



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

CARLOS FERNANDES DE LIMA

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS BTEX (BENZENO,
TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO) EM SOLO ARENO-ARGILOSO USANDO
PROCESSO DE DESSORÇÃO TÉRMICA**

FORTALEZA – CE

2014



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS BTEX (BENZENO,
TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO) EM SOLO ARENO-ARGILOSO USANDO
PROCESSO DE DESSORÇÃO TÉRMICA**

CARLOS FERNANDES DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

FORTALEZA – CE

2014

L71r Lima, Carlos Fernandes de
Remoção de Hidrocarbonetos aromáticos BTEX(Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) em solo areno-argiloso usando processo de dessorção térmica. / Carlos Fernandes de Lima . – Fortaleza : IFCE, 2014.
76f. : il.
Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental).
Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
1.SOLO ARENOSO-ARGILOSO. 2. BTEX. 3. DESSORÇÃO TÉRMICA. 4. REMOÇÃO. Título
CDD 628

CARLOS FERNANDES DE LIMA,

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS BTEX (BENZENO,
TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO) EM SOLO ARENO-ARGILOSO
USANDO PROCESSO DE DESSORÇÃO TÉRMICA**

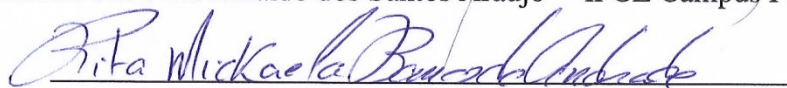
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 11/04/2014

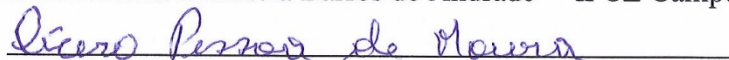
BANCA EXAMINADORA



Presidente Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo – IFCE Campus Fortaleza



Membro Prof. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade – IFCE Campus Fortaleza



Membro Prof. Dr. Cícero Pessoa de Andrade – IFCE Campus Quixada

“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se a ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que sentir-se fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver”.

Martin Luther King.

AGRADECIMENTOS

Aos meus inesquecíveis pais, Pedro e Francisca, de saudosa memória, pelo amor, carinho e a luta incansável em prol de minha realização profissional.

Aos meus irmãos Antônio, Maria, José, Lauremiro e Antônia, a eterna gratidão pela força, o carinho, o apoio e a amizade de todos os momentos.

A minha amada esposa Cris Fernandes, pela ajuda, dedicação, paciência, compreensão e apoio para realização deste trabalho.

Aos meus amadíssimos filhos, Bráulio e Tiago, pelo carinho, atenção e por terem acrescido a minha vida tantas alegrias e felicidade.

Ao prof. Dr. Rinaldo Araújo, pela orientação voluntária e necessária a realização deste trabalho.

Ao prof. Msc. Eduardo Bastos, pela compreensão e ajuda durante este período em que pensei muito mais nas preocupações particulares.

Ao saudoso prof. Edilmar pela indispensável, pela amizade e pela alegria de quando trabalhamos juntos.

À prof. Dra. Mona Lisa pela colaboração oportuna, espontânea e necessária ao desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ): Mira Raya, Julie, Alice Charmilene, Amanda, Bárbara, Carine, Carolina, Hermeson, Ivan, Mayara e Ygor pelo apoio na execução do trabalho e pela boa companhia.

Ao IFCE pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

Problemas de contaminações com derivados de petróleo, principalmente gasolina, diesel e solventes, em águas subterrâneas e solos são muito comuns. Em geral os poluentes petroquímicos presentes nestas matrizes são persistentes e apresentam toxicidade para a maioria dos organismos. Neste estudo foi avaliada a eficiência de remoção por dessorção térmica de poluentes petroquímicos em solo areno-argiloso artificialmente contaminado com compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) e gasolina comercial brasileira. O solo foi coletado na Granja Três Corações, localizada na Estrada do Icarai no município de Caucaia na Região Metropolitana de Fortaleza, uma região tipicamente rural e sem indícios de contaminação com produtos químicos. Experimentalmente foram realizados ensaios de tratamento térmico usando soluções etanólicas (25 % v/v em água) dos compostos BTEX individuais e em mistura multicomponente e amostra de gasolina comercial brasileira. A concentração dos hidrocarbonetos foi determinada em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama acoplado a um amostrador *headspace*. O sistema de dessorção térmica para remoção dos compostos BTEX foi constituído por um recipiente cilíndrico em alumínio com 23 centímetros altura e 18 cm de diâmetro contendo duas resistências elétricas em forma de bastonete, as quais fornecem cada uma cerca de 1,06 kWh ao solo. Para tratamento do solo contaminado com gasolina foi utilizado um reator retangular contendo seis resistências elétricas. Os resultados do tratamento termodessortivo para concentrações iniciais de hidrocarbonetos BTEX de 120 ± 5 mg/kg mostraram em ambas as soluções: mono e multicomponente eficiências de remoções superiores a 98% nas respectivas temperatura de ebulição de cada composto (80 a 145° C) em tempos de residências de 2 h para o benzeno, 5 h para o tolueno e 6,5 h para a mistura de etilbenzeno e xilenos (isômeros C₈). Para a gasolina comercial brasileira (20 ± 5 mg/kg solo) a eficiência de remoção máxima foi de 96,3 % a 150 °C após 6,5 h de tratamento térmico. A análise agronômica das amostras tratadas mostra propriedades granulométricas e físico-químicas semelhantes ao solo natural exceto quanto aos valores de água útil, capacidade de troca catiônica e matéria orgânica que diminuíram moderadamente em função da redução das características higroscópicas do material decorrente da evaporação de água e possível desestruturação da cristalinidade do solo a partir do tratamento térmico. Estes resultados, em geral, mostram a dessorção térmica como tecnologia ambiental promissora para a remediação de solos, principalmente daqueles classificados como de baixa qualidade agrícola.

Palavras-Chaves: Solo areno-argiloso, BTEX, Gasolina, Dessorção térmica, Remoção.

ABSTRACT

Nowadays, problems of contamination with petroleum products, primarily gasoline, diesel and solvents in groundwater and soil water are very common. In general the petrochemical pollutants present in these matrixes are persistent and present toxicity to most organisms. In this study, the removal efficiency for thermal desorption of petrochemical pollutants in clay sand soil artificially contaminated with BTEX compounds (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) and brazilian commercial gasoline was evaluated. The soil was collected at Três Corações Farm, located in the municipality of Icaraí, Caucaia Road in the Metropolitan Region of Fortaleza, typically characterized as rural area and no evidence of contamination with chemicals. Experimentally, thermal treatment tests were carried out using ethanol solutions (25 % v/v in water), BTEX compounds (mono and multicomponent solutions) and brazilian commercial gasoline (75 % gasoline + 25 % ethanol). Hydrocarbon concentration was determined using a gas chromatograph with flame ionization detector coupled to a headspace autosampler. Thermal desorption system for removal of BTEX compounds was constituted by a cylindrical aluminum reactor with 23 cm height and 18 cm in diameter contained two electric resistances rod-shaped, which each provide about 1.06 kWh of energy to soil. In the treatment of contaminated soil with gasoline was used a rectangular reactor (32 cm x 50 cm x 27 cm) with six electric resistances. The results of thermal desorption treatment for an initial concentrations of BTEX 120 ± 5 mg/kg soil in both solutions (mono and multicomponent) show removal efficiencies higher than 98 % in their boiling temperatures for each compound (80 to 145 °C) with residence times of 2 h to benzene, 5 h to toluene and 6.5 h for the mixture of xylenes and ethylbenzene (C_8 isomers). For Brazilian commercial gasoline (20 ± 5 mg/kg soil) maximum removal efficiency was 96.3 % at 150 ° C for 6.5 h using thermal treatment. The agronomic analysis of the treated samples show similar to natural soil except for the values of useable water, cation exchange capacity and organic matter, which decreased moderately due to the reduction of the hygroscopic characteristics of the soil due the evaporation of water and possible disruption of the crystallinity of soil produced from the thermal treatment. These results generally show the thermal desorption as a promising technology for environmental remediation of soils, especially those classified as poor agricultural quality.

Key Words: Clay sand soil, BTEX, Gasoline, Thermal desorption, Removal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Caracterização esquemática das zonas de aeração e de saturação do solo.....	18
Figura 2	Contaminação de solo e água subterrânea	21
Figura 3	Principais rotas de aporte de poluentes nos recursos hídricos	23
Figura 4	Fases de contaminação por fases líquidas leves não aquosas e solúveis (LNAPL)	24
Figura 5	Destino e processos de transporte de componentes derivados de petróleo em solo	25
Figura 6	Histórico de produção de petróleo no período de 05/2012 até 05/2013	30
Figura 7	Sistema de dessorção térmica <i>in situ</i>	39
Figura 8	Esquema de coleta das amostras. a) Poços de 1m ³ representados pelos números (1, 2 e 3) e b) Ranhura de onde foi coletada a massa de solo	42
Figura 9	<i>Dimmer</i> , resistências elétricas e tubo de aço que reveste as resistências usadas nos experimentos de dessorção térmica	43
Figura 10	Sistemas de dessorção térmica empregados no tratamento do solo contaminado com soluções de BTEX	45
Figura 11	Amostras de solo na bandeja de preparação (a) e após a contaminação com soluções de BTEX ou gasolina (b)	46
Figura 12	Sistemas de dessorção térmica empregados no tratamento do solo contaminado com gasolina comercial	47
Figura 13	Perfil de temperatura do solo natural úmido (poço 2) no arranjo de (a): 3 pontos (p1, p2 e p3) e b) 4 pontos (p4, p5, p6 e p7)	51
Figura 14	Remoções % de BTEX em mistura multicomponente nos ensaios de termodessorção segundo o arranjo 1 (gradiente nos pontos 1, 2 e 3). a) benzeno, b) tolueno, c) isômeros C ₈ . C ₀ = 120 ± 5 mg/Kg	54
Figura 15	Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 7 para a remoção em mistura multicomponente dos compostos BTEX. C ₀ = 120 ± 15 mg/Kg, tempo de aquecimento = 6,5 h	55
Figura 16	Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 4 para a remoção de benzeno. C ₀ = 120 ± 5 mg/Kg, tempo de aquecimento = 2	57
Figura 17	Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 5 para a remoção de tolueno. C ₀ = 120 ± 15 mg/Kg, tempo de aquecimento = 5 h	58
Figura 18	Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 7 para a remoção de isômeros C ₈ (etilbenzeno, <i>o,m,p</i> -xilenos). C ₀ = 120 ± 5 mg/Kg, tempo de aquecimento = 6,5 h	59

Figura 19 Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 7 para a
remoção de hidrocarbonetos totais em amostra de gasolina comercial brasileira. $C_0 =$
 20 ± 5 mg/Kg, Tempo de aquecimento = 6,5 h 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais propriedades físico-químicas dos compostos BTEX	32
Tabela 2	Principais efeitos sobre o organismo humano devido a exposição ao benzeno.....	33
Tabela 3	Padrões de lançamento em água dos compostos BTEX	36
Tabela 4	Parâmetros elétricos de caracterização do sistema elétrico em estudo	41
Tabela 5	Eficiências de remoção dos compostos BTEX em solução multicomponente em solo areno-argiloso nos diferentes pontos de amostragem do arranjo 2 (gradientes nos pontos 4, 5, 6 e 7). T = 150 °C, tempo de aquecimento = 6,5 h	50
Tabela 6	Eficiências de remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros C ₈) em solo areno-argiloso nos diferentes pontos de amostragem do arranjo 2 (gradientes nos pontos 4, 5, 6 e 7)	56
Tabela 7	Comparação de projetos que utilizam a dessorção térmica <i>in situ</i> , conforme relatório da US EPA, executados pela companhia Hochtief Umwelt, Essen, Alemanha	60
Tabela 8	Caracterização físico-química do solo areno-argiloso natural utilizado na pesquisa	63
Tabela 9	Caracterização físico-química do solo areno-argiloso (poço 2) úmido e contaminado com benzeno, tolueno, xilenos e gasolina comercial brasileira.....	64
Tabela 10	Caracterização físico-química do solo areno-argiloso (poço 2) após tratamento por dessorção térmica para remoção de benzeno, tolueno, xilenos e gasolina comercial brasileira.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

C	Concentração final de hidrocarboneto
C_0	Concentração inicial de hidrocarboneto
ABAS	Associação Brasileira de Água Subterrâneas
ANA	Agência Nacional das Águas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Cátions Trocáveis
DNAPL	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i> – Fases Líquidas Densas Não Aquosas
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GC/FID	Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização por Chama
HS	Head Space
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
IGM	Instituto Geológico e Mineiro
LNAPL	<i>Light Non-Aqueous Phase Liquids</i> – Fases Líquidas Leves Não Aquosas
LTQ	Laboratório de Tecnologia Química
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MO	Matéria Orgânica
MS	Ministério da Saúde
NAPLs	<i>Non-Aqueous Phase Liquids</i> – Fases Líquidas Não Aquosas
PAH	Hidrocarbonetos poliaromáticos
PST	Porcentagem de Sódio Trocável
PTFE	Politetrafluoroetileno
S	Bases trocáveis
SD	Desvio Padrão
Temp.	Temperatura
TPH	<i>Total Petrochemicals Hydrocarbons</i> – Hidrocarbonetos Petroquímicos Totais
TPH DRO	<i>Total Petrochemicals Hydrocarbons Diesel Range Organics</i> – Hidrocarbonetos Petroquímicos Totais correspondente aos Orgânicos do Diesel
TPH GRO	<i>Total Petrochemicals Hydrocarbons Gasoline Range Organics</i> – Hidrocarbonetos Petroquímicos Totais correspondente aos Orgânicos da Gasolina

US EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral	16
2.2 Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Água subterrânea	17
<i>3.1.1 Ocorrência e volume das águas subterrâneas</i>	<i>19</i>
<i>3.1.2 Qualidade das águas subterrâneas</i>	<i>20</i>
3.2 Poluição do solo e das águas subterrâneas	21
<i>3.2.1 Processos de transporte dos contaminantes em águas subterrâneas</i>	<i>25</i>
3.3 A indústria do petróleo	26
3.4 Gasolina	30
3.5 Aspectos gerais sobre os BTEX	31
<i>3.5.1 Benzeno</i>	<i>34</i>
<i>3.5.2 Tolueno</i>	<i>34</i>
<i>3.5.3 Etilbenzeno.....</i>	<i>35</i>
<i>3.5.4 Xileno</i>	<i>35</i>
<i>3.5.5 Contaminação por BTEX: O efeito da cossolvência do etanol.....</i>	<i>36</i>
<i>3.5.6 Efeitos dos compostos BTEX sobre o meio ambiente</i>	<i>37</i>
3.6 Dessorção térmica	37
4 MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 Coleta das amostras	42
4.2 Reagentes e outros materiais	43
4.3 Montagem dos sistemas e ensaios de dessorção térmica	44
4.4 Monitoramento da concentração dos compostos orgânicos	47
4.5 Caracterização das amostras de solo	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Estudos de termodessorção.....	53
<i>5.1.1 Caracterização das amostras de solo após tratamento termodessorativo</i>	<i>62</i>
6 CONCLUSÕES	67
7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS	69
ANEXOS	75

INTRODUÇÃO

O aumento da população e da atividade industrial intensificaram as preocupações com relação à qualidade da água. A contaminação de águas subterrâneas e solos por produtos orgânicos, como consequência de derramamentos, acidentes, ou resíduos industriais, representam hoje sérios problemas à saúde pública (EZQUERRO *et al.*, 2004).

Os maiores problemas das contaminações por derivados de petróleo são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina (10 a 59% de compostos aromáticos), sendo os primeiros a atingir o lençol freático (ARAMBARRI *et al.*, 2004).

Estes compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, e apresentam toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de ppbs), sendo o benzeno o mais tóxico e comprovadamente carcinogênico. O comportamento de derivados de petróleo no solo é governado por diferentes fatores que incluem características do solo, como propriedades químicas, físicas e mineralógicas e fatores ambientais como temperatura e precipitação (SEMPLE; REID; FERMOR, 2001).

No solo, os componentes voláteis, como BTEX, podem ser adsorvidos ou dissolvidos na água subterrânea (FINE; GRABER; YARON, 1997). Em decorrência do significativo crescimento do consumo de derivados de petróleo, os órgãos ambientais estão exigindo dos postos de combustíveis a avaliação do passivo ambiental, com o objetivo de proteger a água subterrânea, na qual devem ser monitorados e quantificados os hidrocarbonetos aromáticos no solo, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

De acordo com Trindade (2002) e D'annibale *et al.* (2006) entre as técnicas de recuperação de solos contaminados, destacam-se os processos físicos e químicos utilizados no mundo inteiro para tratamento de resíduos sólidos: extração por solvente, neutralização, oxidação, vitrificação, dessorção térmica e incineração.

O tratamento biológico é um método seguro, eficiente e de menor custo a ser aplicado na remediação de solos contaminados por compostos orgânicos. Este tratamento é baseado na capacidade microbiana de degradar esses compostos, denominado biodegradação, que quando aplicado como uma tecnologia de remediação ambiental é chamada de biorremediação.

A dessorção térmica é uma tecnologia inovadora no tratamento de solos, lamas ou sedimentos contaminados com resíduos tóxicos de acordo com seu ponto de ebulição. Esse processo consiste em um aquecimento direto, onde o solo é aquecido até a temperatura capaz de volatilizar a água e os contaminantes (USEPA, 2012).

Em geral, qualquer tipo de solo pode ser tratado por dessorção térmica para remoção de contaminantes orgânicos. Neste contexto, Wood (1997) destaca como atrativos a esta tecnologia a praticidade da operação em unidades móveis, a diversificação para operação em diferentes tipos de solos e a possibilidade de reutilização dos mesmos se a temperatura do processo não for excessiva. As principais desvantagens dizem respeito a possíveis destruições da fertilidade do solo e a implementação de tecnologias de controle das emissões atmosféricas, comumente de custos dispendiosos.

Assim, este trabalho visa avaliar a aplicação, em bancada, de processos de dessorção térmica no tratamento de um solo areno-argiloso contaminado artificialmente com hidrocarbonetos aromáticos de origem petroquímica como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (Compostos BTEX).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho visa avaliar a eficiência do processo de dessorção térmica no tratamento de solo areno-argiloso contaminado com hidrocarbonetos aromáticos voláteis representados pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

2.2 Específicos

- a) Avaliar qual a melhor configuração do sistema de tratamento termodessoritivo desenvolvido (arranjos com 3 ou 4 pontos de amostragem) que permite a melhor condição de monitoramento da remoção dos compostos BTEX no solo.
- b) Estimar a eficiência de remoção dos poluentes petroquímicos BTEX em soluções mono e multicomponentes em solo areno-argiloso usando o processo termodessorção em escala laboratorial.
- c) Aplicar o sistema de termodessorção desenvolvido no tratamento de amostra de solo areno-argiloso contaminado com gasolina comercial brasileira.
- d) Realizar caracterização físico-química e de fertilidade das amostras tratadas a fim de verificar possíveis alterações das características agronômicas do solo residual.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água subterrânea

De acordo com Borghetti *et al.* (2004), água subterrânea é toda a água que ocorre abaixo da superfície da terra, preenchendo os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou as fraturas, falhas e fissuras das rochas compactas, e que sendo submetida a duas forças (de adesão e de gravidade) desempenha um papel essencial na manutenção da umidade do solo, do fluxo dos rios, lagos e brejos. As águas cumprem uma fase do ciclo hidrológico, uma vez que constituem uma parcela da água da chuva.

Estes autores acrescentam que a água existente na Terra tem origem no ciclo hidrológico, isto é, no sistema pelo qual a natureza faz a água circular do oceano para a atmosfera e desta para os continentes, de onde retorna à atmosfera e, superficial e subterraneamente, ao oceano. Este ciclo é conduzido, no solo e subsolo, pela ação da gravidade, bem como pelo tipo e densidade de cobertura vegetal e, na atmosfera e superfícies líquidas (rios, lagos, mares e oceanos), pelos elementos e fatores climáticos como, por exemplo, temperatura do ar, ventos, umidade relativa do ar, insolação, que são os responsáveis pelos processos de circulação da água, dos oceanos para a atmosfera, em uma determinada latitude.

Em um estudo realizado por Rebouças (2002), as águas subterrâneas têm três origens principais: meteórica, conata e juvenil. A água meteórica corresponde às águas subterrâneas que são naturalmente recarregadas por chuva, neblina e neve, principalmente nos continentes, em geral, e numa bacia hidrográfica. As águas conatas são aquelas retidas nos sedimentos, desde a formação dos referidos depósitos, ou foram recarregadas em períodos climáticos favoráveis e por fim, as águas de origem juvenil que são aquelas geradas principalmente pelos processos de formação das rochas graníticas magmáticas.

Segundo a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas - ABAS após a precipitação, parte das águas que atinge o solo se infiltra e percola no interior do subsolo, durante períodos de tempo extremamente variáveis, decorrentes de muitos fatores (ABAS, 2013):

- Porosidade do subsolo: a presença de argila no solo diminui sua permeabilidade, não permitindo uma grande infiltração;
- Cobertura vegetal: um solo coberto por vegetação é mais permeável do que um solo desmatado;

solos salinizados ou a crostas ferruginosas (lateríticas). Esta zona serve de suporte fundamental da biomassa vegetal natural ou cultivada da Terra e da interface atmosfera/litosfera.

- Zona intermediária: região compreendida entre a zona de umidade do solo e da franja capilar, com umidade menor do que nesta última e maior do que a da zona superficial do solo. Em áreas onde o nível freático está próximo da superfície, a zona intermediária pode não existir, pois a franja capilar atinge a superfície do solo. São brejos e alagadiços, onde há uma intensa evaporação da água subterrânea.
- Franja de capilaridade: é a região mais próxima ao nível d'água do lençol freático, onde a umidade é maior devido à presença da zona saturada logo abaixo.

b) Zona saturada: é a região abaixo da zona não saturada onde os poros ou fraturas da rocha estão totalmente preenchidos por água. As águas atingem esta zona por gravidade, através dos poros ou fraturas até alcançar uma profundidade limite, onde as rochas estão tão saturadas que a água não pode penetrar mais. Para que haja infiltração até a zona saturada, é necessário primeiro satisfazer as necessidades da força de adesão na zona não saturada. De acordo com o SANEAS (2008), nesta zona, a água corresponde ao excedente de água da zona não saturada que se move em velocidades muito lentas, formando o manancial subterrâneo propriamente dito.

Segundo o Instituto Geológico e Mineiro – IGM (IGM, 2001) a superfície que separa a zona saturada da zona de aeração é chamada de nível freático, ou seja, este nível corresponde ao topo da zona saturada. Dependendo das características climatológicas da região ou do volume de precipitação e escoamento da água, esse nível pode permanecer contínuo até grandes profundidades, ou se aproximar da superfície horizontal do terreno, originando as zonas encharcadas ou pantanosas, ou convertendo-se em mananciais (nascentes) quando se aproxima da superfície através de um corte no terreno.

3.1.1 Ocorrência e volume das águas subterrâneas

A ABAS (2013) assegura que a distribuição tanto das águas superficiais como das águas subterrâneas é muito variável, uma vez que elas se inter-relacionam no ciclo hidrológico e dependem das condições climatológicas. Entretanto, as águas subterrâneas (10.360.230 km³) são aproximadamente 100 vezes mais abundantes que as águas superficiais

dos rios e lagos (92.168 km³). Dados de Silva (2011) estimam que as reservas de água subterrânea o Brasil sejam da ordem de 112.000 km³.

Para Shiklomsnov (1998), embora estas águas encontrem-se armazenadas nos poros e fissuras milimétricas das rochas, elas se espalham por grandes extensões, gerando enormes volumes de águas subterrâneas na ordem de, aproximadamente, 23.400 km³, distribuídas em uma área aproximada de 134,8 milhões de km², constituindo-se em importantes reservas de água doce.

Informações da Agencia Nacional das Águas – ANA (ANA, 2005a) apontam que as reservas renováveis de água subterrânea no Brasil, ou seja, suas recargas efetivas alcançam 42.289,2 m³s⁻¹ (1.333,6 km³s⁻¹) e correspondem a 24 % do escoamento dos rios em território nacional e 49 % da vazão de estiagem. Também, de acordo com a ANA (ANA, 2005b), somente os 27 principais aquíferos sedimentares totalizam a 20.473,2 m³s⁻¹.

O IGM (2001) afirma que a quantidade de água capaz de ser armazenada pelas rochas e pelos materiais não consolidados em geral depende da porosidade e permeabilidade dessas rochas, que pode ser de até 45 % da comunicação desses poros entre si ou da quantidade e tamanho das aberturas de fraturas existentes.

3.1.2 Qualidade das águas subterrâneas

De acordo com Manoel Filho (2000), a água subterrânea, em geral, não apresenta maiores problemas de contaminação física ou biológica. No entanto, ela pode ser afetada por contaminantes provenientes de perdas em redes de esgotos, derramamentos de petróleo, intrusões de água de qualidade inferior, etc. Quando a contaminação acontece, a remoção é muito mais difícil de fazer do que no caso das águas de superfície. Isto se deve ao lento movimento da água subterrânea, sobretudo em camadas de materiais finos, intercaladas em formações de permeabilidade mais alta e a fenômenos de adsorção e trocas iônicas na superfície da matriz sólida. Tais fenômenos são especialmente significativos quando existem materiais argilosos presentes no aquífero. O autor acrescenta que os processos de adsorção e trocas iônicas são capazes de remover certos elementos contaminantes dissolvidos na água, e quando isso acontece o aquífero desempenha o papel de um filtro e de um purificador, por conta da capacidade de adsorção da sua matriz sólida.

Manoel Filho (2000) também afirma que existe uma tendência de salinização da água subterrânea por solutos oriundos da superfície do solo. Em condições naturais estabelece-se um equilíbrio porque a água subterrânea que deixa o aquífero leva consigo os

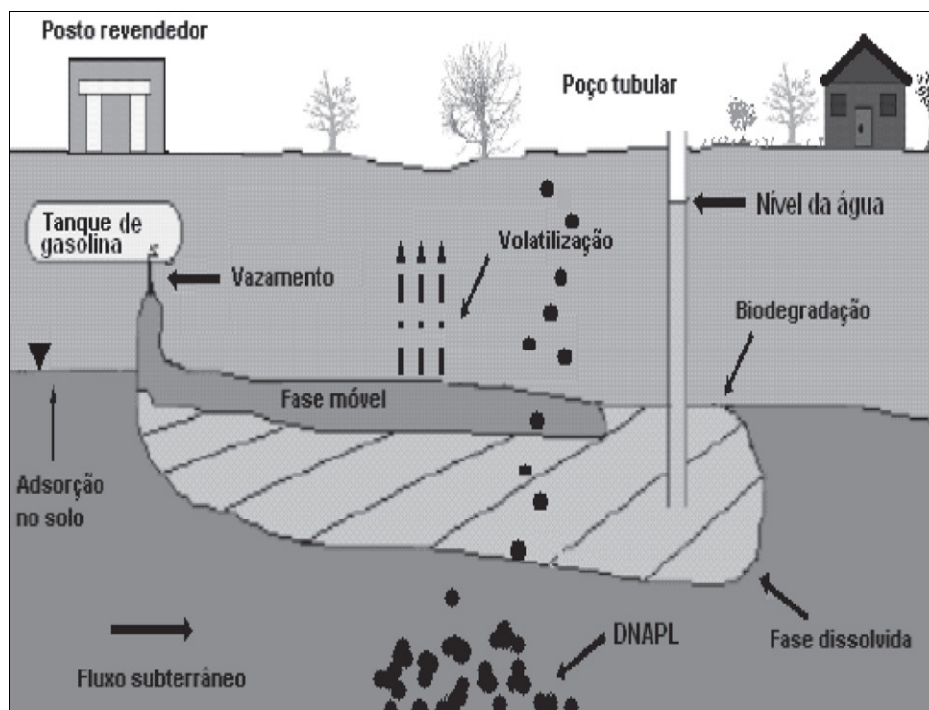
solutos. Entretanto, quando um programa de gerenciamento produz uma redução no fluxo natural e/ou ainda quando mais solutos oriundos de fontes poluidoras penetram no aquífero, esse equilíbrio é destruído e observa-se um crescimento da concentração de solutos na água subterrânea que pode ultrapassar os limites permissíveis.

3.2 Poluição do solo e das águas subterrâneas

Segundo Ramos (2006), a ocorrência de vazamentos em sistemas de armazenamentos subterrâneos de combustível tem sido objeto de crescente preocupação em função dos riscos associados a esses acidentes, tanto para a segurança e saúde da população, como para o meio ambiente como um todo.

Ainda, conforme Ramos (2006), é muito comum que os tanques de armazenamentos, por ação corrosiva ou por ultrapassagem de sua vida útil (cerca de 20 anos) provoquem derramamentos de combustíveis que contaminam o subsolo e o lençol aquífero, prejudicando a qualidade da água e do solo para a atividade produtiva e também, para o consumo humano. Acrescenta Forte *et al.* (2007) que na ocorrência de um vazamento de combustível a partir de tanques de armazenamento subterrâneos, forças gravitacionais atuam direcionando o fluxo para as porções mais profundas do solo (Figura 2).

Figura 2 – Contaminação de solo e água subterrânea.



Fonte: Forte *et al.* (2007).

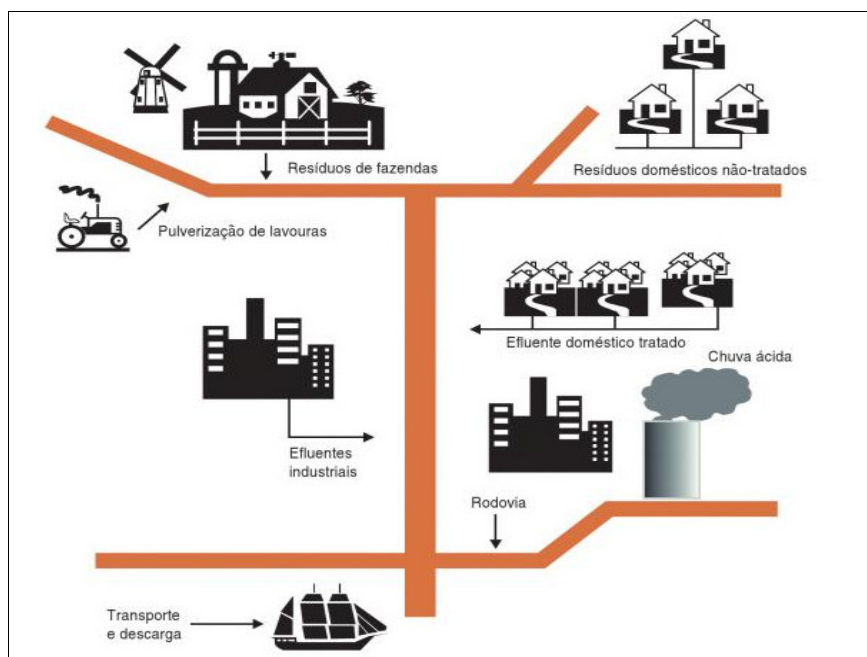
Corseuil *et al.* (1996) afirmam que uma das principais preocupações com vazamento de tanques de gasolina é a contaminação das águas subterrâneas pelos componentes tóxicos e solúveis em água, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Abdul (1988) relata que a contaminação por produtos de petróleo seja a partir de vazamentos de tanques, de oleodutos ou de derramamentos na superfície do terreno é um tipo de poluição muito diferente daquela produzido por outros produtos. A principal diferença é que o óleo e gasolina são menos densos do que a água e imiscíveis nela e por isso a migração só se dá na zona não saturada.

Yene Scalon (1975) afirmam que uma cidade de 1 milhão de habitantes pode gerar um volume anual de resíduos capaz de cobrir uma área de 80 ha com profundidade média de 5 m. Embora parte desse volume possa ser reduzida por meio de reciclagem de materiais e por incineração o método básico de armazenagem desses resíduos continua sendo os aterros sanitários.

Para Nanni (2003), a passagem de contaminantes da fase livre para as demais fases dá-se através de uma interface de transição de espessura variável, dependente de fatores como viscosidade do produto, disponibilidade de oxigênio, magnitude e frequência das oscilações freáticas, porosidade do solo e, ainda, o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes. Rocha *et al.* (2009) afirmam que a dispersão de poluentes químicos no ambiente pode ocorrer na extração/mineração, manufatura (formulação), utilização, disposição final ou destruição. As quantidades dispersas nos diferentes compartimentos ambientais e o número de pontos de emissões podem variar muito entre as substâncias (Figura 3).

Figura 3 – Principais rotas de aporte de poluentes nos recursos hídricos.



Fonte: Rocha *et al.* (2009).

Segundo Baird e Cann (2011), os hidrocarbonetos de petróleo penetram no subsolo como fases líquidas não aquosas – "NAPL (Non-Aqueous Phase Liquids)" e conforme sua densidade, os NAPLs são divididos em: 1 - fases líquidas leves não aquosas ou "LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids)" que são compostos com densidade menor que a água (como exemplo os BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e 2- fases líquidas densas não aquosas "DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids)" que apresentam densidades maiores que a da água.

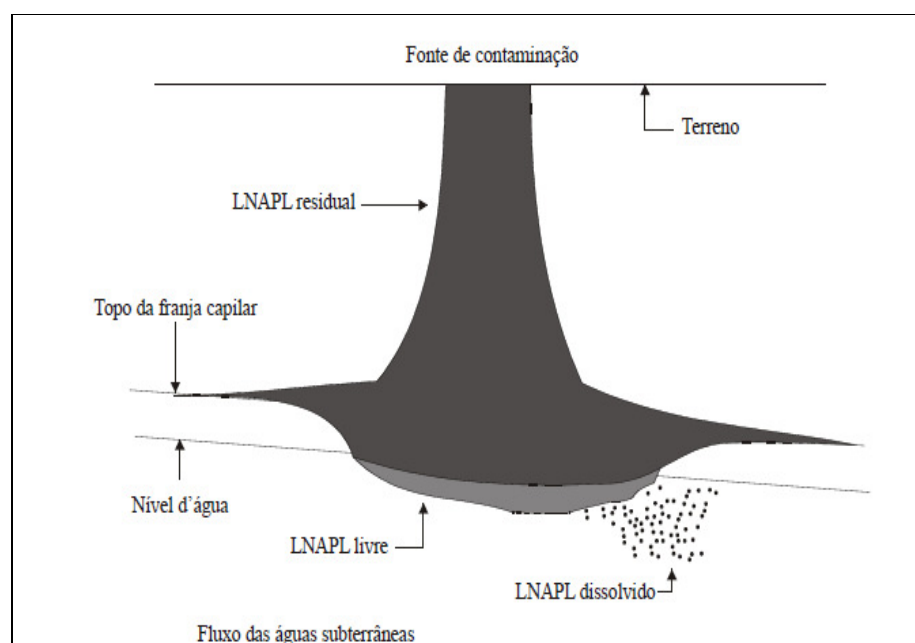
Fernandes e Ferreira (2010) relatam que ao se avaliar um composto orgânico no solo, as principais características que devem ser levadas em consideração são: solubilidade em água, volatilidade, densidade relativa à água e viscosidade relativa. Estas propriedades irão diferenciar o comportamento do avanço deste composto no solo em relação à interação com a água, dividem-se em:

- Líquidos miscíveis: os LNAPL;
- Líquidos imiscíveis: os DNAPL.

Os LNAPLs recebem essa denominação pelo fato de possuírem uma densidade menor que a da água, como, por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, que são típicos de atividades de refino de combustíveis fósseis e algumas indústrias. NAPLs apresentam comportamentos distintos quanto ao seu transporte através do solo devido à densidade desses compostos serem maior ou menor que a densidade da água. DNAPLs consistem de líquidos

cuja densidade é maior do que a da água, tendo como, por exemplo, as bifelinas poli-cloradas (PCBs), que são organoclorados com um grande potencial poluidor. Os DNAPLs migram verticalmente pelo solo devido às pressões hidrostáticas. Por possuírem uma baixa solubilidade em água e alta densidade, eles alcançam profundidades ainda maiores que os LNAPLs. Para os DNAPLs existem duas possibilidades: que eles se alojem sob a forma de *pools* quando ultrapassam a zona saturada migrando até uma camada de permeabilidade muito baixa, ou se houver uma ruptura desta camada de baixa permeabilidade esse contaminante pode penetrar através de fissuras (Figura 4).

Figura 4 – Fases de contaminação por fases líquidas leves não aquosas e solúveis (LNAPL).



Fonte: Nanni (2003).

Estudos realizados por Finotti *et al.* (2001) mostram que em um derrame de óleo diesel, devido a sua mobilidade moderada e o potencial de adsorção ao solo também moderado, o tempo para percolação é bem maior que o da gasolina. Contudo, o contaminante migra até o nível d'água deixando atrás de si um rastro de saturação residual na zona não saturada do aquífero. Seus componentes são menos densos que a água permanecendo acima do nível do aquífero como fase livre em uma pluma com migração bem mais lenta que a da gasolina e com solubilidade bastante baixa.

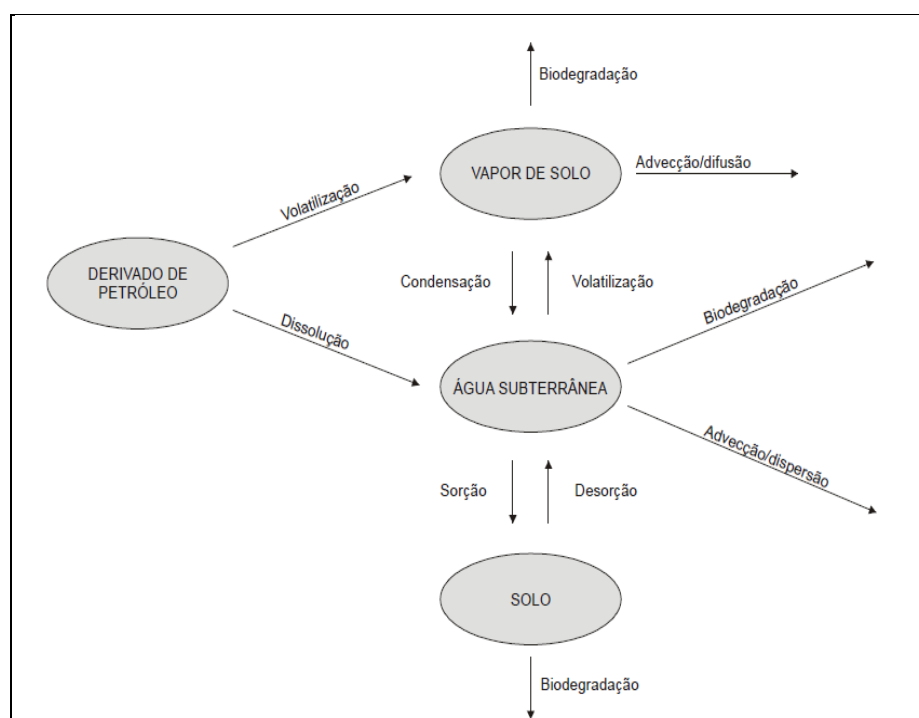
3.2.1 Processos de transporte dos contaminantes em águas subterrâneas

Nanni (2003) define os principais processos de transporte de contaminantes em águas subterrâneas (Figura 5) que são: advecção, difusão, dispersão e adsorção:

- A advecção define a movimentação do contaminante junto à superfície freática, mantendo relação direta da velocidade e direção de fluxo com esta.
- A difusão molecular é o processo pelo qual os contaminantes solúveis migram de áreas com maior concentração para outras com menor concentração.
- A dispersão é o principal processo de diluição de contaminantes e sua efetividade é decorrente das características físicas do contaminante, da variação espacial dos caminhos de fluxo, da heterogeneidade do aquífero e da velocidade de fluxo das águas subterrâneas.
- A adsorção envolve o retardamento no avanço do contaminante através das interações físicas e químicas entre este e a matriz do solo.

Os mecanismos de advecção, difusão e dispersão são responsáveis pela disseminação longitudinal e transversal dos contaminantes, de acordo com a direção do fluxo. Desta forma, as plumas tendem a formas alongadas seguindo a direção de fluxo predominante das águas subterrâneas (Figura 5).

Figura 5 – Destino e processos de transporte de componentes derivados de petróleo em solo.



Fonte: Nanni (2003).

Abdanur (2005) define as seguintes fases da contaminação:

- Fase Livre – constitui na porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água (LNAPL) sobre o topo do aquífero livre e que pode ser mais espesso em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado. A fase livre não é composta exclusivamente por hidrocarbonetos. Sendo assim, não existe um limite estrito entre a fase livre e as demais fases, mas uma banda de transição que pode ser mais ou menos espessa, de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, magnitude e frequência das oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes;
- Fase adsorvida – também denominada de fase residual, constitui no halo de dispersão entre a fonte e o nível freático e caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvidos aos coloides orgânicos e minerais do solo e ou retidos por forças de capilaridade nos poros do solo. Em decorrência das variações freáticas inerentes, a fase adsorvida ocupa uma faixa sobre a extremidade da fase livre. Essa faixa pode ser mais ou menos significativa, dependendo da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático;
- Fase dissolvida – constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo no nível da água subterrânea, sendo importante para fluídos menos viscosos como a gasolina;
- Fase vapor – constitui uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros do solo. A fase vaporizada pode estar presente em meio às demais fases, mas é mais significativa na região não saturada do subsolo.

3.3 A indústria do petróleo

Em 1849, nascia a moderna indústria de petróleo nos EUA, a qual segundo Yergin (1994) se deu a partir da descoberta pioneira de petróleo pelo norte americano Edwin Drake em um poço em Tuttisville na Pensilvânia.

No início, o mercado de petróleo se baseava em um único derivado, o querosene para iluminação, pois até aquele momento, utilizava-se óleo de baleia, mas este animal estava em via de extinção. As atividades de exploração de petróleo eram feitas a partir da localização visual do petróleo de pequenos montantes de óleo aflorassem naturalmente à superfície do

solo. A grande indústria de petróleo só começou a se organizar a partir da companhia Standard Oil, de John Rockefeller, que foi a companhia pioneira do padrão de grande organização industrial Internacionalizada (GALBRAITH, 1982).

A Standard Oil se tornou monopolista integrada verticalmente em todos os segmentos da cadeia do petróleo. A partir desta total integração, obteve grandes economias de escala, escopo e de custos de transação e as economias de custos de transação se deram em função de toda a cadeia petrolífera pertencer a uma única empresa. Dado seu enorme poder econômico, foi desmembrada em trinta e três companhias pela Suprema Corte dos EUA, em 1911, com base no Sherman Act, de 1890 que foi a base do desenvolvimento da defesa da concorrência nos EUA. A partir do desmembramento da Standard Oil, o desenvolvimento da indústria americana de petróleo prosseguiu baseado na coexistência de grandes *majors*, internacionalizadas e integradas verticalmente, com companhias menores, especializadas em apenas um dos segmentos da cadeia petrolífera.

O desenvolvimento da indústria de petróleo foi marcado por dois paradigmas distintos: a princípio, o crescimento de agentes privados – oriundos, sobretudo, da divisão da gigante Standard Oil, a grande “construtora” dos primórdios da indústria -, transformando-se nas grandes *majors* de origem americana; posteriormente, o desenvolvimento de empresas de origem estatal ou estatizadas, como em Brasil, México e países da OPEP, a saber, Nigéria, Venezuela e os países do Oriente Médio. A internacionalização da indústria de petróleo como paradigma de cartel internacional teve seu início nos primeiros anos da segunda década do século XX, com governos e corporações de Europa e Estados Unidos iniciando uma disputa para se apropriar das jazidas de petróleo do Oriente Médio. A internacionalização aumentou a relevância da competição estratégica no oligopólio internacional das *majors*, americanas, Gulf Oil e as companhias “filhas” da divisão da Standard Oil pelo Sherman Act, que deram origem às atuais Exxon Mobil e Chevron Texaco, e as europeias, precursoras das atuais BP-Amoco, Royal Dutch Shell e Total Fina Elf.

Após a Segunda Guerra Mundial, o consumo energético mundial, puxado pela reconstrução e modernização das economias europeias e japonesa, cresceu a uma velocidade sem precedentes. Entre 1950 e 1973, a produção de eletricidade foi multiplicada por 6, a de petróleo por 5,4 e a de gás natural por 6,3. Tais transformações apoiam-se na importação maciça de petróleo e, mais tarde, de gás natural, por parte dos países em industrialização e/ou reconstrução no pós-guerra. Tal fato se deve, sobretudo, ao desenvolvimento econômico destes países, que trouxe no seu bojo o desenvolvimento da indústria automobilística na Europa, Japão e EUA; assim, o petróleo passava a fazer parte do *wayoflife* não apenas

americano, mas também europeu e japonês. A partir do desenvolvimento do transporte por veículos automotores, o petróleo substitui o carvão como principal fonte de energia das economias nacionais.

Apesar das reservas mundiais de carvão serem muito mais abundantes que as de petróleo, a indústria de petróleo tem peso muito maior na matriz energética mundial e gera muito mais valor agregado que a indústria carbonífera, em termos de renda e desenvolvimento tecnológico. Deve-se notar que o setor transporte ainda hoje é de longe, o maior usuário do petróleo extraído e “transformado” em derivados.

Da mesma forma que a indústria automobilística teve papel fundamental para o desenvolvimento da indústria de petróleo, em função da geração do core da demanda mundial por derivados, a indústria de petróleo também teve importância fundamental para o desenvolvimento da indústria automobilística, que foi uma das principais responsáveis pelo estabelecimento da moderna sociedade de consumo em meados do século XX, ou sociedade “fordista”, sociedade de demanda de massa por bens de consumo durável padronizados, modelo de sociedade que foi a base para a ocorrência dos saltos da industrialização e do padrão de consumo capitalista mundial no século XX (HOBBSAWN, 1995).

A indústria de petróleo foi prioritária para desenvolvimento da maior parte dos países de industrialização tardia, como o Brasil (ALVEAL, 1994). Este período foi marcado por eventos fundamentais para a configuração da indústria de petróleo atual: a nacionalização do petróleo mexicano em 1938; a renegociação dos contratos de concessão na Venezuela; e o retorno do petróleo russo ao mercado europeu na década de 50; a deposição do Xá Reza Pahlevi e a Revolução Islâmica no Irã, resultando na renegociação dos contratos de concessão neste país. Entretanto, teve importância mais decisiva a criação da OPEP em 1960; o surgimento de novos produtores, como Nigéria e Indonésia; e a criação das maiores estatais de petróleo, como a Petróleos de Venezuela, suas “co-irmãs” do Oriente Médio na OPEP e a Petrobras.

A estatização das empresas petrolíferas dos países da OPEP e o primeiro choque de preços de petróleo em 1973 foram o ponto drástico de mudança de estrutura da indústria. Verificou-se um incontestável declínio do controle da indústria pelas “sete irmãs” (as *majors*), pois a partir deste evento a indústria de petróleo passou a apresentar uma crescente característica de desintegração, tanto no nível horizontal quanto vertical, com as sete *majors* não tendo mais acesso às melhores jazidas do mundo e sendo expulsas das OPEP.

Pode-se afirmar que o choque de petróleo teve motivações de naturezas política e econômica. Em 1973, Síria e Egito fizeram um ataque “surpresa” a Israel durante o feriado

judaico de Yom Kippur, o Dia do Perdão, tendo Israel respondido violentamente ao ataque. Em outubro de 1973, quando a guerra eclodiu entre Israel, Egito e Síria, os países exportadores do Oriente Médio, reunidos em Genebra (Suíça), elevaram unilateralmente o preço do barril do tipo Arabian Light de 2,989 dólares para 4,119 dólares. Nos dias que se seguiram ao início da Guerra do Yom Kippur, a OPEP decidiu embargar as exportações destinadas aos aliados de Israel, principalmente EUA e Holanda. Dois meses mais tarde (dezembro de 1973), houve nova alta dos preços de referência, para 11,651 dólares (MARTIN, 1992).

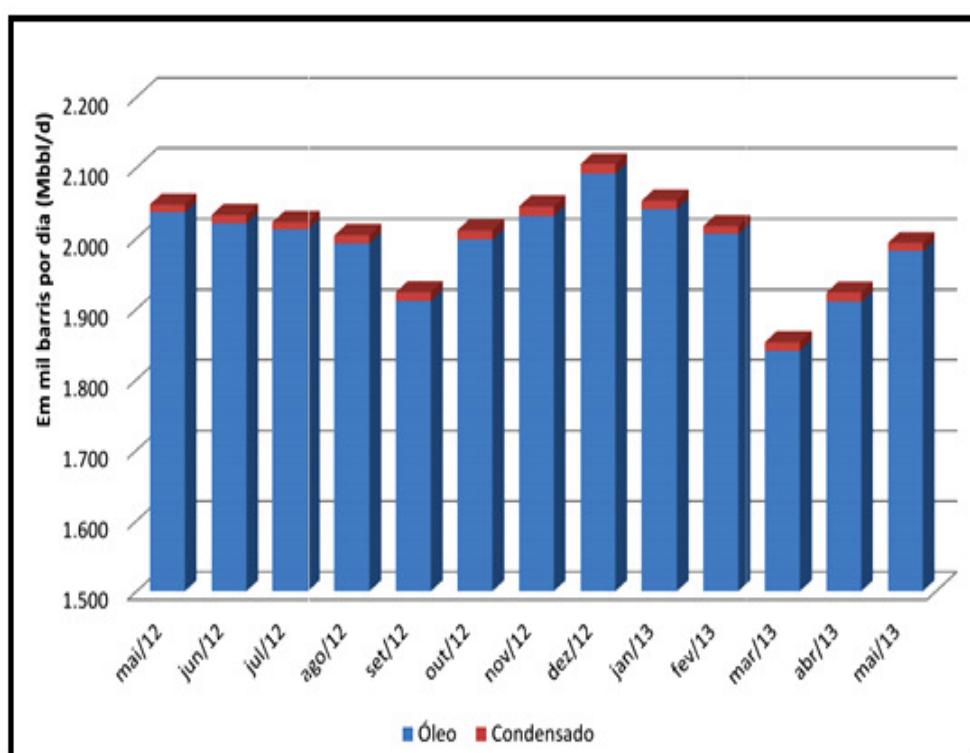
Para Mankiw (1998), os choques de petróleo em 1973 e 1979 foram os mais fortes choques de oferta negativos já observados na economia mundial. Por choque de oferta negativo, entende-se uma elevação da chamada Curva de Phillips de uma economia, curva esta que é a representação do conflito existente no curto prazo entre crescimento econômico e níveis de inflação, em função da existência da inflação de demanda: maiores níveis de crescimento econômico resultam em maiores níveis de inflação, em função dos maiores níveis de demanda.

Os choques de petróleo foram responsáveis pela maior mudança de padrão estratégico observada na história da indústria de petróleo: dos choques resultou o início da competição das grandes *majors* internacionais pelas reservas de petróleo no planeta, com estas objetivando fincar posições estratégicas em todas as áreas de jazidas representativas. Os choques acabaram por forçar uma descentralização da produção, em razão de uma nova visão dos países grandes importadores de petróleo sobre a importância deste, que colocava em um patamar muito mais alto de relevância a substituição de petróleo importado por petróleo nacional. Além disso, os choques desencadearam uma mudança na estrutura de consumo energético mundial: anseios por legislações ambientais mais rigorosas Perman *et al.* (1999). Uma busca constante de substituição dos derivados de petróleo por outras fontes de energia. Oliveira (1998) aponta que a principal razão desta mudança são as demandas ambientais, ligadas ao fato de a combustão para fins energéticos de petróleo e derivados resultar na emissão atmosférica de CO₂, gás responsável pelo efeito estufa, ou seja, o aquecimento global decorrente da depleção da camada de ozônio, enquanto a utilização do gás natural implica em emissões atmosféricas muito menores.

Dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012) mostram que a indústria petroquímica brasileira possui grande importância na economia, sendo o país um dos maiores produtores da América do Sul, atingindo, no ano de 2011, uma produção de petróleo refinado de mais de 2 milhões de barris/dia (Figura 6).

Segundo Tiburtius *et al.* (2005), estima-se que a principal fonte de contaminação por BTEX seja devida a pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição, favorecidos pelo envelhecimento dos taques de estocagem, embora os grandes vazamentos acidentais de petróleo sejam preocupantes e ocupem grande espaço na mídia. Os autores acrescentam que o potencial poluente da gasolina está diretamente relacionado com os hidrocarbonetos aromáticos de maior solubilidade em água, isto é, benzeno, tolueno e xilenos (BTEX).

Figura 6 - Histórico de produção de petróleo no período de 05/2012 até 05/2013.



Fonte: ANP/SDP/SIGEP (2013).

3.4 Gasolina

Segundo Marchetti (2009), a gasolina consiste em um dos subprodutos do petróleo e é constituída basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos onde os mesmos formam moléculas que apresentam de 4 a 12 átomos de carbono. Cataluña e Silva (2006) acrescentam que a gasolina também pode apresentar compostos nitrogenados, enxofre e compostos metálicos em pequenas quantidades. Para Coelho (2011), a principal característica da gasolina é o poder antidetonante ou octanagem, que é a resistência à combustão espontânea, avaliada em relação à temperatura e a pressão, obtido pela mistura de

hidrocarbonetos contidos no petróleo bruto, por intermédio do craqueamento, ou seja, são compostas de numerosos constituintes e a maior parte desses é classificada como alifáticos ou como aromáticos. Dentre os compostos alifáticos, incluem constituintes como o butano, o penteno e o octano. Dentre os compostos aromáticos, incluem constituintes como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX), conforme Marques *et al.* (2005).

Em um derramamento de gasolina, Corseuil *et al.* (1996) apontam que os compostos com menor número de carbonos são rapidamente volatilizados como é o caso dos compostos com 4 e 5 carbonos. O aumento do tamanho da cadeia de carbonos, geralmente está associado à menor mobilidade do composto no solo e maior facilidade em ficar adsorvido à matéria orgânica. A gasolina derramada infiltra-se rapidamente no solo por seus componentes apresentarem boa mobilidade. Após a infiltração pode atingir a água subterrânea, se não houver impedimentos geológicos. Na água subterrânea a gasolina não se mistura completamente, criando uma outra fase acima do nível freático denominada fase livre (NAPL). Da fase livre uma parte dos compostos vai se solubilizar. Mesmo sua solubilidade sendo baixa os valores encontrados nas águas subterrâneas provenientes deste tipo de contaminação estão muito acima dos valores tolerados. Os compostos BTEX são os mais solúveis e perigosos: o benzeno é um composto classificado como carcinogênico enquanto tolueno, etilbenzeno e xileno são classificados como tóxicos.

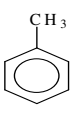
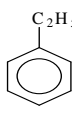
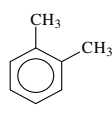
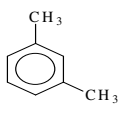
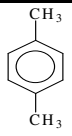
No Brasil, o etanol é utilizado em mistura com a gasolina em até 25 % de álcool anidro segundo o (MAPA, 2006) e estudos realizados por Oliveira *et al.* (2000) mostram que a adição de etanol à gasolina aumenta a mobilidade e a solubilidade dos compostos aromáticos na água, dentre eles os BTEX.

3.5 Aspectos gerais sobre os BTEX

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto-xileno, meta-xileno e para-xileno), conhecidos também como BTEX, são hidrocarbonetos aromáticos presentes na indústria petrolífera. Estudos realizados por Ezquerro *et al.* (2004) mostram que a contaminação por BTEX está associada a produtos derivados do petróleo, como por exemplo, a gasolina que apresenta cerca de 10 a 59 % de compostos aromáticos. Para Corseuil e Alvarez (1996), todos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central, sendo o benzeno o mais tóxico deles e comprovadamente carcinogênico, além de possui a maior solubilidade em água (que facilita a sua dispersão no meio aquático) o mesmo também é nocivo até em concentrações da ordem de ppb.

Segundo Tiburtius *et al.*, (2005), compostos BTEX possuem como característica principal a presença do anel benzênico em sua estrutura molecular, o que os tornam bastante estáveis e dificulta a sua remediação no meio ambiente. A estrutura química e algumas propriedades físico-químicas dos BTEX estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais propriedades físico-químicas dos compostos BTEX.

Características	Benzeno ^(I)	Tolueno ^(II)	Etilbenzeno ^(III)	<i>o</i> -xileno ^(IV)	<i>m</i> -xileno ^(IV)	<i>p</i> -xileno ^(IV)
Estrutura molecular						
Fórmula molecular	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso molecular (g/mol)	78,11	92,14	106,16	106,16	106,16	106,16
Solubilidade em água a 25°C (mg/L)	1800	535	160	178	161	162
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	136	144,5	139,1	138,4
Classificação de risco	Classe 3*	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3
Características	Carcinogênico, inflamável, tóxico	Inflamável, Nocivo	Inflamável, nocivo	Irritante, inflamável, nocivo	Irritante, inflamável, nocivo	Irritante, inflamável, nocivo

*Classe 3: Líquidos inflamáveis.

Fonte: adaptado de I – ATSDR (2007a), II – ATSDR (2000), III – ATSDR (2007b), IV – ATSDR (2007c).

A toxicidade de um determinado derivado de petróleo varia consideravelmente em função das características químicas. Ela é dificultada em virtude de se constituir de complexas misturas, na qual substâncias de toxicidade conhecida podem estar presentes em baixas concentrações e, portanto, não ser detectada por métodos físico-químicos simples, além dos efeitos sinérgicos e antagônicos entre as diferentes substâncias da mistura.

No Brasil, a portaria Nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (MS, 2011), determina que os limites máximos permitidos para benzeno, tolueno e xilenos são de: 5µg/L para benzeno; 170 µg/L para tolueno e 300 µg/L para xilenos, respectivamente, para que a água

seja considerada potável. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) publicou uma lista de valores orientadores para a proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas apresentados na Tabela 2 onde estão presentes os valores de intervenção para as áreas contaminadas. Brito *et al.* (2005) advertem que esse valor de intervenção indica o limite de contaminação onde existe risco potencial à saúde humana.

Tabela 2 – Principais efeitos sobre o organismo humano devido a exposição ao benzeno.

Concentração de vapores de benzeno (ppm)	Tempo de Exposição	Resposta
25	8 horas	Nenhuma
50 - 100	6 horas	Fraca sonolência e suave dor de cabeça
500	1 hora	Sintomas agudos de toxidez
7000	30 horas	Efeitos imunodepressores perigosos à vida
20000	5 minutos	Fatal

Fonte: ANP (2005).

Para Mariano (2001) o benzeno, o tolueno e os xilenos constituem alguns dos principais componentes do petróleo produzidos durante as operações de refino. Além disso, tais compostos são também obtidos durante o processo de reforma catalítica. A volatilidade natural dos mesmos faz com que as emissões fugitivas sejam a maior fonte de liberação dos mesmos (derramamentos em tanques de combustível). Fontes pontuais de emissão incluem o processo de separação desses compostos. Quando derramados no solo, os compostos BTEX apresentam adsorção de baixa a moderada, e boa parte volatiliza ou se infiltra nas águas subterrâneas (FINOTTI, 2001). Segundo Raimundo e Rizzo (2000) os hidrocarbonetos do petróleo são hidrofóbicos que tendem a ficar retidos na matriz do solo, diminuindo a disponibilidade para a remediação.

Segundo SILVA *et al.* (2002), compostos BTEX são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações da ordem de $\mu\text{g/L}$ (ppb).

Tiburtius *et al.* (2005), afirmam que os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior, de acordo com a Tabela 1.

3.5.1 Benzeno

Para Corseuil *et al.* (1999), os compostos BTEX são os mais solúveis e perigosos: o benzeno é um composto classificado como carcinogênico enquanto tolueno, etilbenzeno e xileno são classificados como tóxicos.

Segundo Mariano (2000), o benzeno, quando da sua exposição prolongada, provoca danos ao fígado, produz fadiga, náuseas, perda do apetite, vertigem, dor de cabeça, irritabilidade e nervosismo e pode ser absorvido através da pele, podendo provocar efeitos irritantes como dermatite de contato, eritema e bolhas, por causa de seu efeito desengordurante. O contato com os olhos provoca sensação de queimação, com lesão das células epiteliais. O contato prolongado com a pele causa secura, fissura e dermatite.

Fernandes *et al.* (2002), advertem que dentre os BTEXs, o benzeno em particular é um poluente do ar perturbador, quando presente em níveis elevados, é associado ao aumento na incidência de leucemia.

Conforme Sardella (2003), o benzeno é utilizado como solvente, na obtenção de inseticidas e na síntese de diversas substâncias, como fenol, anilina, tolueno, ácido benzoico e estireno. Entretanto, de acordo com Vieira (2004), devido aos seus efeitos tóxicos para a saúde, o benzeno foi substituído por outros produtos, neste tipo de utilização.

3.5.2 Tolueno

Segundo Vieira (2004), o tolueno é um líquido incolor com odor aromático característico, similar ao do benzeno e altamente inflamável. É um solvente com alta volatilidade devido sua pressão parcial e a densidade do vapor, em relação ao ar, leva os seus vapores a permanecerem em baixas alturas, o que aumenta a penetração pela via respiratória.

Para Leal *et al.* (2004), o tolueno mesmo em baixas concentrações é um depressor do sistema nervoso central capaz de produzir fadiga, fraqueza e confusão mental. A ingestão pode causar irritação da boca e faringe, vômitos, dores abdominais e diarreia. Na inalação de seus vapores, observa-se: estado de euforia, incoordenação muscular, cefaléia, vertigens, náuseas e vômitos. A prolongada exposição pode causar danos ao cérebro causando ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado. O tolueno é um contaminante ambiental comum em muitos locais de despejo de resíduos.

Ainda segundo Vieira (2004), o tolueno é largamente empregado como solvente para celulose, vernizes, tintas, colas, óleos, borracha, resinas e diversas outras aplicações além

de participar do processo de produção do benzeno e outras substâncias. Na indústria do petróleo, é utilizado em laboratórios e está presente em derivados, como contaminante.

3.5.3 Etilbenzeno

De acordo com Mello (2007), os efeitos da exposição ao etilbenzeno podem ocorrer algum tempo após e podem permanecer por meses ou anos. A exposição repetida pode causar riscos à vida. Os riscos à saúde são irritação dos olhos, nariz e garganta, tonteadas, delírios, dores de cabeça e vômito, convulsões, coma e/ou morte. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o etilbenzeno como possível carcinógeno humano após evidência de adenomas em animais expostos por via inalatória.

3.5.4 Xileno

Segundo Mello (2007) e Leal *et al.* (2004) a exposição ao xileno resulta no aparecimento de cefaléia, transtornos da visão, diminuição da coordenação, irritação no nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além do cansaço e danos ao estômago. Nas exposições crônicas os sinais e sintomas mais importantes podem ocasionar anemia moderada, cefaleia, anorexia, estado de fadiga, tonteadas, delírios, náuseas e hemorragia na mucosa nasal, desmaios e até a morte.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece critérios de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em corpos d'água receptores com o objetivo de controlar a emissão de efluentes altamente contaminados nos corpos de água. Estes padrões de lançamento são definidos pela Resolução N° 430/2011 (CONAMA, 2011).

Na Tabela 3 são apresentados os padrões de lançamento dos compostos BTEX presentes em efluentes líquidos desta Resolução (MELLO, 2007).

Tabela 3 – Padrões de lançamento em água dos compostos BTEX.

Composto	Valor máximo em águas doces (mg/L)	Valores máximos em águas salobras (mg/L)
Benzeno	0,005	0,700
Tolueno	0,002	0,215
Etilbenzeno	0,090	0,300
Xilenos	0,300	-

Fonte: CONAMA (2011).

3.5.5. Contaminação por BTEX: O efeito da cossolvência do etanol

Para Corseuil e Alvarez (1996), as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em outros países onde a gasolina não contém etanol. Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) em sistemas sub-superficiais em presença de etanol são:

- (a) Possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água;
- (b) Possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea;
- (c) Possibilidade de que a presença do etanol possa decrescer a biodegradação natural dos BTEX aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

No Brasil, o efeito da cossolvência do etanol foi estudado por Corseuil e Marins (1997) e Penner (2000), para o benzeno, tolueno e o-xileno (BTX) que são os constituintes mais solúveis da gasolina. A partir de uma mistura de 10:1 (água-BTX) foram feitos experimentos até uma concentração de 22,0 % de etanol. Foi constatado que com apenas 1 % de etanol já ocorre um aumento na solubilidade desses compostos.

Segundo Fernandes e Corseuil (1996), com 10 % de etanol a solubilidade dos BTX aumentou em cerca de 40 %, sendo que o efeito foi maior para o xileno (composto mais hidrofóbico), seguido de tolueno e benzeno. A gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada da de outros países, pois, atualmente, é misturada com 25 % de álcool (etanol), que pode causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma. Isto quer dizer que experiências de remediação dos locais contaminados por derramamentos de gasolina no Brasil devem levar em conta a especificidade de sua gasolina, incluindo-se no processo de transporte o componente etanol.

3.5.6. Efeitos dos compostos BTEX sobre o meio ambiente

Segundo Mariano (2001), o benzeno provoca a narcose, a qual ocorre quando uma substância química se acumula, de maneira não específica, nas membranas celulares e interfere com o funcionamento normal dessas membranas. Os efeitos são reversíveis, e os

organismos normalmente retornam à condição inicial quando a substância é removida do meio ambiente no qual eles vivem. Entretanto, a narcose prolongada pode resultar em morte. O autor assegura também que benzeno, tolueno e *o*-xileno podem ser biodegradados, principalmente na presença do oxigênio. Do ponto de vista atmosférico nas camadas mais baixas os vapores dos três compostos reagem com outras substâncias poluentes, contribuindo para a formação de ozônio e fumaça.

3.6 Dessorção térmica

Segundo Kulakow (1996), a dessorção térmica é uma forma de tratamento de solos contaminados com resíduos perigosos. Ao aquecer estes solos a temperaturas de 93-538°C, os contaminantes compostos com baixo ponto de ebulição irão evaporar ou se transformar em gás e separar-se do solo. Estes contaminantes são vaporizados, recolhidos e tratados, normalmente através de um sistema de tratamento de emissões de ar. Assim, a dessorção térmica tem por finalidade, remover os compostos químicos tóxicos do solo e de outros materiais (como lamas ou sedimentos) usando o calor para induzir a passagem dos contaminantes para a fase gasosa.

Borjas (2009) ressalta que o ponto de ebulição da maioria dos contaminantes é inferior a 100 °C, que é uma temperatura não muito elevada para os padrões de temperatura potenciais dos sistemas de dessorção térmica. Em relação a esses contaminantes, destacam-se os compostos orgânicos voláteis (VOC) e os compostos orgânicos semivoláteis (SVOC). O autor acrescenta ainda que esses compostos, no solo, são vaporizados e/ou destruídos por um número diverso de mecanismos, incluindo, principalmente a:

- Evaporação, destilação por vapor, ebulição a temperaturas inferiores a 100 °C;
- Oxidação e pirólise (decomposição química em ausência de oxigênio) a temperaturas superiores a 100 °C.

Duarte (2004), afirma que, diferentemente da incineração, a tecnologia de tratamento através de dessorção térmica é um processo diferente, pois na dessorção térmica utiliza-se do aquecimento para se separar fisicamente o contaminante do solo, sendo o ar contaminado extraído do mesmo e tratado posteriormente. As vantagens da dessorção térmica em relação ao método tradicional de incineração abrangem três fatores importantes: custo,

reutilizaçãodo solo e gasto energético. A técnica de dessorção térmica pode ser aplicada tanto no local contaminado (dessorção térmica *in situ*) ou com extração do solo contaminado (dessorção térmica *ex situ*).

Duarte (2004) acrescenta ainda que, os sistemas de dessorção térmica tratados *in situ* e *ex situ* são geralmente classificados em dois grupos: unidades de aquecimento direto e unidades de aquecimento indireto. Nas unidades de aquecimento direto, transfere-se calor através da radiação e convecção de gás para o sólido. O aquecimento indireto transfere calor através da condução via bastonetes de resistência elétrica colocados no solo, sendo então os contaminantes volatilizados e expelidos para os sistemas de controle de emissão. Os processos de pós-tratamento envolvem: o tratamento dos sólidos por resfriamento e o tratamento dos gases em separadores ciclones, resfriadores evaporativos, condensadores, sistema de carvão ativado etc.

A dessorção térmica é, portanto, uma tecnologia inovadora de tratamento ambiental com aplicações promissoras para ser utilizada em tratamento de solos, lamas ou sedimentos contaminados com resíduos tóxicos, destacando-se os PCBs (bifenilas policloradas), PAHs (hidrocarbonetos poliaromáticos), dioxinas, pesticidas, produtos derivados de petróleo, cianetos e metais pesados, tais como o mercúrio. O princípio desta tecnologia é aquecer o solo contaminado por um determinado período de tempo, até uma temperatura suficiente para volatilizar água e os contaminantes, para posterior tratamento dos gases (USEPA, 1999).

A dessorção térmica *in situ* (Figura 7), baseia-se no aquecimento direto do solo em seu local de origem através da aplicação de cobertores térmicos (a) ou de bastonetes térmicos (b), com a finalidade de remover os contaminantes do solo sem a necessidade de escavá-lo ou destruir suas propriedades físico-químicas. Os bastonetes térmicos utilizam energia elétrica para aquecer o solo através de uma resistência, criando uma fonte de vapor (obtido pela umidade contida no solo). Os cobertores térmicos consistem de seções de caixa de aço, as quais contém uma resistência como fonte de aquecimento.

Figura 7 - Sistema de dessorção térmica *in situ*.



Fonte: Duarte (2004).

De acordo com a Terra Therm (2001) os cobertores são efetivos para locais onde a fonte ou a pluma de contaminação não se aprofunda mais do que 90 cm. Os cobertores utilizados pela empresa consistem em seções de caixas de aço com 2,4 m de largura, 6 m de comprimento e 30,5 cm de espessura acondicionados em uma malha de aço inoxidável.

De acordo com Stegemeier e Vinegar (1995), eventualmente, os contaminantes presentes no solo estão misturados a outros contaminantes ou até mesmo dissolvidos em água. Isso faz com que o ponto de ebulição seja diferente do ponto de ebulição do composto em seu estado puro.

Kulakow (1996) ressalta que a dessorção térmica pode ser um método de limpeza mais rápido do que a maioria das outras metodologias comumente empregadas, utilizando muitas vezes equipamentos que requerem um menor custo para construir e operar.

De acordo com Eweis *et al.* (1998), os tratamentos *in situ* são, em geral, os mais interessantes no que corresponde a facilidade de implementação para remediação, pois não são necessárias escavações, nem disposição final em aterros ou estações de tratamento de água do material contaminado, tanto no tratamento de aquíferos como de solos contaminados.

Os resultados apresentados em um documento organizado pela US EPA (US EPA, 1998), envolvendo o sistema de dessorção térmica da companhia Hochtief Umwelt, relatam eficiências de remoção maiores de 99 % para o benzeno, tolueno e xilenos e de 96 % para o etilbenzeno. Neste caso as características do processo empregado foram: capacidade de

processamento de 6,5 toneladas de solo/h; tempo total de residência do solo nas unidades de dessorção térmica de 100 a 120 minutos; 100 litros de água/h; consumo de 400 kWh de energia elétrica e 80 – 280 kg/h de óleo combustível; temperaturas entre 70,3 °C e 740 °C. A temperatura média do solo que sai da unidade secadora foi de 128°C durante a operação. O fluxo de gás de chaminé variou entre 19.700 a 19.900 m³/h. A temperatura da unidade de dessorção térmica variou entre 737 e 742 °C. A temperatura do solo que sai da unidade de dessorção térmica variou entre 488 – 535 °C e a temperatura do solo que sai da unidade de refrigeração variou entre 66 a 78 °C. Na média, o custo comercial estimado foi de 286 dólares por tonelada de solo.

A Tabela 4 mostra outros projetos referentes à aplicação da técnica de dessorção térmica *in situ* no tratamento de solos contaminados com uma variedade de moléculas de interesse ambiental, conforme relatório da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 1998).

Tabela 4 – Comparação de projetos que utilizam a técnica da dessorção térmica *in situ* conforme em parceria com a companhia Hochtief Umwelt, Essen, Alemanha.

Projeto	Temperatura (°C)	Contaminante	Concentração no solo natural (ppm)	Concentração no solo tratado (ppm)	Eficiência de remoção (%)
U.S. Army Letterkenny Army Depot	160	Benzeno	586,16	0,73	99,88%
		Xilenos	27,197	0,55	99,99%
		TCE	2,678	1,8	99,93%
		PCE	1,422	1,4	99,90%
		Outros VOCs	39,12	BDL	NA
Lionville, PA Laboratory	204,45	Alcatrão de carvão contendo			
		Benzeno	< 0,15	< 0,005	> 96,7%
		Tolueno	< 0,15	< 0,005	> 96,7%
		Etilbenzeno	14	< 0,005	> 99,96%
		Xilenos	78	< 0,005	> 99,9%
		Naftaleno	1,200	1,2	99,9%
Petroleum Refinery #1 by Remediation Technologies	-	Benzeno	32	< 1	> 96%
		Tolueno	92	3,9	> 96%
		Etilbenzeno	44	1,2	> 97%
		Xilenos	154	5,9	> 90%
Petroleum Refinery #2 by Remediation Technologies	-	Etilbenzeno	24-42	< 1	+/- 96%
		Xilenos	57-66	< 1 to 3,1	+/- 90%
		Naftaleno	96-168	< 5	> 99%
		Fenantreno	127-346	< 5	> 99%
		Pireno	11-29	< 5	+/- 70%
Confidential – Springfield, IL	176,67	Óleo combustível No.2 (diesel e gasolina)	1,0	0,0052	99,5%
		Benzeno	24,0	0,0052	99,9%
		Tolueno	20,04	0,0048	99,9%
		Etilbenzeno	110,0	< 0,001	> 99,9%
		Xilenos	4,9	< 0,330	> 99,3%
		Naftaleno			

Fonte: extraído de US EPA (1998).

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta e preparação das amostras

As amostras de solo foram coletadas entre 15 e 18 de março de 2013 em três valas semelhantes (Figura 8a) com volume de um metro cúbico e acondicionadas em sacos plásticos de 1 L devidamente descontaminados, os quais foram etiquetados e remetidos ao Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE Campus Fortaleza). As valas distam entre si cerca de um metro e as amostras de solo foram removidas da parede lateral a cerca de 50 cm de altura a partir do fundo das escavações (Figura 8).

As coletas foram realizadas em uma única operação sendo recolhido um montante de cerca de 80 kg de solo por vala (80 amostras). No LTQ as amostras foram homogeneizadas e secas ao ar. O acondicionamento foi feito em ambiente seco (33 % de umidade) a temperatura ambiente (21 °C) até o início dos tratamentos. Os procedimentos para amostragem seguem as instruções orientadoras descritas no manual para interpretação de análise de solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (TOMÉ Jr., 1997).

Figura 8 – Esquema de coleta das amostras. a) Poços de 1m³ representados pelos números (1, 2 e 3) e b) Ranhura de onde foi coletada a massa de solo.



a)

b)

Fonte: Autor (2014).

O solo utilizado é do tipo areno-argiloso com característica geológica da Formação Barreiras e foi extraído da Granja “Três Corações” localizada na Estrada do Icarai, Caucaia, Região Metropolitana da cidade de Fortaleza (latitude: 3°43’27”S e longitude: 38°39’32”L) em uma área rural presumidamente livre de qualquer contaminação com produtos químicos.

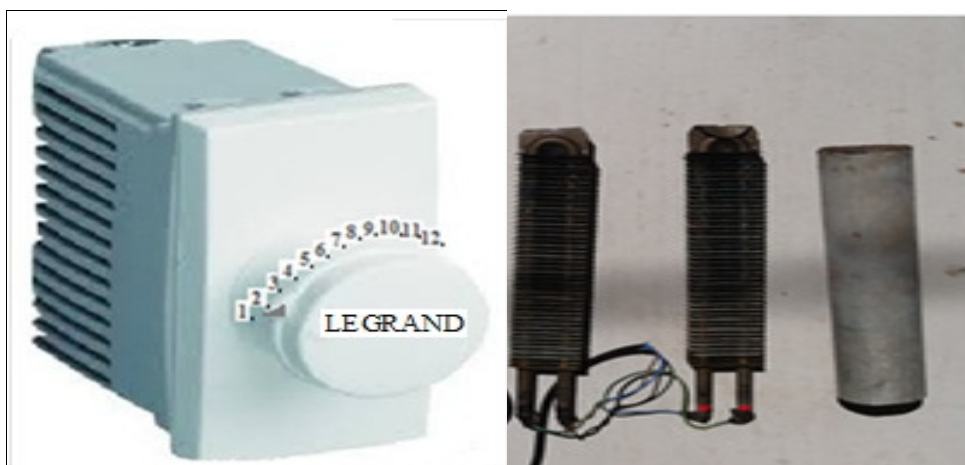
4.2 Reagentes e outros materiais

Benzeno, tolueno e xileno comercial (mistura de isômeros com 29 % de etilbenzeno, 62 % de (*m+p*)-xilenos e 9 % de *o*-xileno) foram fornecidos pela Vetec[®] e utilizados sem qualquer procedimento de purificação. A gasolina comercial (25 % em etanol)

foi adquirida junto a um Posto de Abastecimento de combustíveis da Cidade de Fortaleza-Ceará-Brasil. Etanol em grau cromatográfico (Vetec/Sigma-Aldrich do Brasil) e água ultra pura obtida de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA (18,2 M Ω -cm) foram usados como solventes na preparação das soluções. Cloreto de sódio (grau analítico) foi usado no preparo da solução salina extratora (35 % m/v), empregada na determinação dos compostos BTEX do solo.

As seis resistências elétricas (110/220V) utilizadas são do tipo tubulares blindadas em tubo de aço inox AISI 304 (Figura 9) possuem dimensões de 5,2 cm (largura) x 30 cm (comprimento) e 42 aletas. As resistências podem atingir uma temperatura máxima superficial de 400 °C e foram fornecidas pela Eltra Ltda[®]. O *dimmer* bivolt (127/220 V) de 1000 W foi fornecido pela Legrand[®] e possui 15 set points de fornecimento diferenciado de energia.

Figura 9 – *Dimmer*, resistências elétricas e tubo de aço que reveste as resistências usadas nos experimentos de dessorção térmica.



Fonte: autor (2014).

Para a caracterização dos parâmetros elétricos do sistema quando submetido a uma determinada temperatura de dessorção foram utilizados o *dimmer* de 1000 W citado anteriormente, quatro termômetros (variação entre 30 e 200 °C, precisão de $\pm 2^\circ$ C) e um multímetro digital Minipa Et-2042d.

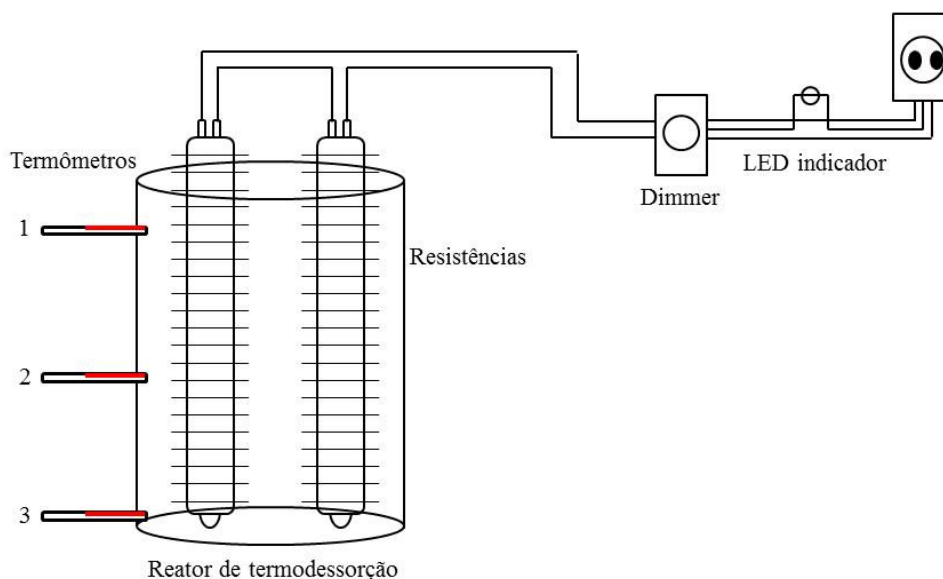
4.3 Montagem dos sistemas e ensaios de dessorção térmica:

Experimentalmente, foram realizados ensaios de tratamento térmico usando soluções modelos (compostos BTEX individualizados ou em mistura multicomponente) e amostras reais de gasolina comercial.

Para os estudos iniciais soluções mono e multicomponentes a 1000 mg/L de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (mistura de isômeros C₈) foram preparadas usando como solvente uma solução aquosa de etanol 20 % p/p (25 % v/v). O sistema de dessorção térmica (Figura 10) neste caso foi constituído por um recipiente cilíndrico em alumínio com 18 centímetros de altura (h) por 16 cm de diâmetro (d), contendo duas resistências elétricas idênticas em forma de bastonete, com potência de 500 W ligadas a um *dimmer* de 1000 W e LED indicador (*on/off*). A parede lateral de cada resistência dista cerca de 1,5 cm a partir do centro do recipiente. Dois arranjos distintos foram usados: o primeiro (a) com 3 seções (gradientes com pontos de amostragem 1, 2 e 3) distribuídos quase equitativamente ao longo da altura do recipiente e o segundo (b) com 4 seções (gradiente com pontos de amostragem 4, 5, 6 e 7) a distâncias definidas ao longo da altura do recipiente e em cotas inferiores as definidas no primeiro arranjo, constituindo subdivisões deste. As profundidades dos pontos de amostragem foram medidas a partir do topo do recipiente e a região em U (conforme a Figura 9) na extremidade de cada resistência (~ 1,1 cm) que não apresenta aletas foi desconsiderada para efeito de transferência térmica. Assim a extensão máxima da coluna de solo monitorada no interior do reator de termodessorção equivale a uma profundidade limite de 16,9 cm.

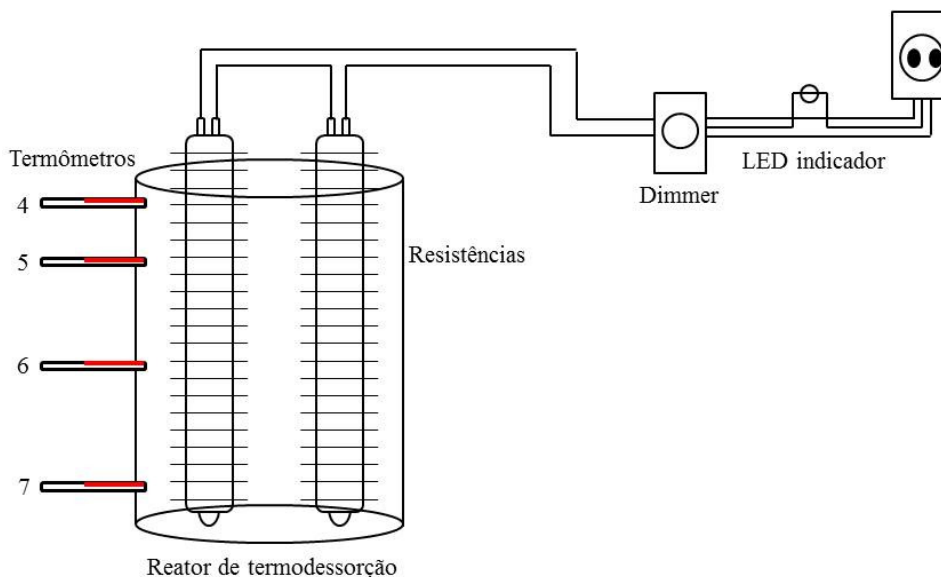
Figura 10 – Sistemas de dessorção térmica empregados no tratamento do solo contaminado com soluções de BTEX.

a) Gradiente com 3 seções



p (ponto 1) = 4,5 cm, p (ponto 2) = 10,8 cm, p (ponto 3) = 17,1 cm.

b) Gradiente com 4 seções



p (ponto 4) = 1,8 cm, p (ponto 5) = 6,0 cm, p (ponto 6) = 10,8 cm, p (ponto 7) = 15,2 cm.

Fonte: Autor (2014).

Para os ensaios empregando o recipiente cilíndrico, cerca de $4,0 \pm 0,1$ kg de solo areno-argiloso foram secos e destorroados à temperatura ambiente e adicionados de 500 mL da solução de hidrocarbonetos aromáticos (1000 mg/L, modos mono ou multicomponentes) usando para tal uma bandeja de plástico limpa com mistura manual das fases sólida e líquida. A homogeneização foi feita cuidadosamente (aproximadamente 10 a 15 minutos) de forma a ser obter um aspecto (distribuição) uniforme do solo umedecido (Figura 11). Em tempo, relata-se que amostras retiradas de seis pontos aleatórios (quarteamento) cobrindo toda a área da bandeja de mistura apresentaram entre si um desvio máximo relativo de composição de $\pm 5,5$ % após análise cromatográfica. Segundo esta preparação a concentração final média encontrada para os aromáticos (benzeno, tolueno e isômeros C_8) foi de aproximadamente 120 ± 5 mg/Kg de solo seco.

Figura 11 – Amostras de solo na bandeja de preparação (a) e após a contaminação com soluções de BTEX ou gasolina (b).



a)



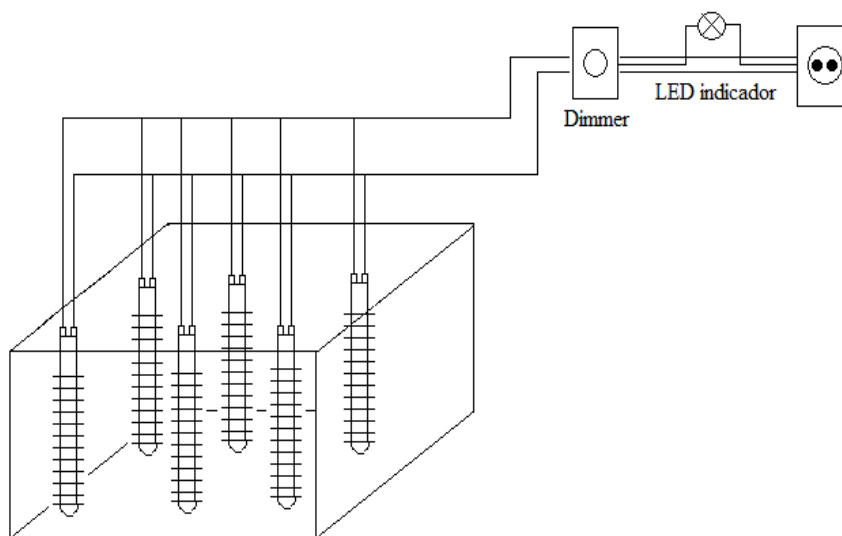
b)

Fonte: Autor (2014).

Nos ensaios empregando gasolina comercial brasileira (densidade de 0,74 g/mL) como contaminante foram adicionados cerca de 1mL de combustível a 2L de água ultrapura e esta solução foi misturada cuidadosamente a $40 \pm 0,4$ kg de solo areno-argiloso seco e destorreado à temperatura ambiente. A homogeneização (20 a 30 minutos) foi realizada em caixas plásticas de volume compatível e os desvios máximos de concentração observados por cromatografia foram de 5,4%. Nesta preparação a concentração final média encontrada para os hidrocarbonetos totais da gasolina foi de aproximadamente 20 ± 5 mg/Kg de solo seco.

Nos estudos com amostras de gasolina comercial, por questões de segurança operacional, os ensaios foram realizados em um sistema de dessorção térmica constituído por um recipiente retangular (Figura 12) com 32 cm de comprimento, 50 cm de largura e 27 cm de altura contendo seis resistências elétricas ligadas a um *dimmer* de 1000 W. As resistências foram dispostas da maneira mais simétrica considerada as dimensões de largura (distanto 20 cm entre si e 15 cm da parede frontal) e comprimento do recipiente (distanto 12 cm entre si e 4 cm da parede lateral).

Figura 12 – Sistemas de dessorção térmica empregados no tratamento do solo contaminado com gasolina comercial.



Fonte: Autor (2014).

Todos os ensaios de termodessorção foram realizados em capela de exaustão com ventilação forçada e dotada de filtros comercial para retenção de vapores orgânicos e inorgânicos. Para a inferência estatística dos dados os testes em sua maioria foram realizados em tri ou tetraplicatas. As médias, erros e desvios padrões relativos foram calculados em todos os casos.

4.4 Monitoramento da concentração dos compostos orgânicos

A concentração dos compostos aromáticos foi determinada por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer (modelo Clarus 500) com detector de ionização por chama (GC/FID) acoplado a um amostrador *headspace* (HS) em uma coluna capilar Elite5 (5 % difenil/95 % dimetilpolisiloxano, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m). As condições cromatográficas para todos os procedimentos foram: injetor a 200 °C, detector a 200 °C, temperatura inicial do forno de 40 °C por 6 min, seguido de aumento de 40 °C até 120 °C a 4 °C/min, e de 120 °C a 200 °C a 40 °C/min com permanência de 1 min. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio (1,0 mL/min) e o volume de injeção foi de 1 μ L.

As condições utilizadas na programação do amostrador *Headspace* estão descritas pela norma ISO 11423-1 (ISO, 2013) e envolvem o aquecimento a 85 °C durante 50 minutos (incubação) de dois gramas de solo, acrescido de 5 ml de solução salina (meio extrator) em *vials* de 20 mL com tampa de alumínio e septo em PTFE. Após a incubação uma alíquota da

amostra é automaticamente transferida para o cromatógrafo (CG) para quantificação dos compostos, como descrito acima. A determinação da concentração dos compostos BTEX foi feita usando uma curva de calibração construída a partir da de padrões externos dos aromáticos, usando padrão analítico Supelco contendo 1000mg/L de BTEX em metanol. A mistura de etilbenzeno e xilenos totais foi designada de “isômeros C₈”, para fins de comparação e simplificação dos resultados.

Para uma amostra complexa como a gasolina a quantificação do decaimento da concentração dos compostos orgânicos foi feita segundo o índice Total de Hidrocarbonetos do Petróleo (TPH, do inglês Total Petroleum Hydrocarbon) descrito nas normas EPA 3550/3550b. Nesta metodologia são comparadas as área totais dos picos no cromatograma da amostra sem tratamento (branco) com a área obtida após o tratamento de remoção aplicado. Experimentalmente, cerca de 1g de solo tratado foi misturada com cerca de 0,5 g de sulfato de sódio e extraída com 5 ml de diclorometano em aparelho de ultrassom por cinco minutos a temperatura ambiente. O extrato foi reduzido a 1 mL e a leitura feita em cromatógrafo gasoso nas mesmas condições analíticas empregadas para as soluções de BTEX.

Nos estudos com soluções monocomponentes a *eficiência de termodessorção* foi calculada a partir da Equação 1.

$$Eficiência\ de\ termodessorção\ (monocomponente) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde: C_0 representa a concentração inicial de cada hidrocarboneto e C é a concentração final após tratamento termodessorção.

Nos estudos com soluções multicomponentes ou amostra de gasolina a *eficiência de termodessorção* foi calculada a partir da Equação 2.

$$Eficiência\ de\ termodessorção\ (multicomponente) = \frac{\Sigma C_0 - \Sigma C}{\Sigma C_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde: ΣC_0 representa a soma das concentrações iniciais de cada hidrocarboneto na mistura em análise e ΣC é a soma das concentrações finais após tratamento termodessorção.

No caso particular da determinação do total de hidrocarboneto (TPH) as concentrações foram substituídas pelas respectivas áreas de cada componente na amostra.

Para efeito de simplificação, um pacote computacional tipo *Origin 8.0*[®] foi empregado para o cálculo da área total em cada cromatograma.

4.5 Caracterização das amostras de solo

Os indicadores físicos assumem importância por estabelecerem relações fundamentais com os processos hidrológicos, tais como taxa de infiltração, escoamento superficial, drenagem e erosão. Possuem também função essencial no suprimento e armazenamento de água, de nutrientes e de oxigênio no solo. Os indicadores químicos apresentam relevância nos estudos, tanto agrônômicos quanto ambientais, normalmente agrupados em quatro classes: aqueles que indicam os processos do solo, aqueles que indicam a capacidade do solo de resistir à troca de cátions, aqueles que indicam as necessidades nutricionais das plantas e aqueles que indicam contaminação ou poluição.

O solo original, o solo contaminado e as amostras submetidas ao tratamento por dessorção térmica foram caracterizados segundo suas propriedades físicas e químicas recomendadas e descritas a partir das metodologias descritas nos manuais da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA para análises de solo (TOMÉ Jr., 1997) e análises químicas de solos, plantas e fertilizantes (Silva, 2009).

As análises físicas realizadas dizem respeito a granulometria, a densidade e o grau de floculação do solo. As análises físico-químicas realizadas envolveram: a umidade, o pH, a condutividade elétrica (CE) e o complexo sortivo (cmol/Kg), o qual abrange os teores de: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , K^{+} e Al^{3+} , a acidez potencial (H^{+} + Al^{3+}), as bases trocáveis - S (soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+}), a capacidade de cátions trocáveis - CTC: ($\text{S} + \text{H}^{+} + \text{Al}^{3+}$) e a porcentagem de sódio trocável (PST), além dos teores de C (g/kg), N (g/kg), C/N, matéria orgânica – MO (g/kg) e fósforo assimilável (P assimilável, mg/kg), comumente associados a fertilidade do solo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas elétricas foram inicialmente realizadas para mapear a eficiência energética e gastos com o sistema elétrico em estudo. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros elétricos de caracterização do sistema elétrico em estudo.

<i>Set point</i>	Tensão (V)	Corrente (A)	Energia (kWh)
1	213	3,80	0,80340
2	213	3,80	0,80340
3	213	3,80	0,80340
4	213	3,90	0,83070
5	213	4,15	0,88395
6	213	4,55	0,96915
7	213	5,00	1,06501
8	213	5,23	1,11399
9	213	6,05	1,28865
10	213	6,55	1,39515
11	213	7,10	1,51230
12	213	7,60	1,61880
13	213	8,05	1,71465
14	213	8,35	1,77855
15	213	8,40	1,78920

Fonte: autor (2014).

Com base na Tabela 5, adotou-se como corrente máxima de entrada o valor de 5,0 A; o qual corresponde ao *set point* 7. Desta forma o correspondente fornecimento de energia de 1,06 kWh em cada resistência produzido nesta condição foi utilizado em todos os experimentos deste estudo.

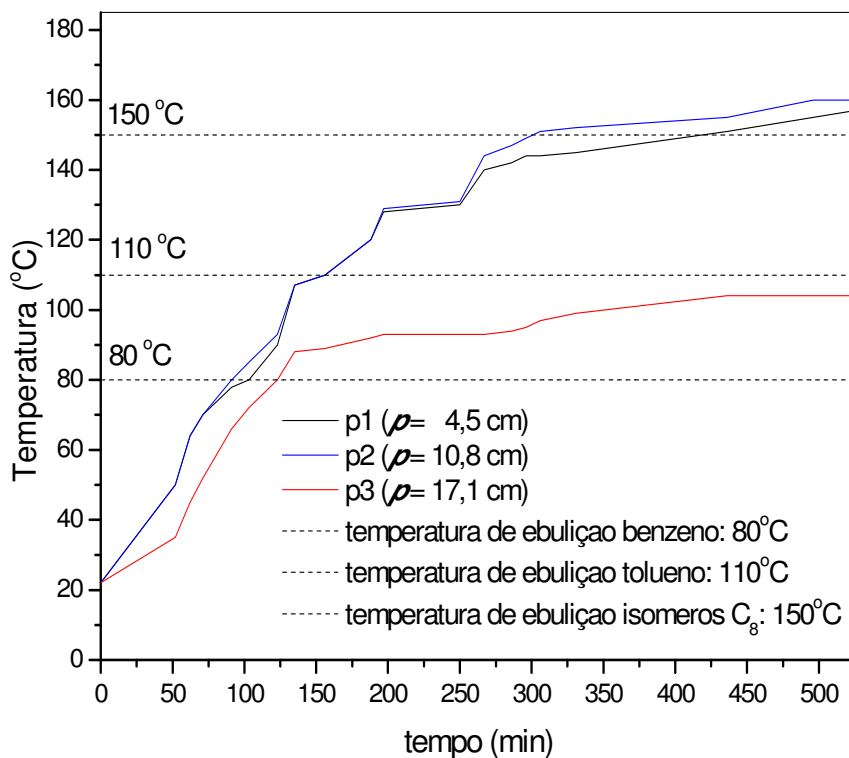
A Figura 13 apresenta a curva de distribuição da temperatura no tratamento termodesortivo (aquecimento) do solo natural úmido (proporção de 0,5 L de água para 4 kg de solo) segundo as duas configurações experimentais testadas: amostragem em 3 pontos (arranjo 1) e amostragem em 4 pontos (arranjo 2). As temperaturas correspondentes aos pontos de ebulição do benzeno (80 °C), tolueno (110 °C) e da mistura de isômeros C₈ (150 °C) foram usadas como referências e estão devidamente indicadas para comparação.

Em termos práticos, o solo do poço 2 por apresentar maiores características de complexação química (devido ao maior teor de fósforo), o que pode ser útil para a adsorção das moléculas de BTEX, foi utilizado em todos os demais experimentos deste estudo. Os resultados detalhados da caracterização granulométrica, propriedades físico-químicas,

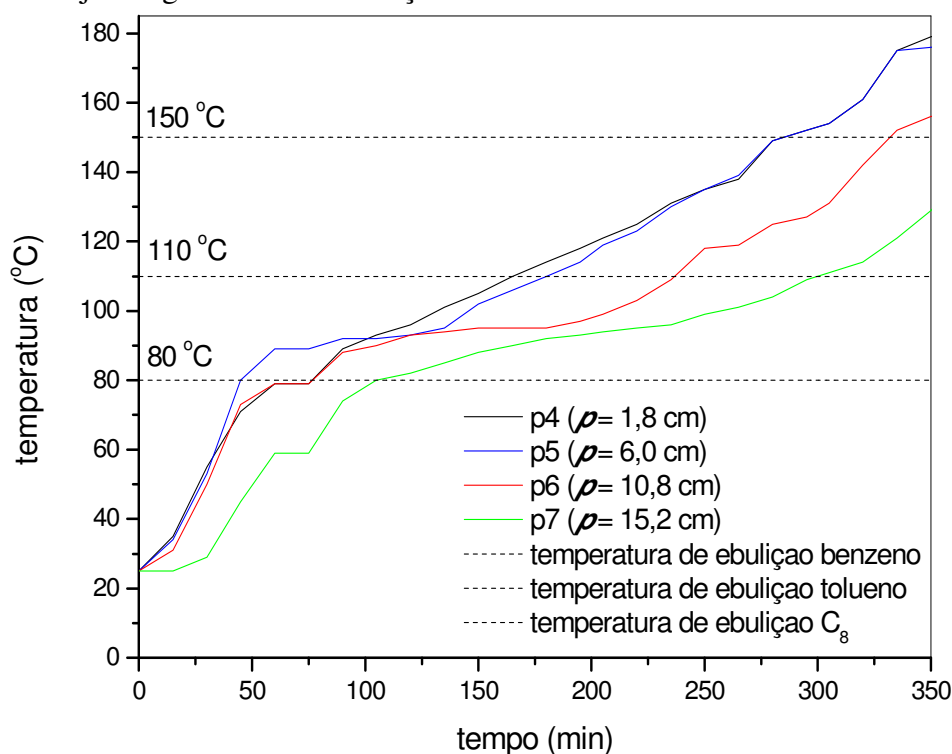
complexo sortivo e fertilidade do solo natural (todos os poços) estão apresentados no item 5.1.1 desta dissertação.

Figura 13 – Perfil de temperatura do solo natural úmido (poço 2) no arranjo de (a): 3 pontos (p1, p2 e p3) e b) 4 pontos (p4, p5, p6 e p7).

a) Arranjo 1 - gradiente com 3 seções: monitoramento de 100 % da coluna de solo.



b) Arranjo 2 – gradiente com 4 seções: monitoramento de 90 % da coluna de solo.



Fonte: Autor (2014).

A Figura 13 mostra que em ambos os arranjos testados há um gradiente de temperatura ao longo da altura do reator de termodessorção apresentando regiões mais quentes na parte superior acima da meia-altura do recipiente (pontos 1 e 2 na configuração 1 e pontos 4 e 5 na configuração 2) e regiões mais frias na parte inferior do recipiente (ponto 3 na configuração 1 e pontos 6 e 7 na configuração 2). Em termos, no arranjo 1 os pontos 1, 2 e 3 representam respectivamente 27 %, 65 % e 100 % da área aletada do recipiente contendo o solo contaminado. Destacadamente, no arranjo 2 os pontos 4, 5, 6 e 7 representam respectivamente 10 %, 35 %, 65 % e 90 % da coluna de solo contaminado em contato com as aletas. Em ambas as configurações o equilíbrio térmico não foi atingido em 8 horas de operação.

Experimentalmente, para o solo natural úmido, no arranjo 1 (Figura 13a) a temperatura de 80 °C (volatilização do benzeno) é atingida entre os 90 e 100 minutos (~ 1,5 h) de aquecimento nos pontos 1 e 2 (mais quentes) e em 125 minutos (~ 2 h) de tratamento no ponto 3 (mais frio). Nos pontos 1 e 2 a temperatura de 110 °C (volatilização do tolueno) é atingida uniformemente entre 145 -150 minutos (~ 2,5 h) de processo térmico enquanto que a temperatura de 150 °C (volatilização dos isômeros C₈) só ocorre entre 300 - 390 minutos (5 a

6,5 h). No ponto 3 em 8 horas de operação para o sistema de aquecimento empregado não foi possível atingir as temperaturas de 110 e 150 °C.

Assim nesta configuração, para os pontos de amostragem escolhidos, devido a deficiências no transporte térmico dentro do reator, mostra-se que somente 60 % do volume de solo, supondo densidade e porosidade constantes, podem ser efetivamente monitorados, uma vez que somente nos pontos 1 e 2 os três *set points* de temperatura (80, 110 e 150 °C) podem ser atingidos. Este perfil de temperatura praticamente inviabiliza o uso deste tipo de configuração.

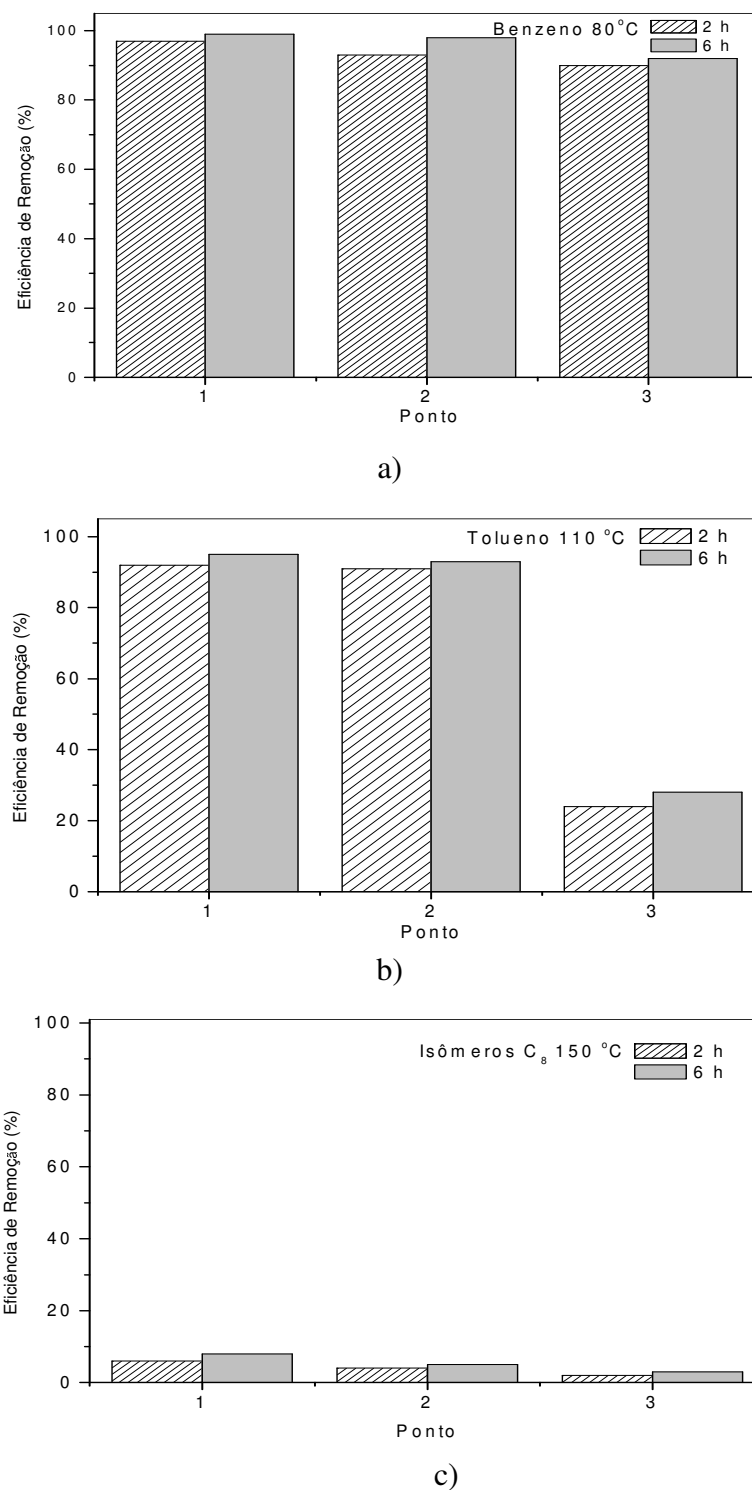
Na Figura 13 b, diferente do observado no arranjo 1 a distribuição de pontos adotada permite identificar um maior número de regiões quentes do sistema e portanto adequadas ao aproveitamento energético visando a volatilização dos hidrocarbonetos. Assim a temperatura de 80 °C foi atingida nos pontos 4, 5, 6 e 7 para os tempos de 60, 80, 82 e 105 minutos (entre 1 e 1,75 h), respectivamente. Da mesma forma a temperatura de 110 °C foi atingida nestes pontos nos tempos de 165, 180, 235 e 300 minutos (entre 2,75 e 5,00 h), e finalmente a temperatura de 150 °C foi atingida nos tempos de 280, 285, 330 e 380 minutos (entre 4,67 a 6,34 h).

Com base nas discussões acima o arranjo 2 com 4 pontos de monitoramento foi o mais indicado para o acompanhamento do processo, sendo possível nesta configuração avaliar entre 80 e 90 % da quantidade de solo contaminado com os aromáticos em estudo. Destacadamente a partir de da profundidade de 17 cm (na região do ponto 3 no arranjo 1), um notório efeito de deficiência de homogeneidade térmica impede que sejam atingidas temperaturas superiores a 100 °C no reator após 6,5 h de tratamento térmico, o que inviabiliza a volatilização de compostos mais pesados como o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos.

5.1 Estudos de termodessorção

Inicialmente o solo foi contaminado com uma solução multicomponente de BTEX (1000 mg/L; 0,5 L) e realizado o ensaio de termodessorção para os tempos de 2 e 6 h de operação, quando alíquotas de solo foram retiradas e analisadas por cromatografia gasosa *headspace*. A Figura 14 apresenta os resultados de remoção dos hidrocarbonetos BTEX segundo o arranjo de 3 pontos.

Figura 14 – Remoções % de BTEX em mistura multicomponente nos ensaios de termodessorção segundo o arranjo 1 (gradiente nos pontos 1, 2 e 3). a) benzeno, b) tolueno, c) isômeros C₈. C₀ = 120 ± 5 mg/Kg.

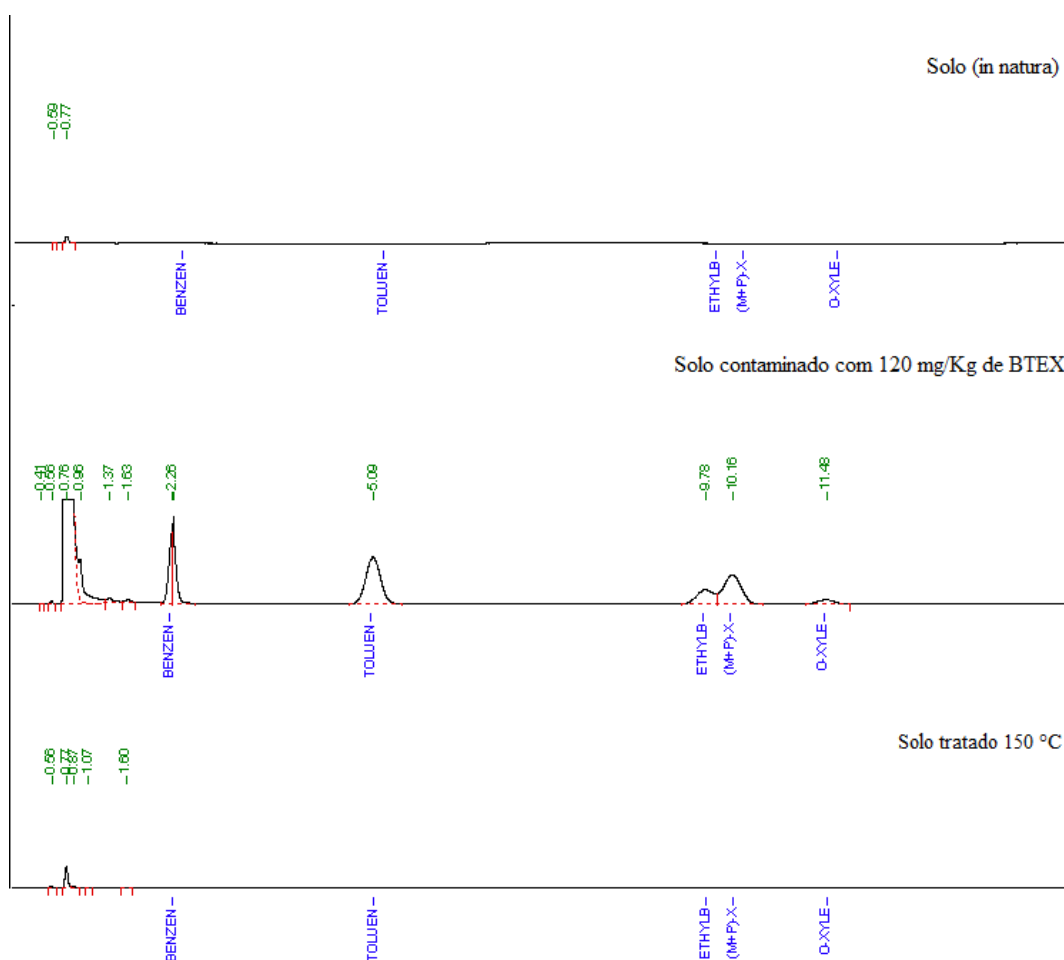


Fonte: Autor (2014).

Na Figura 14, observam-se remoções superiores a 90 % de benzeno e tolueno nos pontos 1 e 2. No ponto 3 somente o benzeno foi volatilizado quantitativamente (entre 90 e 92 %) e as taxas de remoção de tolueno e isômeros C₈ foram inferiores a 20 e 5 % respectivamente, em todos os tempos amostrados. Dessa forma, deduz-se que o ponto 3 (profundidade de 16,1 cm, ou a 1,1 cm da base) é um região praticamente inerte do ponto de vista térmico, provavelmente devido a transferência irregular de calor na parte inferior em forma de alça das resistências elétricas utilizadas nos experimentos (Figura 9).

Com base nestes resultados o ensaio foi repetido agora usando a configuração 2 (pontos 4, 5, 6 e 7). Os resultados obtidos estão apresentados no cromatograma da Figura 15.

Figura 15 – Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 7 para a remoção em mistura multicomponente dos compostos BTEX. $C_0 = 120 \pm 5$ mg/Kg, tempo de aquecimento = 6,5 h.



Fonte: Autor (2014).

A Tabela 6 apresenta as eficiências de remoção em mistura dos compostos BTEX (solução multicomponente) nos diversos ensaios de termodessorção realizados e os respectivos desvios padrões (*SD*) das estimativas.

Tabela 6 – Eficiências de remoção dos compostos BTEX em solução multicomponente em solo areno-argiloso nos diferentes pontos de amostragem do arranjo 2 (gradientes nos pontos 4, 5, 6 e 7). T = 150 °C, tempo de aquecimento = 6,5 h.

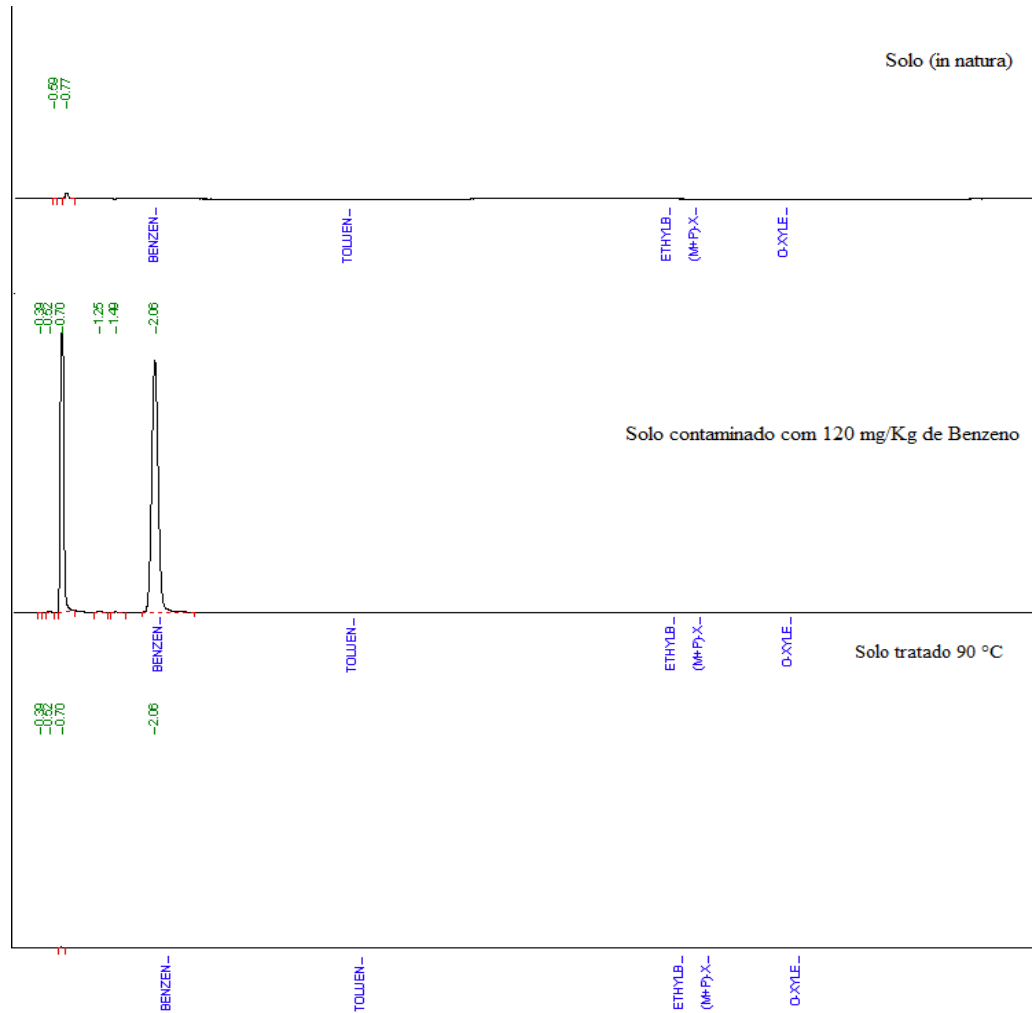
Contaminante (Ponto de análise)	Concentração inicial no solo (mg/kg)	Concentração final no solo (mg/kg)	Eficiência de remoção %	<i>SD</i>
Benzeno (p4)	108,9	0,44	99,6	0,182
Benzeno (p5)	117,6	0,99	99,2	
Benzeno (p6)	113,3	0,66	99,4	
Benzeno (p7)	128,8	0,86	99,3	
Tolueno (p4)	112,5	1,77	98,4	0,618
Tolueno (p5)	108,3	0,22	99,8	
Tolueno (p6)	122,2	0,49	99,6	
Tolueno (p7)	124,5	0,59	99,5	
Isômeros C ₈ (p4)	120,4	1,01	99,2	0,301
Isômeros C ₈ (p5)	122,3	1,55	98,7	
Isômeros C ₈ (p6)	115,5	0,62	99,5	
Isômeros C ₈ (p7)	119,6	0,98	99,2	

Fonte: Autor (2014).

Os resultados da Figura 15 e Tabela 6 mostram que nas condições testadas a remoção de BTEX foi total em todos os pontos amostrados (4, 5, 6 e 7) segundo o arranjo 2, que corresponde a uma cobertura quase total (~ 90 %) do volume de solo tratado no recipiente de trabalho. Estes resultados confirmam a aplicabilidade da termodessorção como técnica de remoção de compostos orgânicos com ponto de ebulição inferior a 150 °C em amostras de solo contaminado.

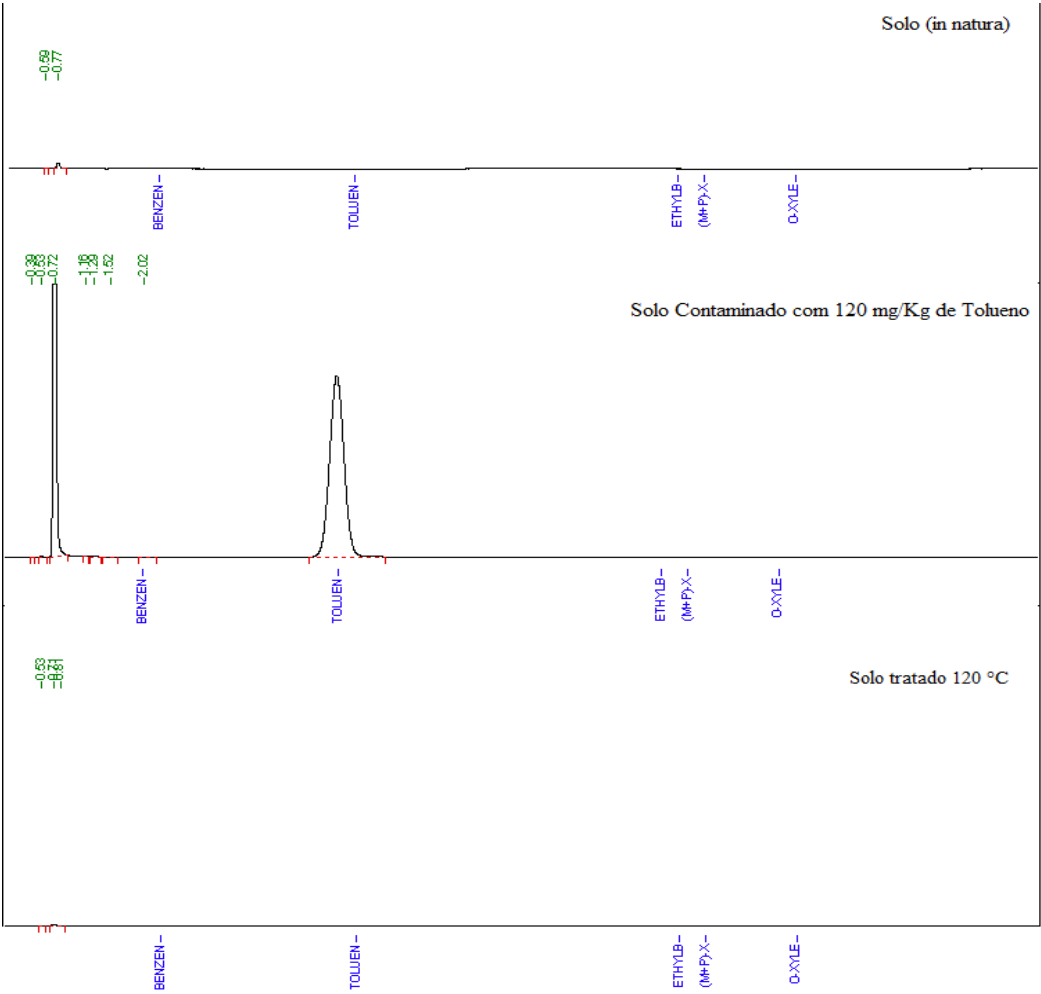
Para a continuidade dos estudos de termodessorção foram realizados ensaios no modo mono componente empregando o arranjo 2 para o solo contaminado isoladamente com benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros C₈). Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18 e Tabela 7.

Figura 16 – Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 4 para a remoção de benzeno. $C_0 = 120 \pm 5$ mg/Kg, tempo de aquecimento = 2 h.



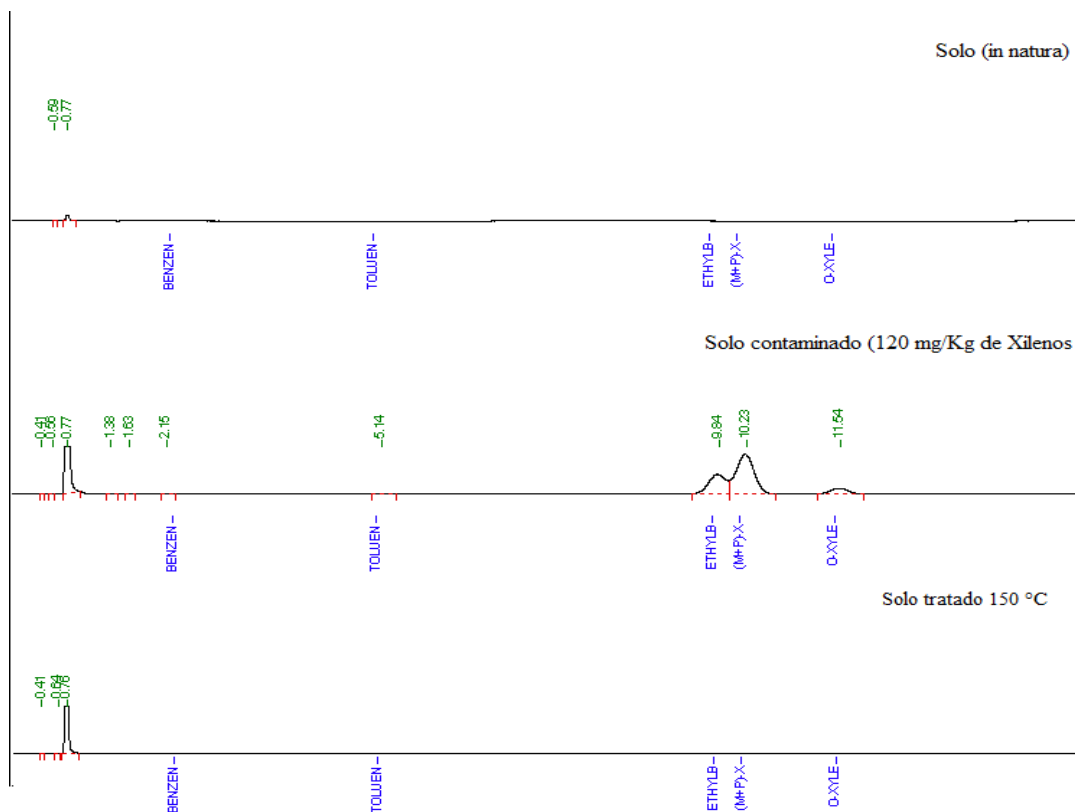
Fonte: Autor (2014).

Figura 17 – Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 5 para a remoção de tolueno. $C_0 = 120 \pm 5$ mg/Kg, tempo de aquecimento = 5 h.



Fonte: Autor (2014).

Figura 18 – Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 7 para a remoção de isômeros C_8 (etilbenzeno, *o,m,p*-xilenos). $C_0 = 120 \pm 5$ mg/Kg, tempo de aquecimento = 6,5 h.



Fonte: Autor (2014).

Nas Figuras 14, 15 e 16 observam-se eficiências de remoções superiores a 95 % de benzeno e totais (100 %) de tolueno e isômeros C_8 nos tratamentos térmicos realizados individualmente a 80, 110 e 150 °C, respectivamente, nos pontos de amostragem 4, 5 e 7. Assim na condição de tratamento por contaminação individual de cada aromático o sistema empregado apresenta elevada eficiência de remoção em tempos mais curtos, o que é importante do ponto de vista econômico de uma futura aplicação em maior escala.

A Tabela 7, apresenta as eficiências de remoção individual dos compostos BTEX (soluções monocomponentes) nos diversos ensaios de termodessorção realizados.

Tabela 7 – Eficiências de remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros C₈) em solo areno-argiloso nos diferentes pontos de amostragem do arranjo 2 (gradientes nos pontos 4, 5, 6 e 7).

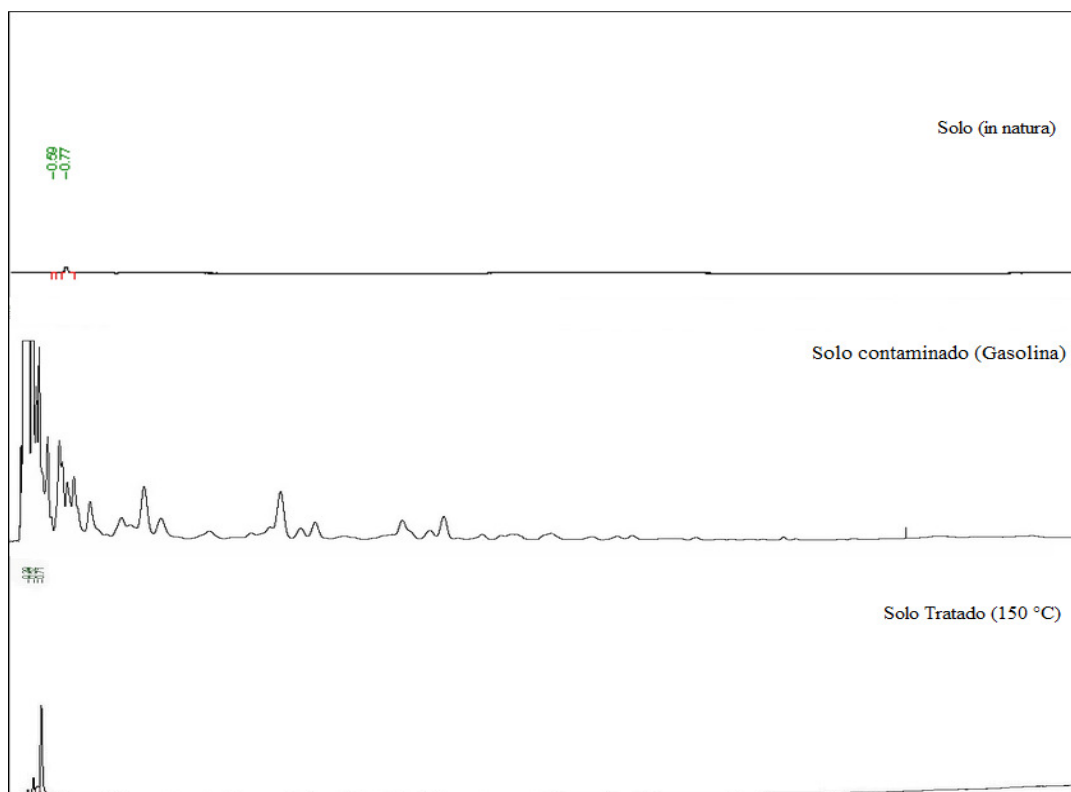
Contaminante (Ponto de análise)	Temp. (°C)	Concentração inicial no solo (mg/kg)	Concentração final no solo (mg/kg)	Eficiência de remoção %	SD
Benzeno (p4)	96	105,2	0,51	99,5	0,203
Benzeno (p5)	93	118,1	1,05	99,1	
Benzeno (p6)	92	112,7	0,88	99,2	
Benzeno (p7)	82	108,9	1,02	99,1	
Tolueno (p4)	153	122,8	2,11	98,3	0,607
Tolueno (p5)	152	110,4	0,92	99,2	
Tolueno (p6)	129	120,3	0,35	99,7	
Tolueno (p7)	110	118,6	0,77	99,4	
Isômeros C ₈ (p4)	184	109,4	0,89	99,2	0,349
Isômeros C ₈ (p5)	181	116,7	1,33	98,9	
Isômeros C ₈ (p6)	161	134,1	2,12	98,4	
Isômeros C ₈ (p7)	152	124,5	1,09	99,1	

Fonte: Autor (2014).

Os valores de eficiência de termodessorção da Tabela 7 correspondem a concentrações residuais média no solo de 0,93 mg/kg para o benzeno; 1,02 mg/kg para o tolueno e de 1,32 mg/kg para a mistura de etilbenzeno e xilenos (isômeros com oito átomos de carbono). Estas concentrações, por sua vez, ultrapassam, a exceção do etilbenzeno, os valores orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 420/2009, posteriormente alterada pela Resolução CONAMA n° 460/2013 (CONAMA, 2013), para a presença de hidrocarbonetos aromáticos voláteis em solos e águas subterrâneas sob a ótica da prevenção (0,03 mg/kg para o benzeno; 0,14 mg/kg para o tolueno; 0,013 mg/kg para os xilenos e 6,2 mg/kg para o etilbenzeno). Entretanto, do ponto de vista dos limites da investigação (critério de identificação de áreas contaminadas) tais valores de concentração, a exceção do benzeno, são compatíveis com a referência definida para a caracterização de áreas agrícolas. Neste caso os valores da resolução são de: 0,06 mg/kg para o benzeno; 30 mg/kg para o tolueno; 25 mg/kg para os xilenos e 35 mg/kg para o etilbenzeno

A Figura 19 apresenta os resultados cromatográficos da análise do solo contaminado com gasolina comercial brasileira (75 % de gasolina + 25 % álcool).

Figura 19 – Cromatograma típico do solo areno-argiloso no ponto de amostragem 7 para a remoção de hidrocarbonetos totais em amostra de gasolina comercial brasileira. $C_0 = 20 \pm 5 \text{ mg/Kg}$, Tempo de aquecimento = 6,5 h.



Fonte: Autor (2014).

A análise de hidrocarbonetos petroquímicos totais (TPH) mostra, nas condições testadas, uma remoção de 96,3 % ou $\text{TPH} < 1 \text{ ppm}$ ($SD = 0,321$) dos compostos presentes no solo contaminado com gasolina comercial brasileira, o que confirma também a aplicabilidade da termodessorção como técnica de tratamento de amostras quimicamente mais complexas.

A eficiência do tratamento segundo o sistema de dessorção térmica de hidrocarbonetos petroquímicos foi também estudada por Fernandes e Minniceli (2012), apresentando valores superiores a 99,99 %. O processo utilizado apresentava as seguintes características: 15 toneladas de solo/hora, consumo de 225 kWh, 100 litros de água/tonelada de solo, 45 kg de GLP/tonelada de solo em uma área pavimentada de 2.500 m². Os autores analisaram para acompanhamento dos processos: óleos e graxas, umidade, granulometria, concentração de BTEX, teor de chumbo, cor; odor; aspecto e estado físico, concentração de compostos orgânicos voláteis (VOCs), TPH (*total petroleum hydrocarbon*); TPH GRO

(*gasoline range organics*) e TPH DRO (*diesel range organics*). O solo tratado por esse sistema apresentou TPH < 50 ppm e Benzeno < 500 ppb.

Falciglia *et al.* (2011) estudaram a termodessorção em amostras de solo e argila contaminadas com diesel em nível laboratorial. As temperaturas utilizadas variaram entre 100 e 300 °C e os tempos de residência entre 5 e 30 minutos. Os resultados mostraram que a temperatura de 175 °C é suficiente para remoção total dos orgânicos do solo e valores de 250 °C são requeridos para a argila. A cinética de termodessorção foi tipicamente de primeira ordem.

Bonnard *et al.* (2010) investigaram a termodessorção com técnica de tratamento de solo contaminado com PAHs o qual se mostrava genotóxico para o desenvolvimento de minhocas. Os autores trataram com uma unidade móvel cerca de 30 ton de solo a temperaturas em torno de 500 °C. Os resultados mostraram reduções da concentração inicial de PAHs de 1846 para 101 mg/kg após termodessorção e uma considerável, mas não total, redução da genotoxicidade.

Chawla e Pourhashemi (2006) estudaram o efeito da temperatura (777 e 1027 °C) e da umidade natural do solo na remoção de naftaleno e sal sódico do ácido 3-nitrobenzeno sulfônico. Os autores observaram, após análises das curvas térmicas, regiões muito mais quentes no topo quando comparado às seções de meio e fundo do forno elétrico utilizado (sistema fechado). Os tempos de residência a 777 °C para remoção de 100 % de naftaleno (ponto de ebulição de 218 °C) foram de 30, 27 e 25 minutos, respectivamente, para umidades de 18,6; 9,3 e 4,7 %; enquanto que para o derivado sulfônicos nas mesmas condições de tratamento os mesmos foram de 40, 30 e 30 minutos.

5.1.1 Caracterização das amostras de solo após tratamento termodessortivo

O solo utilizado nesta pesquisa, conforme as caracterizações apresentadas na Tabela 8 pode ser classificado como areno-argiloso com características geológicas da Formação Barreiras. De acordo com o sistema brasileiro de classificação, trata-se de Neossolo quartzarênico, que é pouco desenvolvido, e apresenta uma sequência de horizontes A (camada superior em contato com a matéria orgânica) e C (camada inferior próxima a rocha) de profundo a muito profundo, constituído essencialmente, de grãos de quartzo. A coloração é ligeiramente escura no horizonte A, amarelada ou cinzenta claro no horizonte C.

Solos areno-argilosos como o utilizado nesta pesquisa são pobres, praticamente sem reservas de nutriente e de baixa capacidade de retenção de água para as plantas (TOMÉ Jr., 1999).

Tabela 8 – Caracterização físico-química do solo areno-argiloso natural utilizado na pesquisa.

Granulometria								
Amostra	Identificação	Prof. (cm)	Composição Granulométrica					Classificação textural
			Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila natural	
Poço 1	<i>Solo1</i>	100	373	457	50	129	45	Areia franca
Poço 2	<i>Solo2</i>	100	469	398	55	78	45	Areia franca
Poço 3	<i>Solo3</i>	100	340	479	71	110	54	Areia franca
Propriedades físico-químicas								
Grau de Floculação (g/100g)	Densidade (g/cm ³)		Umidade (g/100g)			pH		CE dS/m
	Global	Partícula	0,033 Mpa	1,500 MPa	Água útil	Água		
63	1,50	2,65	5,24	2,95	2,29	5,5		0,25
42	1,57	2,66	5,00	2,76	2,24	6,1		0,26
51	1,56	2,69	5,82	3,12	2,70	6,3		0,23
Complexo sortivo (cmol/kg)								
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	S	CTC	PST
1,50	1,10	0,85	0,20	0,15	1,49	3,65	3,19	5
1,00	1,00	0,19	0,15	0,15	1,49	2,15	3,96	5
1,30	1,20	0,09	0,18	0,15	1,16	2,77	3,79	5
Fertilidade								
C (g/kg)		N (g/kg)		C/N	MO (g/kg)		P _{assim.} (mg/kg)	
1,62		0,16		10	2,79		90	
1,68		0,18		9	2,90		101	
1,56		0,13		12	2,69		66	

H⁺ + Al³⁺: acidez potencial, S: bases trocáveis (Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺), CTC: capacidade de cátions trocáveis (S + H⁺ + Al³⁺), PST: porcentagem de sódio trocável. MO: matéria orgânica, P_{assim.}: fósforo assimilável.

Fonte: Laboratório de solos da Universidade Federal do Ceará.

Os resultados da Tabela 8 mostram um solo de fertilidade pobre, com baixo teor de matéria orgânica. Do ponto de vista eletrolítico, a condutividade é baixa. Quanto a granulometria, as amostras de solo apresentam-se homogêneas e tipicamente caracterizadas como areia franca. O solo é ácido (pH < 7), o que acarreta deficiência em Ca, Mg e K, toxidez por alumínio, baixa saturação por bases, baixa CTC Efetiva e maior susceptibilidade aos processos erosivos. Com base nestas considerações, o solo do poço 2 por apresentar maiores capacidade de troca de cátions, condutividades, matéria orgânica e fósforo foi utilizado em todos os experimentos de termodesorção ao longo da pesquisa. Em tempo, tais características ligadas a polaridade e complexação na composição do solo podem ser úteis para a fixação, por adsorção, dos compostos orgânicos voláteis em estudo.

Os resultados da análise dos solos para os diferentes contaminantes selecionados (BTX e gasolina) após tratamento termodesortivo estão apresentados nas Tabelas 9 e 10 a seguir.

Tabela 9 – Caracterização físico-química do solo areno-argiloso (poço 2) úmido e contaminado com benzeno, tolueno, xilenos e gasolina comercial brasileira.

Granulometria								
Amostra	Identificação	Composição Granulométrica						Classificação textural
		Prof. (cm)	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila natural	
Benzeno	poço 2	100	367	476	79	78	39	Areia franca
BTEX	poço 2	100	380	469	74	77	50	Areia franca
Gasolina	poço 2	100	349	495	71	85	39	Areia franca
Tolueno	poço 2	100	342	500	79	79	51	Areia franca
Isom.C8	poço 2	100	361	489	70	80	44	Areia franca
Propriedades físico-químicas								
Grau de Floculação (g/100g)	Densidade (g/cm³)		Umidade (g/100g)			pH	CE dS/m	
	Global	Partícula	0,033 Mpa	1,500 MPa	Água útil	Água		
50	1,60	2,66	9,29	3,03	1,26	6,4	0,15	
35	1,58	2,69	6,69	2,97	1,72	6,3	0,13	
54	1,59	2,69	9,64	3,12	1,52	6,2	0,12	
35	1,58	2,74	8,31	2,93	1,38	6,2	0,14	
45	1,58	2,69	8,45	2,81	1,64	6,2	0,14	
Complexo sortivo (cmol/kg)								
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	H ⁺ + Al ³⁺	S	CTC	PST
0,90	0,80	0,11	0,15	0,10	0,99	2,0	3,0	4
0,80	0,70	0,09	0,14	0,20	0,99	1,7	2,7	3
1,00	0,90	0,09	0,15	0,20	0,99	2,1	3,1	3
1,00	1,00	0,10	0,13	0,20	0,99	2,2	3,2	3
0,90	0,80	0,09	0,14	0,20	0,99	1,9	2,9	3
Fertilidade								
C (g/kg)		N (g/kg)	C/N		MO (g/kg)		P _{assim.} (mg/kg)	
1,77		0,19	10		6,10		90	
1,83		0,20	9		6,31		81	
1,62		0,15	11		5,59		83	
1,80		0,19	10		6,21		86	
1,92		0,21	9		6,62		80	

H⁺ + Al³⁺: acidez potencial, S: bases trocáveis (Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺), CTC: capacidade de cátions trocáveis (S + H⁺ + Al³⁺), PST: porcentagem de sódio trocável. MO: matéria orgânica, P_{assim.}: fósforo assimilável.

Fonte: Laboratório de solos da Universidade Federal do Ceará.

Tabela 10 – Caracterização físico-química do solo areno-argiloso (poço 2) após tratamento por dessorção térmica para remoção de benzeno, tolueno, xilenos e gasolina comercial brasileira.

Granulometria								
Amostra	Identificação	Prof. (cm)	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Argila natural	Classificação textural
Benzeno	poço 2	100	412	459	65	64	22	Areia franca
Tolueno	poço 2	100	462	418	70	60	27	Areia franca
Isom.C8	poço 2	100	252	595	74	79	31	Areia franca
BTEX	poço 2	100	283	549	86	82	43	Areia franca
Gasolina	poço 2	100	388	451	90	71	36	Areia franca
Propriedades físico-químicas								
Grau de Floculação (g/100g)	Densidade (g/cm ³)		Umidade (g/100g)			pH	CE dS/m	
	Global	Partícula	0,033 Mpa	1,500 Mpa	Água útil	Água		
66	1,65	2,65	3,13	2,42	0,71	6,3		0,23
55	1,67	2,65	3,42	2,78	0,64	6,2		0,27
61	1,71	2,41	3,87	2,54	1,33	5,9		0,28
48	1,72	2,68	5,56	2,87	1,69	6,1		0,21
49	1,59	2,64	5,20	2,80	1,40	6,0		0,17
Complexo sortivo (cmol/kg)								
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ⁺ + Al ³⁺	Al ³⁺	S	CTC	PST
1,00	1,00	0,09	0,18	1,16	0,10	2,3	3,4	3
1,00	0,80	0,08	0,17	1,32	0,10	2,1	3,4	2
0,80	0,80	0,08	0,15	0,99	0,15	1,8	2,8	3
1,80	1,60	0,06	0,17	0,99	0,30	3,6	2,6	1
1,50	1,80	0,06	0,15	0,66	0,25	3,5	2,2	1
Fertilidade								
C (g/kg)		N (g/kg)		C/N	MO (g/kg)		P _{assim.} (mg/kg)	
1,89		0,19		10	2,52		80	
2,13		0,23		9	2,34		86	
1,99		0,17		12	2,41		76	
1,95		0,19		10	2,72		66	
1,65		0,15		11	2,69		65	

H⁺ + Al³⁺: acidez potencial, S: bases trocáveis (Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺), CTC: capacidade de cátions trocáveis (S + H⁺ + Al³⁺), PST: porcentagem de sódio trocável. MO: matéria orgânica, P_{assim.}: fósforo assimilável.

Fonte: Laboratório de solos da Universidade Federal do Ceará.

A análise do solo contaminado mostra propriedades granulométricas e físico-químicas semelhantes ao solo natural exceto quanto às características de água útil, capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica. Em geral os teores matéria orgânica (MO) aumentaram em função da adição das soluções de compostos orgânicos representados pelo benzeno, tolueno, xilenos e gasolina comercial brasileira. Neste caso, é preciso observar que esta matéria orgânica é eminentemente tóxica e pode ser prejudicial ao crescimento de

diversas culturas vegetais. Os valores de água útil diminuíram em função do caráter hidrofóbico das moléculas aromáticas que alteram a disponibilidade de água para a planta. Os valores mais baixos da CTC podem ser explicados a partir de uma certa desestruturação da cristalinidade dos solos devido a adsorção das moléculas orgânicas a grupos carregados do solo, dificultando as trocas iônicas com K, Na, Ca e Mg (TOMÉ Jr., 1999). Esse mesmo efeito ocorre com o sódio trocável, embora em menor intensidade.

Para os solos contaminados após tratamento termodesortivo, os resultados da Tabela 10 mostram comparativamente que houve redução do teor de matéria orgânica, observando-se valores próximos ao do solo natural, o que caracteriza pouco prejuízo a carga orgânica natural do solo. Os valores de CTC e PST diminuíram a níveis um pouco menores que o do solo natural, identificando um efeito mais pronunciado de redução das características higroscópicas do solo decorrente da remoção de água por ação térmica e de uma possível desestruturação da cristalinidade de solo, que pode ocorrer nas condições de tratamento aplicadas.

Em geral, o tratamento por dessorção térmica nas condições em estudo quando aplicado ao solo areno-argiloso produz alterações de natureza físico-químicas que não descaracterizam suas potencialidades agronômicas.

Considerando que, em condições naturais, esses solos são quimicamente pobres, os usos e tratamentos termodesortivos que favorecem a alteração de suas características físicas são menos desfavoráveis em termos de qualidade ambiental do que do ponto de vista agronômico, justificando em uma ótica mais simples a sua aplicação.

6 CONCLUSÕES

A partir da realização deste trabalho foi possível concluir que:

- Entre as configurações testadas o arranjo com 4 seções de amostragem apresenta uma maior abrangência no monitoramento das concentrações dos compostos BTEX na coluna de solo. Nesta condição, foi possível avaliar 90 % da quantidade de solo contaminado com os aromáticos em estudo.
- Destacadamente a partir da própria constituição geométrica das resistências empregadas a um notório problema de transferência de calor que impede a homogeneidade térmica do sistema, o que faz com que no fundo do reator (a 1,1 cm da base) não sejam atingidas temperaturas superiores a 100 °C, mesmo após 6,5 h de tratamento térmico, tempo de residência suficiente para a termodessorção dos xilenos e hidrocarbonetos mais pesados da gasolina .
- Do ponto da eficiência de termodessorção ao longo de uma extensão de 90 % da coluna solo, os maiores valores de remoção dos hidrocarbonetos, entre 98,3 e 99,7 %, foram encontrados nas condições de: 80 °C e tempo de residência de 2 h para o benzeno, 110 °C e tempo de residência de 5 h para o tolueno e 150 °C e tempo de residência de 6,5 h para a mistura de etilbenzeno e xilenos (isômeros C₈). Estes resultados foram verificados nos modos mono e multicomponentes das soluções de BTEX.
- No tratamento da gasolina comercial os valores ótimos de eficiência de tratamento corresponderam a remoções de 96,3 % após 6,5 h de tratamento a 150 °C segundo a configuração de 4 pontos adotadas para o monitoramento das amostras sob termodessorção.
- A caracterização agronômica das amostras após tratamento por dessorção térmica mostra solos com propriedades granulométricas (composição e textura) e físico-química (densidade, pH, umidade, etc) semelhantes. Por outro lado, os parâmetros de teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e sódio trocável diminuíram a níveis pouco menores que o do solo natural, identificando um efeito mais pronunciado de redução das características higroscópicas do solo decorrente da remoção de água por ação térmica e de uma possível desestruturação da cristalinidade que pode ocorrer nas condições de tratamento aplicadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros sugere-se:

- a) Avaliar a aplicabilidade da termodessorção na degradação de outros tipos de solos.
- b) Realizar testes de cultivos agronômicos com espécies vegetais compatíveis a cada tipo de solo testado, antes e após o tratamento dessortivo.
- c) Investigar o uso de outras moléculas de interesse ambiental em estudos de remoção por termodessorção.

REFERÊNCIAS

ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. Disponível em: <http://www.abas.org/educacao.php>. Acesso em: 25/07/2013.

ABDANUR, A. **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: estudo de caso na refinaria Caxias/RJ**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná – Curitiba, 142 p., 2005.

Agência Nacional de Águas (ANA). Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Brasília. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/sprtew/recursoshidricos.asp>. Acesso em: 25/07/2013, 2005a.

Agência Nacional de Águas (ANA). Disponibilidade e demandas de recursos hídricos no Brasil. Brasília. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/sprtew/recursoshidricos.asp> Acesso em: 25/07/2013, 2005b.

AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I.; GIDAKAROS, E. BTEX and MTBE adsorption on to raw and thermally modified diatomite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 136-143, 2010.

ALVEAL, C. **Os desbravadores: a Petrobrás e a construção do Brasil industrial**. Rio de Janeiro. Relume Dumará, 243 p., 1994.

ANP, 2012 Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis Anuário Estatístico 2012, Tabela 1.2 – Produção de petróleo, segundo Regiões Geográficas, Países e Blocos Econômicos – 2002-2011. Disponível em: <
<http://www.anp.gov.br/?pg=62463&m=anu%E1rio%20estat%EDstico%202012&t1=&t2=anu%E1rio%20estat%EDstico%202012&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1375049772905>>. Acesso em: 28 de julho de 2013.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Maio, 2013.

BAIRD, C.; CANN, M. Química ambiental. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 844 p., 2011.

Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Superintendência de Desenvolvimento e Produção – SDP1º de julho de 2013.

BONAARD, S.; DEVIN, S.; LEYVAL, C.; MOREL, J-L, VASSEUR, P. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 73, p. 955-960, 2010.

BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. **Aquífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul**. Curitiba: Maxigráfica, 214p., 2004.

BORJAS, B. Y. T. **Desenvolvimento de um sistema de dessorção térmica “ex situ”**. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 104 f., 2009.

BRASIL, Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2ª edição revisada - Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 110 p., 2006.

BRITO, F.V.; OLIVEIRA, A.S.; NEVES, H.C.; AZEVEDO, J.A.T.; BHERING, D.L.; REIS, S.M.; MACHADO, M.C.S.; AZEVEDO, G.C.; CARVALHAES, G.K. Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, outubro, 2005.

CATALUÑA, R.; SILVA, R. Desenvolvimento de um equipamento para avaliação do efeito do etanol na pressão de vapor e entalpia de vaporização em gasolinas automotivas. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 580-585, 2006.

CHAVES, A. **Monitoramento de águas subterrâneas em um empreendimento potencialmente poluidor do Município de Santa Maria/RS, Santa Maria – RS/Brasil**. Dissertação (Mestrado), 153 f., 2009.

CHAWLA, R. C.; POURHASHEMI, A. Contaminant removal from dry and wet sands by thermal desorption. **Int. J. Environment and Waste Management**, v. 1, n. 1, p. 39-48, 2006.

COELHO, E. P. M. **Avaliação da correlação entre os parâmetros, carbono orgânico total e elementos tóxicos em solo de posto de serviço e revenda de combustíveis**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 103 f., 2011.

CONAMA. RESOLUÇÃO Nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 25/02/2014.

CONAMA. RESOLUÇÃO Nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 03/03/2014.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave?. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

CORSEUIL, H. X.; AIRES, J. R.; ALVAREZ, P. J. J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil. **Hazardous Waste & Hazardous Materials**, v. 13, n.2, p. 213-221, 1996.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural bioremediation perspectives for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 7-8, p. 311-318, 1996.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 25; p 135-224, 2001.

D'ANNIBALE, A., ROSETTO, F. LEONARDI, V., FEDERICI, F., & PETRUCCIOLI, M. Role of autochthonous filamentous fungi in bioremediation of a soil. historically contaminated with aromatic hydrocarbons. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 72, n. 1, p. 28-36, 2006.

DUARTE, A. P. L. **Avaliação de propriedades termo-hidráulicas de solos requeridas na aplicação da técnica de dessorção térmica.** Tese (Doutorado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 290f., 2004.

EWEIS, J.B.; ERGAS, S.J.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. **Bioremediation Principles.** Macgrow-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 1998

EZQUERRO, O.; TENA, M.; ORTIZ, G.; PONS, B. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1035, n. 1, p. 17-22, 2004.

FALCIGLIA, P. P.; GIUSTRA, M. G.; VAGLIASINDI, F. G.A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: Influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, n. 1, p. 392-400, 2011.

FERNANDES, R. L.; FERREIRA, J. P. **Estudos dos efeitos da remediação eletrocinética em um solo contaminado por hidrocarbonetos.** Projeto de Graduação (TCC), Rio de Janeiro: UFRJ, Escola Politécnica, 95 p., 2010.

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

FINOTTI, A. R., CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. Contaminações Subterrâneas com Combustíveis Derivados de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira, RBRH - **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n.2, p. 29-46, 2001.

FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; OLIVEIRA, R. C.; ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1539-1544, 2007.

GALBRAITH, J.K. **O novo estado industrial.** São Paulo: Abril Cultural, 298 p., 1982.

HOBBSAWN, Eric. **A era dos extremos: o breve século XX (1914-1991).** São Paulo: companhia das letras, 600 p., 1995.

IGM - Instituto Geológico e Mineiro. Água Subterrânea: Conhecer para Preservar o Futuro. Instituto Geológico e Mineiro, Publicação sob o Projeto nº P-IV-1052 do Programa Ciência Viva 2001, disponível em: http://e-Geo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online/diversos/agua_subterranea/indice.htm. Acesso em: 17/07/2013.

KULAKOW, P. A Guide to Thermal Desorption. Hazardous Substance Research Centers. Disponível em: <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/Tosc/desorp.pdf>. Acesso em: 29/07/2013.

MANKIW, N. Introdução à Economia: Princípios de Micro e Macroeconomia. Rio de Janeiro: Editora. Campus, 805 p., 1998.

MARCHETTI, M. D. **Tratamento de águas subterrâneas contaminadas com BTEX utilizando processo oxidativo Fenton.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 89f, 2009.

MARQUES, C. E. B. M; PUGAS, C. G. S; SILVA, F. F.; MACEDO, M. H. A, O
Licenciamento Ambiental dos Postos de Revenda Varejista de Combustíveis de Goiânia.
Universidade Católica de Goiás, Departamento de Engenharia. Goiânia-GO, 2005.

MARTIN, J. A **economia mundial da energia**. São Paulo. UNESP - Universidade Estadual Paulista, 135 p., 1992.

MELO, A. M. S. **Estudo eletroquímico da trifluralina, adsorção em quitosana, interação com biossensores-DNA e toxicidade frente ao caramujo *biomphalaria glabatra***. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Alagoas. Alagoas- Maceió, Brasil, 2007.

MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, Brasil, 2007.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria MS nº 518/GM de 25 de março de 2004.

NANNI, A. S. **Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos e metais na área da refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS**, Dissertação (Mestrado), Porto Alegre: UFRGS, 110f., 2003.

NFESC - Naval Facilities Engineering Service Center. Application Guide for Thermal Desorption Systems. Technical Report TR-2090-ENV, Port Hueneme - California 93043-4370, 255 p., 1998.

OLIVEIRA, A. (coord.). Energia e Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro: Instituto de Economia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 1998.

OLIVEIRA, E.; BARKER, J. F; CHATZIS, I. Gasoline-water-ethanol interaction sand fluid properties. In: Natural Attenuation and Gasoline Oxygenates. **The international petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water**. Anaheim, California: Nov. 15-17, p.252-264, 2000.

OLIVEIRA, J. T. História do Espírito Santo. Vitória: Arquivo Público do Estado do Espírito Santo: Secretaria de Estado de Educação, 2008.

PENNER, G. C. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina como uso de detector de fotoionização**. Dissertação (Mestrado), São Carlos – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 109 f., 2000.

PERMAN, R.; MA, Y.; MCGILVRAY, J. COMMON, M. Natural Resource & Environmental Economics, Essex, England: Longman, 2th ed., 1999.

RAMOS, U. M. **Estudo da biodegradação de gasolina por bactérias presentes no solo da área de armazenamento e de distribuição de combustíveis no município de Ribeirão Preto**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, 93 f., 2006.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. Escrituras Editora, 2ª edição, 704 p., 2002.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**, 2ª edição, porto alegre – Brasil: Bookman, 256 p., 2009.

SANEAS, revista **Águas subterrâneas: uma alternativa de abastecimento abaixo da superfície da terra**. n. 29, 2008.

SARDELLA, A. Química, 5ª edição, Editora Ática, São Paulo, 2003.

SEMPLE, K. T.; REID, B. J.; FERMOR, T. R. Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 2, p. 269-283, 2001.

SHIKLOMANOV, I. A. World water resources: a new appraisal and assessment for the 21st century. Paris: UNESCO, p. 6, 1998.

SILVA, P. C. A. Reserva hídrica [manuscrito]: Aquífero Guarani e seu uso sustentável. Monografia (especialização) - Curso em Legislativo e Políticas Públicas, Câmara dos Deputados, Centro de Formação, Treinamento e Aperfeiçoamento (CEFOR), 80 p., 2011.

TERRATHERM. A Demonstration of In Situ Thermal Desorption Thermal Blankets and Wells. Terra Therm Environmental Services, Inc., set 1997, pp 01-04.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Treatment of gasoline contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 126, p. 86-90, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, n.1, v. 28, p. 61-64, 2005.

TRINDADE, P. V. O. **Avaliação das Técnicas de bioaumentação e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo**. 127f, 2002. Tese M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA (1999) **Monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons**. United States. EPA Remedial Technological Fact Sheet, EPA/600/F-98/021

FREITAS, V. A. **Desenvolvimento de equipamento para a aplicação da dessorção térmica *in situ***. Dissertação (Mestrado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 256 f., 2006.

VIEIRA, F. C. S. **Toxicidade de hidrocarbonetos monoaromáticos do petróleo sobre *Metamysidopsis longata* atlântica (crustacea: Mysidacea)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2004.

WOOD, P. A. Remediation Methods for Contaminated Sites In: Contaminated Land and its Reclamations. Thomas Telford, London, p. 47-71, 1997.

YERGIN, D. **O petróleo: uma história de ganância, dinheiro e poder.** Tradução de Leila Marina Di Natale, Maria Cristina Guimarães e Maria Cristina L. de Góes. 2. ed.; São Paulo: Scritta, 1994.

YEN. B. C., SCALON, B. Sanitary landfill settlement rates. J. Geotech. Div. Proc. Amer. Soc. Civ. Eng., 101(GTS), p. 45-485. 1975.

ANEXOS

Anexo A – Curvas de calibração do benzeno, tolueno, etilbenzeno, (*m,p*)-xilenos e (*o*)-xileno.

