



DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS E METAIS PESADOS EM SOLOS E SUA RELAÇÃO COM A MATÉRIA ORGÂNICA

D.G.B. Ramos^{1,*}, J.G. Mendonça Filho^{1,**}, H. Polivanov^{1,***}

¹Instituto de Geociências, Depto. de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Av. Athos da Silveira Ramos, 274^o, s/n – Prédio CCMN, Bloco G.

Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP: 21941-916

E-mail: *denize@geologia.ufrj.br, **graciano@geologia.ufrj.br, ***hpolivanov@gmail.com

Recebido para publicação em 06/07, aprova do para publicação em 12/07

RESUMO

Este trabalho apresenta a distribuição de compostos orgânicos (BTEX's, HPA's e BPC's) e metais pesados (Ba, Cr, Cu e Zn) em solo de mangue (Duque de Caxias/RJ). O solo é predominantemente argiloso (> 75%), com elevada condutividade elétrica e pH alcalino, apresentando os argilominerais caulinita, illita e esmectita. O COT (Carbono Orgânico Total) varia de 0,2 a 15,2%, sendo controlado pelos componentes orgânicos do grupo fitoclasto, principalmente cutículas. A predominância de matéria orgânica amorfa e cutículas degradadas indicam elevado grau de retrabalhamento microbiológico, porém com preservação da composição química, sugerindo um ambiente de condições óxica-disóxicas de deposição e decomposição da matéria orgânica.

ABSTRACT

This paper presents the distribution of organic compounds such as BTEX's, PAH's and PCB's and heavy metals (Ba, Cr, Cu and Zn) in a mangrove ecosystem (Duque de Caxias/RJ). The soil is composed predominantly of clays (> 75%), presenting high conductivity and alkaline pH. Caulinite, illite and smectite were the clay minerals identified. The TOC (Total Organic Carbon) values varies from 0.2 to 15.2%, being controlled by organic components from the phytoclast group, especially cuticles. The predominance of fluorescent amorphous organic matter and degraded plant debris (cuticles) indicates a high degree of microbiologic activity, preserving the original chemical composition of particulate organic compounds. These results suggest an environment with oxic-dysoxic conditions of deposition and decomposition of organic matter.

INTRODUÇÃO

A necessidade de encontrar soluções para os passivos ambientais gerados nas indústrias nas décadas de 60 a 80, e os desafios de utilizar os recursos naturais disponíveis sem comprometê-los, permitiu um avanço nas pesquisas científicas envolvidas com o tema;

sendo a degradação ambiental do planeta um dos assuntos mais polêmicos atualmente no mundo.

O crescimento industrial foi o maior responsável pela transformação do meio ambiente da Baía de Guanabara. O desenvolvimento industrial trouxe para o

seu entorno vários empreendimentos de grande poder poluidor, geradores de resíduos industriais e dejetos químicos; associados com o aumento da concentração populacional. A disposição e tratamento inadequados de resíduos e efluentes industriais ou domésticos permite a percolação de contaminantes, sendo alguns de natureza tóxica, para o solo e para as águas subterrâneas.

A área objeto deste trabalho era um local de descarte de resíduos chamado “Lixão” (vazadouro de resíduos) desde a década de 90. Possui aproximadamente 60.000 m² e margeia, a E-SE, a Baía de Guanabara, no interior da área da planta industrial da Petroflex Ind. & Com. S.A., no limite entre um de seus ecossistemas de manguezal remanescente e o aterro artificial realizado para a implantação do Pólo Industrial de Duque de Caxias (Figura 1).

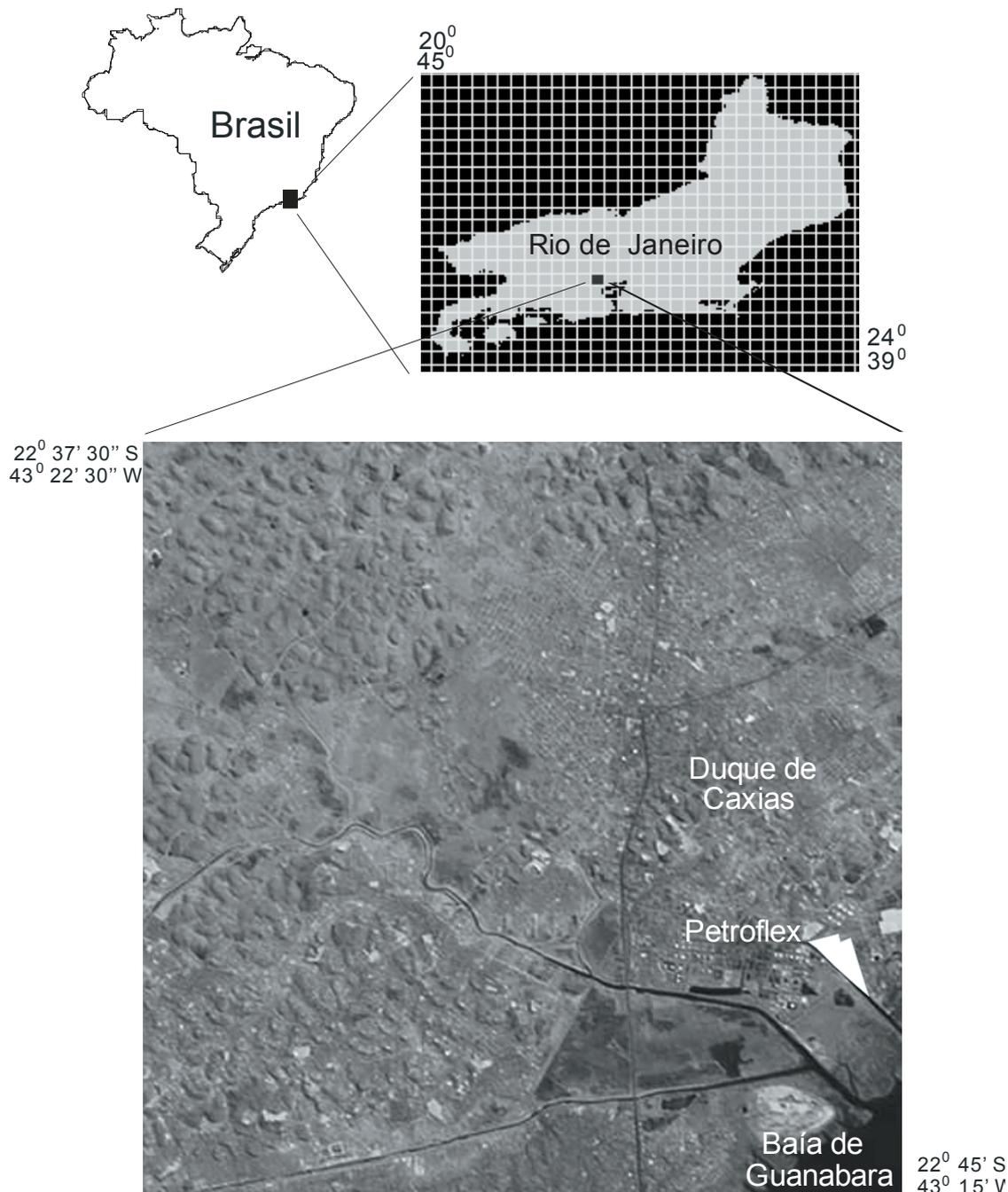


Figura 1: Localização da área estudada no Município de Duque de Caxias – RJ no Ecopolo de Duque de Caxias. Imagem de satélite com a localização da Petroflex na borda NW da Baía de Guanabara (Mapa do Estado do Rio de Janeiro, Carta: SF-23-Z-B-IV-1-SE – Fonte: http://www.aondefica.com/brasil_r_j.asp).

A partir de março/91, não mais se depositou resíduo na área, sendo posteriormente realizadas análises químicas dos solos e das coleções hídricas da área em questão (abril/92), e os resíduos gerados tais como - embalagem de quentinhas, sucata de esquadrias/construção civil, resíduos de segurança, trapos, papéis e papelões foram encaminhados para o Aterro Sanitário de Gramacho - RJ. Após este processo, realizou-se coleta manual seletiva de materiais recicláveis, sendo posteriormente o solo nivelado e recoberto com camadas de argila, onde foram plantadas mudas da vegetação nativa.

Devido ao odor desagradável e ao aspecto visual, os manguezais eram vistos como “lixões naturais”, e por isso em todo o mundo foram utilizados como áreas de despejo de lixo urbano, lançamento de esgotos domésticos e armazenamento de lixo ilegal (Clark, 1998).

A crescente conscientização ecológica, juntamente com diversos estudos ambientais, mostra que os manguezais são um dos mais importantes ecossistemas da Terra, devido ao seu papel como berçário natural para espécies continentais e marinhas. Além disso, os manguezais agem como purificadores de águas não tratadas (como por exemplo: esgotos domésticos e industriais), reterendo grande quantidade de nutrientes e metais pesados, funcionando como filtros naturais (FAPERJ, 2000).

O emprego da multidisciplinariedade no estudo de contaminantes em solos e água tem apresentado excelentes resultados no que se refere à caracterização e a solução do problema de contaminação. Para compreender a interação de compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos em uma área de manguezal, se faz necessário compreender a geologia e a geoquímica, assim como a hidrogeologia local. Desta forma será possível orientar as atividades de prospecção e diagnóstico dos impactos gerados, bem como o desenvolvimento de uma técnica de remediação adequada.

Os resíduos descartados no ambiente não têm tido atenção devida e, hoje, são encontradas inúmeras áreas contaminadas. A falta de informação, de infra-estrutura e de ética em relação ao destino destes resíduos são, geralmente, empecilhos para que seja alcançado no Brasil um nível de desenvolvimento sócio-ambiental sustentável.

Desta forma, esta pesquisa teve como objetivo caracterizar a distribuição de contaminantes orgânicos (BTEX's, HPA's e PCB's) e metais pesados (bário, cromo, cobre e zinco) em área de mangue. Para tanto, foram comparadas análises químicas realizadas no ano de 1992, para estes componentes; com análises de junho de 2003, utilizando duas normatizações bastante aceitas atualmente, a chamada “Nova Lista da Holanda” (norma holandesa – Ditch Reference Framework STI-Values – VROM, 2000) e a recentemente lançada “Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas no Estado de São Paulo” (normas CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP) (Casarini *et al.*, 2001). A área estudada encontra-se no aterro construído, operado e desativado no Complexo Manguezal, situado na Petroflex Ind. & Com. S.A.

Os metais pesados referem-se a uma classe de elementos químicos, muitos dos quais são venenosos para os seres humanos. Os aqui discutidos – Bário (Ba^{+2}), Cobre (Cu^{+2}), Cromo (Cr^{+3}/Cr^{+6}) e Zinco (Zn^{+2}) – apresentam riscos ambientais em razão do seu uso intenso e toxicidade, além de serem encontrados na área de estudo. Já os compostos orgânicos estudados neste trabalho são produtos tóxicos, reconhecidamente cancerígenos, e provavelmente mutagênicos. Eles são carregados pela chuva podendo assim contaminar o solo, a água (ao atingir rios), lençóis freáticos e galerias de águas pluviais, prejudicando toda a população. Causam impactos nas várias formas de vida e na saúde dos organismos que nele vivem. Esses impactos podem se traduzir em efeitos tóxicos agudos e crônicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo, possui aproximadamente 60.000 m² e margeia, a E-SE, a Baía de Guanabara, no interior da área da planta industrial da Petroflex Ind. & Com. S.A., no limite entre um de seus ecossistemas de manguezal remanescente e o aterro artificial realizado para a implantação do Pólo Industrial de Duque de Caxias.

A pesquisa concentra-se no Ecopolo de Campos Elíseos, município de Duque de Caxias (RJ), no ecossistema manguezal. Ramos, 2001 serviu-se de sondagens realizadas através da técnica de cravação direta (*Direct Push*) para a realização de um mapeamento pedológico a fim de melhor caracterizar a área de estudo (Figura 2). A área apresenta um solo

hidromórfico salino, com comportamento plástico, pedologicamente classificado como gleissolo com forte influência do lençol freático, em um ambiente caracterizado como redutor devido à saturação por água.

Após investigação da área, definiu-se a realização de 5 sondagens (Figura 3), com retirada de 20 amostras indeformadas com o Amostrador *Shelby* (Figura 4a) utilizando equipamento similar ao usado para ensaios de SPT (*Standard Penetration Test*) (Figura 4b).

Os materiais coletados, acondicionado em sacos plásticos e mantidos sob refrigeração, foram posteriores analisados através de ensaios físicos, químicos, mineralógicos e organopetrográficos.

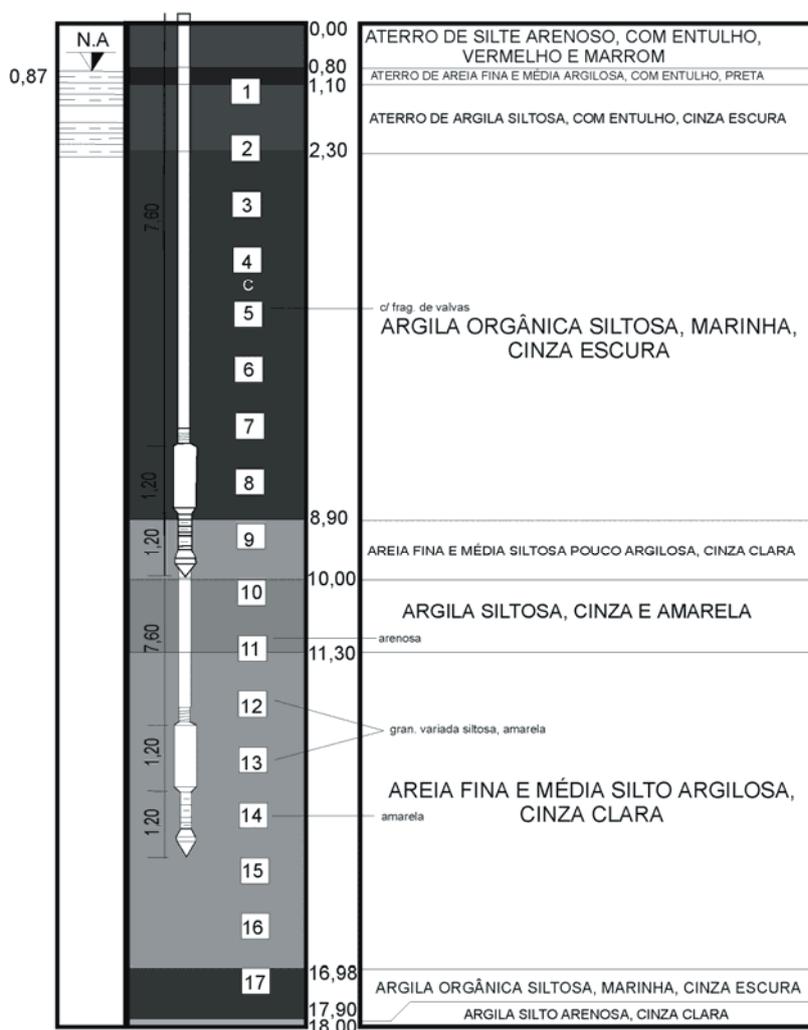


Figura 2: Sondagem G5 realizada em dezembro de 2000 mostrando a disposição das camadas na área estudada.

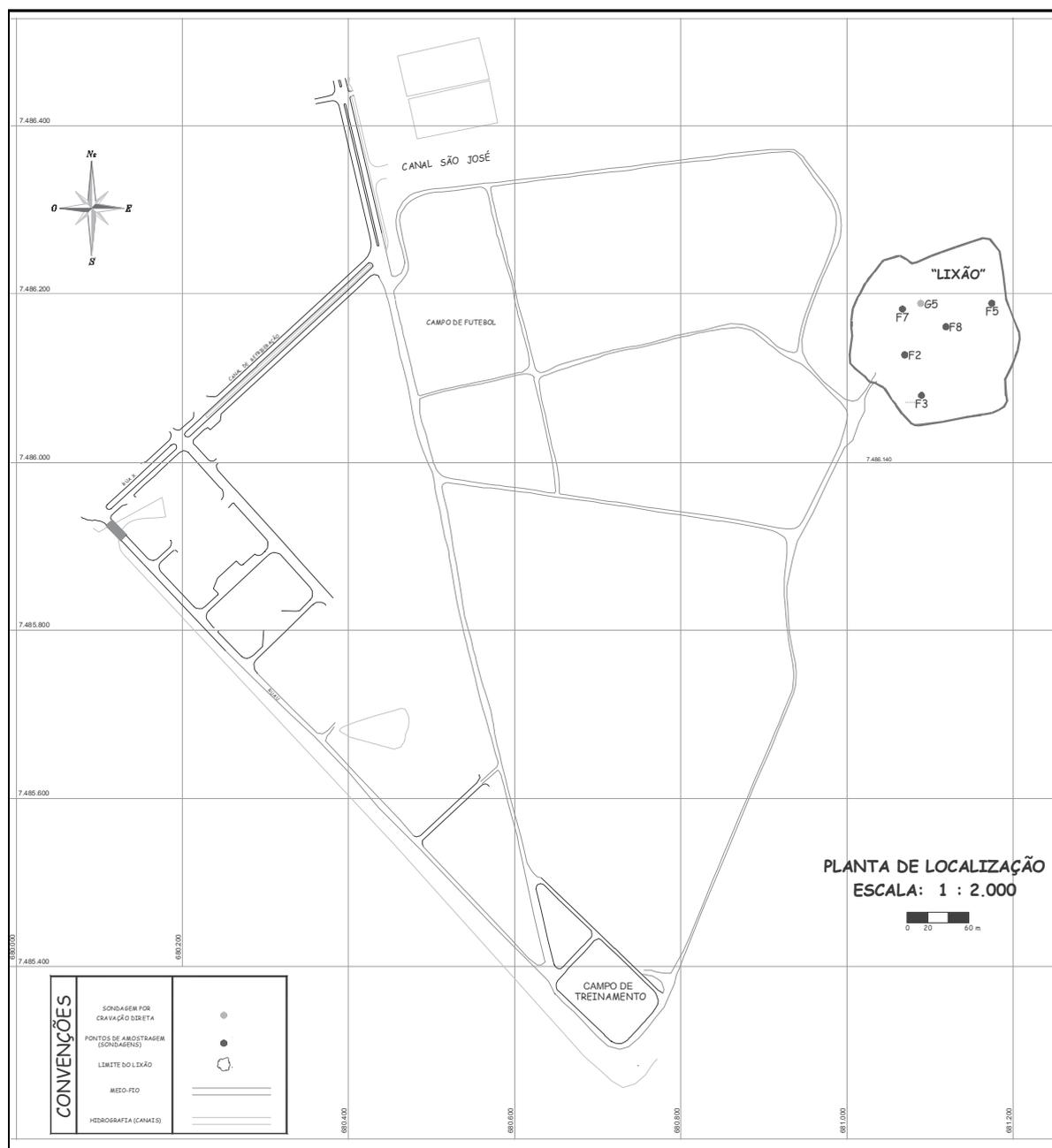


Figura 3: Planta de Localização da Petroflex Ind. & Com. S.A. com a indicação das sondagens realizadas e do ponto G5, sondagem de cravação direta realizada em 2000.

ANÁLISE FÍSICA

As análises granulométricas foram realizadas pelo método do densímetro (Embrapa, 1997), esta análise baseia-se na sedimentação das partículas que compõem o solo. O objetivo foi caracterizar as diversas faixas de tamanho das partículas do solo.

Após a adição de um dispersante químico, fixa-se um tempo único para a determinação da densidade da suspensão que

admite-se ser a concentração total de argila. As frações grosseiras (areia fina e grossa) são separadas por tamisação e posteriormente pesadas. O silte é obtido por diferença.

Colocou-se 50g do solo em um copo plástico, adicionando-se 100mL de água e 25mL de NaOH. Agitou-se com bastão de vidro e deixou-se em repouso durante um dia. Transferiu-se o conteúdo para um copo metálico do agitador elétrico com auxílio de um

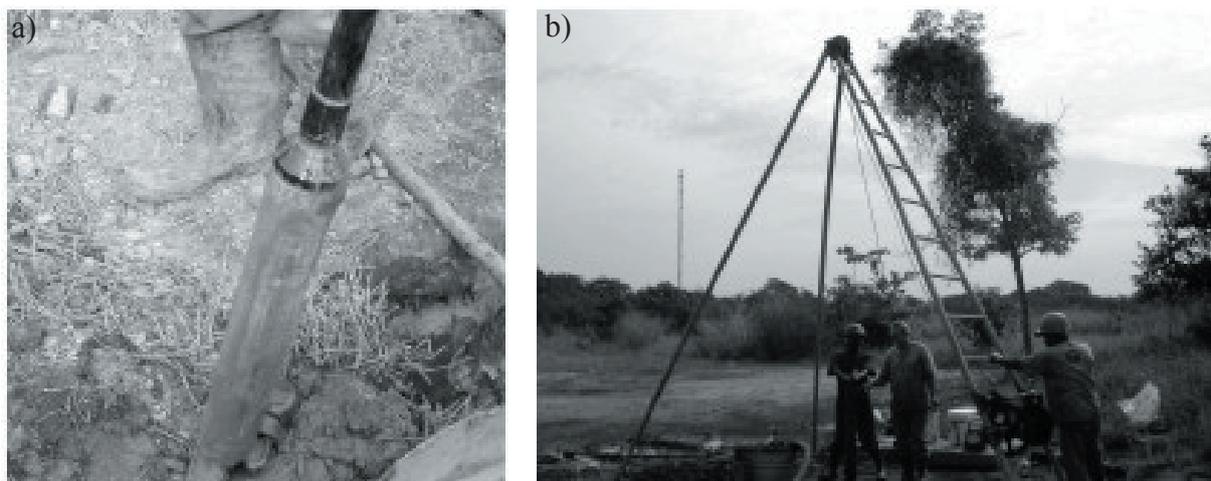


Figura 4: Amostrador Shelby (a) e montagem do tripé para a retirada de amostra (b).

jato de água, deixando avolumar até $\pm 300\text{mL}$. Procedeu-se agitação de 15 minutos.

O conteúdo do agitador foi passado através de uma peneira de 20cm de diâmetro e malha de 0,053mm, colocada sobre um funil apoiado em um suporte tendo abaixo uma proveta de 1000mL. Lavou-se o material retido na peneira (areias) com água destilada e deionizada e completou-se a proveta até o aferimento.

Agitou-se a suspensão durante 20 segundos com um bastão, tendo na sua extremidade interior uma tampa de borracha contendo vários orifícios e de diâmetro um pouco menor do que o do cilindro ou proveta. Marcou-se o tempo após concluir a agitação.

Para a prova em branco, colocou-se dispersante utilizado em proveta de 1L no cilindro com água, completou-se o volume, agitou-se durante 20 segundos e marcou-se o tempo. Após 90 minutos de sedimentação, transferiu-se o volume da suspensão (primeiros centímetros abaixo do traço do aferido) para copo plástico de 300mL. Poderia ter sido feito por sifonamento, pela torneira do cilindro de Koettgen ou pelo tubo plástico do cilindro de sedimentação.

Passou-se o conteúdo para proveta de 250mL e agitou-se. Introduziu-se o densímetro e efetuou-se a leitura com aproximação de

0,25. Quando houve dificuldade na leitura do densímetro, colocou-se 2 a 3 gotas de fenolftaleína junto à haste deste. Procedeu-se a leitura do branco e anotou-se.

Lavou-se a areia retida na peneira de 0,053mm com jato forte de água. Transferiu-se a fração areia para a lata de alumínio numerada e de peso conhecido, eliminou-se o excesso de água e colocou-se na estufa a 105°C. Após a secagem (3 a 5 horas), esfriou-se e pesou-se com aproximação de 0,05g, obtendo-se assim o peso da areia grossa + areia fina. Passou-se a fração para peneira de 13cm de diâmetro e malha de 0,2mm (nº 70), sobre um recipiente metálico de mesmo diâmetro e separou-se a areia grossa. Passou-se a areia fina para a mesma lata usada anteriormente e pesou-se.

O cálculo dos valores das frações foi efetuado de acordo com as seguintes equações:

$$\text{Teor de argila} = (\text{leitura densímetro} + \text{leitura da prova em branco}) \times 20 \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Teor de areia fina} = \text{areia fina (g)} \times 20 \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{Teor de areia grossa} = \{\text{areia fina (g)} + \text{areia grossa (g)}\} - \text{areia fina (g)} \times 20 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\text{Teor de silte} = 1000 - \text{teor} \{\text{argila (g)} + \text{areia fina (g)} + \text{areia grossa (g)}\} \quad \text{Eq. 4}$$

Este método é indicado para solos que não apresentam problemas de dispersão com NaOH. Utilizou-se uma Balança Metter - Modelo P1200 - Max 120g / d = 0,1g e uma Estufa Fanem de Secagem e de Esterilização – Modelo 315 SE.

ANÁLISES QUÍMICAS

Para as análises de pH e condutividade elétrica (CE), utilizou-se a metodologia adotada pela EPA - *U. S. Environmental Protection Agency Método 9045C* (EPA, 1995).

Análise do potencial hidrogênico com água destilada e deionizada, visando designar a acidez ou alcalinidade dos solos, foi realizado utilizando-se de água destilada e deionizada de pH = 7, sendo o pH ajustado - se necessário, usando HCl 0,01M ou NaOH 0,01M, sendo a medida realizada com um pHgmetro Multi 340i – Série n0 02230010. Em um becher colocou-se 20g de amostra adicionando-se 20mL de água destilada e deionizada. As amostras foram agitadas, em agitador magnético por 10 minutos e deixadas em repouso para decantar. A análise foi realizada com potenciômetro aferido com solução tampão de pH 7,0 e pH 4,0. Determinou-se as análises potencialmente numa suspensão solo-líquido na proporção 1:2 e tempo de 30 minutos. A CE foi realizada utilizando um pHgmetro Multi 340i – Série n0 02230010, com eletrodo para condutividade WTW TetraCom 325 e limite de detecção de 1ms/cm. A amostra foi preparada seguindo o mesmo procedimento para a análise de pH. Para valores iguais ou superiores a 4 dS/m e menores que 7dS/m (a 25°C), temos um caráter salino; para valores maiores que 7dS/m (a 25°C), temos um caráter salico.

O complexo sortivo (CTC), refere-se a capacidade de íons que um solo pode trocar com o ambiente, foi realizado conforme método preconizado pela Embrapa (1997). O complexo sortivo pode ser expresso pelos valores T, V e S. O Valor T refere-se

a atividade do solo e é calculado pela soma dos íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺ e Al³⁺. Para valores iguais ou superiores a 27 cmolc/kg de argila com a correção do carbono orgânico, temos uma Atividade Alta (Ta), e a Atividade Baixa (Tb), para valores inferiores ao referido. O Valor S (soma das bases trocáveis) é obtido pela soma dos íons Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺; e a Saturação por Bases (Valor V%), refere-se à proporção de cátions básicos trocáveis em relação à capacidade de troca determinada a pH = 7 (Embrapa, 1997). Para solos com saturação por bases igual ou superior a 50% designa-se alta saturação, enquanto que para valores inferiores a 50% considera-se baixa saturação. Com a porcentagem de saturação com Na⁺ (Embrapa, 1997) pode-se distinguir os solos em sódico e solódico, conforme essa relação seja respectivamente maior que 15% ou variando de 6% a 15%.

A determinação do carbono orgânico total (COT) em amostra sólida deu-se através de absorção. O carbono orgânico é determinado por combustão através da geração de CO². Primeiramente, seca-se a amostra a temperatura ambiente, após a secagem a amostra é pulverizada para uma granulometria <100 mesh, logo após sendo homogeneizada. Para proceder na quantificação do COT, transfere-se 1g de amostra com precisão de 0,1mg para o frasco do reator, adiciona-se 0,1g de sulfato de mercúrio e 30mL de ácido sulfúrico 9M. Foi aquecido suavemente para solubilização do sulfato de mercúrio, passando o gás de arraste (argônio) para eliminar totalmente o CO² proveniente dos carbonatos. Desliga-se a fonte de aquecimento deixando esfriar - porém não é desligado o gás de arraste. Conecta-se o frasco coletor, contendo 100mL da solução de absorção. Adiciona-se 10mL de solução sulfato de prata + ácido sulfúrico e 5mL de dicromato de potássio 0,2M; sem desconectar o sistema. Novamente é ligado o aquecimento (± 200°C), e deixa-se reagindo o tempo necessário, até a reação ser completa. Filtrou-se o precipitado, lavando bastante até obter-se pH neutro. Adicionou-se 50mL de ácido clorídrico 0,05M padronizado,

deixando em repouso até a reação completa. Transferiu-se quantitativamente a solução para um becher e titulou-se o excesso do ácido com hidróxido de sódio 0,05M padronizado. Processou-se a leitura com Espectrômetro de Absorção Atômica Varin, Modelo 1475 que apresenta um limite de detecção de 50mg/kg. A metodologia utilizada para esta análise laboratorial foi à metodologia da EPA método 5310D (modificada – APHA, 1985).

As determinações dos metais em amostra sólida foram realizadas através de métodos propostos pela EPA U.S. (*Environmental Protection Agency*) – EPA SW-846 Método 5021 (EPA, 1996). Quantificam-se os íons disponibilizados na amostra de solo. Seca-se a amostra a 90°C, pulverizasse para atingir a granulometria inferior a 100 mesh, sendo posteriormente homogeneizada. Transferem-se 2,5g da amostra; pesada na Balança Sartorius Modelo BL 120S com precisão de 0,1mg para recipiente adequado; adiciona-se 20mL da mistura oxidante (1HNO₃ : 1HCl : 2H₂O), acoplado-se ao condensador (mini-condensador - dedo frio). Logo após transfere-se para uma chapa de aquecimento a uma temperatura de ±120°C. Com o início da condensação, a amostra permanece no aquecimento por 1h. Retira-se do aquecimento e deixa-se esfriar. A amostra é filtrada para um balão de 100mL e avolumada com água destilada e deionizada e homogeneizada. A partir daí, a concentração dos metais é medida em Espectrometria em Absorção Atômica, utilizando o aparelho Varin Mod 1475, que apresenta diferentes limites de detecção (LD) de acordo com o íon analisado: para o íon Ba⁺² o LD = 10mg/kg, Cr^{+3/+6} LD = 2mg/kg, Cu⁺² LD = 2mg/kg e o Zn⁺² LD = 0,5mg/kg.

Para a análise dos compostos orgânicos BTEX's nas amostras de solo, utilizou-se o Método 8260 (EPA, 1996), enquanto que para as análises dos compostos orgânicos HPA's e PCB's foi utilizado o Método 8270 (EPA, 1998).

Método 8260 EPA

Este método é utilizado para determinar a concentração de compostos orgânicos

voláteis na variedade de restos de matrizes sólidas. É usado para quantificar compostos orgânicos voláteis que possuam ponto de ebulição abaixo de 200°C. Voláteis e os compostos solúveis em água podem ser incluídos nesta técnica analítica através do uso da destilação azeotrópica ou da destilação a vácuo em sistema fechado. Os compostos voláteis são introduzidos no cromatógrafo a gás através do método *purge-and-trap* ou pela injeção direta. Removendo os componentes da amostra que estão presos no tubo contendo materiais solventes apropriados. Quando a remoção está completa, o tubo do solvente é aquecido e carregado com o gás hélio para armazenar os componentes adsorvidos da amostra. As análises são diretamente adsorvidas para um grande furo capilar na pré-coluna capilar antes de iniciar a transmissão dos vapores para o estreito furo capilar para as análises. A coluna é programada com temperatura para separar as análises que são detectadas com a espectrometria de massa conectada a cromatógrafo a gás. Extensas colunas de furos capilares necessitam de um separador a jato, uma vez que as colunas de furos capilares estreitas podem ser diretamente conectadas para íons fonte. Para estas análises utilizou-se um cromatógrafo em fase gasosa de massa CG/MS Saturn 2200 Cumbi-Pal com LD = 1µg/kg.

Método 8270 EPA

Este método é utilizado para determinar a concentração de compostos orgânicos semivoláteis nos extratos originados de muitos tipos de restos de matrizes sólidas. É usado para quantificar a maioria dos neutros, ácidos e compostos orgânicos básicos que são solubilizados no cloreto de metileno, sendo capaz de elucidar sem derivação, picos afilados através de uma coluna capilar de sílica fundida do cromatógrafo de gás, revestidos com um silicone ligeiramente polar. Mede-se um volume, de aproximadamente um litro da amostra acondicionada em frascos de politetrafluoretileno (PTFE), extraído em série, com o cloreto de metileno a um pH

maior que 11 e novamente em pH menor que 2, usando um funil separador ou um extrator contínuo. O extrato de cloreto de metileno é aquecido e concentrado a um volume de 1mL. Posteriormente este extrato é inserido no cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massa (CG/MS) através de um *headspace* de 1 μ L. A identificação qualitativa é executada usando o tempo de retenção e a abundância relativa de três íons característicos: 4,4'-DDT, pentaclorofenol e benzidine. O padrão deve conter 50 ng/ μ g de cada um para verificar o ponto de injeção imóvel e o desempenho da coluna (EPA, 1998).

Para estas análises utilizou-se um cromatógrafo em fase gasosa CP-3380 com auto Sampler-CP 8400 com LD = 0,02mg/kg para os HPA's e LD = 0,005mg/kg para os PCB's.

Análise mineralógica: Foi realizada na fração argila por Difração de Raios X, onde a matéria orgânica foi removida com Peróxido de Hidrogênio a 30%, conforme Jackson (1974). As amostras foram saturadas com Cloreto de Magnésio e glicoladas, e saturadas com Cloreto de Potássio e aquecidas em forno mufla a 550°C, por 4 horas (Jackson, 1974). As lâminas foram preparadas orientadas segundo a técnica do esfregaço (Theisen & Harvard, 1962), as quais foram levadas ao difratômetro Rigaku-Termoflex com as seguintes condições: contador proporcional, 40KV, 30mA, tubo de cobre, filtro de níquel, velocidade de 10 por minuto.

Análise organopetrográfica: Foram preparadas 20 amostras para palinofácies utilizando os procedimentos palinológicos padrões, não oxidativos, descritos por Mendonça Filho (1999). Para isolamento da matéria orgânica utilizou-se o Sistema de Neutralização de Resíduos Ácidos desenvolvido por Assis (2000) (Figura 5). A composição orgânica foi observada através

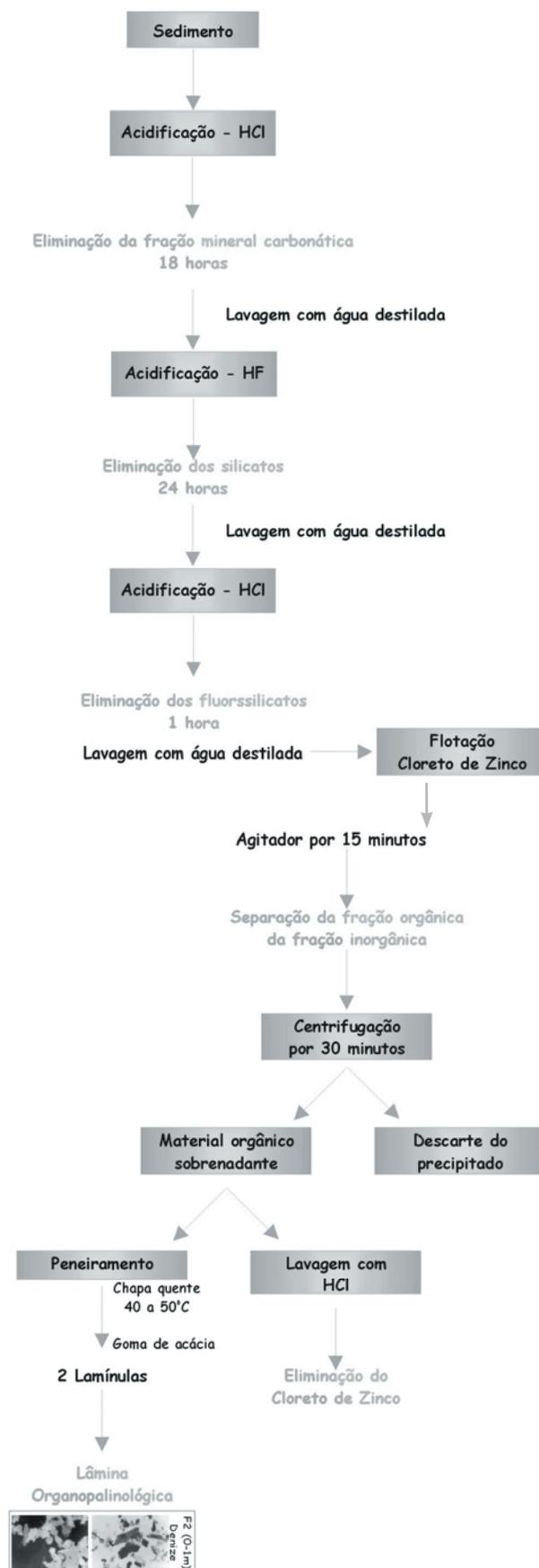


Figura 5: Desenho esquemático do procedimento de preparação de lâminas organopalinológicas desenvolvido por Assis (2000).

de microscopia óptica, utilizando as técnicas de microscopia em luz branca transmitida e luz azul incidente (fluorescência).

RESULTADOS E DISCURSÕES

Os resultados das análises granulométricas são apresentados na Tabela 1. Observa-se que nas amostras de profundidade, de 6-7m (amostras denominadas Shelby) são encontrados os maiores valores de percentual de argila, que variam de 14 a 80%. Esta análise demonstra que o solo da área é composto basicamente por argila e silte, sendo que o percentual de argila chega a índices superiores a 75%; seguido do silte com valores variando de 16,8 a 78,4%. A fração areia apresenta os menores índices, com valores inferiores a 10%,

Tabela 1: Resultados das análises físicas (granulometria) nas amostras de solo da área estudada. Amostras Shelby apresentam a profundidade de 6-7m.

Sondagens	Areia	Silte	Argila
	(%)		
F02 (0-2 m)	3,0	67,0	30,0
F02 Shelby	2,4	19,6	78,0
F03 (0-2 m)	4,2	51,8	44,0
F03 Shelby	1,6	22,4	76,0
F05 (0-2 m)	2,4	49,6	48,0
F05 Shelby	3,2	16,8	80,0
F07 (0-2 m)	7,6	78,4	14,0
F07 Shelby	2,8	19,2	78,0
F08 (0-2 m)	14,0	44,0	42,0
F08 Shelby	2,8	17,2	80,0

a exceção da amostra F8 (0-2m), que apresenta 14%, possivelmente devido a contribuições do aterro, que no local apresenta a sua maior espessura (cerca de 1,50cm).

Os resultados do pH variaram entre 7,6 a 8,1; mostrando ser a área constituída de solo alcalino. Os valores da análise do complexo sortivo são apresentados na Tabela 2. Os resultados do Valor T são superiores a 27 cmolc/kg, demonstrando uma alta atividade da fração argila e o Valor V indica uma alta saturação por cátions. A relação 100 Na⁺/T confere ao solo estudado um caráter solódico, a exceção da amostra F08 (shelby), que apresenta um caráter sódico. Estes resultados indicam influência marinha na formação deste solo. Esta influência é confirmada pelos altos valores de condutividade elétrica encontrados na área que variam de 13 a 27dS/cm, imprimindo um caráter sálico.

Na composição mineralógica do solo da área observa-se como majoritário o argilomineral 1:1 caulinita, com cerca de 61,5%; seguido do argilomineral 2:1 esmectita, com cerca de 25,5%, e em menores proporções o argilomineral 2:1 illita com cerca de 13% em média (Figura 6).

Através da análise das concentrações dos metais no solo da área estudada, observou-se que, com exceção do metal cobre, todos os demais metais apresentaram as maiores concentrações em subsuperfície, abaixo de

Tabela 2: Resultados dos valores do complexo sortivo, Valor V e Valor T das amostras analisadas. Amostras Shelby apresentam a profundidade de 6-7m.

Sondagens	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺¹	Na ⁺¹	S	Al ⁺³	H ⁺¹	T	V
	(cmolc/kg)								
									saturação de bases (%)
F02 (0-2 m)	23,4	28,6	1,3	1,1	54,4	3,4	23,5	81,3	67,0
F02 Shelby	19,5	23,2	3,2	2,6	48,5	0	0,5	49,0	99,0
F03 (0-2 m)	12,0	28,6	1,7	3,0	45,3	4,8	18,8	68,9	66,0
F03 Shelby	13,3	24,8	3,1	1,7	42,9	0	0	42,9	100,0
F05 (0-2 m)	18,2	29,6	1,5	1,4	50,7	4,3	20,8	75,8	67,0
F05 Shelby	12,3	24,8	3,1	1,5	41,7	0	0	41,7	100,0
F07 (0-2 m)	24,3	26,9	1,5	6,5	59,2	1,3	19,2	79,7	74,0
F07 Shelby	18,3	24,2	2,7	1,8	47,0	0	0	47,0	100,0
F08 (0-2 m)	18,2	30,3	1,7	1,0	51,2	4,4	24,3	79,9	64,0
F08 Shelby	13,3	25,0	3,6	19,0	60,9	0	0,3	61,2	99,0

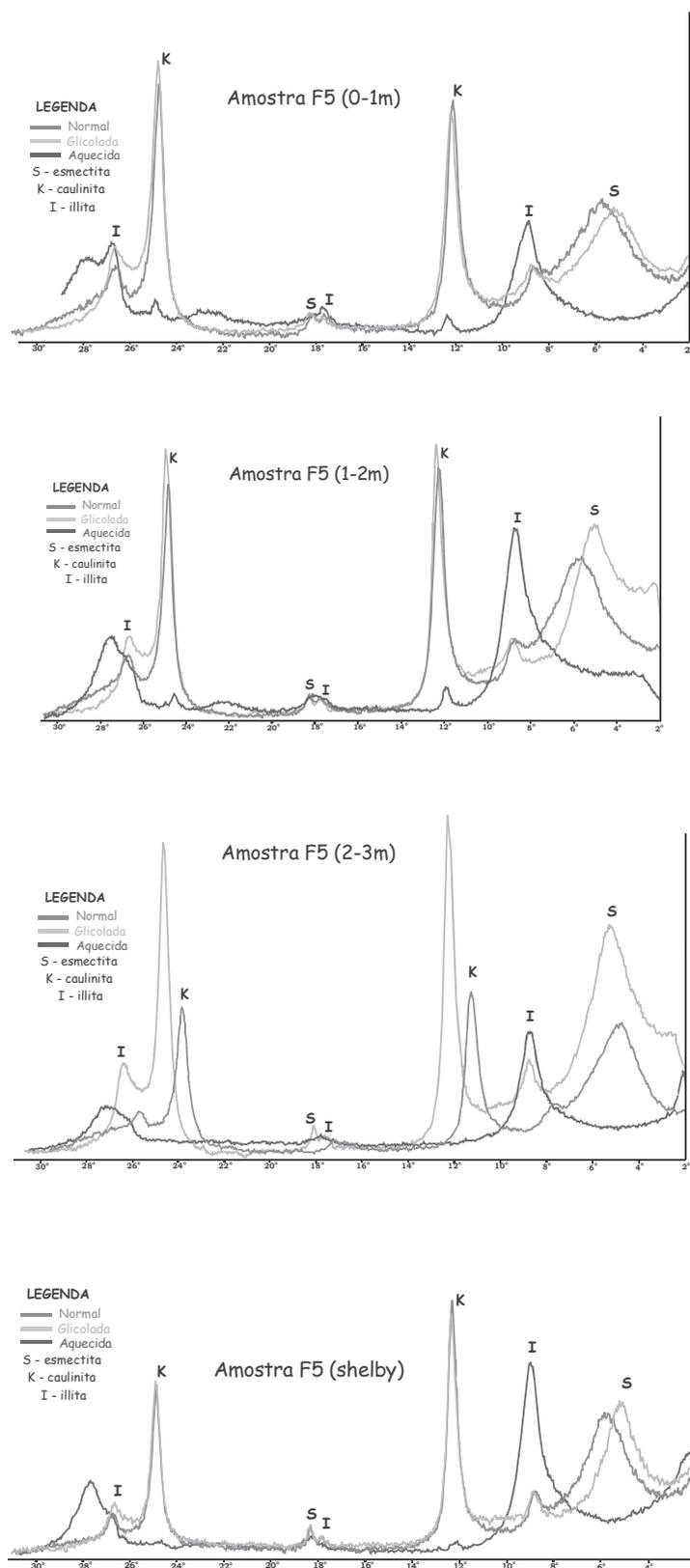


Figura 6: Difratoograma apresentando os argilominerais presentes no solo estudado, utilizando como exemplo amostra da Sondagem F05.

6m; porém, as concentrações dos metais na área, encontram-se abaixo do limite considerado para contaminação (Figura 7), segundo as normas da CETESB (Tabela 3) e da Holanda (Tabela 4).

Através dos gráficos da Figura 8, também foi possível observar significativas reduções destes componentes inorgânicos na área, principalmente para o metal cobre. Acredita-se na possibilidade de eliminação dos metais através do fluxo de águas subterrâneas para a Baía da Guanabara, pois na área o fluxo se dá em direção a área de manguezal. Associado a este fator estaria a influência da maré nas oscilações do nível d'água no local.

No caso dos compostos orgânicos analisados, constatou-se a redução dos componentes benzeno e etilbenzeno (Figura 9); sendo que a presença dos compostos tolueno (0,11 mg/kg) e xileno (0,7 mg/kg) foi detectada somente nas análises atuais em todas as sondagens.

Com relação aos BTEX's observa-se que as suas concentrações ocorrem em superfície (nos primeiros 3m) (Tabela 5). Isto ocorre porque os mesmos são classificados como LNAPL's (*Light Non-Aqueous Phase Liquids*), ou seja, contaminantes de fase líquida não aquosa leve. As reduções dos compostos orgânicos benzeno e etilbenzeno, no intervalo de tempo analisado, estariam associadas, possivelmente, a um processo de remediação natural.

Os compostos tolueno e xileno podem ter sido adicionados

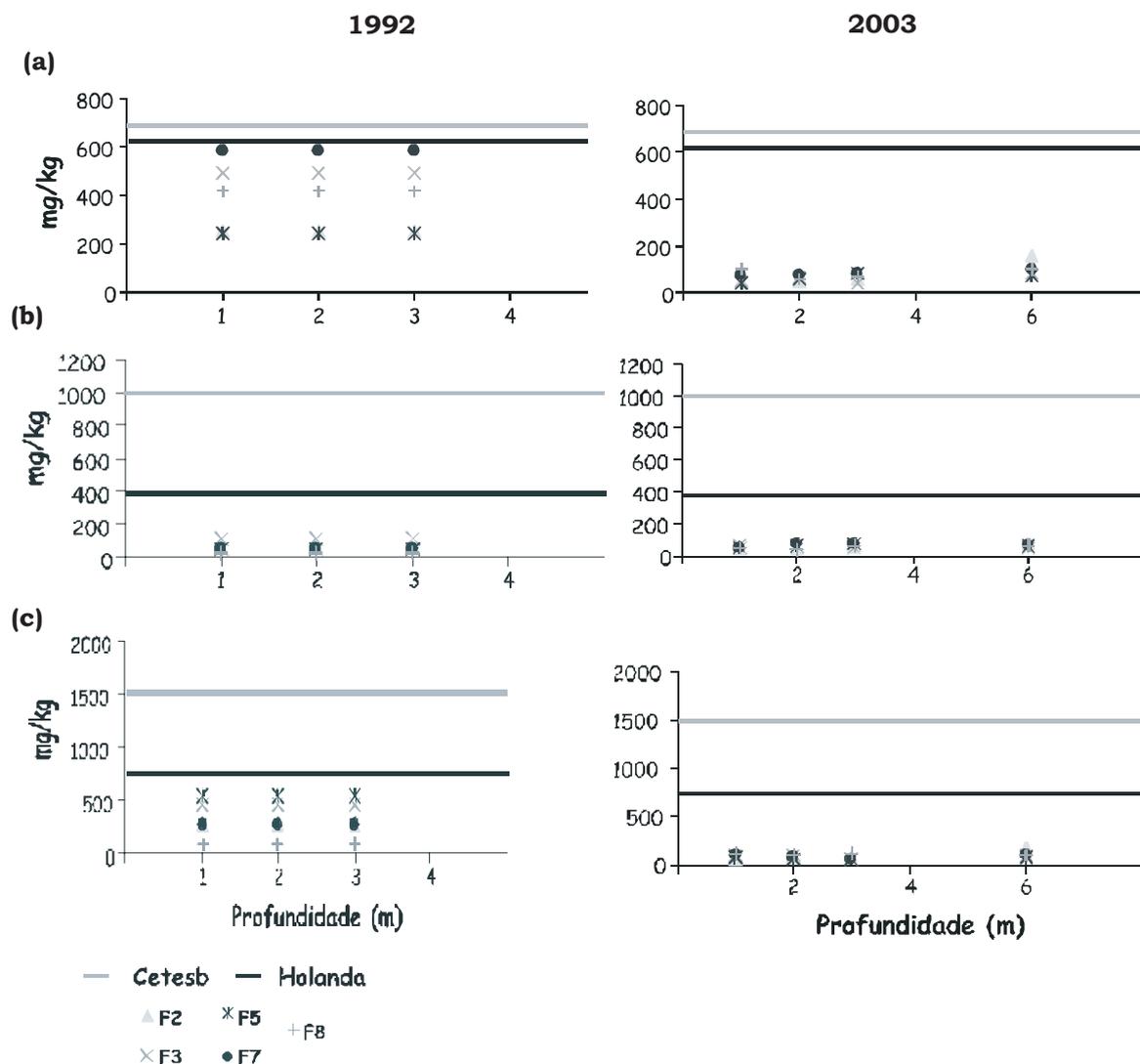


Figura 7: Comportamento dos metais bário (a), cromo (b) e zinco (c) nas sondagens realizadas.

ao solo da área por agentes externos, através do rompimento de tambores de metal com resíduos químicos que eram lançados nos manguezais; prática comum utilizada pelas indústrias para descarte de material residual.

Já os HPA's são considerados substâncias químicas bastante estáveis e classificam-se como semivoláteis. Sua menor mobilidade em solos e águas subterrâneas está associada ao aumento do número de átomos de carbonos na cadeia; sendo pouco solúveis e com tendência a permanecerem retidos próximos à fonte. Observou-se que os mesmos ocorrem tanto em superfície, quanto em subsuperfície (Tabela 5); porém seu tempo de $\frac{1}{2}$ vida é curto (naftaleno <

125 dias, por exemplo). Os PCB's só foram detectados na sondagem F2 em superfície, são compostos orgânicos que também apresentam baixos valores de pressão de vapor, sendo insolúveis em água (Tabela 5). Na área foram encontradas em quantidades inferiores as propostas pelas normas holandesa (Tabela 6) e brasileira (Tabela 7).

A análise organopalinológica determinou o domínio do grupo da MOA (matéria orgânica amorfa) no total de componentes da matéria orgânica (59%), com os fitoclastos constituindo o segundo grupo em dominância (36%), e subordinadamente o grupo palinomorfo, com valores percentuais médios inferiores a 5,0%.

Tabela 3: Valores orientados para solos e águas subterrâneas dos metais estudados neste trabalho. Fonte: CETESB, 2001.

Substância	Referência	Alerta	Intervenção		Águas Subterrâneas (µG/L)
			Residencial	Industrial	
Ba	75	150	400	700	700
Cu	35	60	500	700	2.000
Cr	40	75	700	1.000	50
Zn	60	300	1.000	1.500	5.000

Tabela 4: Sumário dos metais utilizados neste trabalho e seus limites no solo e na água subterrânea segundo a Nova Lista Holandesa. Fonte: VROM, 2000.

Substância	Solos ⁽¹⁾			Águas Subterrâneas		
	S	T	I	S	T	I
Ba	200	413	625	50	338	625
Cr	100	240	380	1,0	16	30
Cu	36	113	190	15	45	75
Zn	140	430	720	65	433	800

⁽¹⁾ valores para solos com 10% de matéria orgânica e 25% de argila. S – valor de referência abaixo do qual o meio é considerado como não contaminado; T – valor médio que indica necessidade de maiores informações; I – valor de referência acima do qual há necessidade de intervenção.

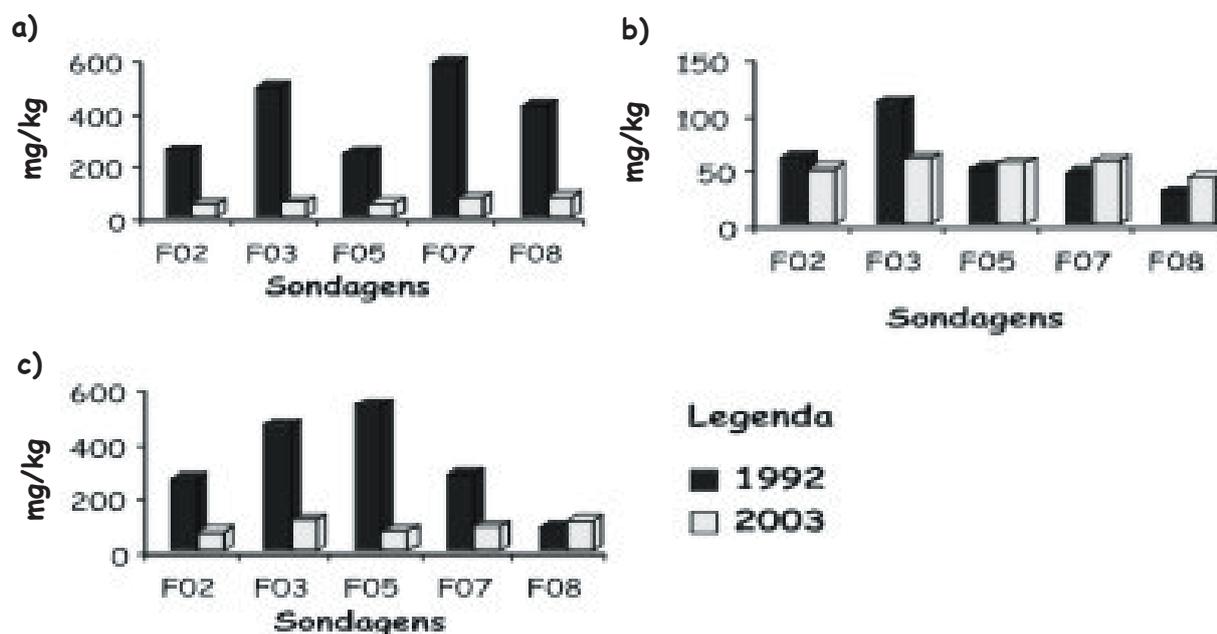


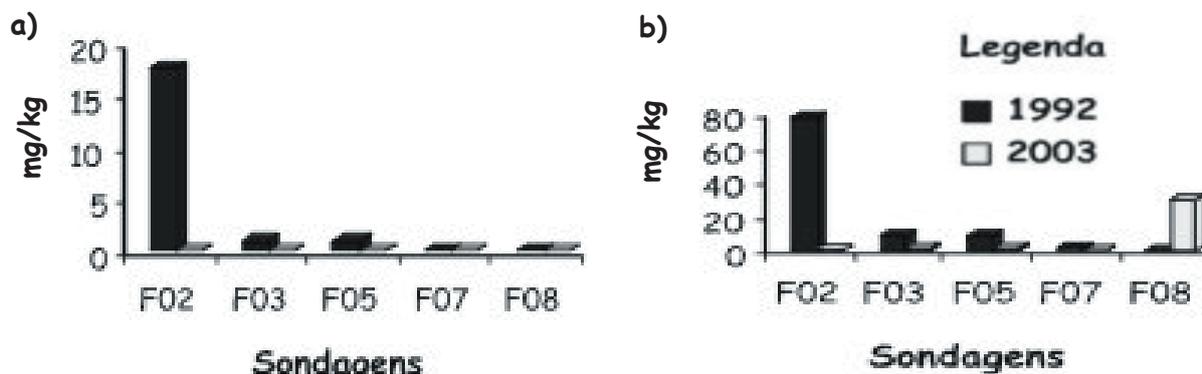
Figura 8: Comportamento dos metais bário (a), cromo (b) e zinco (c) das análises de 1992 e 2003.

A identificação dos componentes orgânicos particulados foi realizada utilizando as características de cada componente como: contorno, relevo, tamanho de partícula, estrutura, cor de translucência, coloração de fluorescência e foram classificados em Grupo Fitoclasto: Fitoclasto Opaco, Fitoclasto Não-Opaco e Cutículas; Grupo

Palinomorfo: Esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e microplâncton de parede orgânica marinha (dinoflagelados) e de água doce (*Botryococcus*) e Grupo Material Amorfo: Matéria Orgânica Amorfa (MOA). O principal componente da matéria orgânica total, a MOA, ocorre tanto em forma de grumos como dispersa, com coloração

Tabela 5: Resultados das análises químicas, dos BTEX's, PCB's e HPA's nas amostras de solo, no ano de 2003. Amostras Sh (shelby) apresentam a profundidade de 6-7m.

Sondagens	Parâmetros	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-p Xileno	O-Xileno	PAH's	PCB's
		(mg/kg)						
F02	Sh	nd	0,002	nd	nd	nd	nd	nd
	0—1 m	nd	0,028	0,033	0,004	0,003	0,220	0,052
	1—2 m	nd	0,076	0,010	0,002	0,002	0,080	nd
	2—3 m	nd	0,036	0,006	0,002	0,002	nd	nd
F03	Sh	nd	0,004	0,004	nd	nd	0,120	nd
	0—1 m	nd	0,018	nd	nd	nd	nd	nd
	1—2 m	nd	0,067	0,140	0,005	0,004	nd	nd
	2—3 m	nd	0,042	0,010	0,001	nd	nd	nd
F05	Sh	nd	0,033	nd	nd	nd	0,140	nd
	0—1 m	nd	0,014	0,068	0,005	0,003	nd	nd
	1—2 m	nd	0,029	0,050	0,002	0,002	nd	nd
	2—3 m	nd	0,017	0,022	nd	nd	nd	nd
F07	Sh	nd	0,005	nd	nd	nd	nd	nd
	0—1 m	nd	0,020	0,020	0,002	0,001	nd	nd
	1—2 m	nd	0,110	nd	0,001	nd	nd	nd
	2—3 m	nd	0,012	nd	nd	nd	nd	nd
F08	Sh	nd	0,015	nd	nd	nd	nd	nd
	0—1 m	nd	0,062	29,0	0,500	0,200	0,330	nd
	1—2 m	nd	0,043	0,009	0,003	0,002	nd	nd
	2—3 m	nd	0,021	0,003	nd	0,002	nd	nd



variando do amarelo ao castanho escuro. Em fluorescência a coloração varia de amarelo laranja/castanho escuro (Figura 10a).

Os esporomorfos (esporos e grãos de pólen) ocorrem preservados com coloração de fluorescência variando do amarelo-esverdeado ao laranja claro (Figura 10b). Os dinoflagelados ocorrem com coloração bem clara em luz branca transmitida, sendo possível sua identificação com o auxílio da fluorescência (Figura 10c). As colorações de fluorescência variam do amarelo-esverdeado ao amarelo forte, indicando o elevado grau de preservação desses componentes.

As cutículas ocorrem no geral muito degradadas, com coloração de fluorescência variando de amarelo claro esmaecido ao amarelo laranja intenso (Figura 10d). Os demais subgrupos dos fitoclastos ocorrem em fragmentos alongados, exibindo contornos angulares a subarredondados; sendo que os fitoclastos não-opacos exibem coloração de fluorescência castanha (Figuras 10e e 10f).

A Figura 11 ilustra a distribuição dos valores percentuais dos grupos e subgrupos da matéria orgânica em relação ao total de matéria orgânica e aos valores de COT (Carbono Orgânico Total), ao longo das

Tabela 6: Sumário dos metais utilizados nesta pesquisa e seus limites no solo e na água subterrânea segundo a Nova Lista Holandesa. Fonte: VROM, 2000.

Substância	Solos ⁽¹⁾			Águas Subterrâneas		
	(mg/kg)			(µg/L)		
	S	T	I	S	T	I
Benzeno	0,05	0,53	1	0	15	30
Tolueno	0,05	65	130	0	500	1,000
Etilbenzeno	0,05	25	50	0	75	150
Xilenos	0,05	12,5	25	0	35	70
Estireno	0,1	50	100	0,5	150	300
PAH (Total)	1,0	20,5	40	-	-	-
Naftaleno	-	-	-	0,1	35	70
Fenantreno	-	-	-	0,02	2,5	5,0
Antraceno	-	-	-	0,02	2,5	5,0
Fluoranteno	-	-	-	0,005	0,5	1,0
Benzopireno	-	-	-	0,001	0,026	0,05
Benzoantraceno	-	-	-	0,002	0,25	0,5
Criseno	-	-	-	0,002	0,026	0,05
Benzofluoranteno	-	-	-	0,001	0,026	0,05
Benzopirileno	-	-	-	0,0002	0,025	0,05
Indenopireno	-	-	-	0,0004	0,025	0,05
PCB (Total)	0,02	0,5	1,0	0,01	0,01	0,01

⁽¹⁾ valores para solos com 10% de matéria orgânica e 25% de argila. S – valor de referência abaixo do qual o meio é considerado como não contaminado; T – valor médio que indica necessidade de maiores informações; I – valor de referência acima do qual há necessidade de intervenção.

Tabela 7: Valores orientados para solos e águas subterrâneas dos orgânicos estudados nesta pesquisa. Fonte: CETESB, 2001.

Substância	Solos				Águas
	Referência	Alerta	Intervenção		
			Residencial	Industrial	
	(mg/kg)				
Benzeno	0,25	-	1,5	3,0	5,0
Tolueno	0,25	-	40	140	170
Xilenos	0,25	-	6,0	15	300
Estireno	0,05	-	35	80	20
Naftaleno	0,2	-	60	90	100

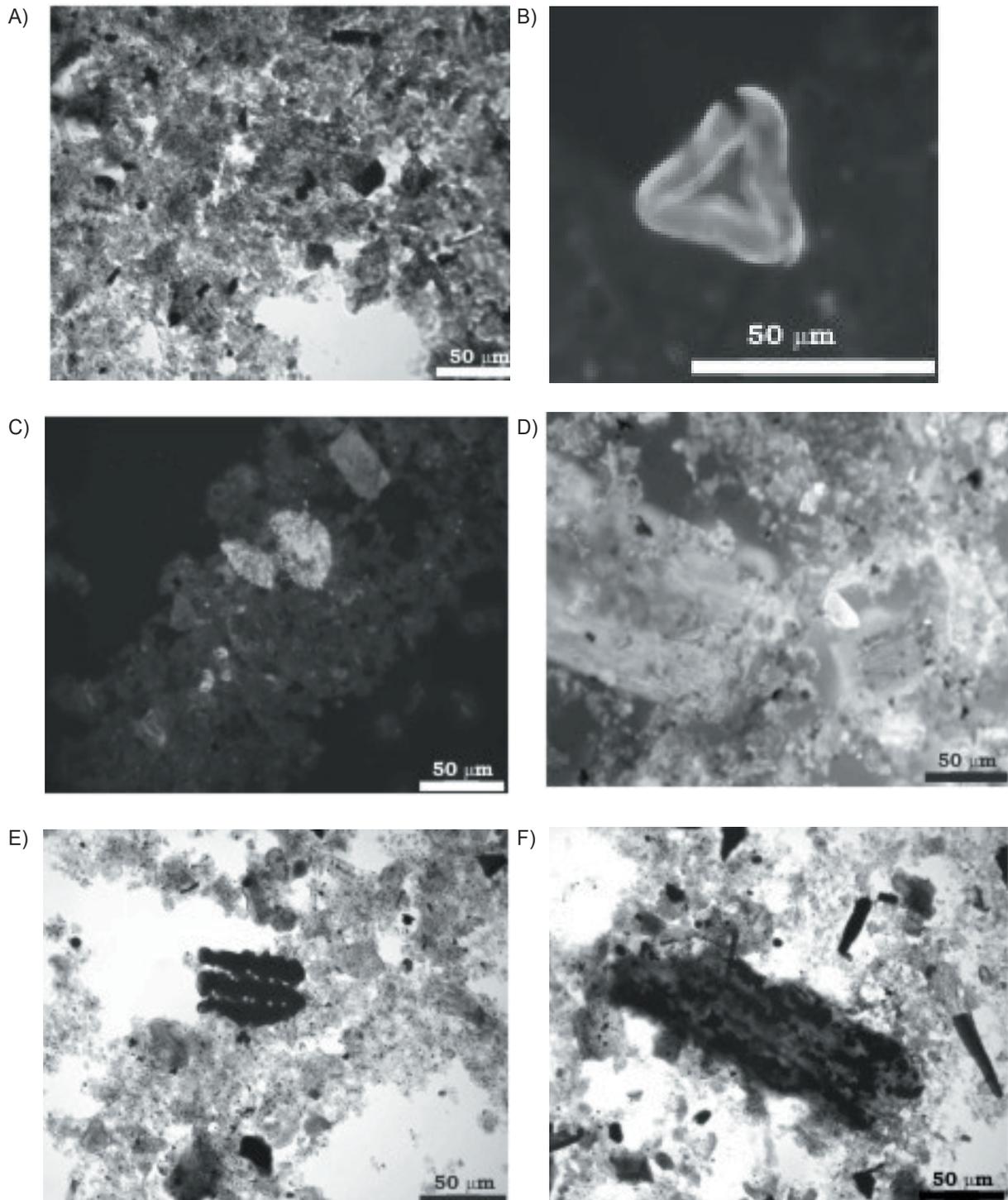


Figura 10: (a) MOA em grumos. Sondagem F02 – amostra de 1-2m de profundidade. Luz branca transmitida. (b) Esporo com marca trilete. Sondagem F08 – amostra de 2-3m de profundidade. Luz azul incidente (fluorescência). (c) Associação orgânica: dinoflagelado e MOA Sondagem F05 – amostra de 2-3m de profundidade. Luz azul incidente (fluorescência). (d) Associação orgânica: Cutículas degradadas com coloração de fluorescência intensa e MOA. Sondagem F02 – amostra de 0-1m de profundidade. Luz azul incidente (fluorescência). (e) Fitoclasto não opaco bioestruturado. Sondagem F03 – amostra 0-1m de profundidade. Luz branca transmitida. (f) Associação orgânica: cutículas, MOA, grão de pólen, fitoclastos opacos e não-opacos. Sondagem F07 – amostra de 0-1m de profundidade. Luz branca transmitida.

sondagens analisadas. Os teores de COT variaram de 0,2 a 15,2%, observando-se as maiores concentrações nas amostras de superfície, sendo que somente a sondagem F07 apresenta a maior concentração na amostra de subsuperfície (3,3%). Observa-se um decréscimo nos teores de COT ao longo do perfil (Tabela 8).

As sondagens F02, F03 e F08 são as que apresentam os maiores percentuais de COT, o que já era de se esperar visto que as mesmas encontram-se mais próximas do manguezal; já as sondagens F05 e F07 encontram-se na borda da Baía de Guanabara (Figura 3).

Segundo Jarvie, 1991; a abundância de matéria orgânica em sedimentos é usualmente expressa como a percentagem em peso relativa de carbono orgânico. O conteúdo de matéria orgânica sedimentar pode ser derivada da seguinte equação, se o conteúdo de carbono orgânico da matéria orgânica for conhecido (Littke, 1993):

$$MO\%_{\text{peso}} = COT \times \text{carb. contido na matéria orgânica}$$

Em sedimentos imaturos (excetuando carvão) o conteúdo de querogênio (matéria orgânica) é geralmente equivalente ao COT multiplicando por 1,25 a 1,48, dependendo do tipo de querogênio (Tissot & Welte, 1984). Para sedimentos recentes marinhos, são sugeridos valores entre 1,7 a 1,9 (Tyson, 1995 apud Trask, 1939; Emery, 1960; Goodell, 1972; Bezrukov et al., 1977; Emery & Uchupi, 1984; Pocklington, 1988).

Em estudos pedológicos, usualmente calcula-se a matéria orgânica multiplicando o valor de COT pelo fator 1,724.

Para este trabalho foi adotado o valor de 1,8; visto que o material particulado (matéria orgânica) encontrado nas amostras analisadas, poderia ser transformado em um querogênio do tipo II, pois apresenta predominância

de matéria orgânica amorfa e cutículas, componente composto principalmente por lignina.

Pode ser observada a variação do COT comparada com as variações quantitativas de cada grupo de componente orgânico particulado, de acordo com a profundidade. Em todas as sondagens denota-se que o conteúdo de COT se eleva com a diminuição da profundidade, sendo controlado pelos componentes do grupo fitoclasto e, dentro desse grupo, pelas cutículas. Já na Figura 12; têm-se a comparação da variação do COT com a quantidade dos componentes orgânicos individuais do grupo fitoclasto (cutículas, fitoclastos opacos e não-opacos), confirmando que o teor de COT, nas amostras analisadas, é controlado pelo conteúdo de cutículas.

Análise e Correlação dos Parâmetros Obtidos

A CTC de um solo é diretamente relacionada à matéria orgânica e ao argilomineral constituinte do meio (Kämpf et al., 1985 apud Picarelli, 2003). A Figura 13 demonstra a correlação entre os teores de matéria orgânica (MO) e a CTC na área estudada.

Para efetuar esta correlação, tirou-se a média das concentrações nas amostras de 0-1 e 1-2m, renomeando-as para amostra superfície; enquanto que a chamada amostra de subsuperfície representa a profundidade de 6-7m (amostra shelby).

Neste trabalho observa-se que a CTC do solo está mais diretamente relacionada à variação do percentual de MO ao longo do perfil (Figura 13). Os maiores valores de CTC estão correlacionados aos maiores valores de MO (Figura 13); a exceção da sondagem F7.

Essas observações demonstram que a adsorção dos contaminantes ao meio em

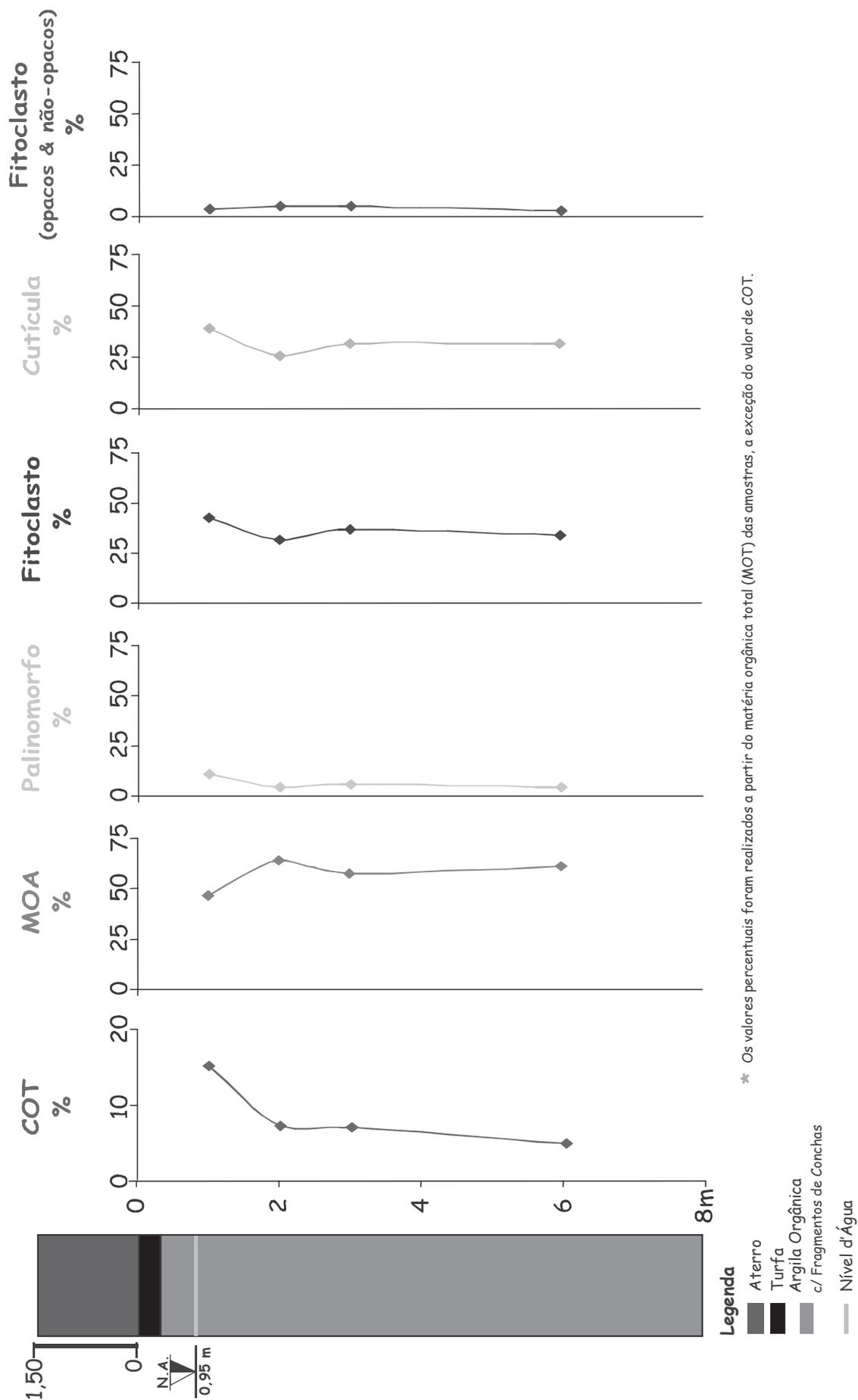


Figura 11: Distribuição dos valores percentuais dos grupos e subgrupos da matéria orgânica total e sua relação com o COT na Sondagem F02.

Tabela 8: Valores percentuais do COT (Carbono Orgânico Total) e da MO (Matéria Orgânica), após multiplicação pelo fator 1,8.

*S	Profundidade (m)	COT (%)	MO (%)
F02	0-1	15,2	27,4
	1-2	7,2	13,0
	2-3	7,0	12,6
	6-7 (shelby)	4,8	8,6
F03	0-1	8,8	15,8
	1-2	7,1	12,8
	2-3	6,2	11,2
F05	6-7 (shelby)	2,6	4,7
	0-1	0,5	0,9
	1-2	0,3	0,5
F07	2-3	0,2	0,4
	6-7 (shelby)	0,1	0,2
	0-1	0,4	0,7
F08	1-2	0,2	0,4
	2-3	0,2	0,4
	6-7 (shelby)	3,3	5,9
F08	0-1	10,6	19,1
	1-2	8,7	15,7
	2-3	5,8	10,4
	6-7 (shelby)	3,2	5,8

*S=Sondagens

estudo, está relacionada predominantemente a MO presente no solo, estando o aumento da CTC do solo associada aos elevados teores de MO encontrados no solo da área.

CONCLUSÕES

As concentrações dos metais e dos componentes orgânicos nas amostras de solo coletadas e analisadas em 2003, quando comparadas com as análises realizadas em 1992, mostraram-se reduzidas em todas as amostras estudadas; sendo estas reduções mais significativas para o metal cobre e os compostos orgânicos benzeno e etilbenzeno.

As concentrações detectadas tanto para componentes inorgânicos, quanto componentes orgânicos encontram-se dentro das normas ambientais utilizadas nesta pesquisa: norma brasileira (normas da

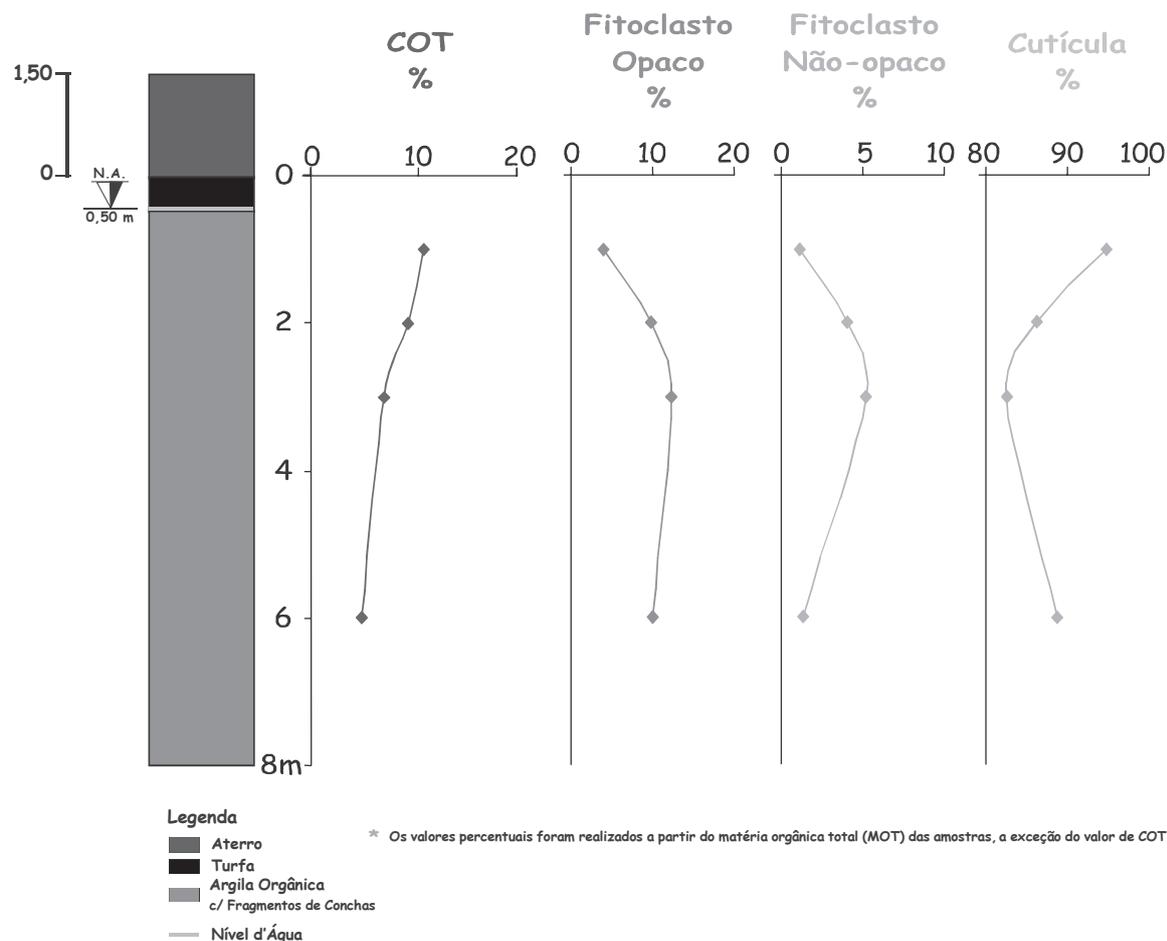


Figura 12: Distribuição dos valores percentuais dos componentes orgânicos individuais do grupo fitoclasto e sua relação com a distribuição do percentual de COT ao longo do perfil na Sondagem F08.

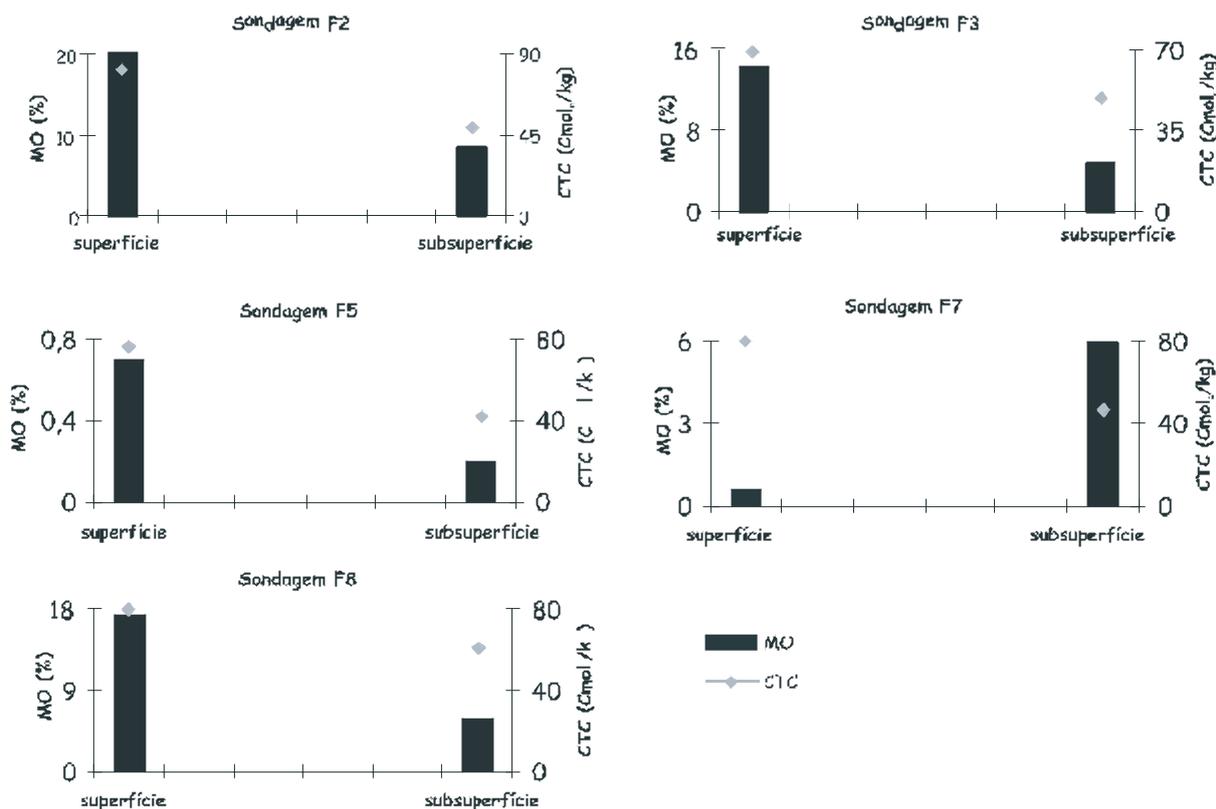


Figura 13: Variação dos teores de MO e CTC ao longo do perfil das sondagens estudadas.

CETESB) e norma holandesa (Nova Lista Holandesa). A presença dos compostos orgânicos tolueno e xilenos foi detectada somente nas análises atuais em todas as sondagens, estando a mesma associada a possíveis adições ao sistema por agentes externos, através do rompimento de tambores de metal com resíduos químicos que eram lançados nos manguezais, ecossistema presente na área de estudo; prática comum utilizada pelas indústrias do Pólo Petroquímico de Duque de Caxias para descarte de material residual. Este rompimento ocorre devido à corrosão provocada pelo ambiente salino (altas concentrações de sais solúveis).

O solo da área apresenta pH alcalino, alta CTC (capacidade de troca catiônica) e alta saturação por bases trocáveis, além de elevados valores de condutividade elétrica. Estes fatores classificam o solo da área como um solo de caráter sálico, indicando forte influência marinha. Observa-se que a salinidade e a condutividade elétrica aumentam em profundidade, estando de acordo com os dados das descrições

organopalinológicas, que mostra que os dinoflagelados (microplâncton marinho de parede orgânica) do grupo palinomorfo aumentam ao longo do perfil em profundidade. Os dados de granulometria mostram que o solo é majoritariamente composto por argila, apresentando os argilominerais caulinita, esmectita e illita.

O conteúdo de matéria orgânica se eleva com a diminuição da profundidade, exceto na sondagem F07, sendo controlado pela quantidade de fitoclastos e dentro desse grupo, pelas cutículas; logo, o teor de matéria orgânica é controlado pelo conteúdo de cutículas.

A predominância de matéria orgânica amorfa e cutícula degradada indicam um elevado grau de retrabalhamento microbiológico, porém, as colorações de fluorescência determinadas pela observação em luz azul incidente, indicam um elevado grau de preservação química desses componentes, sugerindo um ambiente de condições óxica-dissódicas de decomposição.

Ao ser analisada a interação entre os parâmetros CTC, matéria orgânica e teor de argila foi verificado que a CTC do solo está estritamente relacionada à variação do percentual de MO ao longo do perfil. Os valores mais elevados de CTC estão correlacionados aos valores mais elevados de MO; a exceção da sondagem F7. Essas observações demonstram que a adsorção dos contaminantes está diretamente relacionada à matéria orgânica presente no solo.

O solo da área tem a sua capacidade de adsorção intensificada devido aos teores

de matéria orgânica presentes e a CTC; que é aumentada devido ao pH da área ser alcalino. Esta característica também contribui para a intensificação da propriedade adsorptiva do argilomineral esmectita, que é um dos componentes da fração argila do solo estudado.

AGRADECIMENTOS

A Petroflex Ind. & Com. S.A. por todo apoio operacional e financeiro, e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- APHA - American Public Health Association. (1985). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, D. C.: APHA/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation. URL: <http://www.apha.org> acesso em 18/03/04
- ASSIS JR., F. (2000). New Organic Matter Isolation Procedure and Equipment. In: Latin American Congress on Organic Geochemistry, 7th, Foz do Iguaçu, 2000. Anais ... ALAGO, 1:1-40.
- CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L.; LEMOS, M. M. G. (2001). Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo, São Paulo, CETESB, Série relatórios ambientais, 232 p. URL: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/parametros.htm> acesso em 20/03/2003.
- CLARK, M. W. (1998). Management implications of metal transfer pathways from refuse tip to mangrove sediments. *Science of the Total Environment*. 222, 1-2, 17-34p.
- EMBRAPA – Centro Nacional de Pesquisa de Solos. (1997). Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, SNLCS, 212p.
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. (1998). Method 8270d - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (Gc/Ms). USA, 4aed. CD-Rom. Jan/1995. URL: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8270d.pdf> acesso em 18/03/04.
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. (1996). Test methods for evaluating solid waste SW-846. Office of solid waste and emergency response, USA, 3aed., URL: <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm> acesso em 18/03/04
- EPA, U.S. Environmental protection agency's. (1995). METHOD 9045C - SOIL AND WASTE pH. USA, 3aed. CD-Rom . Jan/1998. URL: <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/9045c.pdf> acesso em 18/03/04
- FAPERJ - FUNDAÇÃO CARLOS CHAGAS FILHO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (2000). Manguezais: os filtros biológicos da natureza. Rio de Janeiro, setembro de 2000. Ano II. N0 11. 3p.
- JACKSON, M. L. (1974). Soil chemical analysis: advanced course. Madison, University of Wisconsin, 895 p.

- JARVIE, D. M. (1991). Total Organic Carbon (TOC) Analysis. In Source and Migration Processes and Evaluation Techniques. R. K. Merrill ed., AAPG Treatise of Petroleum Geology. Handbook of Petroleum Geology, p. 113-118.
- LITTKE, R. (1993). Deposition, diagenesis and weathering of organic matter-rich sediments. New York, Springer-Verlag, Lecture Notes in Earth Sciences 47, 216 p.
- MENDONÇA FILHO, J. G. (1999). Aplicação de Estudos de Palinofácies e Fácies Orgânica em Rochas do paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2 volumes. 338p.
- PICARELLI, S. (2003). Avaliação da Contaminação de Solos por Hidrocarbonetos e Metais Pesados em Diques de Contenção. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGEM/UFRGS). Porto Alegre – RS. 95 p.
- RAMOS, D. G. B. (2001). Caracterização Pedológica, Químico-Mineralógica e Física dos Solos da Área da Petroflex Ind. & Com. S.A. Monografia (Graduação). Instituto de Geociências – UFRJ. Rio de Janeiro – RJ. 68p.
- THEISEN, A. A. & HARWARD, M. E. (1962). A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by X-ray diffraction. Soil Science of American Proceedings, Madison, 26:90-91.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edn., Springer-Verlag, Berlin, 699 p.
- TYSON, R. V. (1995). Sedimentary Organic Matter: Organica Facies and Palynofacies. Chapman & Hall. Londres. 615 p.
- VROM, Ministry of housing, spatial planning and the environment. (2000). Annexes Circular on target values and intervention values for soil remediation, URL: <http://www.vrom.nl>

(Footnotes)

¹To whom the correspondence should be sent: denize@geologia.ufrj.br