido ascendente partindo da zona saturada, ou seja, quanto mais próximo do nível freático (fase livre) maiores são as concentrações de COV.

Outra característica importante diagnosticada através desta pesquisa, diz respeito à distribuição espacial dos contaminantes em subsuperfície, pois através do modelo conceitual estabelecido para a área, fica claro que estes contaminantes já extrapolaram os limites físicos do posto revendedor de combustível, contaminando também áreas de terceiros, inclusive áreas residenciais, caracterizando, além de risco ao meio ambiente, risco ao patrimônio e à saúde humana, uma vez que estes compostos são inflamáveis e de alta toxicidade.

Através do estudo dos microrganismos existentes na água subterrânea, foi possível identificar a existência de espécies com capacidade para degradar hidrocarbonetos, estas já conhecidas e citadas por diversos autores em literatura técnica, o que pode ser útil para futuros trabalhos de recuperação da área.

Por fim, cabe destacar que, o objetivo principal desta pesquisa foi atingido, pois a distribuição espacial dos contaminantes em subsuperfície foi mapeada, permitindo a definição de um modelo conceitual primário sobre a situação atual da área do estudo, frente ao cenário de contaminação. Estes dados são úteis para orientar estudos de detalhe, necessários para propor um projeto de remediação da área, todavia são indispensáveis estudos e análises químicas para detectar contaminantes adsorvidos no solo e dissolvidos na água subterrânea.

6 RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões obtidas com este estudo, recomenda-se:

- a. A utilização de ensaios por cromatografia gasosa, em amostra de solo e água subterrânea, para definição de contaminantes em fase adsorvida no solo e fase dissolvida na água;
- b. Estudos que visem monitorar as concentrações de vapores em áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, para que se possa aprofundar mais o conhecimento a respeito dos fatores que interferem na volatilização destes compostos e suas interações em subsuperfície;
- c. A execução de estudos, que testem em laboratório as características biológicas e ecológicas de comunidades bacterianas, submetidas a diversos tipos de combustíveis no meio solo e água.

REFERÊNCIAS

ABGE. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia Ambiental **Ensaio de permeabilidade em solo**: Orientação para sua execução no campo. São Paulo, 2013. 65 p.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and bioremediation**. 2. ed. New York: Academic, 1999. 453p.

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. 1977. Províncias Estruturais Brasileiras. In: SBG, Simpósio de Geologia do Nordeste, 8, Campina Grande, **Anais**, 363-391.

ALVAREZ, P. J. J.; ILLMAN, W. A. **Bioremediation and natural attenuation**: process fundamentals and mathematical models. New Jersey: Wiley- Interscience, 2006. 609 p.

ANP. Agência Nacional de Petróleo **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2013. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 12/04/2014.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18^o th ed. New York, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Rochas e Solos, Terminologia - NBR 6502/TB3**. Rio de Janeiro, 1995.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D. B.; NANNI, A. S. Contaminação dos Solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. **Anais** do II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, 2000, Porto Alegre. 2000. p. 185.

AZEVEDO, A. A.; ALBUQUERQUE FILHO, J. L. Águas subterrâneas. In: OLIVEIRA, A. M. S.; BRITO, S. N. A. (Ed.). **Geologia de Engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. p. 11-130.

BAKER, K. H.; DIANE, S. H. **Bioremediation**. McGraw-hill, 1994. 375 p.

BAMFORTH, S.; SINGLETON, I. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 80, n. 7, p. 723-736, 2005.

BAPTISTA, P. M.; RIZZO, A. C. L. **Acompanhamento do processo de Atenuação Natural de solo contaminado por petróleo**. XII Jornada de Iniciação Científica do CETEM/MCT, 2005.

BENTO, F. M.; FLÁVIO, A. O.; CAMARGO, B. C.; OKEKE, W. T. F. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1049-1055, 2005.

BENTO, F. M. et al. Bioremediation of soil contaminated by diesel oil. **Brazilian Journal of Microbiology**. 34(Suppl.1), 2003, 65-68.

BRADY, N. C.; BUCKMAN, H. O. **Natureza e propriedade dos solos**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1994.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The Nature and Properties of Soils**. 12. ed. Prentice-Hall. 1998.

BRASIL/CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 2000, **Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Cachoeira do Sul, Folha SH.22-Y-A. Estado do Rio Grande do Sul**. Escala 1:250.000. Organizado por Carlos Alfredo Porcher e Ricardo da Cunha Lopes. Brasília.

_____. 2005. **Mapa de Domínios e Subdomínios Hidrogeológicos do Brasil**. Sistema de Informações Geográficas de Disponibilidade Hídrica. Escala 1:2.500.000. Brasília, DF.

_____. 2006. **Mapa Geológico do Estado Rio Grande do Sul**. Escala 1:750.000. Superintendência Regional de Porto Alegre, RS.

_____. **Tipos de aquíferos**. 2013. Disponível em <<http://www.cprm.gov.br/publico/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1377&sid=129>>. Acesso em: 03 de jan. 2014.

BRASIL/CPRM/SIAGAS. Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais – Sistema de Águas Subterrâneas, cadastro de poços tubulares do município de Santa Maria. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/pesquisa_complexa.php> Acesso em: 04 Abr. 2014.

CABRAL, J. Movimento das águas subterrâneas. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (Coord.) **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**. Fortaleza: CPRM; LABHID-UFPE, 1997. cap. 3, p. 35-51.

CAPELLI, S. M.; BUSALMEN, J. P.; SANCHES, S. R. **Hydrocarbon bioremediation of a mineral-base contaminated waste from crude oil extraction by indigenous bacteria**. International Biodeterioration and Biodegradation. v. 47, 2001.

CARDOSO, E. J. B. N. Ecologia microbiana do solo. In: CARDOSO, E. J. B. N. (Coord.), TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1992, 360p.

CETESB 6300. **Amostragem do Solo** / CETESB, GTZ. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1999, p. 44.

CETESB IV. 2. **Procedimento para Avaliação de Gases no Solo (SASC)**. CETESB, GTZ. 2. ed. São Paulo : CETESB, 2007, p. 10.

CETESB. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas** / CETESB, GTZ. 2. ed. São Paulo: CETESB, 2001, p. 389.

CETESB. **Relação de áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areascontaminadas/dez_2011>. Acesso em: 15/07/2013.

CLEARY, R. W.; MILLER, D. W. Aspectos fundamentais e monitoramento de poluição de água subterrânea. **Anais**. 2º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Fortaleza, Ceará, Brasil, ABAS, 1984, p. 313-329.

CLEARY, R. W. **Águas Subterrâneas**. Flórida. USA. 2007, p. 117.

_____. Águas subterrâneas. In: **Engenharia Hidrológica**. Rio de Janeiro: Editora da UFRJ, Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1989. v. 2, cap. 5, p. 292-404.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE-CONAMA. **Resolução conama nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. 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. Diário oficial da União, 30 Dez. 2009.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural bioremediation perspective for BTXE contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Wat. Sci. Tech.**, v. 34, p. 311-318, 1996.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R. Vazamento de combustíveis em postos de services automotivos: impacto no solo e na água subterrânea. **Anais. II Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul**, 2000, Porto Alegre. 2005, p. 81.

CORSEUIL, H. X.; WEBER, W. J. Jr. Potential biomass limitations on rates of degradation on monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. **Water Research**, v. 28, p. 1415-1423, 1994.

COSTA, A. F. U.; FERNANDES, L. A. D.; SHUKOWSKY, W.; NARDI, L. V. S.; BITTENCOURT, M. F. Teste dos modelos tectônicos de posicionamento do complexo granítico de Caçapava do Sul através de estudos de modelagem gravimétrica 3-D. **Revista Brasileira de Geofísica**, 13 (2): p. 91-101, 1995.

DEFENSORIA DAS ÁGUAS. **Water in Brasil: The Real Situation 2003 – 2004**. Atualizado em dezembro de 2004. Disponível em: <http://www.defensoriadaagua.org.br>. Acesso em: 12/09/2013.

DEHAINI, J. **Detecção da pluma de contaminação de hidrocarbonetos em subsuperfície pelo método de radar de penetração**. 2001. 100 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2001.

DOMENICO, P. A.; SCHWARTZ, F. W. **Physical and chemical hydrogeology**. New York: John Wiley and Sons 1990.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise do Solo**. 2. ed. Brasília: Embrapa Produção de Informação: Rio de Janeiro, 1997. p. 212.

_____. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação: Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013.

ESRI DATA & MAPS. Disponível em: <http://blogs.esri.com/esri/arcgis/2010/12/03/using-and-citing-esri-data/>. Visitado em 10/12/2014. Licenciado para UFSM.

FEITOSA, A. C.; MANOEL FILHO, J. Coordenadores. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, p. 391, 2000.

FEPAM-RS. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler - RS. **Relação de Acidentes de Transporte de Cargas Perigosas**. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/emergencia/rel_acidentes.asp. Acesso em: 12/04/2014.

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

FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Company, 1988.

_____. **Contaminant Hydrogeology**. New York: Macmillan Publishing Company, 1993.

FRANKENBERGER, JR.; W. T. the need for a laboratory feasibility study in bioremediation of petroleum hydrocarbons. In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. T. **Hydrocarbon contaminated soils and groundwater**. v. 2. p. 237-293, 1992.

GLOEDEN, E. **Gerenciamento de áreas contaminadas na bacia hidrográfica do reservatório Guarapiranga**. São Paulo, 1999. 191f. Tese (Doutorado em Recursos minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1999.

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

HAUSMAN, A. 1995. **Províncias Hidrogeológicas do Estado do Rio Grande do Sul – RS**. Acta Geológica Leopoldensia (Série Mapas, escala 1:50.000), n. 2, p. 1-127, 1995.

HEATH, R. C. **Hidrologia básica de água subterrânea**. United States Geological Survey Water Supply 2220. (1983). Dept. of Natural resources and community development. North Carolina. USA. Tradução para o Português: Mário Wrege e Paul Potter, IPH/ UFRGS. 173 p.

HIRATA, R. Recursos Hídricos. In: TEIXEIRA, W. et al (Orgs.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000.

IAEG. International Association of Engineering Geology. In: **Introdução à Geologia de Engenharia** / Carlos Leite Maciel Filho, Andréa Valli Nummer 4. ed. ver. e ampl. Santa Maria: Editora da UFSM, 2011, p. 392.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I. C.; OLIVEIRA, F. A. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural** [online], v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.

JONG van LIER, Q.; LIBARDI, P. L. Variabilidade dos parâmetros da equação que relaciona a condutividade hidráulica com a umidade do solo no método do perfil instantâneo. **R. Bras. Ci. Solo**, 23:1005-1014, 1999.

KARAMALIDIS, A. K. A. C.; EVANGELOU, E.; KARABIKA, A. I.; KOUKKOU, C.; DRAINAS, E. A. V. Laboratory scale bioremediation of petroleum- contaminated soil by indigenous microorganisms and added *Pseudomonas aeruginosa* strain Spet. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6545-6552, 2010.

LANDIM, P. M. B.; MONTEIRO, R. C.; CORSI, A. C., **Introdução à confecção de mapas pelo Software SURFER**. UNESP / Campus Rio Claro, Departamento de Geologia Aplicada – IGCE – Texto Didático 08, 2012. Disponível em: www.rc.unesp.br/igce/aplicada/didaticos/landim/surfer.pdj. Acesso em: 03/12/2015.

LEE, M. D.; THOMAS, J. M.; BORDEN, R. C.; BEDIANT, P. B.; WARD, C. H.; WILSON, J. T. Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds. **CRC Critical Reviews in Environmental Control**, v. 1. p. 29-89, 1993.

MANOEL FILHO, J. Ocorrência das águas subterrâneas. In: FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J. (Coord.) **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM; LABHIDUFPE, 1997. cap 2.

MARIANO, P. A. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. Tese (Doutorado em geociências e meio ambiente) Instituto de ciências exatas e geociências. Universidade estadual paulista 2006.

MENEGHETTI, L. **Biorremediação na descontaminação de um solo residual de basalto contaminado com óleo diesel e biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia: área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente). Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo fundo, 2007.

MERCER, J.; COHEN, R. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**. EUA, v. 6, p. 107-163, 1990.

MME-DNC. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Combustíveis. **Anuário Estatístico**, 1995.

MOREIRA, C. M. D. **Aspectos qualitativos da água subterrânea no Campus da UFSM, Santa Maria - RS**. 2005. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Ed. UFLA, 2002.

NORTON, D. and KNAPP, R. Transport phenomena in hydrothermal systems: the nature of porosity. **Amer. J. Sci.** 1977. 277, 913-936.

NYER, E. K. **Practical techniques for groundwater and soil remediation**. New York: Lewis Publishers, 1992.

PALMA, J. B.; ZUQUETTE, L. V. Principais técnicas de remediação – importância dos atributos geológico-geotécnicos. **Geociências**, São Paulo, v. 17, n. 2, p. 559-590, 1998.

PEREIRA, L. T. C.; LEMOS, J. L. S. **Degradação de hidrocarbonetos de petróleo por *Aspergillus niger* e *penicillium corylophilum***. In: XII jornada de iniciação científica- CETEM/MCT, 2006.

POTTER, T. L.; SIMMONS, K. E. Composition of petroleum mixtures. **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series**. Massachusetts: Amherst Scientific Publishers, 1998. v. 2.

PRESS, F.; GROTZINGER, J.; SIEVER, R.; JORDAN, T. H. **Para Entender a Terra**. Tradução: MENEGAT, R. (Coord.). 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

PRIMAVESI, A. **O Manejo ecológico do solo: agricultura em regiões tropicais**. São Paulo: Nobel, 3. ed., 1981.

REGINATTO, C. **Bioventilação em um solo argiloso contaminado com mistura de diesel e biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia: área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente). Faculdade de Engenharia e Arquitetura. Universidade de Passo Fundo, Passo fundo, 2012.

RIBEIRO, M.; FANTINEL, L. **Associações Petrotectônicas do Escudo Sul-riograndense: I-Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Rio Grande do Sul**. Inheríngia, Serie Geológica p. 19-54, 1966.

RICHARD, J. Y.; VOGEL, T. M. **Characterization of a soil bacterial consortiun capable of degrading diesel fuel**. International Biodeterioration & Biodegradation, v. 44, 1999. p. 93-100.

RIZZO, A. C. L.; CUNHA, C. D.; SANTOS, R. L. C.; SANTOS, R. M.; MAGALHÃES, H. M.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U. Preliminary identification of the bioremediation limiting factors of a clay bearing soil contaminated with crude oil. **J. Braz. Chem. Soc.** [online], v. 19, n. 1, p. 169-174, 2008.

SILVA, J. A. F. **Sistematização e Avaliação de Técnicas de Investigação Aplicadas à Caracterização e Diagnóstico de Área Contaminada por Hidrocarbonetos de Petróleo.** Dissertação (Mestrado em geociências e meio ambiente) Instituto de ciências exatas e geociências. Universidade estadual paulista 2002.

SIQUEIRA, J. O. et al. **Microrganismos e processos biológicos do solo: perspectiva ambiental.** EMBRAPA, SPI, Brasília, DF, 1999.

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

SPINELLI, L. F. **Biorremediação, Toxicidade e Lesão Celular em derrames de gasolina.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia/Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SYLVIA, D. M.; FUHRMANN, J. J.; HARTEL, P. G.; ZUBERER, D. A. **Principles and Applications of Soil Microbiology.** New Jersey. 2. ed., Prentice Hall, 2004.

TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra,** São Paulo. SP, 2000. 549 p.

TRINDADE, P. V. O. et al. **Evaluation of the biostimulation and bioaugmentation techniques in the bioremediation process of petroleum hydrocarbons contaminated soil.** Disponível em: www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-041-00.pdf. Acesso em: 12/09/2013.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Behavior and determination of volatile organic compounds in soil: a literature review. EPA/600/R-93/140.** Washington, DC. 1993 Disponível em: <http://www.epa.gov/esd/cmb/pdf/voclr.pdf> > Acesso em: 01/10/2013.

_____. **Chapter III: Behavior of hydrocarbons in the subsurface,** 2004. Disponível em: http://www.epa.gov/OUST/pubs/fprg_chap3.pdf. Acesso em: 01/12/2013.

_____. **Groundwater issue. EPA/540/4-91/002.** Washington DC. 1991. Disponível em: <http://www.epa.gov/esd/cmb/pdf/voclr.pdf> >. Acesso em: 01/10/2013

YOUNG, L. Y. **Anaerobic degradation of aromatic compounds. Microbial degradation of aromatic compounds.** GIBSON, D. T. (Ed.). Marcel-Dekker-Inc., New York, 1984. p. 487-523.