

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LETÍCIA SANTOS DE ALENCAR

**Avaliação da degradação térmica de creosoto em solos contaminados a
partir de simulação de bancada**

São Carlos – SP

2019

LETÍCIA SANTOS DE ALENCAR

**Avaliação da degradação térmica de creosoto em dois solos a partir de
simulação de bancada**

Trabalho de Graduação apresentado à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro da Rocha

Co-orientador: Alexandre Muselli Barbosa

São Carlos – SP

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S648a Santos de Alencar, Letícia
Avaliação da degradação térmica de creosoto em
solos contaminados a partir de simulação de bancada /
Letícia Santos de Alencar; orientador Marcelo
Monteiro da Rocha; coorientador Alexandre Muselli
Barbosa. São Carlos, 2019.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2019.

1. Áreas Contaminadas. 2. Remediação Termal. 3.
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 4. Solos
Tropicais. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Leticia Santos de Alencar**

Data da Defesa: 31/05/2019

Comissão Julgadora:

Resultado:

Marcelo Monteiro da Rocha (Orientador(a))

Alexandre Muselli Barbosa - Presidente da Banca (Co-orientador(a))

Jéssica Pelinsom Marques

Lázaro Valentin Zuquette

aprovada

aprovada

ZAIAT

Zaiat
Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

*Aos meus pais e às minhas irmãs,
por serem minha essência e todo o
meu amor.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Vera e Milton, pela dedicação, cuidado e por toda a inspiração que a existência deles me desperta. Às minhas irmãs e melhores amigas, Irene e Débora, pela conexão de sangue e alma. Jade e Dante por trazerem nosso sorriso de volta. Allan e Alex, por se tornarem parte. Gabi pela amizade que, de tão jurássica, virou irmandade. E aos meus avós, Francisco, Carmem e Eunice, pelo orgulho que me fazem sentir.

À saudosa São Carlos que me acolheu nos últimos anos, pelas boas memórias e aprendizados. À vida em república, que me ensinou a olhar o lado pedagógico do caos. Aos amigos da Trairagem, pelas melhores lembranças, em especial à Lari e à Carol Torkomian. À Carol Nemeth, Taísa e Thais, por se tornarem minha família.

A toda a vivência universitária que tive o privilégio de desfrutar. Aos professores, em especial à Luciana Schenk, pela parceria de anos. Aos meus colegas da ambiental. À SAPA, ao GEISA e ao CAASO, por mostrarem que a Universidade vai muito além da sala de aula.

Ao IPT, que proporcionou toda a estrutura para execução desse trabalho. Ao Alexandre e ao Reginaldo, por toda didática e paciência. Ao pessoal do LRAC que somou, de alguma forma, na minha experiência durante o estágio. À Andressa e à Taci, pelas angústias e risadas compartilhadas.

Às professoras que marcaram meus tempos de escola e que eu carrego no coração, Flávia, Maria Helena, Agnes, Roseli e Mônica.

RESUMO

ALENCAR, L. S. Avaliação da degradação térmica de creosoto em solos contaminados a partir de simulação de bancada. 2019. 80 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Avaliar a eficiência de métodos de remediação de solos é fundamental no processo de Gestão de Áreas Contaminadas, de modo que, através de testes de bancada, sejam estabelecidos parâmetros de escalonamento para aplicação em campo. Neste sentido, o trabalho teve como objetivo simular o tratamento térmico de dois tipos de solo contaminados com creosoto intemperizado, avaliando-se quais os compostos presentes e o potencial de degradação do óleo, através de ensaio termogravimétrico. Foram utilizadas 11 temperaturas (22°C , 100°C , 225°C , 250°C , 300°C , 350°C , 400°C , 455°C , 490°C , 550°C e 650°C), com tempo de exposição de 12h cada faixa. Trabalhou-se com duas proporções diferentes de contaminação, 4% e 20%, em função da relação entre massa de óleo e massa de solo, além dos brancos de amostra. Os resultados mostraram que o creosoto da área é composto principalmente por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, com predominâncias de substâncias com 2 e 3 anéis, e o teste termogravimétrico se mostrou eficiente, indicando que a maioria dos contaminantes foi eliminada e aqueles remanescentes permaneceram com concentrações abaixo dos valores orientadores estabelecidos pela CETESB e pela EPA. Determinou-se também que 400°C foi a temperatura com maior eficiência de remoção (acima de 90%), considerando a perda de massa acumulada. Numa análise custo-benefício, representa uma boa alternativa de aplicabilidade. As amostras do solo P-59 demonstraram eficiência ligeiramente menor que a da ANB. Essa diferença pode estar relacionada à sua mineralogia, já que o quartzo presente na areia possui melhor condutividade térmica que a caulinita, argilomineral predominante no outro solo. Além disso, a matéria orgânica presente no P-59 atua como resistor térmico. Quando aplicado *in situ*, o sistema de remediação termal deve considerar o aumento do fator mobilidade da pluma, com a queda da viscosidade, de modo a não agravar os impactos negativos sobre o meio.

Palavras-Chave: Áreas Contaminadas. Remediação Termal. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Solos Tropicais.

ABSTRACT

ALENCAR, L. S. Evaluation of thermal degradation of creosote in contaminated soils under bench testing. 2019. 80 f. Monograph (Completion of Course Work in Environmental Engineering) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

Evaluating the efficiency of soil remediation methods is fundamental in Contaminated Site Management process, therefore, scaling parameters are established for field application through bench tests. Thereby, the work had as objective to simulate a thermal treatment of two types of soil with weathered creosote, evaluating their compounds and potential of oil degradation, through thermogravimetric test. Eleven temperatures were used (22 °C, 100 °C, 225 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 455 °C, 490 °C, 550 °C e 650 °C), with an exposure time of 12 hours each. Two different contamination proportions were used, 4% and 20%, according to the ratio between oil mass and soil mass, besides the blank samples. The results showed that the creosote of the area is mainly composed of aromatic polycyclic hydrocarbons with predominance of substances with 2 and 3 rings. The thermogravimetric test proved to be efficient, indicating that most of the contaminants were eliminated and those who stayed at concentrations below of the guiding values established by CETESB and EPA. It was also determined that 400 °C was the temperature with the highest removal efficiency (above 90%), considering the accumulated mass loss. In a cost-benefit analysis, it represents a good alternative of applicability. The P-59 soil samples showed some lower efficiency than ANB. This difference may be related to its mineralogy, since the quartz present in the sand has better thermal conductivity than kaolinite, predominant in the other soil. In addition, the organic matter present in P-59 acts as a thermal resistor. When applied in situ, the thermal remediation system should consider increase the contamination plume mobility, with the decrease of viscosity, to not aggravate negative impacts on the environment.

Keywords: Contaminated Sites. Thermal Remediation. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Tropical Soils.

LISTAS DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Fluxograma resumo das principais etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas | 17 |
| Figura 2 - Distribuição de Áreas Contaminadas cadastradas pela CETESB quanto à fase do processo de Gerenciamento, no Estado de São Paulo | 20 |
| Figura 3 - Produção do óleo creosoto | 26 |
| Figura 4 - Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA prioritários da USEPA | 29 |
| Figura 5 - Principais componentes do solo | 31 |
| Figura 6: Diagrama textural baseado no Sistema Norte Americano de classificação do tamanho das partículas, adotado pela SBCS. | 33 |
| Figura 7 – Distribuição de hidrocarbonetos em meio subterrâneo e suas diferentes fases..... | 36 |
| Figura 8 - Amostras de solo sem contaminação | 50 |
| Figura 9 - Amostras de solo contaminado..... | 50 |
| Figura 10 - Amostras de solo argiloso enviadas para análise química (pré e pós-tratamento) | 51 |
| Figura 11 - Amostras de solo arenoso enviadas para análise química (pré e pós-tratamento) | 51 |
| Figura 12 - Variação em massa do solo P-59 | 53 |
| Figura 13: Variação em massa de solo arenoso (ANB) | 53 |
| Figura 14: Tratabilidade do óleo no solo P-59 | 54 |
| Figura 15: Tratabilidade do óleo no solo arenoso (ANB) | 54 |
| Figura 16: Perda de massa de óleo acumulada - P-59 | 55 |
| Figura 17: Perda de massa de óleo acumulada - ANB | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Propriedades físico-químicas de alguns HPAs..... | 28 |
| Tabela 2 - Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs e NHPAs ... | 30 |
| Tabela 3: Frações granulométricas definidas pelos sistemas de classificação Norte Americano (USDA), Internacional (ISSS) e da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) | 33 |
| Tabela 4 – Compostos identificados na análise química do creosoto, em ordem decrescente de concentração | 47 |
| Tabela 5 – Requisitos físicos e químicos da ANB..... | 48 |
| Tabela 6: Análise física da ANB | 48 |
| Tabela 7 - Análise física, química e mineralógica do solo P-59 | 48 |
| Tabela 8 - Cálculo do teor de umidade | 50 |
| Tabela 9 - Massa de contaminante por faixa de saturação nos solos P-59 e ANB | 50 |
| Tabela 10- Resultado da análise química pré e pós tratamento | 52 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1- Aspectos envolvidos na desativação de empreendimentos de acordo com sua tipologia..... | 24 |
| Quadro 2- Principais instrumentos de gestão empregados nas políticas corretivas de solos contaminados | 25 |
| Quadro 3 - Exemplos de tecnologias de remediação | 39 |
| Quadro 4- Análise química do óleo | 40 |
| Quadro 5 – Requisitos físicos e químicos da ANB..... | 41 |
| Quadro 6: Ensaios de caracterização física da ANB | 42 |
| Quadro 7 - Ensaios de caracterização física, química e mineralógica do solo P-59 | 43 |
| Quadro 8- Análise química das amostras de solo contaminado com 20% de óleo, pré e pós-tratamento | 45 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC – Áreas Contaminadas

ACV – Análise do Ciclo de Vida

ANB – Areia Normal Brasileira

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BDNAC – Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos

CCA – *Chromated Copper Arsenate*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COSV – Compostos Orgânicos Semi-voláteis

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

EEA – *European Environmental Agency*

EIA – Estudo de Impacto Ambiental

EESC – Escola de Engenharia de São Carlos

EPA – *Environmental Protection Agency*

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente

FOC – Fração de Carbono Orgânico

GAC – Gerenciamento de Áreas Contaminadas

GRO – *Gasoline Range Organics*

HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático

HTP – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

INEA – Instituto Estadual do Ambiente

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

ISSS – *International Society of Soil Science*

LRAC – Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas

MO – Matéria Orgânica

NAPL – *Non-aqueous phase liquid*

NCRSP – *National Contaminated Sites Remediation Program*

NBR – Norma brasileira

ONU – Organização das Nações Unidas

PCP – Pentaclorofenol

PNMA – Política Nacional do Meio Ambiente

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

SBCS – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo

SPH – *Six Phase Heating*

STP – Substância Tóxica Persistente

TFSA – Terra fina Seca ao Ar

USDA – *United States Department of Agriculture*

USITC – *United States International Trade Comission*

USP – Universidade de São Paulo

UTM – Usina de Tratamento de Madeira

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| LISTAS DE FIGURAS | 14 |
| LISTA DE TABELAS..... | 15 |
| LISTA DE QUADROS..... | 15 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 16 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2. OBJETIVOS | 16 |
| 3. ÁREAS CONTAMINADAS..... | 16 |
| 3.1 PANORAMA GLOBAL..... | 17 |
| 3.2 PANORAMA BRASILEIRO..... | 19 |
| 4. PASSIVOS AMBIENTAIS..... | 21 |
| 4.1 CONCEITO | 21 |
| 4.2 IDENTIFICAÇÃO E RESPONSABILIZAÇÃO DO PASSIVO DENTRO DA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL | 22 |
| 4.3 A DESATIVAÇÃO DE EMPREENDIMENTOS E SEUS IMPACTOS..... | 23 |
| 4.4 ESTRATÉGIAS PARA GESTÃO DO PASSIVO | 24 |
| 5. CREOSOTO..... | 25 |
| 5.1 ASPECTOS GERAIS | 25 |
| 5.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS | 27 |
| 5.3 EXPOSIÇÃO HUMANA E TOXICIDADE DOS COMPOSTOS | 28 |
| 6. SOLOS | 31 |
| 6.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS | 31 |
| 6.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS | 34 |
| 6.3 SOLOS TROPICAIS | 35 |
| 6.4 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES..... | 36 |
| 6.4.1 Fase residual..... | 36 |
| 6.4.2 Fase livre | 37 |
| 6.4.3 Fase dissolvida | 37 |
| 6.4.4 Fase vapor | 37 |
| 6.4.5 Fase adsorvida | 37 |
| 7. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO | 38 |
| 7.1 APLICAÇÃO DE REMEDIAÇÃO TERMAL <i>IN SITU</i> | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 8. METODOLOGIA | 40 |
| 8.1. COLETA E ANÁLISE DO ÓLEO..... | 40 |
| 8.2. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS..... | 41 |
| 8.2.1. ANB..... | 41 |
| 8.2.2 P-59 | 42 |
| 8.2.3 Teor de umidade antes da contaminação | 43 |
| 8.3. CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 44 |
| 8.4. TERMOGRAVIMETRIA..... | 44 |
| 8.4.1 Análise química dos solos: pré e pós-tratamento | 45 |
| 8.4.2 Tratamento dos dados obtidos | 45 |
| 9. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 46 |
| 9.1. ANÁLISE DO ÓLEO..... | 46 |
| 9.2. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO..... | 47 |
| 9.2.1 ANB..... | 47 |
| 9.2.2 P-59 | 48 |
| 9.2.3. Teor de umidade antes da contaminação | 50 |
| 9.3 CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS | 50 |
| 9.4. TERMOGRAVIMETRIA..... | 51 |
| 9.4.1 Análise química dos solos: pré e pós-tratamento | 51 |
| 9.4.2 Tratamento dos dados obtidos | 52 |
| 10. CONCLUSÃO..... | 57 |
| REFERÊNCIAS..... | 59 |
| APÊNDICES | 69 |

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente, desde as primeiras formas de sociedade organizada, desempenhou função não só de fonte de recursos para os mais diversos processos produtivos, mas também como destino dos subprodutos das atividades antrópicas. A proporção desse fenômeno acompanha o crescimento populacional e seus hábitos de consumo – sobretudo pós Revolução Industrial, no século XVIII, que elevou a quantidade e a periculosidade dos materiais descartados (PEJON; RODRIGUES; ZUQUETTE, 2013). Observa-se, portanto, que os impactos dessa lógica têm colocado em xeque a resiliência do meio ambiente, alterando a qualidade de seus recursos e de toda a parcela viva que depende de seus serviços.

Na história mais recente, tem-se que, a partir da década de 70, diversos setores da sociedade, incluindo lideranças internacionais, passaram a considerar a pauta ambiental em seus modelos de desenvolvimento econômico. A Conferência de Estocolmo, em 1972, idealizada pela Organização das Nações Unidas (ONU) foi um marco da formalização de acordos internacionais sobre o meio ambiente por parte dos chefes de Estado. Em 1987, o relatório *Our common future*, da *World Commission on Environment and Development*, da ONU, consagrou a definição de sustentabilidade como “[...] um modelo de desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades” (CALIJURI; CUNHA, 2013, p.123).

Para manter o equilíbrio do meio, demanda-se que sejam estabelecidos padrões de qualidade, designando condições mínimas para que o sistema ecológico suporte as perturbações, preservando sua estrutura e funções vitais, sejam elas de natureza física, química ou biológica.

Um ambiente degradado pode ser recuperado espontaneamente ou sob algum tipo de intervenção, a depender da magnitude e intensidade do impacto. Para qualificar a demanda de intervenção e a tecnologia a ser aplicada, no caso de Áreas Contaminadas, é necessário, antes, proceder com a identificação e caracterização da área. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC) abrange as seguintes etapas: avaliação preliminar, investigação confirmatória, investigação detalhada, avaliação de risco toxicológico, plano de intervenção, remediação e monitoramento para encerramento da área (MAXIMIANO; MORAES; TEIXEIRA, 2014). Cabe aqui ressaltar a complexidade da seleção da tecnologia de remediação, quer pela validação dos dados, quer pela execução dos métodos. Desse modo, proceder com testes de tratabilidade dos contaminantes reduz a incerteza acerca dos resultados do sistema remediado.

O presente trabalho simula a remediação termal de dois solos com características distintas, contaminados por creosoto intemperizado, coletado em área de Usina de Tratamento de Madeira (UTM) desativada. Localizada no Jaguaré, zona oeste do município de São Paulo, a UTM funcionou entre 1977 e 1997, com descomissionamento em 2003. As madeiras, posteriormente usadas como dormentes em linhas férreas, eram tratadas a base de creosoto ou Arseniato de Cobre Cromatado (*Chromated Copper Arsenate – CCA*). A sucessão de falhas de operação e controle do processo, bem como pequenos derrames no armazenamento provocaram a contaminação da área, gerando um passivo ambiental a ser recuperado (TEIXEIRA, 2005).

O creosoto foi introduzido na indústria de preservantes no século XIX, atuando, desde então, como fungicida e inseticida (CAVALCANTE, 1979). Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em sua “Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira”, o óleo creosoto é classificado como extremamente tóxico, isto é, classe I (BRASIL, 2002).

A remediação termal, como alternativa tecnológica, parte do princípio físico da quebra da molécula dos compostos presentes, por meio do calor fornecido pelo sistema. A elevação de temperatura provoca a transferência de massa para a fase gasosa, após atingir o ponto de ebólition, tornando mais fácil sua mobilização e captura. Há nesse processo, uma relação direta entre a quantidade de anéis aromáticos na molécula do composto e a demanda energética para seu particionamento (GERKENS; FRANKLIN, 1989; GAUTHIER; MURPHY, 2003).

Alguns sistemas vêm sendo aplicados *in loco* para áreas contaminadas por NAPLs (*Non Aqueous Phase Liquids*), sejam eles acumulados acima ou abaixo do nível d’água. O calor fornecido pode partir de sistemas que funcionem a base de eletroresistências, extração a vapor ou aquecimento térmico por condução (HICKNELL et al., 2018).

Assim sendo, traçar alternativas de remediação, técnica e economicamente viáveis, que contemplam desde as características físicas do solo até o comportamento do contaminante, são fundamentais para um ganho de eficiência e boa gestão do problema. Cabe destacar que a maioria dos estudos existentes acerca da tratabilidade térmica de solos contaminados se refere a solos característicos de clima temperado. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de degradação térmica do creosoto em solo tropical, a partir de ensaios em nível de bancada, como foco na tratabilidade dos HPAs. Algumas alternativas tecnológicas para remediação serão apresentadas, porém não é a proposta detalhar o plano de intervenção.

2. OBJETIVOS

GERAL

Estudar a eficiência de degradação térmica do creosoto em dois solos.

ESPECÍFICOS

- Gerar informações acerca da tratabilidade do creosoto, que contribuam na tomada de decisão em fase de remediação de áreas contaminadas;
- Comparar os efeitos do processo térmico em dois tipos solos, sendo um argiloso e um arenoso, analisando a influência de suas características no tratamento;
- Correlacionar a quantidade de anéis aromáticos dos HPAs presentes no contaminante com a demanda energética de degradação.

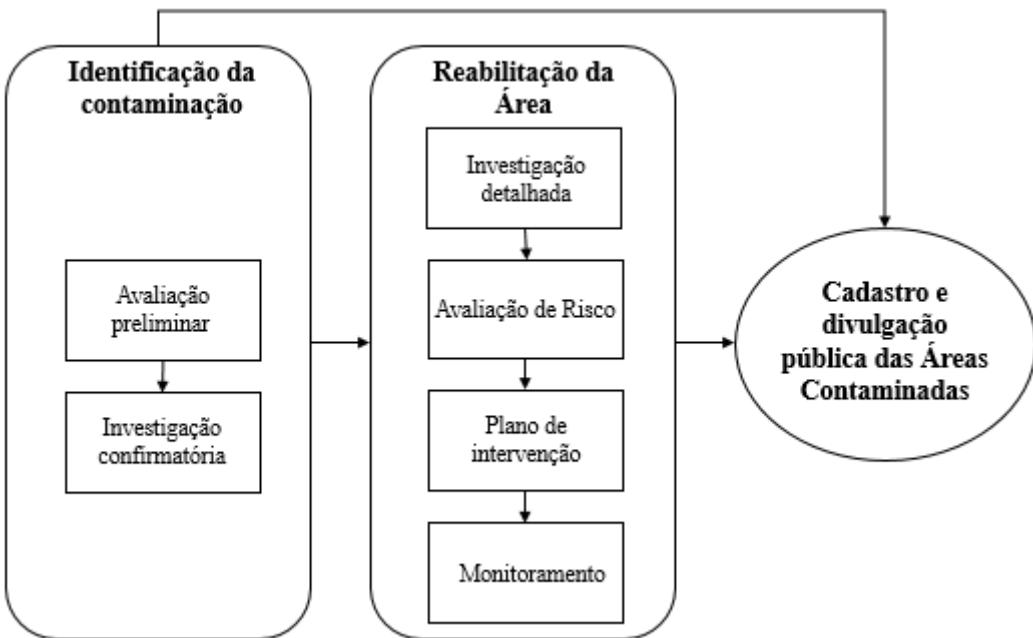
3. ÁREAS CONTAMINADAS

Pela Lei Estadual 13.577/2009, Áreas Contaminadas (ACs) são locais que contenham “[...] quantidades ou concentrações de matéria em condições que causem ou possam causar danos à saúde humana, ao meio ambiente ou a outro bem a se proteger” (SÃO PAULO, 2009, p.1).

Frente a isso, é estabelecido um conjunto de medidas a serem tomadas a fim de caracterizar a área, definir as medidas de intervenção mais adequadas e minimizar, ou ainda, eliminar os riscos e danos à população e ao meio ambiente. Esse conjunto de medidas se refere ao processo de Gerenciamento de Áreas Contaminadas – GAC (SÃO PAULO, 2013). As principais etapas são apresentadas na Figura 1.

A organicidade desse sistema depende da existência de diversos atores, entre os quais Universidades e Institutos de Pesquisa, cuja função é gerar subsídio técnico e teórico para o setor. Destaca-se também a importância de agências reguladoras e fiscalizadoras no controle das atividades de recuperação e remediação, todas sob jurisdição do Ministério Público (TEIXEIRA et al., 2016).

Figura 1- Fluxograma resumo das principais etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas



Fonte: Adaptado de Maximiano; Moraes; Teixeira (2014).

3.1 PANORAMA GLOBAL

A crescente relevância do GAC na proteção do meio ambiente tem fortalecido, cada vez mais, o mercado de Bens e Serviços Ambientais. Para tanto, é necessário que haja legislações consolidadas no sentido de estabelecer a obrigatoriedade da recuperação de áreas contaminadas. Nesse contexto, introduz-se o conceito de poluidor-pagador, incorporado formalmente ao plano político global em 25 de maio de 1972, através da Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE). O princípio estabelece a responsabilidade do poluidor arcar com as despesas de medidas de prevenção e controle, a fim de incentivar a utilização racional dos recursos ambientais (OECD, 1972).

Os Estados Unidos lideram o mercado de serviços de remediação. Não coincidentemente, é a nação pioneira em legislação voltada para a recuperação de áreas contaminadas, em níveis estadual e federal. A EPA estimou que, em 2006, havia cerca de 290.000 áreas nos EUA com demanda de remediação e custo estimado de mais de 200 bilhões de dólares, entre as quais havia indústrias abandonadas, terrenos costeiros e imóveis comerciais. Uma estratégia adotada pelo governo para incentivar o setor privado a investir em programas de remediação e revitalização de áreas contaminadas foi a isenção de taxas em processos industriais (USITC, 2013).

As atividades que mais poluem nos Estados Unidos estão relacionadas à mineração, indústria, disposição de resíduos urbanos e perigosos, testes militares, processamento de madeira, manufatura de carvão e petróleo, disposição de resíduos radioativos, armazenamento de combustíveis, lavanderias, etc. (GOODGUIDE, 2015).

Quanto aos contaminantes mais frequentes, têm-se os metais, os compostos orgânicos voláteis (COV), sobretudo derivados de petróleo (BTEX) e também os compostos orgânicos semi-voláteis (COSV), dos quais se destacam os solventes. No que tange às tecnologias de remediação aplicadas, o programa do governo federal *Superfund* se destaca na seleção e aplicação de métodos com maior custo benefício, de modo que representa uma referência de mercado para o segmento. A maior parte dos métodos se caracterizam por tecnologias *ex-situ* (58%), entre as quais predominam as técnicas de solidificação e estabilização, a incineração *off site*, a dessorção térmica e a biorremediação. Esses dados se referem a um período compreendido entre 1982 e 2002 (EPA, 2004).

No Canadá, funciona há quase quatro décadas o Programa Nacional de Remediação de Sítios Contaminados (*National Contaminated Sites Remediation Program – NCSR*), cuja administração é dividida entre governo federal e governos provincianos. Com objetivo de classificar e remediar os sítios contaminados, sobretudo por resíduos perigosos, o NCSR funciona sob o princípio do poluidor-pagador, englobando a identificação, avaliação e remediação de sítios nos quais sejam confirmados riscos à saúde humana e ao meio ambiente; provisão de fundos para sítios de alto risco cujo proprietário é incapaz de arcar com custos de remediação; além do desenvolvimento de novas tecnologias (MAGALHÃES, 2000).

Estima-se que, no continente Europeu existam próximo a 4,2 sítios contaminados a cada 1.000 habitantes (EEA, 2015). Entre as principais atividades poluidoras, tem-se que o tratamento e eliminação de resíduos, sobretudo urbanos e industriais, expressa 38% dos casos de contaminação do solo. Tanto em água subterrânea, como em solo, os contaminantes que predominam são os metais pesados e o óleo mineral. Ressalta-se aqui que os HPAs refletem quase 11% da contaminação em solo e pouco mais que 6% em água subterrânea (PANAGOS et al., 2013; EEA, 2015).

Para solos contaminados, predominam ainda técnicas de remediação mais tradicionais, como escavação e destinação do material. Para águas subterrâneas contaminadas, técnicas *in situ* e *ex situ* são observadas com a mesma frequência. Os países que mais movimentam o

Mercado de Áreas Contaminadas são Alemanha (25%), Dinamarca (21%) e Holanda (14%). A França também contribui de modo expressivo nesse segmento. Em 1999, junto à Alemanha, representavam 58% de todas as áreas investigadas da Europa, com cerca de, respectivamente, 300.000 e 360.000 áreas contaminadas (BAUMERT et al., 2004).

Generalizando o contexto dos países africanos e do Sudoeste Asiático, destaca-se a problemática dos pesticidas obsoletos. Este conflito é intensificado pela insuficiência de recursos a ser investida em tecnologia, disposição adequada de rejeitos e em avaliação e remediação das áreas contaminadas. A maioria dos depósitos localiza-se em centros de áreas urbanas populosas ou próximo a corpos d'água e incluem, principalmente, compostos organoclorados, organofosfatados e carbamatos. Em 1996, estimou-se que havia cerca de 20.000 toneladas de pesticidas obsoletos na África, sem incluir contaminantes, como materiais, recipientes e solo contaminado. Marrocos foi identificado como o país mais afetado, com um total de 2.265 toneladas de pesticidas obsoletos distribuídos em 25 sítios, sem nenhuma atividade de disposição até a época (MAGALHÃES, 2000).

3.2 PANORAMA BRASILEIRO

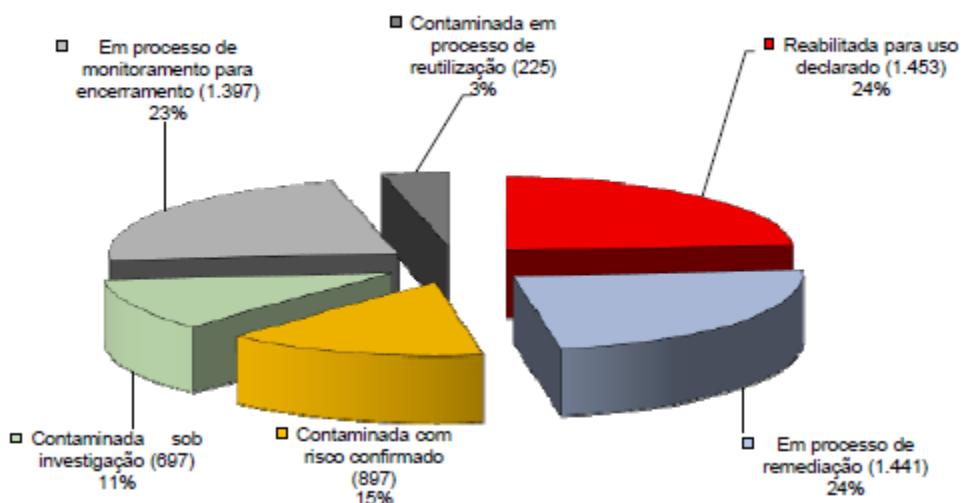
Segundo Araújo et al. (2016), a problemática associada à contaminação de solos e águas subterrâneas acompanha o desenvolvimento da indústria no Brasil. Um marco histórico foi o caso das Indústrias Matarazzo em São Caetano do Sul, São Paulo, cuja desativação foi iniciada em 1975 – decorrente do manejo inadequado de processos diversos, envolvendo H_2SO_4 , HCl , HCH, entre outros. Contudo, a primeira legislação federal específica a tratar da contaminação de solos veio apenas em 2000, com a Resolução CONAMA 273 (CONAMA, 2000), referente ao licenciamento ambiental de postos de combustíveis. Em 2009, foi publicada a CONAMA 420 (CONAMA, 2009), que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas, além de estabelecer diretrizes de gerenciamento de ACs, englobando o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas (BDNAC).

Conforme Araújo (2014), a região sudeste apresenta o melhor cenário em termos de nível de gerenciamento. São Paulo foi pioneiro na aprovação de lei estadual específica para AC, através da Lei 13.577/2009 (SÃO PAULO, 2009), regulamentada pelo Decreto 59.263/2013 (SÃO PAULO, 2013).

Anualmente, a CETESB atualiza e publica a relação de Áreas Contaminadas e

Reabilitadas, conforme o artigo 9º do Decreto 59.263/2013 (SÃO PAULO, 2013), sintetizando as informações levantadas durante o processo de investigação, além das medidas de intervenção traçadas e seu andamento. Comparando-se os dados de 2017 e 2018, observa-se o crescimento de 23% do número de Áreas Reabilitadas, de 1.184 para 1.453 áreas (CETESB, 2018). A Figura 2, a seguir, ilustra a distribuição das áreas cadastradas pela CETESB, até 2018, no que tange à fase do processo de gerenciamento.

Figura 2 - Distribuição de Áreas Contaminadas cadastradas pela CETESB quanto à fase do processo de Gerenciamento, no Estado de São Paulo



Fonte: CETESB (2018).

Os dados mais recentes indicam que, no estado de São Paulo, existem 6.110 áreas cadastradas, das quais mais da metade se encontra na capital e região metropolitana. Dessas áreas, 72% estão associadas a postos de combustíveis. Os principais contaminantes relacionados a esse tipo de contaminação se classificam como solventes aromáticos e HPAs (CETESB, 2018).

Destaca-se aqui a importância da mobilização de múltiplos atores sociais no processo de identificação e gerenciamento das ACs, dentre os quais segmentos de serviços de saúde, recursos hídricos, planejamento urbano, etc., munindo o órgão gestor de ferramentas mais efetivas que acarretem em benefícios para o meio ambiente, para a população e para o mercado (CETESB, 2018).

No Rio de Janeiro, até 2014 havia 270 ACs registradas pelo INEA, das quais 56% correspondem a postos de combustíveis, seguido de 27% decorrentes da indústria. Dessa última parcela, observa-se que a atividade mais expressiva nos casos de contaminação é a de refino de petróleo, de modo que os principais contaminantes associados são BTEX, HPAs e HTPs

(CAVANI; RISSARDI; TAVARES, 2016).

A FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente) divulgou em 2018 seu inventário de áreas contaminadas e reabilitadas em Minas Gerais, registrando um total de 662 áreas em 175 municípios mineiros. Dos empreendimentos cadastrados, 73% se referem aos postos de combustíveis, incluindo comércio varejista de combustíveis e revendedores de gasolina, etanol e diesel. Os grupos de contaminantes mais frequentes são os compostos orgânicos BTEX, HPAs e derivados de petróleo, no geral, como graxas e solventes (FEAM, 2018).

Todavia, o restante dos estados não possui setor específico responsável pelas ACs em seus órgãos ambientais, fato este que dificulta a construção e disponibilização de banco de dados para gerenciamento das áreas. As dificuldades mais frequentemente apontadas por esses órgãos são os custos elevados para investigação, remediação e outros serviços relacionados (como análises químicas, ensaios de tratabilidade, etc.), além da carência de mão de obra qualificada. A ausência de automatização no processo de cadastramento das ACs também demonstra um déficit no processo. O aspecto financeiro é, portanto, o grande fator limitante (CAVANI; RISSARDI; TAVARES, 2016).

4. PASSIVOS AMBIENTAIS

4.1 CONCEITO

Projetos de engenharia tem seu uso limitado pelo tempo, seja pela sucessão de intempéries que provocam sua deterioração, seja pela obsolescência em detrimento de outra tecnologia mais recente. A evolução da sociedade de consumo intensificou esse processo, agravando o conflito da disposição de resíduos, em geral. Dentro da lógica industrial, a partir dos anos 90, introduziu-se a ideia da Análise do Ciclo de Vida (ACV) do produto, cujo objetivo é estudar os potenciais impactos ao meio ambiente durante toda sua vida útil, além de considerá-los em sua concepção - *design for the environment* (SANCHEZ, 2001).

Sanchez (2001) define passivo ambiental como o acúmulo de danos ambientais que devem ser reparados a fim de que seja mantida a qualidade ambiental de um determinado local. A princípio, esse conceito é definido partindo do valor monetário que se atribui ao reparo desses danos ambientais, de modo que se inclua o custo estimado no orçamento do empreendimento em questão, integrando à sua análise de viabilidade econômica. No entanto, comumente, o termo passivo ambiental é aplicado independente de sua conotação monetária, expressando,

sobretudo, os impactos ao meio natural, que nem sempre são mensuráveis.

Nesse sentido, faz-se necessário incorporar, a qualquer projeto, os potenciais impactos não só de instalação e operação, mas também aqueles imbricados a sua desativação. Os planos de encerramento ou planos de recuperação de áreas degradadas são ferramentas para planejar a desativação do empreendimento, a fim de anular o passivo ambiental desenvolvido durante todas as fases de sua vida útil (SANCHEZ, 2001).

Os ativos ambientais, em contrapartida, são definidos como os bens adquiridos pela companhia, com fins de controle, preservação e recuperação do meio. Insumos utilizados diretamente no processo produtivo visando eliminar a geração de poluentes podem ser considerados ativos ambientais, assim como máquinas, equipamentos e instalações à parte dos segmentos operacionais. Mecanismos caracterizados como “tecnologias limpas” não devem ser confundidos com ativos ambientais, visto que se enquadram na função de meio de produção, constituindo os ativos operacionais (RIBEIRO; GRATÃO, 2000).

4.2 IDENTIFICAÇÃO E RESPONSABILIZAÇÃO DO PASSIVO DENTRO DA LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), instituída pela Lei 6.938/1981, define poluidor como “pessoa física ou jurídica, de direito público ou privado, responsável, direta ou indiretamente, por atividade causadora de degradação ambiental” (BRASIL, 1981, Art. 3º). Resgata-se aqui um conceito já citado no item 3.1, que é o do poluidor-pagador. O passivo ambiental se faz, portanto, uma exigência legal da empresa ou indivíduo responsável pelo empreendimento, que deve arcar com o custo envolvido na reparação ou recuperação do meio (SANCHEZ, 2006). Em caso de não cumprimento, o poluidor está sujeito a penalidades. A Lei 9.605/1998 dispõe acerca das sanções penais e administrativas relacionadas às atividades lesivas ao meio ambiente (BRASIL, 1998).

De acordo com Ribeiro¹ (1999 *apud* BERTOLI; RIBEIRO, 2006), alguns exemplos de penalidades legais a serem aplicadas a empresas que não tomam medidas mitigadoras de danos ambientais são: multas por infrações, obrigatoriedade de recuperação ou restauração de áreas degradadas e interdição governamental das atividades, no caso de infrações mais graves (abusivas ou reincidentes).

¹ Ribeiro, M. S. de. Balanço Ambiental. (Documento de Discussão Interna 02/99). São Paulo, SP: Fundação Instituto de Pesquisas Econômicas – FIPE. 1999.

Dentre as ferramentas para identificação e caracterização de passivos ambientais, Ribeiro e Lisboa (1999) destacam o uso das informações levantadas no Estudo de Impacto Ambiental (EIA).

4.3 A DESATIVAÇÃO DE EMPREENDIMENTOS E SEUS IMPACTOS

Um dos fatores mais significativos associado aos impactos decorrentes da desativação de um empreendimento é o risco de saúde pública relacionado à qualidade do solo. As substâncias tóxicas presentes nas áreas contaminadas podem entrar em contato direto com a pele, ser ingeridas ou inaladas, quando fixas à superfície de partículas sólidas. Além disso, pode haver contaminação de águas subterrâneas ou superficiais. O grau desse risco está diretamente ligado à mobilidade da pluma de contaminante que, por sua vez, é relativa ao tipo de uso do solo, às suas características físico-químicas e às características da substância em questão (SANCHEZ, 2001).

Urbanisticamente, existem dois vetores que caracterizam a deterioração da qualidade ambiental, em um cenário de desativação desprovida de um plano adequado de ações mitigadoras de impacto. O primeiro consiste na dificuldade de revitalização e reuso da área; o segundo, no fomento da dispersão urbana, elevando custos relacionados à extensão de sua infraestrutura (SANCHEZ, 2001).

O Quadro 1 sintetiza algumas características associadas à desativação de diferentes tipologias de empreendimento.

Quadro 1- Aspectos envolvidos na desativação de empreendimentos de acordo com sua tipologia

| Empreendimento | Vida útil | Principais razões para fechamento | Principais passivos ambientais |
|-------------------------------|---------------------------|---|--|
| Indústrias | Indeterminada | ·Obsolescência ·Mercado ·Impactos ambientais | ·Solos contaminados ·Aquiéreros poluídos ·Resíduos tóxicos |
| Minas | Determinada, mas variável | ·Exaustão ·Obsolescência ·Mercado ·Impactos ambientais | ·Escavações ·Áreas de subsidência ·Áreas alagadas ·Pilhas de estéreis ·Barragens de rejeitos |
| Depósitos de resíduos | Determinada, mas variável | ·Exaustão ·Mercado ·Impactos ambientais | ·Riscos de migração de poluentes e de explosões de gás ·Solos contaminados |
| Infraestrutura de transportes | Indeterminada | ·Obsolescência ·Incompatibilidade com o tecido urbano | ·Solos contaminados ·Aquiéreros poluídos ·Resíduos tóxicos |
| Usinas Termelétricas | Indeterminada | ·Obsolescência ·Mercado ·Impactos ambientais | ·Solos contaminados ·Aquiéreros poluídos ·Resíduos tóxicos |
| Instalações nucleares | Determinada | ·Obsolescência | ·Materiais radioativos |
| Barragens | Indeterminada | ·Obsolescência ·Riscos de rupturas | ·Estrutura obsoleta ·Sedimentos acumulados ·Grande superfície degradada |

Fonte: Adaptada de Sanchez (2001).

Por fim, acrescenta-se a problemática econômica envolvida. O entorno da área em questão é desvalorizado, afastando a opinião pública e os investidores. A área também se torna suscetível ao depósito clandestino de resíduos (SANCHEZ, 2006). Em alguns países como os Estados Unidos, a legislação estabelece que a dívida ambiental, semelhantemente às dívidas financeiras, seja paga com juros. Essa receita arrecadada teria a maior parte voltada para os trabalhos de recuperação da área degradada, incluindo investigações e monitoramento (SANCHEZ, 2001).

4.4 ESTRATÉGIAS PARA GESTÃO DO PASSIVO

Em países industrializados, a abordagem mais recorrente na gestão dos passivos ambientais, sobretudo com relação a solos contaminados, é a corretiva. Alguns exemplos de instrumentos e suas aplicações são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2- Principais instrumentos de gestão empregados nas políticas corretivas de solos contaminados

| Instrumentos de gestão | Exemplos de aplicação |
|--|--|
| Inventário de locais possivelmente contaminados | Holanda, Alemanha, EUA, Toronto (Canadá) |
| Cadastro de imóveis contaminados | Dinamarca, EUA, França, Queensland (Austrália), Flandres (Bélgica), Áustria |
| Responsabilização jurídica dos agentes causadores de contaminação | EUA (<i>Superfund</i>), Ontário (Canadá) |
| Auditoria e avaliação de sítios | Victoria (Austrália), EUA, Canadá |
| Padrões de qualidade do solo (ou valores de referência) | Holanda, Alemanha, Quebec (Canadá), Austrália, Flandres (Bélgica) |
| Regulação e controle do uso do solo | Queensland (Austrália), Quebec (Canadá), Ontário (Canadá), Toronto (Canadá), EUA |
| Cobrança de taxas especiais para financiar o inventário e a limpeza de locais contaminados | Alemanha, EUA (<i>Superfund</i> e vários estados), França, Flandres (Bélgica), Áustria. |
| Incentivos e subsídios para trabalhos de remediação e reutilização de terrenos | EUA (Brownfields Initiative), Reino Unido (Derelict Land Grant, City Grant), Alemanha (vários estados), Quebec (Canadá). |
| Apoio ao desenvolvimento de tecnologias de limpeza | Alemanha, Canadá, EUA |
| Auxílio à participação do público | EUA |
| Avaliação de impacto ambiental | Ontario e Governo Federal (Canadá), Hong Kong |
| Avaliação de risco | EUA, Ontário (Canadá), Reino Unido, Flandres (Bélgica) |

Fonte: Adaptada de Sanchez (2001).

É importante salientar, contudo, que os instrumentos por si só não são suficientes para implementar uma política corretiva. Somam-se, no decorrer da gestão, alguns impasses de cunho político, principalmente, no que diz respeito ao pagamento da conta: como partilhar o custo entre o poder público e os agentes privados envolvidos, qual o montante dessa conta, além da partilha do custo temporal (SANCHEZ, 2001).

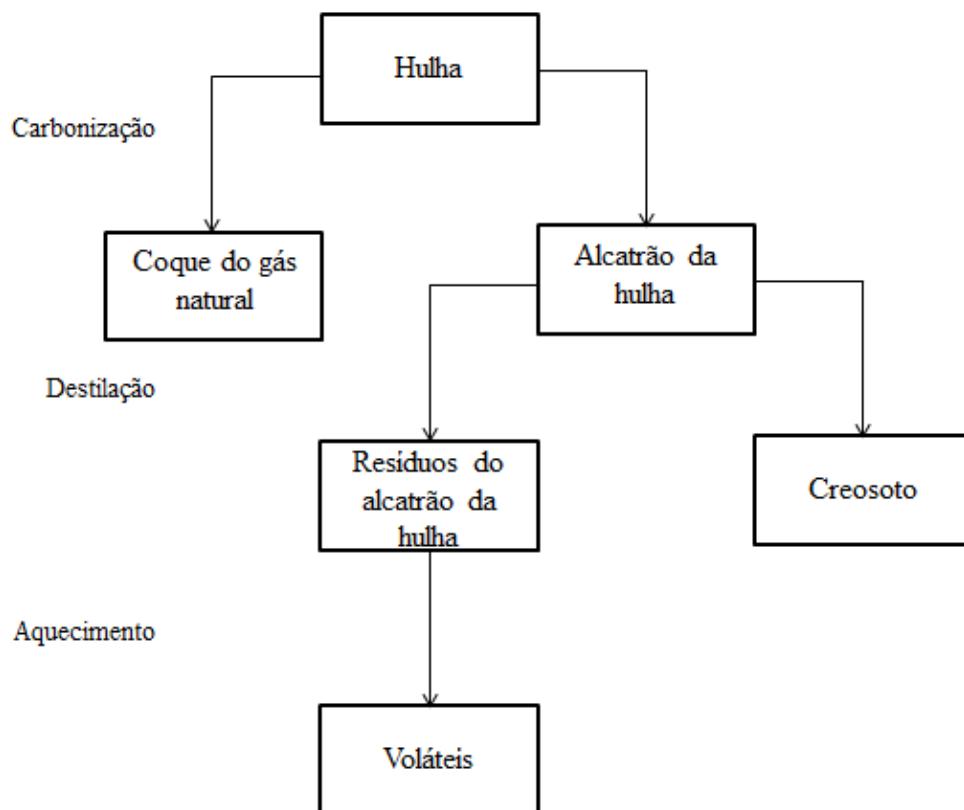
5. CREOSOTO

5.1 ASPECTOS GERAIS

Em meados do século XIX, o cientista alemão Karl Reichenbach desenvolveu a primeira fórmula de creosoto, registrada em sua obra *Das kreosot*, atribuindo ao óleo desenvolvido à propriedade de evitar a putrefação. Comercialmente, o creosoto mais aplicado é produto da destilação do alcatrão de carvão mineral, obtido pela carbonização do carvão betuminoso em

altas temperaturas; com faixa de ebulação de, no mínimo 125 °C, podendo variar de 200 °C a 325 °C, destinado à preservação de madeiras” (JANKOWSKY, 1986). O fluxograma da Figura 3 ilustra seu processo de fabricação.

Figura 3 - Produção do óleo creosoto



Fonte: Adaptada de Alencar (2005).

No Brasil, o creosoto começou a ser empregado no tratamento de madeiras após a expansão das ferrovias, a fim de preservar os dormentes, no final do século XIX (CAVALCANTE, 1983). Segundo Zabel e Morrell² (1992 *apud* TEIXEIRA, 2005), a substância oleosa e de cor escura é composta por mais de duzentos HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, que correspondem a até 90% do volume do creosoto, de acordo com Martinez³ (1952 *apud* JANKOWSKY, 1986).

No que tange a toxicidade, tem-se que os compostos de temperatura de ebulação mais

² ZABEL, R. A.; MORRELL, J. J.. **Wood microbiology: decay and its prevention**. USA: Academic Press, Inc, 1992. 476p.

³ MARTINEZ, J.B. - **Conservación de maderas en sus aspectos teórico, industrial y económico. I: estudio técnico de los antisépticos de tipo oleaginoso**. Madri, Ministério da Agricultura, 1952. 550p.

baixa têm maior toxidez, quando analisados pontualmente. Entretanto, aqueles com temperaturas de ebulição superiores volatilizam menos e, portanto, representam maior permanência da toxidez do creosoto (JANKOWSKY, 1986).

Cabe ressaltar que, por conta de sua diversidade de matrizes, a análise da composição do creosoto é complexa. Os métodos de separação e determinação comumente aplicados são cromatografia em fase gasosa de alta resolução, cromatografia líquida de alta eficiência de fase inversa e a detecção por espectrometria de massa (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

O contato da população com componentes de creosoto pode se dar através de produtos que o contenham, ar, água, solo ou alimentos (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004).

5.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os compostos orgânicos liberados no meio ambiente possuem variados tamanhos de moléculas e grupos funcionais, que determinam sua reatividade e aplicabilidade. Junto a outros grupos, os HPAs são considerados Substâncias Tóxicas Persistentes (STP). Em 2001, na Convenção de Estocolmo, elaborou-se o primeiro tratado global para eliminação de STPs. Estabeleceu-se também, dentro desse grupo mais abrangente, a classe dos POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes), que correspondem às seguintes substâncias, conhecidas como “doze sujas”: aldrin, endrin, dieldrin, clordano, DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenzeno, PCB, dioxinas e furanos (ALMEIDA et al., 2007).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são poluentes orgânicos tidos como prioritários em estudos ambientais, uma vez que algumas substâncias podem manifestar ação mutagênica e cancerígena em sistemas biológicos (WHO, 1983). São compostos exclusivamente por carbono e hidrogênio, arranjados sob forma de dois ou mais anéis aromáticos fusionados entre si. Organizam-se em forma linear, angular ou agrupada (NETTO et al., 2000). Existem ainda seus derivados nitrados (NHPAs) e oxigenados (oxi-HPAs), decorrentes de reações *in situ*, a partir dos HPAs precursores (SOUZA, 2014).

Quanto à origem, os HPAs são produzidos de forma natural e contínua a partir da combustão incompleta de substâncias orgânicas. No solo, são resultado de atividades antrópicas associadas à fabricação de corantes; fibras sintéticas; preservantes de madeira; carvão vegetal; extração e gaseificação de carvão mineral; além dos processos de extração, refino, transporte e

utilização de petróleo e seus derivados (BAMFORTH; SINGLETON, 2005).

Os grandes centros urbanos comportam as maiores concentrações de HPAs, principalmente por conta dos postos de combustíveis, cujos impactos afetam a qualidade do ar, solo e águas subterrâneas, decorrente de vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo (LIMA et al., 1998).

Além da baixíssima solubilidade em água, os HPAs têm forte tendência a sorverem à fase sólida do solo, permanecendo por longos períodos no ambiente e elevando a possibilidade de exposição humana, além de outros efeitos ao meio ambiente. Seu caráter lipossolúvel, nesse sentido, soma como agravante, facilitando sua absorção no organismo através de inalação, exposição dérmica ou oral (JACQUES, 2007).

5.3 EXPOSIÇÃO HUMANA E TOXICIDADE DOS COMPOSTOS

A composição e a complexidade das misturas de HPAs são relativas às suas fontes emissoras, que comportam diferentes níveis de concentrações de cada composto. Para compreender seu comportamento no meio, e também quando em contato com o organismo, é necessário observar algumas características moleculares e as propriedades que elas implicam. Quanto maior a quantidade de anéis aromáticos, maior a afinidade lipofílica da molécula e menor sua solubilidade em água. No organismo, o caráter lipofílico influencia na facilidade de absorção pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuída para o corpo (NETTO et al., 2000). A Tabela 1 esquematiza propriedades físico-químicas de alguns HPAs.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas de alguns HPAs

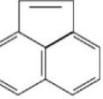
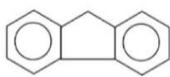
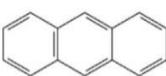
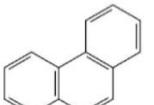
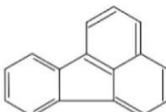
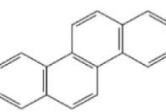
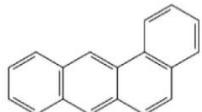
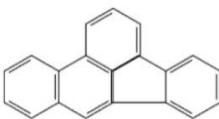
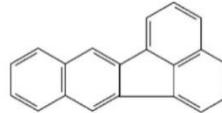
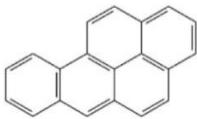
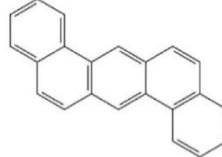
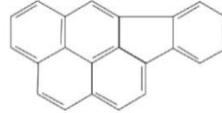
| Composto | Peso molecular (g/mol) | Número de anéis | Solubilidade em água (mg/L) | Tempo de meia vida no solo * |
|--------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Naftaleno | 128 | 2 | 31 | <125 d |
| Acenaftileno | 152 | 3 | 16,1 | 43 - 60 d |
| Fluoreno | 166 | 2 | 1,9 | 32 d |
| Fenantreno | 178 | 3 | 1,1 | 2 d |
| Antraceno | 178 | 3 | 0,045 | 50 d - 1,3 a |
| Pireno | 202 | 4 | 0,132 | 210 d - 5,2 a |
| Benzo(a)pireno | 252 | 5 | 0,0038 | 269 d - 8,2 a |
| Benzo(ghi)perileno | 276 | 6 | 0,00026 | <9,5 a |

Fonte: Adaptada de Netto et al. (2000).

A presença biológica decorrente da exposição a essas substâncias pode ser detectada de

diversas maneiras, seja mensurando a concentração de seus metabólitos em fluidos do corpo, seja observando os efeitos bioquímicos resultantes de sua presença no organismo. No primeiro caso, podem ser aplicadas técnicas cromatográficas, métodos de fluorescência, entre outros (NETTO et al., 2000). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) reconhece o grupo de 16 HPAs, ilustrado na Figura 4, como prioritário para monitoramento de poluentes orgânicos em estudos ambientais (EPA, 1986).

Figura 4 - Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA prioritários da USEPA

| Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito | Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito |
|------------------------|---|----------------------------|--------------------------|---|----------------------------|
| Naftaleno |  | tóxico | Acenaftileno |  | mutagênico |
| Acenafteno |  | mutagênico | Fluoreno |  | mutagênico |
| Antraceno |  | mutagênico | Fenanreno |  | tóxico e mutagênico |
| Fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico | Pireno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Criseno |  | carcinogênico e mutagênico | Benzo (a) antraceno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (b) fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico | Benzo (k) fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (a) pireno |  | carcinogênico e mutagênico | Dibenzo (a,h) antraceno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (g,h,i) perílico |  | carcinogênico | Indeno (1,2,3-cd) pireno |  | carcinogênico |

Fonte: Fronza (2006).

A toxicidade pode ser classificada em aguda ou crônica, a depender do tipo de exposição. Quando o organismo toma contato com o agente químico em um único evento durante curto período de tempo, a toxicidade é classificada aguda (ADAMS, 1995). A

exposição crônica, por sua vez, diz respeito a um período de tempo mais longo, com menores concentrações, contudo, a liberação de substâncias é contínua ou apresenta determinada periodicidade, de modo que os efeitos são observados rapidamente ou ao longo da vida, de acordo com o grau de toxicidade ou o mecanismo de ação (TOMITA; BEYRUTH, 2002).

Agentes mutagênicos estão associados às alterações na sequência das bases do DNA, podendo acelerar o desenvolvimento de neoplasias. O acúmulo de mutações em uma célula pode provocar um descontrole em seus processos de divisão, relacionando-se dessa maneira com os efeitos de carcinogenicidade (RIBEIRO; MARQUES, 2003). Em ambiente natural, os hidrocarbonetos podem ter seu processo de degradação alterado pelo espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, adsorção, biodegradação, foto-oxidação, sobretudo aqueles de baixo peso molecular (FRONZA, 2006), podendo estar associado inversamente ao número de anéis aromáticos (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004). Observam-se na Tabela 2 alguns dados sobre o efeito de HPAs e NHPAs, abordando as evidências de carcinogenicidade, genotoxicidade ou mutagenicidade.

Tabela 2 - Efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs e NHPAs

| HPA | Carcinogenicidade | Genotoxicidade | Mutagenicidade |
|--------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Fluoreno | I | L | - |
| Fenantreno | I | L | + |
| Antraceno | N | N | - |
| Fluoranteno | N | L | + |
| Pireno | N | L | + |
| Benzofluorenos | I | I | ? |
| Benzofluorantenos | S | I | + |
| Benzo(a)antraceno | S | S | + |
| Criseno | S | L | + |
| Benzo(a)pireno | S | S | + |
| Indeno(1, 2, 3-cd)pireno | S | I | + |
| Dibenzo(ac)antraceno | L | S | + |
| Dibenzo(a)antraceno | S | S | + |
| Dibenzo(aj)antraceno | L | I | + |
| Benzo(ghi)perileno | I | I | + |
| Antraceno | L | I | + |
| Dibenzopirenos | S | I | + |
| 2-nitronaftalenos | N | L | - |

Fonte: Adaptada de Netto et al. (2000).

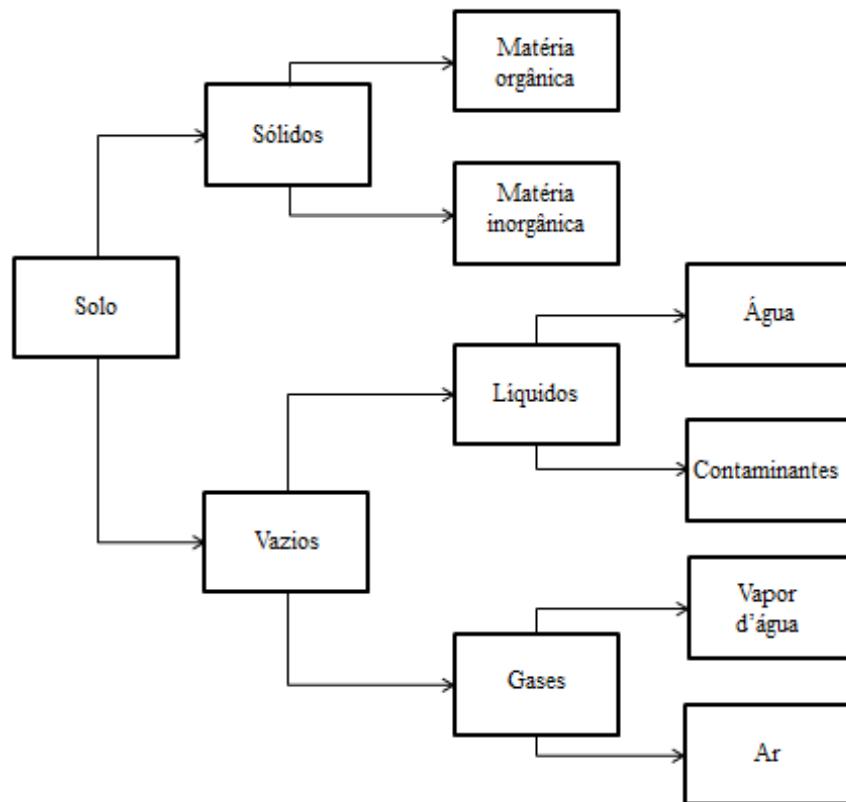
Legenda: S = suficientes; I = insuficientes; L = limitados; N = não carcinogênico. Genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA, aberração cromossômica e mutagenicidade. Mutagenicidade (teste de Ames): + (positivo); - (negativo); ? (inconclusivo).

6. SOLOS

6.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Segundo a NBR 6502, solo é o “material proveniente da decomposição das rochas pela ação de agentes físicos ou químicos, podendo ou não ter matéria orgânica” (ABNT, 1995, p.17). De acordo com Santos (1975), os solos se constituem de minerais, substâncias sólidas naturais, inorgânicas e homogêneas, que possuem composição química definida e estrutura atômica característica. Os minerais se formam por cristalização a partir de líquidos magmáticos, soluções termais - pela recristalização em estado sólido – ou como produto de reações químicas entre sólidos e líquidos. O fluxograma da Figura 5 apresenta, resumidamente, os principais componentes do solo.

Figura 5 - Principais componentes do solo



Fonte: Adaptada de Augusto Filho; Pejon; Zuquette (2013).

A porção orgânica do solo é composta por material decomposto, substâncias húmicas e polissacarídeos do solo. A porção inorgânica, por sua vez, compreende aos óxidos, hidróxidos

e minerais. A sucessão de fenômenos de intemperismo físico e químico provoca a alteração das rochas, constituindo os minerais primários, no caso da rocha alterada ser a rocha matriz. Os minerais secundários se formam em decorrência da ação conjunta do intemperismo físico, químico ou biológico (AUGUSTO FILHO; PEJON; ZUQUETTE, 2013).

O intemperismo compreende todos os processos que alteram o maciço rochoso e o convertem em fragmentos, íons em solução e/ou coloides. O intemperismo físico se refere à desintegração da rocha, sem que haja mudanças na sua composição química e mineralógica. O intemperismo químico, por sua vez, engloba transformações na composição química e/ou mineral em decorrência de processos superficiais. Há, ainda, a interferência de processos biológicos, visto que o espaço ocupado pelo solo comporta organismos vivos, plantas ou animais, visíveis ou microscópicos. Esses processos são fortemente influenciados pelo clima e litologia do local, logo, a taxa de intemperismo varia bastante em tempo e espaço (AUGUSTO FILHO; PEJON; ZUQUETTE, 2013).

Os minerais secundários, resultantes da ação do intemperismo, são silicatos lamelares, predominantemente, e compreendem a maior parte do material argiloso presente nos solos. Além das propriedades de adsorção de íons, absorção de água, plasticidade, expansão e contração, a combinação de uma maior superfície específica e de carga elétrica superficial significativa confere alta capacidade de troca de cátions (CTC). Essa característica corresponde a um importante mecanismo no processo de atenuação natural de contaminantes no solo (AUGUSTO FILHO; PEJON; ZUQUETTE, 2013).

Em média, os solos são compostos por 45% de elementos minerais, 25% de ar, 25% de água e 5% de matéria orgânica, sendo que a proporção de água e ar varia sazonalmente. Cabe ressaltar que a variação dessas proporções, bem como de suas características físicas, químicas e biológicas, determina a diferenciação dos tipos de solo (BRAGA, 2005).

Segundo Ferreira (2010), a textura do solo se refere à distribuição quantitativa das partículas sólidas minerais com diâmetro inferior a 2 mm. As principais frações estruturais do solo são Areia, Silte e Argila, cuja amplitude de tamanho é variável e depende do sistema de classificação adotado. A Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS) apresenta classificação baseada em dois sistemas internacionais: o Sistema Norte Americano desenvolvido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) e o Sistema Interacional ou de Atterberg, desenvolvido por parte da Sociedade Interacional de Ciência do Solo (ISSS). A Tabela 3 dispõe dos valores de classificação textural adotados pelos três sistemas citados.

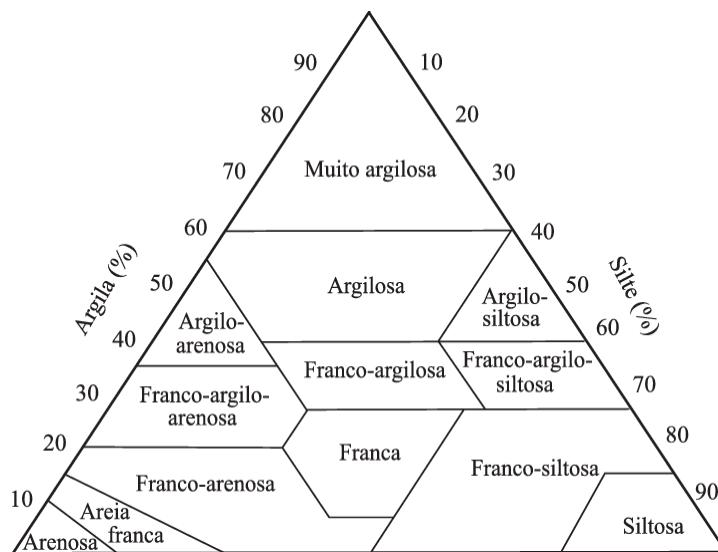
Tabela 3: Frações granulométricas definidas pelos sistemas de classificação Norte Americano (USDA), Internacional (ISSS) e da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS)

| Frações | Sistemas | | |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|
| | USDA | ISSS | SBCS |
| | ϕ (mm) | | |
| Areia muito grossa | 2 – 1 | - | - |
| Areia grossa | 1 – 0,5 | 2 – 0,2 | 2 – 0,2 |
| Areia média | 0,5 – 0,25 | - | - |
| Areia fina | 0,25 – 0,10 | 0,2 – 0,02 | 0,2 – 0,05 |
| Areia muito fina | 0,10 – 0,05 | - | - |
| Silte | 0,05 – 0,002 | 0,02 – 0,002 | 0,05 – 0,002 |
| Argila | <0,002 | <0,002 | <0,002 |

Fonte: Adaptado de Ferreira (2010).

Um método usual de classificação da textura do solo é a utilização de diagramas de triângulos texturais. Embora exista uma grande variedade de modelos de diagrama, generaliza-se pelo triângulo da USDA. A Sociedade Brasileira de Ciência do Solo acrescentou a classe textural muito argilosa, como apresentado na Figura 6 (FERREIRA, 2010).

Figura 6: Diagrama textural baseado no Sistema Norte Americano de classificação do tamanho das partículas, adotado pela SBCS.



Fonte: Lemos; Santos (1984).

Quanto à movimentação de água no solo, Weiner (2000) destaca que os parâmetros determinantes são o tamanho das partículas, a distribuição e tamanho dos poros e a condutividade hidráulica - relacionada à estrutura do solo. A textura do solo, que diz respeito ao tamanho das partículas que o compõem, determina o tamanho médio dos poros e relaciona-

se à atração de líquidos por capilaridade. Quanto menor a partícula, maior o valor da área superficial em determinado volume do solo, menor o tamanho dos poros e maior a atração por capilaridade. Esse fenômeno contribui para a imobilização de líquidos por sorção das partículas de solo.

6.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Além de armazenar e permitir os processos de transferência de água, gases e solutos, o solo também armazena e transfere calor, a depender de suas propriedades térmicas e condições meteorológicas locais, influenciando os processos físicos, químicos e biológicos (PREVEDELLO, 2010). A compreensão desse fluxo, bem como de seus fatores determinantes, é fundamental para executar obras de engenharia (como técnicas de remediação termal em áreas contaminadas), agricultura, projetos elétricos com cabeamento enterrado, tubulações para petróleo, etc. (FAROUKI, 1981; PESSÔA, 2006).

A condutividade térmica do solo é a “ [...] quantidade de energia térmica que o solo pode transmitir por segundo a uma distância de 1 m, quando a diferença de temperatura dessa distância é 1 K” (PREVEDELLO, 2010, p. 179). O calor específico, por sua vez, expressa o quanto o solo é capaz de atuar como reservatório de calor (PREVEDELLO, 2010).

Um dos fatores que estruturam a condutividade térmica efetiva de um solo é o número e a natureza do contato entre as partículas sólidas. A porosidade, nesse sentido, tem grande influência no fluxo de calor, assim como a presença de água no solo. Em solos secos, quanto maior a porosidade, menor o contato entre as partículas sólidas e menor a condutividade térmica. (FAROUKI, 1981). Areias quartzosas, por exemplo, tendem a ser menos condutivas quando com maior porosidade. Em condições secas, o ar age como resistor térmico. Em condições saturadas, a água age analogamente (TARNAWSKI et al., 2008). Comparando-se ar e água, tem-se que a água é 24 vezes mais condutiva do que o ar (PESSÔA, 2006).

A resistividade é a propriedade inversa da condutividade e está associada à mineralogia do solo, ao peso específico seco, temperatura e distribuição granulométrica. As areias apresentam as menores resistividades, uma vez que são constituídas principalmente de feldspato e quartzo, minerais bons condutores de calor. O peso específico seco reflete o contato entre os grãos: quanto maior o peso específico, menos resistivo o solo é. Com exceção do feldspato, os minerais cristalinos tendem a ter maior resistividade à medida que a temperatura aumenta. Porém, a água presente e os poros preenchidos com ar têm sua resistividade reduzida

com o aquecimento. Logo, a atuação da temperatura sobre a resistividade irá depender das proporções dos componentes ao longo do volume (BRANDON; MITCHELL, 1989). Solos bem graduados são mais condutivos, visto que os grãos de menor dimensão se arranjam e interconectam as partículas sólidas (TARNAWSKI et al., 2008).

A presença de íons e sais tem maior impacto em solos de granulometria fina, já que possuem grandes superfícies específicas, nas quais ocorrem ligações catiônicas que podem aumentar a resistência de uma argila, por exemplo, dependendo da natureza dos íons e de sua concentração (PESSÔA, 2016). De acordo com Abu-Hamdeh e Reeder (2000), quanto maior a concentração de sais NaCl E CaCl₂ e maior teor de matéria orgânica, menor a condutividade térmica dos solos. Solos arenosos possuem maior condutividade térmica quando comparados a solos argilosos.

Embora sejam apresentadas algumas generalizações, vale ressaltar que o comportamento dos solos argilosos é bastante variado. Segundo Pessôa (2016), uma argila totalmente composta de caulim, por exemplo, demonstra maior condutividade quando mais porosa, visto comporta maior teor de umidade em seu volume, apresentando menor resistividade do que quando em estado seco. Numa argila composta por caulim e bentonita, em contrapartida, maior porosidade e maior teor de umidade indicam redução da condutividade térmica. Nesse caso, destaca-se o fator de alta CTC da bentonita comparada ao caulim. A maior quantidade de sais dissolvidos em água eleva a resistividade do solo e reduz, por consequência, o calor conduzido.

6.3 SOLOS TROPICAIS

Para compreender o processo de formação dos solos tropicais, é necessário observar as peculiaridades das condições ambientais do clima, isto é, maior teor de umidade e maior suscetibilidade à ação da água, altas temperaturas, presença marcada e diversa, de organismos vivos, etc. Todos esses fatores somam para intensificar a taxa de intemperismo, de modo que a pedogênese desse solo se mostra mais acelerada quando comparada a solos expostos a outros tipos de clima (AGEITEC, ca. 2018).

No Brasil, predominam os solos sob influência do clima tropical. A faixa se entende desde o extremo norte de Roraima até a cidade de São Paulo. Seguindo a sul, ocorrem solos semelhantes, porém o clima de influência é classificado como subtropical (AGEITEC, ca. 2018).

Em condições tropicais há predominância de solos cauliníticos, lateríticos e ricos em

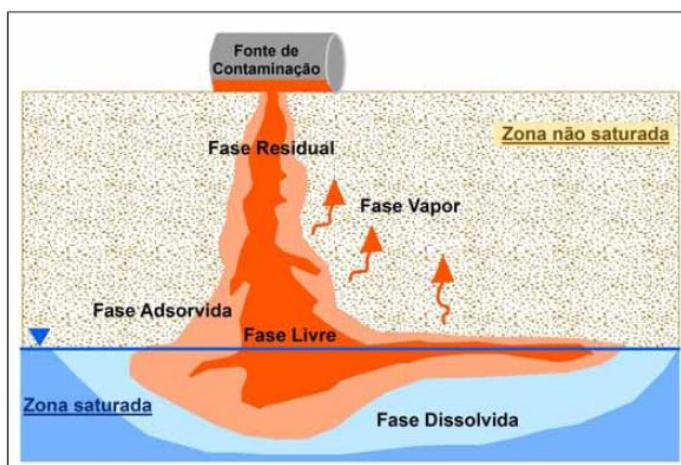
óxidos de ferro, alumínio e titânio. Em suma, esses materiais apresentam baixa fertilidade, são muito heterogêneos no que tange à morfologia, à composição química e às propriedades físico-hídricas (AGEITEC, ca. 2018).

Um conflito levantado por Bodelão (2014) e que muito se encaixa na proposta deste trabalho é o fato de que a maioria das pesquisas relacionadas a solo contaminado por compostos orgânicos se referem a solos de regiões temperadas. Nesse sentido, a aplicabilidade de resultados é inviabilizada, uma vez que as propriedades físico-químicas são bastante diferentes.

6.4 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Para avaliar a infiltração de um poluente em solo tropical, antes se faz necessário compreender como ocorre o vazamento dos contaminantes orgânicos em fase líquida não aquosa (NAPL). Os impactos no meio ambiente subterrâneo dependem, portanto, das fases em que os contaminantes se distribuem e de como se comportam em zona não-saturada. Destacam-se, nesse sentido, as propriedades de densidade, viscosidade, tensão interfacial e solubilidade do contaminante. As características geológicas do solo, bem como sua porosidade também compõem as variáveis que influenciam a dispersão da pluma (BODELÃO, 2014). Os hidrocarbonetos apresentam, em meio subterrâneo, cinco fases diferentes em seu processo de distribuição. Elas são apresentadas, resumidamente nos tópicos a seguir e estão ilustradas na Figura 7.

Figura 7 – Distribuição de hidrocarbonetos em meio subterrâneo e suas diferentes fases



Fonte: Bodelão (2014).

6.4.1 Fase residual

Junto à fase livre, a fase residual está separada do ar, da água na zona não saturada e separada da água subterrânea na zona saturada. Constitui o produto puro, com interfaces definidas. Ao migrar entre os poros do meio, o contaminante deixa gotículas ou filmes desconectados, que se prendem por forças capilares, permanecendo imóveis. A quantidade de produto retido depende do tipo de solo (BODELÃO, 2014).

6.4.2 Fase livre

De acordo com Marin; Wendland (2013), a maior parte dos contaminantes orgânicos percola na fase livre não miscível em água (NAPL). A gravidade induz o contaminante a migrar verticalmente pela zona não saturada do solo. A profundidade atingida depende do volume percolado e, portanto, do quanto ele consegue se estender. Quando esse volume é suficiente para atingir a superfície livre do aquífero, o comportamento vai depender da sua densidade. Se dissolvido, o contaminante é transportado junto à água subterrânea. Se, no entanto, o contaminante não dissolvido tiver densidade menor que a da água, poderá boiar sobre a superfície livre. Este é classificado como LNAPL (*light nonaqueous-phase liquid*). Líquidos mais densos que a água percolam até o fundo do aquífero e se acumulam sobre camadas impermeáveis, classificando-se como DNAPL (*dense nonaqueous-phase liquid*).

6.4.3 Fase dissolvida

A solubilidade dos contaminantes e o grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea estão atreladas a fatores como a temperatura do meio, tipo de contaminante, concentração, etc. (BODELÃO, 2014).

6.4.4 Fase vapor

Quando o contaminante está na ou próximo da zona não-saturada, cujos poros estão parcialmente preenchidos por ar, as moléculas volatilizadas podem preencher o restante dos poros vazios. A transferência de massa da fase líquida para vapor é controlada pela constante de Henry (OLIVEIRA, 1992). A propriedade que caracteriza a volatilidade dos compostos é chamada pressão de vapor, que é diretamente proporcional à temperatura e varia de composto para composto (BODELÃO, 2014).

6.4.5 Fase adsorvida

Forma-se quando o produto fica retido na superfície dos grãos do solo do ambiente subterrâneo. Os compostos dissolvidos na água subterrânea, por forças elétricas, aderem à superfície sólida. A quantidade de contaminante adsorvida depende da área da superfície do solo e da quantidade de matéria orgânica (FERREIRA, 2003).

7. TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

O princípio da aplicação de tecnologias de remediação de solos contaminados é degradar, remover ou imobilizar os compostos presentes, de modo que sua concentração seja compatível com níveis seguros ao meio ambiente e, sobretudo, à saúde humana. Essas tecnologias podem ser classificadas de acordo com a natureza de suas técnicas (física, química, biológica ou térmica) ou ainda de acordo com o local onde o solo é tratado, sendo considerada *in situ* ou *ex situ*, respectivamente, sem remoção de solo da área contaminada ou com remoção e transporte para outro local de tratamento. Outros fatores a serem considerados são as características locais, a legislação ambiental vigente e o uso pretendido (FERNANDES; FERREIRA, 2010).

Os processos físicos incluem reações e processos de transferência de massa. Os processos químicos de tratabilidade envolvem reações de transformação na composição do contaminante. Os processos térmicos, por sua vez, induzem a volatilização, remoção, fundição ou solidificação do contaminante na massa de solo, partindo da energia fornecida pelo aquecimento (FERNANDES; FERREIRA, 2010). Por fim, o tratamento biológico consiste na utilização de processos ou atividades biológicas na transformação de contaminantes em substâncias inertes (HOLLIGER et al., 1997).

O Quadro 3 esquematiza alguns exemplos de tecnologias de remediação, bem como suas classificações no que tange a natureza e local de aplicação (*in situ* ou *ex situ*).

Quadro 3 - Exemplos de tecnologias de remediação

| Aplicação | Processo | | | |
|----------------|--|---|---|---|
| | Físico | Físico-químico | Biológico | Térmico |
| <i>in situ</i> | <ul style="list-style-type: none"> · Encapsulamento geotécnico · Lavagem do solo · Extração de vapores · <i>Air sparging</i> · <i>Air stripping</i> · Extração multifásica | <ul style="list-style-type: none"> · Bombeamento e tratamento da água · Barreiras reativas · Solidificação/Estabilização · <i>Soil flushing</i> · Separação eletrocinética · Oxidação-química | <ul style="list-style-type: none"> · Atenuação natural · Bioaumentação · Bioestimulação · Fitorremediação · <i>Landfarming</i> | <ul style="list-style-type: none"> · Aquecimento por resistividade elétrica · Injeção de vapor e extração · Vitrificação · Aquecimento por condução · Aquecimento por radiofrequência · Dessorção térmica |
| <i>ex situ</i> | <ul style="list-style-type: none"> · Lavagem do solo | <ul style="list-style-type: none"> · Bombeamento e tratamento da água · Solidificação/Estabilização | <ul style="list-style-type: none"> · Compostagem · Biorreatores | <ul style="list-style-type: none"> · Dessorção térmica · Incineração |

Fonte: Adaptado de Fernandes; Ferreira (2010), EPA (2006).

7.1 APLICAÇÃO DE REMEDIAÇÃO TERMAL *IN SITU*

Inicialmente, o método de aquecimento de formações geológicas foi adotado pela indústria para a recuperação de petróleo. Observando o resultado do processo, o método foi adaptado ao tratamento de águas subterrâneas e solos contaminados por compostos semivoláteis, voláteis e orgânicos, tais como bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), pesticidas, combustíveis, óleos e lubrificantes (ARAÚJO, 2011; BLACK, 2002).

Uma vantagem que os métodos *in situ* têm em relação aos *ex situ* é a minimização da comunidade exposta aos contaminantes, desde o local da contaminação até o de tratamento. Métodos *in situ* viabilizam também o tratamento de contaminações em profundidades iguais ou abaixo do lençol freático (BLACK, 2002).

Existem alguns exemplos bem-sucedidos de remediação termal *in situ* que podem ser citados. Em Visalia, Califórnia, nos Estados Unidos, numa antiga área de tratamento de madeira, que operou entre as décadas de 20 e 80, recuperou-se cerca de 500 t de creosoto por meio de injeção de vapor. Além de creosoto, o solo e a água subterrânea estavam contaminados por diesel e pentaclorofenol (PCP). A madeira tratada era utilizada em postes de energia. Vazamentos em tanques de armazenamento e o óleo percolado dos postes tratados espalharam o contaminante, atingindo profundidades maiores que 30 m. Uma barreira subterrânea foi instalada para deter o movimento da contaminação no aquífero. A proximidade geográfica com os projetos de injeção de vapor mais antigos do mundo, relacionados à indústria do petróleo,

facilitaram a execução da remediação, visto que muitos equipamentos foram aproveitados, além de mão de obra especializada e experiente. O processo de injeção de vapor terminou em 1999, após a recuperação ou destruição de 513 t de DNAPLs (KUHLMAN, 2002). A EPA retirou o local de sua lista prioritária de remediação de áreas contaminadas em 2009 (EPA, ca. 2016).

Outro exemplo a ser citado, também nos Estados Unidos, ocorreu em 1998, na cidade de Skokie, Illinois, onde uma área contaminada por DNAPL foi remediada a partir da técnica *Six-Phase Heating* (SPH). O local, que permaneceu abandonado por décadas, abrigava anteriormente um empreendimento ligado a telecomunicações e apresentava contaminação por tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano e 1,2-dicloroeteno. A princípio, a remediação se baseou no método de extração a vapor, entre 1991 e 1998. Contudo, não foi suficiente para recuperar a qualidade do solo e da água subterrânea, de maneira que foi necessária a aplicação do método de SPH (durante seis meses) para atingir valores de concentração abaixo dos orientadores para solventes clorados. No total, mais de 18 mil m³ de solo contaminado foram remediados (BEYKE, 2000).

8. METODOLOGIA

8.1. COLETA E ANÁLISE DO ÓLEO

O creosoto coletado na área da UTM-Jaguaré foi obtido a partir de bombeamento, das camadas subsuperficiais de solo até a superfície. A amostra foi enviada para o laboratório ALS Corplab, sendo os parâmetros analisados e a metodologia utilizada apresentados no Quadro 4.

Quadro 4- Análise química do óleo

| Grupo | Método de preparo | Método referência |
|--|--|-------------------|
| Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos (BTEX) e outros parâmetros analíticos | - | USEPA 8260-2006 |
| Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) | USEPA 3550C - <i>Ultrasonic Extraction</i> | USEPA 8270D-2007 |
| Compostos orgânicos semivoláteis (COSV) | | |
| Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) | | USEPA 8015D-2003 |
| HTP GRO (<i>Gasoline Range Organics</i>) - C6-C10 | - | USEPA 8260-2006 |

Fonte: Autora (2019).

8.2. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

8.2.1. ANB

A ABNT, por meio da NBR 7215: 2019, estabelece a Areia Normal Brasileira (ANB) como material de referência para ensaios laboratoriais relacionados à construção civil em geral, como controle de processos na produção do cimento Portland, ensaios físico-mecânicos, etc. (ABNT, 2019). Segundo a NBR 7214:2015, a areia normal é definida como “material natural, padronizado, constituído principalmente de grãos de quartzo arredondados e subarredondados, beneficiado e fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo [...]” (ABNT, 2015, p.5).

No mercado, a ANB está disponível em sacos de 25 kg, de acordo com sua granulometria, classificada em quatro frações diferentes: grossa (#16 ou 1,2 mm); média grossa (#30 ou 0,6 mm), média fina (#50 ou 0,3 mm) e fina (#100 ou 0,15 mm) (IPT, 2017). O Quadro 5 apresenta os ensaios para determinação dos requisitos físicos e químicos da ANB, considerando uma amostra composta, que consiste em uma mistura homogeneizada das quatro frações granulométricas, proporcionalmente iguais em massa (ABNT, 2015).

Quadro 5 – Requisitos físicos e químicos da ANB

| Ensaio | Metodologia |
|------------------|---------------------------------------|
| Teor de sílica | ABNT NBR 13956-2 ou ABNT NBR 14656 |
| Umidade | Ver item 8.2.3 |
| Matéria orgânica | ABNT NBR NM 49 |

Fonte: Adaptado de ABNT (2015).

Para a execução dos ensaios, foi preparada amostra composta de areia normal, com cerca de 5 kg de cada fração. Estas foram unidas, homogeneizadas e armazenadas em saco plástico no Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC). Para a termogravimetria, 500 g dessa mistura foram coletadas.

O Quadro 6 apresenta os ensaios realizados para caracterização de uma amostra composta de ANB, segundo Filgueiras (2018). Os procedimentos foram executados pelo LRAC.

Quadro 6: Ensaios de caracterização física da ANB

| Ensaios | Metodologia |
|--|---|
| Densidade de partículas (Método do picnômetro) | EMBRAPA (2009) Nogueira (1995) Pinto (2006) |
| Condutividade elétrica | EMBRAPA (2009) |
| pH | EMBRAPA (2009) EPA 9045C (1993) |
| Teor de matéria orgânica | ABNT NBR 13600 (1996) |
| Teor de Sólidos Voláteis | ABNT NBR 13600 (1996) ABNT NBR 6457 (1986) EMBRAPA (1999) |
| Fração de Carbono Orgânico (FOC) | EMBRAPA (2011) EMBRAPA (2017) |

Fonte: Adaptado de Filgueiras (2018)

8.2.2 P-59

O solo utilizado foi coletado em um perfil dentro do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, já caracterizado previamente por Guimarães (2018). Ressalta-se aqui que este, identificado como P-59, não pertence à área da UTM contaminada por creosoto, justamente para se obter uma amostra isenta de hidrocarbonetos antes do ensaio que simula a contaminação para a termogravimetria.

As amostras foram coletadas na camada superficial de solo, em talude natural, obtendo-se cerca de 60 kg de solo. O material foi peneirado com peneira de 2 mm (270 mesh) e disposto ao ar livre para secar (terra fina seca ao ar - TFSA). Uma alíquota deste material foi encaminhada para a realização da caracterização física, química e mineralógica. O Quadro 7 apresenta os ensaios realizados e suas metodologias.

Quadro 7 - Ensaios de caracterização física, química e mineralógica do solo P-59

| Ensaio | Metodologia | Laboratório |
|--|---|---|
| Análise granulométrica conjunta | ABNT NBR 7181 (2016); ABNT NBR 6502 (1995); ABNT NBR 6457 (2016); Nogueira (1995). | Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) - IPT |
| Teores de umidade, matéria orgânica e sólidos voláteis | ABNT NBR 6457 (2016); EMBRAPA (2009). | |
| pH | USEPA 9045 D (2004); EMBRAPA (2009). | |
| Condutividade elétrica | EMBRAPA (2009). | |
| Fração de Carbono Orgânico (FOC) | EMBRAPA (1997); Silva (2009); Nelson e Sommers (1982). | |
| Fluorescência de Raio-X | ASTM E1621; ANS N432 (ANSI, 1980). | |
| Capacidade de troca catiônica (CTC) | Pejon (1992). | |
| Determinação dos teores de carbono e nitrogênio | ASTM D5373016, método A. | Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) - IPT |
| Análise mineralógica semiquantitativa | Difração de raio-X (Procedimento IPT 15742). | Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) - IPT |
| HTP total e <i>fingerprint</i> | USEPA 8015D (2003). | ALS Corplab |

Fonte: Adaptado de Guimarães (2018).

8.2.3 Teor de umidade antes da contaminação

Sendo o teor de umidade a relação entre o peso da água e o peso dos sólidos (GIAMPÁ; GONÇALES, 2006), aferiu-se a massa úmida natural e a massa seca de uma porção de ANB e de P-59. A massa seca foi obtida depois da amostra de solo ser submetida à estufa a 105 °C. A NBR 7214:2015 estabelece (110 ± 5) °C até constância da massa e também descreve o seguinte cálculo para a areia normal:

$$h = \frac{M_i - M_f}{M_f} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

h (%) = teor de umidade

M_i (g) = massa inicial da areia

M_f (g) = massa final da areia

A NBR 6457:2016 trata da preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização de amostras de solo. As amostras são igualmente submetidas à estufa, entre

105 °C e 110 °C. O cálculo do teor de umidade é dado por:

$$w = \frac{M_1 - M_2}{M_2 - M_3} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

w (%) = teor de umidade

M1 (g) = massa do solo úmido mais recipiente

M2 (g) = massa do solo seco mais recipiente

M3 (g) = massa do recipiente

8.3. CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram preparadas, em triplicata, amostras em faixas de 4% e 20% de massa de creosoto em relação à massa de solo da amostra. Prepararam-se também, em triplicata, os brancos de amostra, totalizando 18 cadinhos. A massa de solo disposta em cada cadinho foi mantida próxima aos 50g.

Cabe acrescentar que, para as amostras contaminadas na proporção de 20%, preparou-se excedente para análise química, as quais foram devidamente armazenadas até o envio ao laboratório.

8.4. TERMOGRAVIMETRIA

A partir dos compostos identificados nas análises químicas realizadas na amostra de óleo, foram determinados 11 intervalos, sendo o primeiro a perda referente à exposição à temperatura ambiente, e o restante estabelecido mediante a temperatura de ebulação dos compostos apresentados por Mackay (2006), sendo as temperaturas utilizadas 22 °C, 100 °C, 225 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 455 °C, 490 °C, 550 °C e 650 °C. Também foram quantificadas as massas das amostras após o processo de contaminação, cujos valores foram identificados no “tempo zero” (t_0). As amostras permaneceram 12 h em cada temperatura, em mufla com sistema catalisador para tratamento de gases potencialmente gerados durante o processo de aquecimento. Ao final de cada período, foram registradas as massas com balança de precisão (quatro casas decimais) e levadas à mufla para um novo ciclo de 12 h.

8.4.1 Análise química dos solos: pré e pós-tratamento

Para avaliar a eficiência do tratamento térmico sobre o solo contaminado com creosoto, foram enviadas quatro amostras para a determinação analítica, identificadas como AG-01, AG-02, AR-01 e AR-02. As amostras identificadas por AG se referem ao solo P-59 e as amostras AR correspondem à ANB. AG-01 e AR-01 são as amostras contaminadas com 20% de creosoto antes do tratamento. AG-02 e AR-02, por sua vez, são as amostras após o tratamento térmico e mesmo teor de contaminação.

O Quadro 8 apresenta os grupos de compostos analisados, bem como sua metodologia. As análises foram realizadas pelo laboratório ALS Corplab - São Paulo. Com os resultados obtidos, foi possível comparar as concentrações de HPA nas amostras antes e depois do tratamento térmico, de modo a verificar a eficácia de sua remoção. Também observou-se a conformidade com os padrões estabelecidos pela CETESB (2016) e EPA para solos residenciais (EPA, 2018).

Quadro 8- Análise química das amostras de solo contaminado com 20% de óleo, pré e pós-tratamento

| Grupo | Método de análise | Método de referência |
|----------------------|---|--|
| Metais e elementos | Cromo VI Mercúrio ICP OES | POP 056 - Rev.13 USEPA 7471A - 1996 USEPA 6010C – 2007 |
| HPA | COSV | USEPA 8270D – 2007 |
| COSV | COSV | USEPA 8270D – 2007 |
| HTP | HTP HTP Fracionado - Faixa DRO HTP Fracionado - Faixa GRO | USEPA 8015D USEPA 8260 – C |
| Umidade | Umidade | POP 053 - Rev. 06 |
| COV Varredura (Solo) | COV | USEPA 8260 – C |

Fonte: Autora (2019).

8.4.2 Tratamento dos dados obtidos

Dos dados resultantes da termogravimetria, calculou-se, em cada faixa de temperatura, o percentual de perda de massa, para o branco do método e para as amostras contaminadas. A diferença desses percentuais reflete o quanto de contaminante foi tratado. O cálculo está explicitado nas Equações 3 e 4.

$$p = \frac{M_{T-1} - M_T}{M_0} \times 100 \quad (3)$$

$$p_{óleo} = p_{solo\ contaminado} - p_{branco} \quad (4)$$

Em que:

p (%) = perda de massa

M_{T-1} (g) = massa da amostra em temperatura inicial

M_T (g) = massa da amostra em temperatura final

M_0 (g) = massa da amostra em t_0

$p_{óleo}$ (%) = perda de massa do óleo (tratabilidade)

p_{branco} (%) = perda de massa do branco

$p_{solo\ contaminado}$ (%) = perda de massa do solo contaminado

9. RESULTADOS E DISCUSSÃO

9.1. ANÁLISE DO ÓLEO

A composição do creosoto é bastante heterogênea e varia conforme seu processo de fabricação (CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT, 2004), além do fato de ser uma amostra de óleo intemperizado, o que pode influenciar no estado de degradação do contaminante. A análise química trouxe, com maior precisão, informações sobre os compostos presentes na área contaminada. A Tabela 4 apresenta, em ordem decrescente de concentrações, o resultado dos HPAs identificados e suas derivações (oxi-HPA e NHPA), que serviram de base para estabelecer as faixas da termogravimetria, segundo suas temperaturas de ebulação, que também constam na tabela, junto ao número de anéis aromáticos.

Dos HPAs presentes no creosoto analisado, doze se enquadram no grupo das 16 STPs determinadas pela EPA, como apresentado na Figura 4. São eles: Naftaleno, Acenaftaleno, Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, Antraceno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Benzo(a)pireno. O Dibenzofurano e o Carbazol são derivações de HPA, respectivamente oxi e NHPA.

Tabela 4 – Compostos identificados na análise química do creosoto, em ordem decrescente de concentração

| Parâmetro | Temperatura de ebulação (°C) | Nº de anéis | Unidade | Resultado |
|---------------------|------------------------------|-------------|---------|-----------|
| Fenanreno | 340 | 3 | mg/kg | 59286 |
| Acenafteno | 279 | 2 | mg/kg | 47155 |
| Fluoranteno | 384 | 3 | mg/kg | 44143 |
| 2-Metilnaftaleno | 241,1 | 2 | mg/kg | 35718 |
| Dibenzofurano | 287 | 2 | mg/kg | 33920 |
| Naftaleno | 217,9 | 2 | mg/kg | 32549 |
| Fluoreno | 295 | 2 | mg/kg | 30834 |
| Pireno | 404 | 4 | mg/kg | 26506 |
| Benzo(a)antraceno | 438 | 4 | mg/kg | 9277 |
| Criseno | 448 | 4 | mg/kg | 6719 |
| Antraceno | 339,9 | 3 | mg/kg | 6589 |
| Carbazol | 354,69 | 2 | mg/kg | 6070 |
| Benzo(b)fluoranteno | 481 | 4 | mg/kg | 4171 |
| Benzo(k)fluoranteno | 480 | 4 | mg/kg | 3012 |
| Benzo(a)pireno | 495 | 5 | mg/kg | 2437 |

Fonte: Autora (2019).

Os compostos com maior concentração no óleo coletado da área são Fenantreno, Acenafteno e Fluoranteno, com concentrações acima de 40.000 mg/kg. Os três compostos estão associados a efeitos mutagênicos, sendo o Fluoranteno também relacionado a efeitos carcinogênicos. Há predominância de compostos com dois e três anéis, que representam 85% do total de HPAs. Os 15% restantes possuem quatro anéis, com exceção do Benzo(a)pireno, com cinco. Percebe-se relação direta com a temperatura de ebulação: 85% dos compostos presentes se enquadram abaixo dos 400 °C. Esses valores foram calculados a partir da relação entre o resultado da concentração por composto e a soma dessas concentrações, que representa o total de HPAs no óleo. A energia demandada para particionamento da molécula, portanto, é diretamente proporcional ao número de anéis aromáticos.

9.2. CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

9.2.1 ANB

A Tabela 5 apresenta os requisitos físicos e químicos segundo a NBR 7214:2015.

Tabela 5 – Requisitos físicos e químicos da ANB

| Propriedade | Requisito |
|------------------|-----------------------|
| Teor de sílica | $\geq 95\%$ em massa |
| Umidade | $\leq 0,2\%$ em massa |
| Matéria orgânica | ≤ 100 ppm |

Fonte: Adaptado de ABNT (2015).

A areia quartzosa utilizada no ensaio tem mineralogia predominantemente composta por sílica, material caracterizado por sua boa condutividade térmica. Seu teor de umidade é baixo (comparado ao da argila, como consta no item 9.2.2), assim como o teor de matéria orgânica (solo inerte). A Tabela 6 apresenta dados complementares da caracterização física da areia, de acordo com Filgueiras (2018).

Tabela 6: Análise física da ANB

| Parâmetro | Unidade | Resultado |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| Densidade de partículas | g/cm ³ | 2,65 |
| Condutividade elétrica | $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 12,9 |
| pH | - | 6,59 |
| Umidade | % | 0 |
| Matéria orgânica | % | 0,23 |
| Sólidos Voláteis | % | 0,28 |
| Fração de carbono orgânico (FOC) | g de carbono orgânico/kg de solo | 0 |

Fonte: Adaptado de Filgueiras (2018).

9.2.2 P-59

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise de caracterização física, química e mineralógica do solo P-59, segundo Guimarães (2018).

Tabela 7 - Análise física, química e mineralógica do solo P-59

| Parâmetro | Unidade | Resultado |
|--------------------|---------|-----------|
| Análises químicas | | |
| HTP Total (C8-C40) | mg/kg | <23 |
| Faixa C8 - C11 | mg/kg | <23 |
| Faixa C12 - C14 | mg/kg | <23 |
| Faixa C15 - C20 | mg/kg | <23 |
| Faixa C21 – 40 | mg/kg | <23 |

| Parâmetro | Unidade | Resultado |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------|
| Análises físicas | | |
| Areia (<2,0 mm) | % | 41,5 |
| Silte (0,06 mm) | % | 3 |
| Argila (0,002 mm) | % | 55 |
| Umidade | % | 22,5 |
| Matéria orgânica (MO) | % | 8,42 |
| Sólidos Voláteis | % | 9,79 |
| pH | - | 5,24 |
| Condutividade elétrica | $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 24,27 |
| Fração de carbono orgânico (FOC) | g carbono orgânico/kg solo | 4,53 |
| Capacidade de troca catiônica (CTC) | cmol/kg | 14,6 |
| Teor de carbono | % massa | 0,9 |
| Teor de nitrogênio | % massa | 0,1 |
| Relação C/N | - | 9 |
| Análise mineralógica | | |
| Argilomineral do grupo caulinita | % | 90 a 95 |
| Argilomineral do grupo vermiculita | % | 5 a 8 |
| Argilomineral do grupo ilita | % | <2 |
| Gibbsita, quartzo e goethita | % | Presente |

Fonte: Adaptado de Guimarães (2018).

A partir dos resultados da análise química, observa-se que o solo P-59 coletado não apresenta contaminação por hidrocarbonetos, de modo que os valores se encontram abaixo do limite de quantificação do laboratório. Pelo diagrama textura apresentado na Figura 6, o solo se classifica como argiloso. É levemente ácido e marcado pela presença de matéria orgânica, como observado nos valores de teor de MO, FOC e sólidos voláteis (já que se trata de um solo superficial retirado de talude, rico em restos vegetais em decomposição) superiores aos valores da areia.

Em sua mineralogia, predomina a caulinita, que corresponde a um material termicamente menos condutivo do que o quartzo. Por ser um solo de granulometria mais fina, possui superfícies específicas maiores, nas quais ocorrem ligações catiônicas. Essa propriedade lhe confere a capacidade de troca catiônica (CTC) e acaba por influenciar em sua condutividade elétrica superior à da areia ($24,27 \mu\text{S}/\text{cm}$ e $12,9 \mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente).

Além disso, o tamanho das partículas que compõem o solo implica em menor porosidade e maior atração de líquidos por capilaridade, retendo água com maior facilidade, o que é evidenciado pelo teor de umidade superior em relação à areia.

9.2.3. Teor de umidade antes da contaminação

A Tabela 8 sintetiza os resultados dos cálculos descritos nas Equações 1 e 2.

Tabela 8 - Cálculo do teor de umidade

| Tipo de solo | ANB | P-59 |
|-----------------------------------|---------|---------|
| Massa da amostra úmida natural(g) | 91,7234 | 83,9463 |
| Massa da amostra seca a 105°C (g) | 91,6043 | 81,6381 |
| Teor de umidade (%) | 0,13 | 2,83 |

Fonte: Autora (2019).

De fato, o teor de umidade da ANB converge com os requisitos da NBR 7214:2015 ($\leq 0,2\%$).

9.3 CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Tabela 9 expressa a dosagem de óleo, com valores de massa próximos às faixas de 4% e 20% de saturação de creosoto em relação ao solo, em termos de massa, segundo a média das triplicatas A Figura 8 e a Figura 9 ilustram as amostras antes e depois da contaminação.

Tabela 9 - Massa de contaminante por faixa de saturação nos solos P-59 e ANB

| Saturação do óleo (%) | Massa (g) | |
|-----------------------|-----------|---------|
| | P-59 | ANB |
| 4 | 1,9812 | 1,9692 |
| 20 | 9,7865 | 10,9669 |

Fonte: Autora (2019).

Figura 8 - Amostras de solo sem contaminação



Figura 9 - Amostras de solo contaminado



Fonte: Autora (2019).

9.4. TERMOGRAVIMETRIA

9.4.1 Análise química dos solos: pré e pós-tratamento

As análises químicas (Tabela 10) demonstraram redução quase total na concentração dos contaminantes, indicando que o sistema térmico foi eficiente em sua remoção, resultado este congruente ao obtido na observação das amostras pré e pós-tratamento (Figura 10 e Figura 11). A coloração no desfecho do processo é muito semelhante à do solo antes da contaminação.

Figura 10 - Amostras de solo argiloso enviadas para análise química (pré e pós-tratamento)



Figura 11 - Amostras de solo arenoso enviadas para análise química (pré e pós-tratamento)



Fonte: Autora (2019).

Os valores de concentração finais foram confrontados com os valores de referência da EPA (EPA, 2018) e também com os Valores de Intervenção (VI) da CETESB (CETESB, 2016), ambos para solos residenciais. Na amostra AG-02, foram identificados ainda a presença de 2-Metilnaftaleno, Acenafteno, Dibenzofurano e Fluoreno, porém todos em concentrações menores que os valores de referência. Em AR-02 se detectou apenas resquícios de Naftaleno, também abaixo dos valores da CETESB e da EPA. Esses resultados reforçam a veracidade da eficiência do sistema na eliminação de riscos associados aos efeitos dessas substâncias no meio ambiente e à saúde humana.

Tabela 10- Resultado da análise química pré e pós tratamento

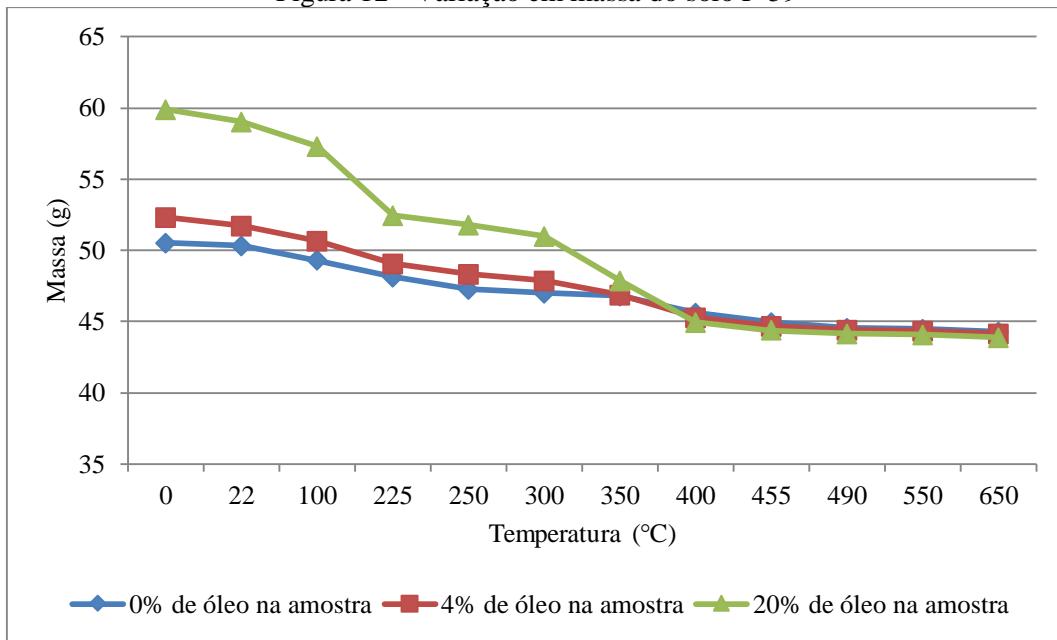
| Composto | Temperatura de ebulação (°C) | Nº de anéis | Concentração (mg/kg) | | | | CETESB 2016 (VI – Residencial) | EPA 2018 (Resident soil) |
|---------------------|------------------------------|-------------|----------------------|--------|-----------|--------|--------------------------------|--------------------------|
| | | | AG-01 | AG-02 | AR-01 | AR-02 | | |
| Naftaleno | 218 | 2 | 8.979.723 | < 0,10 | 7.624.740 | 0,18 | 1,8 | 3,8 |
| 2-Metilnaftaleno | 241 | 2 | 1.348 | 2 | 2.104 | < 0,12 | - | 240 |
| Acenafteno | 279 | 2 | 1.635 | 0,7 | 2.481 | < 0,12 | - | 3600 |
| Dibenzofurano | 287 | 2 | 1.228 | 0,41 | 1.876 | < 0,12 | - | 73 |
| Fluoreno | 295 | 2 | 1.188 | 0,23 | 1.809 | < 0,12 | - | 2400 |
| Antraceno | 340 | 3 | 352 | < 0,12 | 577 | < 0,12 | 4600 | 18000 |
| Fenanreno | 340 | 3 | 2.929 | < 0,12 | 3.742 | < 0,12 | 40 | - |
| Carbazol | 355 | 2 | 209 | < 0,12 | 288 | < 0,12 | - | - |
| Fluoranteno | 384 | 3 | 2.729 | < 0,12 | 3.216 | < 0,12 | - | 2400 |
| Pireno | 404 | 4 | 1.207 | < 0,12 | 1.742 | < 0,12 | - | 1800 |
| Benz(a)antraceno | 438 | 4 | 463 | < 0,12 | 416 | < 0,12 | 7 | 1,1 |
| Criseno | 448 | 4 | 213 | < 0,12 | 331 | < 0,12 | 600 | 110 |
| Benzo(k)fluoranteno | 480 | 4 | 119 | < 0,12 | 173 | < 0,12 | 75 | 11 |
| Benzo(b)fluoranteno | 481 | 4 | 224 | < 0,12 | 353 | < 0,12 | 7,2 | 1,1 |
| Benzo(a)pireno | 495 | 5 | 108 | < 0,12 | 148 | < 0,12 | 0,8 | 0,11 |

Fonte: Autora (2019).

9.4.2 Tratamento dos dados obtidos

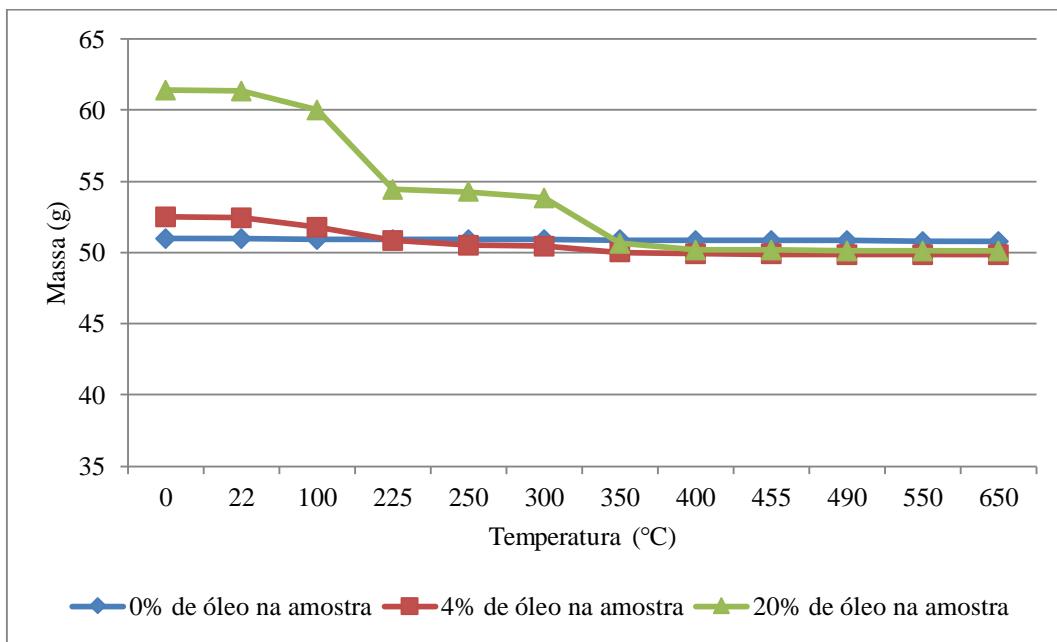
Parte da redução da massa das amostras está associada à matéria orgânica, umidade do solo ou às transformações em sua mineralogia. Na Figura 12 e na Figura 13 é possível observar a curva de perda de massa das amostras, considerando os valores médios em cada faixa de temperatura. Observa-se que o solo P-59 variou mais em massa que a ANB – com perda de, 12,8% contra 0,31% da massa inicial das amostras sem contaminação. Isso ocorre por conta dos maiores teores de umidade (2,83%) e MO (8,42%), totalizando assim, 11, 25% da massa do solo P-59 – ver Tabela 7 e Tabela 8.

Figura 12 - Variação em massa do solo P-59



Fonte: Autora (2019).

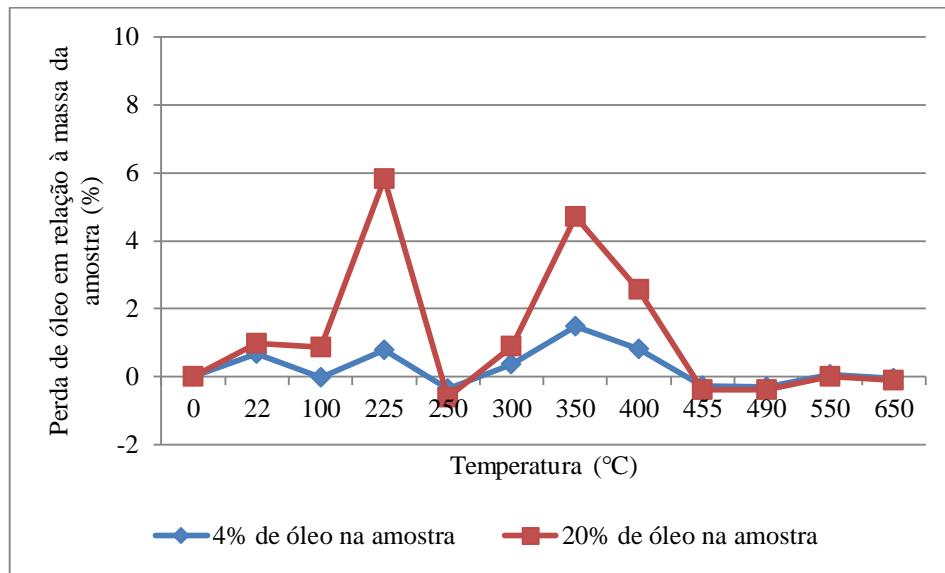
Figura 13: Variação em massa de solo arenoso (ANB)



Fonte: Autora (2019).

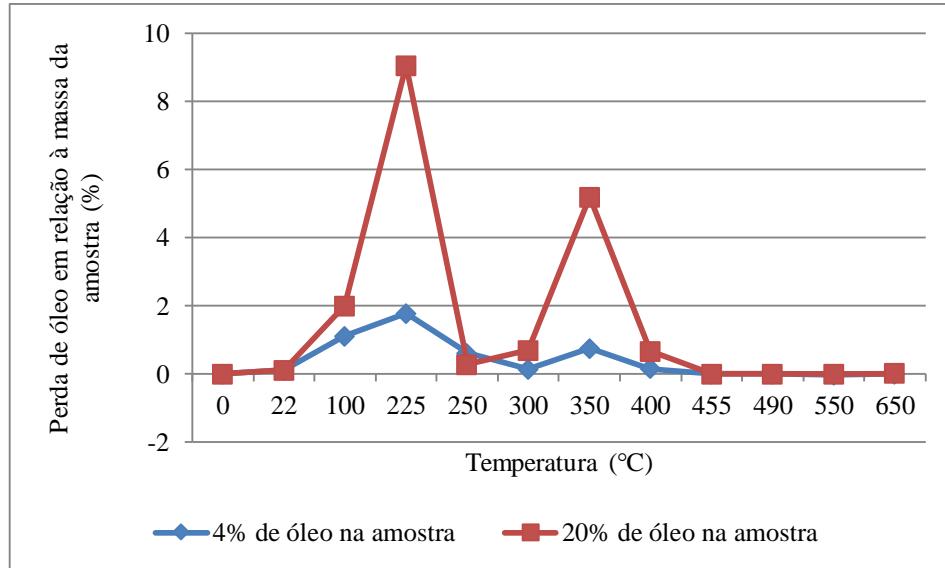
Conforme o item 8.4.2, calculou-se o quanto, percentualmente, as amostras perderam de contaminante em cada faixa de temperatura, removendo-se os efeitos dos brancos sobre os tratamentos, como ilustrado na Figura 14 e na Figura 15.

Figura 14: Tratabilidade do óleo no solo P-59



Fonte: Autora (2019).

Figura 15: Tratabilidade do óleo no solo arenoso (ANB)



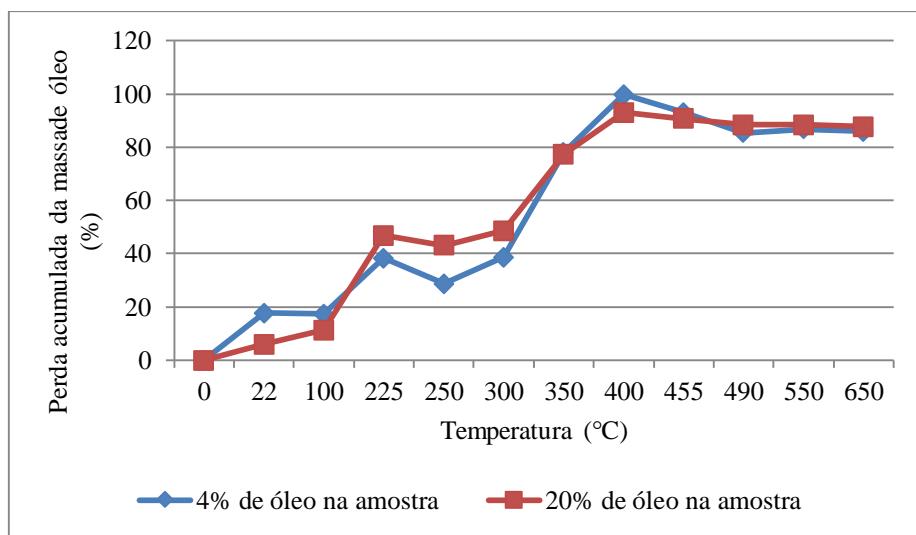
Fonte: Autora (2019).

Quando em ambiente natural, os hidrocarbonetos, sobretudo aqueles de menor peso molecular e menor quantidade de anéis, podem ser atenuados por diversos processos (evaporação, espalhamento, dissolução, etc.), como levantado por Fronza (2006). Nos testes de bancada, essas substâncias com menor quantidade de anéis são as primeiras a serem degradadas no tratamento térmico, visto que suas temperaturas de ebulição são mais baixas (como observado na Tabela 10). O princípio por trás desses fenômenos é o mesmo: menor demanda de energia para quebra dessas moléculas.

Atentando aos picos das curvas de ambos os solos, verifica-se que os maiores

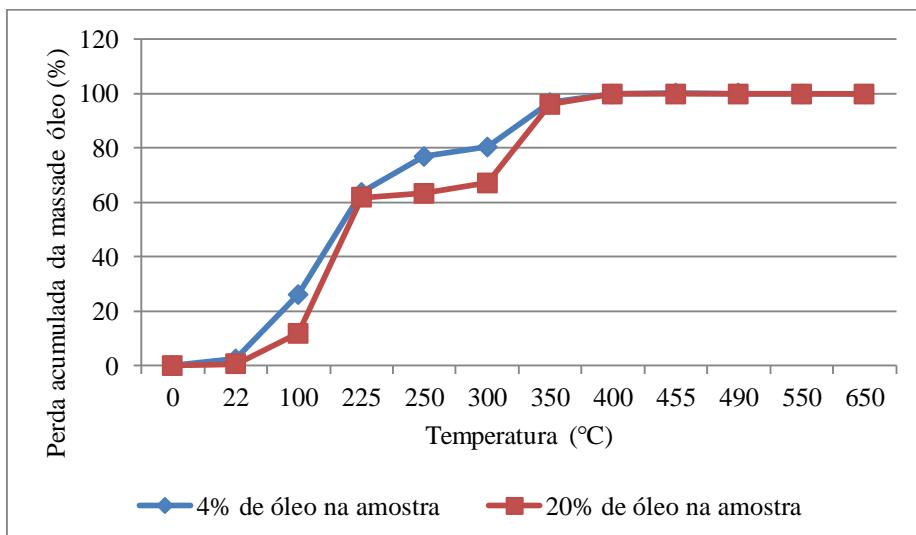
percentuais de perda de massa se encontram próximos às temperaturas de 225 °C e 350 °C. De fato, segundo os resultados da análise química as substâncias de maiores concentrações são Naftaleno e Fenantreno, cujos pontos de ebulição são, respectivamente, 218 °C e 340 °C. Percebe-se que, depois dos 455 °C, há menor perda de massa, justamente, pelos compostos com temperatura de ebulição acima de 438 °C, conforme os resultados da análise química, apresentarem concentrações menos expressivas nas amostras contaminadas (são eles Benz(a)antraceno, Criseno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(b)fluoranteno e Benzo(a)pireno). Os gráficos de perda de massa acumulada de óleo ao longo do tratamento térmico para os solos estudados estão ilustrados na Figura 16 e na Figura 17.

Figura 16: Perda de massa de óleo acumulada - P-59



Fonte: Autora (2019).

Figura 17: Perda de massa de óleo acumulada - ANB



Fonte: Autora (2019).

Analisando a perda acumulada da massa de óleo, a partir da metodologia apresentada, é possível observar que a temperatura de 400 °C denota, quantitativamente, eficiência quase total na degradação do óleo, em ambos os solos. Em termos de aplicação *in situ*, a capacidade do sistema de remediação termal deve equilibrar viabilidade técnica-econômica com eficiência na degradação dos contaminantes. A avaliação em bancada serve, portanto, de respaldo para esse estudo do custo benefício. Há evidências de que um sistema a 400 °C seria uma alternativa efetiva. O ligeiro ganho de massa das amostras de argila nas últimas faixas de temperatura provavelmente se refere à absorção de umidade do ambiente durante as operações do ensaio, visto que tendem a sorver moléculas de água em sua superfície por capilaridade, conforme já discutido no item 9.2.2.

Entretanto, Jankowsky (1986) ressalta que as substâncias de maior peso molecular e maior quantidade de anéis são as que volatilizam menos e, portanto, permanecem no meio por mais tempo (como pode ser observado na Tabela 1). Por apresentarem maior afinidade lipofílica, em um cenário de exposição, elas são facilmente absorvidas e distribuídas pelo organismo (NETTO et al., 2000). Isso significa que, mesmo em pequenas concentrações, seus efeitos podem ser bastante nocivos. Na Figura 4, que trata dos 16 HPAs prioritários no monitoramento de poluentes orgânicos, segundo a USEPA, é possível observar que o potencial cancerígeno está associado às substâncias com mais de quatro anéis aromáticos. A análise química toma, nesse sentido, papel fundamental em fornecer dados de concentração a serem comparados com valores de referência na avaliação de risco.

Existem algumas particularidades a serem observadas na interface bancada-campo, como, por exemplo, a distribuição não homogênea de calor sobre um grande contingente de solo. As propriedades térmicas do solo tomam, nesse sentido, grande importância. Os resultados obtidos na análise termogravimétrica foram bastante semelhantes nos dois solos, apesar de suas diferentes características. Porém, é possível que em maiores volumes as divergências sejam mais contrastantes. Um solo quartzoso, como a ANB, tende a ser mais condutivo, considerando sua mineralogia. Todavia, outros aspectos precisam ser analisados, como a presença de água e seu estado de compactação. O fato de ser uma areia bem graduada, tratando-se de uma amostra composta, contribui para que os grãos de maior dimensão se interconectem por meio dos menores, facilitando o fluxo de calor.

O P-59, por sua vez possui alguns aspectos que elevam sua resistividade térmica, como a presença de matéria orgânica, além da parcela de argila ser superior à de areia. A caulinita, argilomineral predominante, tende a ter baixa CTC. Comparado a argilas de alta atividade, a caulinita pode apresentar menos resistividade na presença de água, pois teria menor quantidade

de sais dissolvidos, que dificultam o fluxo de calor. Durante a termogravimetria, não se quantificou a temperatura das amostras em si. As faixas de temperatura indicadas se referem à temperatura que a mufla atingiu. A ligeira diferença na eficiência de redução do P-59 e da ANB pode estar relacionada ao fato da ANB ter propriedades que favoreçam mais sua condutividade térmica. É importante salientar também que os aspectos aqui levantados consideram um solo em condições naturais. A saturação com óleo, certamente, influencia na condutividade do meio.

A mobilidade da pluma de contaminação, intensificada pela redução da viscosidade (que é inversamente proporcional à temperatura) é outro fator importante de ser analisado, de modo a não agravar os impactos ambientais.

10. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados indicam que a remediação térmica corresponde a uma alternativa vantajosa na degradação de contaminantes orgânicos, como os compostos presentes no creosoto, cuja predominância é de HPAs. Os dados obtidos em análise química foram congruentes aos da termogravimetria em escala micro. Isto é, foi possível observar a massa de óleo removido em cada faixa de temperatura, de modo a correlacionar a concentração dos compostos no solo contaminado. O predomínio da concentração de compostos de dois ou três anéis aromáticos justifica a pouca variação da massa depois dos 400 °C, evidenciando a correlação entre a energia necessária para que fossem degradados. Compostos de quatro ou cinco anéis necessitam de mais calor para serem particionados e, portanto, apresentam temperaturas de ebulação superiores, entre 404 °C e 495 °C. O Naftaleno e o Fenantreno foram as substâncias de maior concentração identificadas e, de fato, os intervalos entre 100 °C – 225 °C e 300 °C – 350 °C demonstraram a maior perda de massa, visto que as temperaturas de ebulação são, respectivamente, 218 °C e 340 °C.

Em escala macro, também se verifica a validade da análise termogravimétrica na avaliação da eficiência de remoção do creosoto nos solos. Quantitativamente, as amostras de solo P-59 tiveram 99% e 93% de remoção do contaminante (respectivamente, nas proporções de 4% e 20% de óleo) e nas de ANB, ambas tiveram 100%. Qualitativamente, têm-se os resultados da análise química, que demonstram, para as amostras com maior taxa de contaminante, remoção praticamente total. Quando cruzadas as concentrações finais com os valores orientadores da CETESB e da EPA, estas se enquadram abaixo do limite.

Pensando na aplicabilidade *in situ* de um sistema térmico de remediação, verifica-se que a temperatura de 400 °C desempenha o máximo de eficiência de remoção de contaminantes.

Numa relação custo-benefício, um sistema com esta capacidade térmica seria satisfatório, com o devido monitoramento de sua tratabilidade, visto que o processo de aquecimento não se daria de maneira homogênea como nos testes em bancada.

O método comparativo entre o P-59 e a ANB ressalta as interferências das características do solo sob os efeitos da remediação termal, de modo que a areia normal, constituída basicamente de quartzo possui condutividade térmica superior ao solo P-59 argiloso (composto de caulinita, principalmente). O fato de ser bem graduada e ter baixo teor de matéria orgânica também favorece o fluxo de calor. Os grãos de menor dimensão interconectam os de maior dimensão, de modo a minimizar os poros e reduzir o efeito de resistor térmico desempenhado pelo ar seco (visto que foi quantificado baixo teor de umidade). O solo P-59, por ser uma amostra superficial, retirada de talude, possui quantidade significativa de matéria orgânica, evidenciada pelos valores de FOC, sólidos voláteis e teor de MO. O ensaio em bancada lida com pequenos volumes de solo, mas demonstrou ligeira diferença na eficiência de remoção, que pode estar associada a essas características.

REFERÊNCIAS

ABU-HAMDEH, N.H.; REEDER, R.C., Soil Thermal Conductivity: Effects of Density, Moisture, Salt Concentration, and Organic Matter. **Soil Science Society of America Journal**, 64, p. 1285- 1290, 2000. Disponível em: <<https://dl.sciencesocieties.org/publications/ssaj/abstracts/64/4/1285>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

ADAMS, W.J. Aquatic Toxicology Testing Methods. In HOFFMAN, D. J. et al. Handbook of ecotoxicology. Boca Raton, Lewis Publishers. Cap. 13, p. 25-46, 1995.

AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA – AGEITEC. **Solos Tropicais**. Brasília, ca. 2018. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONTAG01_1_2212200611535.html>. Acesso em: 29 mar. 2019.

ALENCAR, I. S. (2004). **Dormentes de madeira tratados com creosoto, alternativas para reposição e reuso: estudo de caso da estrada de ferro carajás com vistas à saúde ambiental**. 2004. 202f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2005.

ALMEIDA F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1976-1985, 2007.

ARAÚJO, A. **O Brasil no Contexto do Gerenciamento de Áreas Contaminadas: Um olhar crítico para as regiões desiguais do país**. 32f. 2014. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió - AL, 2014.

ARAÚJO, M. M. et. al. **Histórico, motivação e legislação para a dinâmica do GAC no Brasil**. In: MORAES, S. L.; MOTTA, F. G.; TEIXEIRA, C. E. (Orgs.). Panorama GAC - Mapeamento da cadeia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: IPT, p. 45-43, 2016.

ARAÚJO, M. M. **Estudo do comportamento térmico do inseticida HCH com perspectivas para aplicação em descontaminação térmica de solos**. 120f. 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. São José do Rio Preto - SP, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT NBR 6457**: Amostras de solo preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2016. 8 p.

- _____. **NBR 6502**: Rocha e solos. Rio de Janeiro, 1995. 18 p.
- _____. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento - especificação. Rio de Janeiro, 2015. 4 p.
- _____. **NBR 7215**: Cimento Portland – determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019. 12 p.
- AUGUSTO FILHO, O.; PEJON, O. J.; ZUQUETTE, L. V. **Geologia e solos**. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Orgs.). *Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão*. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 15-46, 2013.
- 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. Disponível em: <<http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/J.of%20chemical%20technology%20and%20biotechnology/2005/no.7/2005vol.80no.7p.723-736.pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2019.
- BAUMERT, J. et al. Remediation and Nature and Landscape Protection Services: An Examination of U.S. and Foreign Markets. Washington - DC: United States International Trade Commission, USITC. Report of Investigation Nº 332-454, Publication, 3727, 2004. Disponível em: <<https://www.usitc.gov/publications/docs/pubs/332/pub3727.pdf>>. Acesso em: 8 jun. 2019.
- BERTOLI, A. L.; RIBEIRO, M. S. Passivo ambiental: Estudo de Caso da Petróleo Brasileiro S.A – Petrobrás. A Repercussão Ambiental nas Demonstrações Contábeis, em Consequência dos Acidentes Ocorridos. **Revista de Administração Contemporânea**, v.10, n.2, p.117-136, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rac/v10n2/a07.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2019.
- BEYKE, G. In situ DNAPL remediation using Six-Phase Heating – a case study of a successful full-scale DNAPL remediation. In: WM'00 Conference, Tucson, 2000. Disponível em: <<http://www.wmsym.org/archives/2000/pdf/51/51-2.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2019.
- BLACK, H. The hottest thing in remediation. (Innovations). **Environmental Health Perspectives**, v. 110, n. 3, 2002, p. A146+. Academic OneFile, <<http://link.galegroup.com/apps/doc/A84865548/AONE?u=capes&sid=AONE&xid=15d25d7e>>. Accesso em: 16 jun. 2019.
- BODELÃO, T. G. **Distribuição de LNAPL na zona não saturada em solos tropicais, no município de Rio Claro/SP**. 2014. 171f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro - SP, 2014.

BRAGA, B.; HESPAÑOL, I.; CONEJO, J.G.L.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental – 2^a Edição.** São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRANDON, T.L. e MITCHELL, J.K., Factors Influencing the Thermal Resistivity of Sands. **Journal of Geotechnical Engineering**, ASCE, 115, n. 12, p. 1683-1689, 1989. Disponível em: <[https://ascelibrary-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1989\)115:12\(1683\)](https://ascelibrary-org.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1061/(ASCE)0733-9410(1989)115:12(1683))>. Acesso em: 15 jun. 2019.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2 set. 1981.

_____. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 fev. 1998.

_____. Relação de monografias dos ingredientes agrotóxicos, domissanitários e preservantes de madeira. Índice Monográfico 015. Óleo creosoto. ANVISA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, Seção 3, p. 189, 15 mai. 2002.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Atribuições da Engenharia Ambiental e seu papel para a sustentabilidade.** In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Orgs.). Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 119-127, 2013.

CAVALCANTE, M. S. **Preservação de madeiras no Brasil.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 23p. 1979 (IPT. Publicação, 1122).

_____. **Implantação e desenvolvimento da preservação de madeiras no Brasil.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., 57p. 1983 (IPT. Publicação, 1234).

CAVANI, A. C. M., RISSARDI, M., TAVARES, T. **Mapeamento das Áreas Contaminadas no Brasil.** In: MORAES, S. L.; MOTTA, F. G.; TEIXEIRA, C. E. (Orgs.). Panorama GAC - Mapeamento da cadeia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: IPT, p. 63-83, 2016.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental., Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2019/04/Texto-explicativo_dez-2018.pdf> Acesso em 30 mar. 2019.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução de nº273, de 29 de novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. **Diário Oficial da União**, Brasília, nº5, p.20-23, 8 jan. 2001.

_____. Resolução de nº420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade de 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**, Brasília, nº249, p. 81-84, 30 dez. 2009.

CONCISE International Chemical Assessment Document. Coal Tar Creosote. Geneva: World Health Organization, v. 62, 2004. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad62.htm>>. Acesso em: 13 fev. 2019.

EEA - European Environment Agency. Progress in management of contaminated sites. Copenhagen, 2014. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>>. Acesso em: 22 jan. 2019.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Quality Criteria for Water, 1986. EPA 440/5-86-001. 395 p. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/00001MGA.PDF?Dockey=00001MGA.PDF>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

_____. Cleaning Up the m; Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends. Cincinnati, OH: EPA, 2004. 338 p. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30006II3.PDF?Dockey=30006II3.PDF>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

_____. Southern California Edison Co. (Visalia Poleyard), Visalia, CA. EPA, ca. 2016. Disponível em: <<https://cumulis.epa.gov/supercpad/SiteProfiles/index.cfm?fuseaction=second.cleanup&id=0902061>>. Acesso em: 27 mai. 2019.

FAROUKI, O. T. **Thermal Properties of Soils**. 151f. 1981. Monograph – United States Army of Engineers. Cold Regions Research and Engineering Laboratory. Hanover, New Hampshire, 1981.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE MINAS GERAIS – FEAM. Inventário de Áreas Contaminadas e Reabilitadas, 2018. Disponível em: <<http://www.feam.br/noticias/1/1693-feam-divulga-inventario-de-areas-e-contaminadas-e-reabilitadas-em-minas>>. Acesso: 10 abr.2019.

FERNANDES, R. L.; FERREIRA, J. P. **Estudo dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos.** 95f. 2010. Monografia – Escola Politécnica – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

FERREIRA, S. M. **Relação entre a Espessura Real e Aparente da Gasolina com Etanol e da Gasolina Pura em Colunas de Laboratório.** 2003. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2003.

FERREIRA, M. M. **Caracterização Física do Solo.** In: JONG VAN LIER, Q. (Ed.). Física do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 1-27, 2010.

FILGUEIRAS, H. R. **Estudo da Influência de Hidrocarbonetos nas Características Físico-químicas de Solos Tropicais.** Programa de Iniciação de Pesquisa Tecnológica. Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas. IPT, 2018.

FRONZA, L. **Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS.** 2006. 126f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande - RS, 2006.

GAUTHIER, D.T.; MURPHY, B.L. **Age dating groundwater plumes based on the ratio of 1,1-dichloroethylene to 1,1,1-trichloroethane: an uncertainty analysis.** Environ. Forensic 4, p. 205 - 213, 2003. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/713848505?needAccess=true>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

GERKENS, R.R.; FRANKLIN, J.A. **The rate of degradation of 1,1,1-trichloroethane in water by hydrolysis and dehydrochlorination.** Chemosphere 19 (12), p.1929–1937, 1989. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0045653589900167>>. Acesso em 10 jun. 2019.

GIAMPÁ, C. E Q.; GONÇALES, V. G. **Águas subterrâneas e poços tubulares profundos.** – São Paulo: Signus, 502p. 2006.

GOODGUIDE. Scorecard – The Pollution Information Site. Disponível em: <<http://scorecard.goodguide.com/index.tcl>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

GUIMARÃES, C. C. **Estudo da utilização de composto orgânico para a remediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.** 2018. 132f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 2018.

HICKNELL, B. N., MUMFORD, K. G., KUEPER, B. H. **Laboratory study of creosote removal from sand at elevated temperatures.** Queen's University, Department of Civil Engineering, Kingston K7L 3N6, Ontario, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0169772218302109?via%3Dihub>>. Acesso em: 13 fev. 2019.

HOLLIGER, C.; GASPARD S.; GLOD, G.; HEIJMAN, C.; SCHUMACHER, W.; SCHWARZENBACH, R. P.; VAZQUEZ, F. **Contaminated environmental in the subsurface and bioremediation: organic contaminantes.** FEMS Microbiology Review, Amsterdam, v.20, n.4, p.517-523. 1997. Disponível em: <<https://academic.oup.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/femsre/article/20/3-4/517/516939>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M. ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Revisão Bibliográfica. **Ciência Rural. Santa Maria**, v. 37, n.4, p.1192-1201, 2007. ISSN 0103-8478. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/22261/000614626.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 25 mar. 2019.

JANKOWSKY, I. P. **Os creosotos na preservação de madeiras**, Departamento de Ciências Florestais. Piracicaba, SP, n.34, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP, p.5-14. 1986. Disponível em: <<https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr34/cap01.pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

KUHLMAN, M. I.; Analysis of the steam injection at the Visalia Superfund Project with fully compositional nonisothermal finite difference simulations. **Journal of Hazardous Materials**, n. 92, p. 1- 19. 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401003697>>. Acesso em: 27 mai. 2019.

LIMA, C. B. S. et al. **Efluentes: a qualidade da água comprometida.** In: MENEGAT, R. et al. (Orgs). Atlas Ambiental de Porto Alegre. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998. p.157-158

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K.; LEE, S. C. **Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Vol I – Introduction and Hydrocarbons.** 2nd ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2006. 925p.

MAGALHÃES, J. S. B. **Avaliação da Gestão de Sítios Contaminados por Resíduos Perigosos nos EUA, Canadá, Países Europeus e Brasil e Exemplo de um Manual Simplificado de Avaliação de Saúde Ambiental destes Sítios para o Brasil.** 95p. 2000. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro - RJ. 2000.

MARIN, I. S. P.; WENDLAND, E. **Contaminação de águas subterrâneas**. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Orgs.). Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 269-293. 2013.

MAXIMIANO, A. M. S.; MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E. **Etapas do Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. In: MAXIMIANO, A. M. S.; MORAES, S. L.; TEIXEIRA, C. E. (Orgs.). Guia de elaboração de planos de intervenção para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: IPT e BNDS. p. 27-33. 2014.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos Ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Oecol Brasil**, 2007; 11(2). Laboratório de Radiótopos Eduardo Penna Franca, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p.188-201. 2007.

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

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT – OECD. **Recommendation of the Council on Guiding Principles concerning International Economic Aspects of Environmental Policies**. 1972. Disponível em <<https://legalinstrument.s.oecd.org/en/instruments/OECD-LEGAL-0102>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

PANAGOS et al. Contaminated States in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. **Journal of Environmental and Public Health**. v. 2013. Article ID 158764, 12p. 2013 Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/248398132_Contaminated_Sites_in_Europe_Review_of_the_Current_Situation_Based_on_Data_Collected_through_a_European_Network>. Acesso em: 8 jun. 2019.

PESSÔA, T. O. A. **Avaliação da Influência da Mineralogia, Índice de Vazios e Teor de Umidade em Propriedades Térmicas de Solos**. 163f. 2006. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro -RJ. 2006.

PEJON, O. J.; RODRIGUES, V. G. S.; ZUQUETTE, L. V. **Impactos ambientais sobre o solo**. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. (Orgs.). Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 317-343.

PREVEDELLO, C. L. **Energia Térmica do Solo**. In: JONG VAN LIER, Q. (Ed.). Física do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 177-211, 2010.

OLIVEIRA, E. de. **Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo.** 112p. 1992. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. 1992.

ONU – Organização das Nações Unidas. Our Common Future, Relatório da World Commission on Environment and Development. Disponível em <<http://un-documents.net/wced-ocf.htm>>. Acesso: 10 fev. 2019.

RIBEIRO, M. S. de, LISBOA, L. P. Balanço Social. **Revista Brasileira de Contabilidade**, (115), jan-fev. p. 74-81. 1999.

RIBEIRO, M. S. de; GRATÃO, A. D. Custos Ambientais – O Caso das Empresas Distribuidoras de Combustíveis. VII Congresso Brasileiro de Custos – Recife, PE, Brasil. Ago. 2000. Disponível em <<https://anaiscbc.emnuvens.com.br/anais/article/view/3020/3020>>. Acesso em: 10 jun. 2019.

RIBEIRO, L. R.; MARQUES, E. K. A importância da Mutagênese Ambiental. In: RIBEIRO, L. R.; SAVADORI D. M. F.; MARQUES, E. K. (Orgs.). Mutagênese Ambiental. Canoas: ULBRA, 2003. p. 21-27.

SANCHEZ, L. E. **Desengenharia: o passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais**. São Paulo: EDUSP, 2001. 253p.

_____. A Desativação de Empreendimentos Industriais e a Gestão do Passivo Ambiental, 2014. Disponível em <<http://arquivos.ambiente.sp.gov.br/cea/2011/12/LuisSanchez.pdf>>. Acesso: 15 abr. 2019.

SANTOS, P.S., **Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras**. São Paulo: Edgard Blücher - Universidade de São Paulo, vol.1, 340p. 1975.

SÃO PAULO (Estado). Lei nº 13.577, de 8 de julho de 2009. Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 8 jul. 2009.

_____. Decreto nº 59.263, de 5 de junho de 2013. Regulamenta a Lei nº 13.577, de 2009, que dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, 6 jun. 2013.

LEMOS, R.C.; SANTOS, R.D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo.** 2.ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Embrapa-SNLCS, 46p. 1984.

SOUZA, K. F. **Influência da queima da cana-de-açúcar nos níveis de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs, associados ao aerossol atmosférico.** 100f. 2014. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. 2014.

TARNAWSKI, V. R.; MOMOSE, T.; LEONG, W. H.; BOVESECCHI, G.; COPPA, P. Thermal Conductivity of Standard Sands. Part I. Dry-State Conditions. **International Journal of Thermophysics**, n. 30. p 949– 968. Disponível em: <<https://link.springer.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/content/pdf/10.1007%2Fs10765-009-0596-0.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

_____. Thermal Conductivity of Standard Sands. Part II. Saturated Conditions. **International Journal of Thermophysics**, n. 32. p 984– 1005. Disponível em: <<https://link.springer.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/content/pdf/10.1007%2Fs10765-011-0975-1.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

TEIXEIRA, L. C. C. **A fitorremediação como alternativa para recuperar solos contaminados com produto preservativo de madeira (Arsenato de Cobre Cromatado - CCA): um estudo de caso.** 2005. 101f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo - SP, 2005.

USITC – UNITED STATES INTERNATIONAL TRADE COMMISSION. Environmental and Related Services. Washington, DC: USITC, 2013. 148 p. (USITC Publication 4389). Disponível em: <<https://www.usitc.gov/publications/332/pub4389.pdf>>. Acesso em: 8 jun. 2019.

TEIXEIRA, C. E.; MOTTA, F. G.; MORAES, S. L.; QUEIROZ, A. P.; CUNHA, R. C. A. **Conceitos norteadores.** In: MORAES, S. L.; MOTTA, F. G.; TEIXEIRA, C. E. (Orgs.). Panorama GAC - Mapeamento da cadeia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo: IPT, p. 15-21, 2016.

TOMITA, R. Y.; BEYRUTH, Z. Toxicologia de agrotóxicos em ambiente aquático. **Biológico**, v.4, n. 2, p. 135-142, 2002.

VIANA, F. V. **Acumulação de HPA pela Spartina alterniflora cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica.** 2008. 124f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande -RS, 2008.

VIANNA, J. S.; FERREIRA, M. I. P.; SARAIVA, V. B.; MACHADO, P. V. L. Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica da União – RJ/Brasil. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, Campos dos Goytacazes, p.131-153. 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/318668176_Contaminacao_do_solo_por_creosoto_em_uma_Unidade_de_Conservacao_de_Protecao_Integral_o_caso_da_Reserva_Biologica_Uniao_-_RJBrasil>. Acesso em: 18 jan. 2019.

WEINER, E. R. Applications of **Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals**. Florida: CRC Press, 442p. 2000.

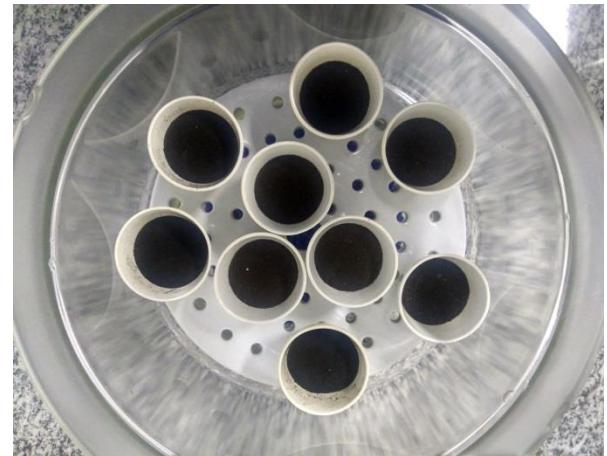
WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans**, Polynuclear Aromatic Compounds, Part. 1, chemical environmental and experimental data, 32. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization Regional Office for Europe. 483p. 1983. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono32.pdf>>. Acesso em: 9 jun. 2019.

APÊNDICES

Apêndice A – Evolução colorimétrica das amostras de solo P-59



1- Amostras retiradas da mufla a 100 °C



2- Amostras retiradas da mufla a 225 °C



3- Amostras retiradas da mufla a 250 °C



4- Amostras retiradas retirado da mufla a 300 °C



5- Amostras retiradas da mufla a 350 °C



6- Amostras retiradas da mufla a 400 °C



7- Amostras retiradas da mufla a 455 °C



8- Amostras retiradas da mufla a 490 °C



9- Amostras retiradas da mufla a 550 °C



10- Amostras retiradas da mufla a 650 °C

Apêndice B – Evolução colorimétrica das amostras de ANB



1- Amostras retiradas da mufla a 100 °C



2- Amostras retiradas da mufla a 225 °C



3- Amostras retiradas da mufla a 250 °C



4- Amostras retiradas da mufla a 300 °C



5- Amostras retiradas mufla a 350 °C



6- Amostras retiradas da mufla a 400 °C



7- Amostras retiradas da mufla a 455 °C



8- Amostras retiradas da mufla a 490 °C



9- Amostras retiradas da mufla a 550 °C



10- Amostras retiradas da mufla a 650 °C