

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

ALEXANDRE MUSELLI BARBOSA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO POR CREOSOTO NAS
ASSINATURAS ELÉTRICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SOLO**

São Paulo
2024

ALEXANDRE MUSELLI BARBOSA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO POR CREOSOTO NAS
ASSINATURAS ELÉTRICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SOLO**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
de título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Oller do
Nascimento

Coorientadora: Dr^a Marilda Mendonça
Guazzelli Ramos Vianna (*in memoriam*)

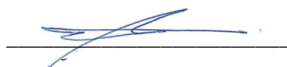
São Paulo
2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 15 de janeiro de 2024

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Barbosa, Alexandre Muselli
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONTAMINAÇÃO POR CREOSOTO NAS
ASSINATURAS ELÉTRICAS E ESPECTROSCÓPICAS DO SOLO / A. M.
Barbosa -- versão corr. -- São Paulo, 2024.
179 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Solo 2.Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 3.Eletrorresistividade
4.Espectroscopia de reflectância 5.Métodos não invasivos I.Universidade de
São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: BARBOSA, Alexandre Muselli

Título: Estudo da influência da contaminação por creosoto nas assinaturas elétricas e espectroscópicas do solo

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Data: 23/11/2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Instituição: USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Carlos Roberto de Souza Filho

Instituição: UNICAMP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Heraldo Luiz Giacheti

Instituição: UNESP

Julgamento: Aprovado

Prof.^a Dr.^a. Miriam Gonçalves Miguel

Instituição: UNICAMP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Otávio Coaracy Brasil Gandolfo

Instituição: IPT

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

A parte que deveria ser a mais fácil (depois de todo o trabalho feito), na verdade, é a mais difícil. Como agradecer a todos que de alguma maneira, direta ou indiretamente, contribuíram para que hoje estivéssemos aqui.

Agradeço a Dr^a. Marilda Vianna, pelo convite para o doutorado, as diversas discussões (nem sempre concordávamos), mas que sempre deu apoio, suporte e espaço para eu desenvolvesse minhas ideias. “Marilda, o trabalho ficou supimpa!”.

Agradeço ao prof. Dr. Claudio Oller pela oportunidade de desenvolver a pesquisa.

A Prof.^a Dr. Miriam e a Camila Camolesi, pela amizade e pelas palavras que me fizeram repensar e mudar de ideia quando eu estava cansado e decidido a abandonar a tese.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e toda a sua equipe pelo apoio, suporte e possibilidade de desenvolver esta pesquisa. Em especial, o pessoal do EGEO, Reginaldo, Vera, Fábio, Lurdinha, Zé, Sergio, Josué, não foi fácil realizar os campos e os ensaios de laboratório, obrigado pela ajuda, as ideias e compreensão. A toda a equipe da CIMA, pela amizade e discussões, que contribuam para este estudo e que no dia a dia, possibilitam que nosso trabalho seja divertido e prazeroso.

A super Edna Gupitoso, uma das pessoas mais fofas que eu já conheci, sempre solicita, muito obrigado pelo apoio e ajuda.

Ao Fabiano Chotoli e o pessoal do LMPC-IPT, Patricia Leo e a Beatriz Lobato do LBI-IPT, obrigado pela amizade, apoio e disponibilidade dos laboratórios para a realização dos ensaios.

Agradeço a prof. Dr^a Andrea Ustra, prof. Dr. Vagner Elis, Marcelo Stangari, Dr. Oleg Bokhonok e toda a equipe da geofísica aplicada do IAG-USP, pela amizade, apoio, disponibilidade de uso dos equipamentos, em especial, aos lanchinhos, que sempre tornavam os trabalhos de campo melhores.

Ao prof. Dr. Vinicius Louro e a equipe do GEOLIT do IGC-USP, pela disponibilização do laboratório e apoio na realização dos ensaios.

Aos B.U.R.R.O.S, Alexandre (Mikecoisa), Fernando (FeTakai18), Frank (Frankbuzzi), Gleyson (Gleyson82), João (JSchiavinato), Lucas (Lucas_Fabri), Vinicius (Silershape), pela amizade, zoeira e as muitas e muitas horas de jogatina.

A minha mãe, a Dona Maricy, por me apoiar em todas as minhas decisões, principalmente, por todos os dias que após a escola sentava ao meu lado para me ensinar a lição de casa, mesmo nos dias que eu chorava porque não estava entendendo. Me mostrou que alguns aprendizados são mais difíceis que outros, mas que só dependem no nosso esforço. Obrigado por tudo mãe, te amo. E aos meus sobrinhos, Miguel e Matheus, obrigado por cuidarem da vó quando o tio não está por perto e eu continuo sendo melhor que vocês no 1x1.

E para a Jacqueline (Jacq), que acima de tudo, além de ser uma companheira para o fim do mundo, sempre foi uma grande amiga, seja visitas inesperadas no alojamento, seja infiltrada nas aulas de genética ou de motores. Nunca mediu esforços e sempre esteve ao meu lado, mesmo quando os aviões não decolaram e vem me ajudando a construir um caminho, um tijolo por vez. Com esse, o placar esta 2x1 pra você, pandemônio.

“Não se pensa quanto sangue custa”

Michelangelo Buonarroti

RESUMO

BARBOSA, Alexandre Muselli. **Estudo da influência da contaminação por creosoto nas assinaturas elétricas e espectroscópicas do solo.** 179 p. 2024. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

A intensificação das atividades antrópicas gerou passivos, impactando o meio, se tornando uma necessidade a realização da recuperação e mitigação das contaminações no meio. No subsolo, devido a propriedades como heterogeneidade, relações de interações solo-contaminante e a falta de informações, principalmente em locais desativados, a identificação da distribuição de contaminante se torna um grande desafio, tornando onerosas as investigações e obtenção de amostras para a determinação analítica. Isso se torna um problema no caso de contaminantes como o creosoto, que além de possuir uma composição complexa e multicomponente, é um composto mais denso que a água (DNAPL) e a realização de procedimentos de investigação mal executados podem acarretar um deslocamento do contaminantes para maiores profundidades, agravando o cenário de risco da área de estudo, o que torna a determinação da dispersão destes contaminantes no solo um desafio. Neste contexto, métodos indiretos e pouco invasivos, como perfilagens, geofísica e espectroscopia, são uma alternativa para a coleta de dados em grande volume, com menor risco, entretanto, existem poucos estudos sobre a influência de contaminantes sobre as propriedades dos solos tropicais e seus respectivos efeitos sobre a assinatura espectral e elétrica. Desta forma, este trabalho avalia o comportamento de diferentes solos frente a contaminação por creosoto em ambiente controlado e em uma área contaminada, para (i) compreender a influência das contaminações de creosoto nas respostas elétricas e espectrais do solo em ambiente controlado; (ii) identificar a variação estratigráfica e zonas de armazenamento de contaminações residuais pretéritas em subsuperfície por meio de sua respectiva assinatura elétrica. Foram realizadas atividade de laboratório e de campo, sendo o contaminante e as amostras de solo coletadas na área contaminada da antiga Unidade de Tratamento de Madeiras do Jaguaré. A caracterização do creosoto demonstrou que mesmo exposto ao intemperismo por décadas em subsuperfície, suas propriedades químicas

e físicas foram mantidas. O solo contaminado artificialmente por creosoto teve assinaturas espectrais afetadas pela contaminação, apresentando faixas de absorção diagnósticas e comportamentos associados às características texturais do solo. As características elétricas também foram alteradas, apresentando assinaturas elétricas resistivas dependentes dos teores de argila e umidade das amostras, já em campo, além das assinaturas resistivas, foi observada a ocorrência de assinaturas elétricas condutivas, associadas à ocorrência de processos de degradação natural das contaminações, sendo possível identificar a distribuição das contaminações residuais em subsuperfície por meio de modelagem geoestatística. Este trabalho é inédito, onde além de aplicar diferentes métodos para a identificação da distribuição das contaminações de creosoto em subsuperfície, também contribui com dados e estudo das alterações biogeoquímicas do solo, decorrente do processo de degradação natural dos compostos de HPA, contribuindo para uma maior compreensão dos efeitos e alterações do meio em contaminações pretéritas em um caso real.

Palavras-Chave: solo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, eletrorresistividade, espectroscopia de reflectância, métodos não invasivos.

ABSTRACT

BARBOSA, Alexandre Muselli. **Study of the influence of creosote contamination on the electrical and spectroscopic signature of the soil.** 179 p. 2024. Thesis (PhD) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

The intensification of anthropic activities generated brownfields, impacting the environment, making recovery and mitigation of contamination in the environment a necessity. One of the greatest challenges is the precise identification of the distribution of contamination in the subsoil, due to the heterogeneity of the soil, the soil-contaminant interactions and the lack of information, especially in deactivated sites, increasing the costs of investigations and obtention of samples. This is a huge problem in the case of contaminants such as creosote, which, in addition to having a complex and multi-component composition, is a dense non-aqueous phase liquid (DNAPL). In this case, poorly executed investigation procedures can lead to a displacement of the contaminants to greater depths, aggravating the risk scenario of the study area, which makes determining the dispersion of these contaminants in the soil a challenge. In this context, indirect and less invasive methods, such as profiling, geophysics and spectroscopy, are an alternative for collecting data in large volumes, with less risk; however, there are few studies on the influence of contaminants on the properties of tropical soils and their respective effects on the soil's spectral and electrical signature. Thus, this thesis evaluates the behavior of different soils subjected to creosote contamination in a controlled environment and in a contaminated area, in order to (i) understand the influence of creosote contamination on the electrical and spectral responses of the soil in a controlled environment; and (ii) identify the stratigraphic variation and storage zones of past residual contaminations in the subsurface through their respective electrical signatures. Laboratory and field activities were carried out, with the contaminant and soil samples collected in the contaminated area of the former UTM Jaguaré. The characterization of creosote demonstrated that even when exposed to weathering for decades in the subsurface, its chemical and physical properties were maintained. Soil artificially contaminated with creosote had spectral signatures affected by contamination, showing diagnostic absorption ranges and behaviors associated

with soil textural characteristics. The electrical characteristics were also altered, presenting resistive electrical signatures dependent on the clay and moisture content of the samples, while in the field, in addition to the resistive signatures, the occurrence of conductive electrical signatures was observed, associated with the occurrence of natural degradation processes of contamination. Thus, it was possible to identify the distribution of residual contaminations in the subsurface through geostatistical modeling. This work is unprecedented, since, in addition to applying different methods to identify the distribution of creosote contamination in the subsurface, it also contributes with generating data for the study of biogeochemical changes in the soil resulting from the natural degradation process of PAH compounds, leading to greater understanding of the effects and alterations of the environment by aged contaminations in a real scenario.

Keywords: soil, polycyclic aromatic hydrocarbons, electrical resistivity, reflectance spectroscopy, non-invasive methods.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes de emissão de HPAs e principais vias de poluição	29
Figura 2 - Modelo conceitual de migração da contaminação por DNAPL em subsuperfície	32
Figura 3 - Exemplo do comportamento da molhabilidade para as relações água-óleo	32
Figura 4 - Sistema de partição de quatro fases para zona vadosa e de três fases para a zona saturada.....	33
Figura 5 - Exemplificação da distribuição de contaminação residual de DNAPL em zona vadosa (esquerda) e zona saturada (direita), com fração sólida homogênea	34
Figura 6 - Exemplificação da distribuição de contaminação residual de DNAPL em zona saturada com fração sólida heterogênea	35
Figura 7 - Espectro eletromagnético e divisões da faixa do visível à faixa do ultravioleta.....	40
Figura 8 - Representação do processo de biodegradação de contaminação de hidrocarbonetos no solo: A) Entrada do contaminante, sorção nos grãos minerais, substituição da água nos poros, ambiente resistivo; B: Aumento da colonização microbiana, geração de ácidos orgânicos, dissolução dos íons, ambiente condutivo	49
Figura 9 - Sistema de tratamento da Divisão de Madeiras do IPT, autoclave utilizado para tratamento de dormentes de linha férrea com creosoto foto do ano de 1949	55
Figura 10 - Foto do ano de 2002 das instalações do setor de tratamento químico de madeiras da antiga UTM Jaguaré após o encerramento de suas atividades	55
Figura 11 - Mapas de localização da UTM Jaguaré: A) Planta de infraestrutura (1989) com localização dos equipamentos e tanques de armazenamento de	

produtos químicos. B) Imagem área da UTM Jaguaré do ano de 2004, as manchas negras sobre o terreno evidenciam o derramamento de preservantes ao longo da área mesmo após o encerramento das atividades	56
Figura 12 - Modelo digital de elevação e drenagens regionais da área de estudo...	57
Figura 13 – Formações geológicas da área de estudo.....	58
Figura 14 – Mapa potenciométrico da área de estudo	60
Figura 15 - Fluxograma da metodologia adotada para a condução da pesquisa	61
Figura 16 - Inserção do amostrador EGEO na haste de cravação	62
Figura 17 - Amostrador após coleta, demonstrando a variação estratigráfica.....	62
Figura 18 - Preparação de amostras para a realização dos ensaios de caracterização física.....	63
Figura 19 - Perfuração e amostra de óleo creosoto coletados sob as antigas estruturas das autoclaves da UTM Jaguaré.....	64
Figura 20 - Resíduo de creosoto solidificado sobre o solo no local onde eram realizadas as operações de tratamento de madeiras.....	65
Figura 21 - Amostras contaminadas artificialmente para a realização dos ensaios .	67
Figura 22 - Preparo das amostras AV para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 % e 30 %, sendo possível visualizar o aumento das concentrações de creosoto nas amostras.....	68
Figura 23 - Sistema de porta-amostra adotado para o experimento e aparato experimental utilizado.....	68
Figura 24 - Arranjo utilizado para as leituras dos espectros das amostras com o espectrorradiômetro ASD FieldSpec® 4 Hi-Res	70
Figura 25 - Obtenção dos valores das bandas da cor vermelha (600–690 nm), verde (520–600 nm) e azul (420–520 nm) para a amostra AVU10C0	71

Figura 26 - Espectro na faixa de 1620 nm a 1720 nm para a amostras AVU10C20 utilizada para o cálculo da área de influência, análise de relação concentração de creosoto e profundidade relativa.....	72
Figura 27 - Distribuição dos pontos de perfilagem elétrica e ponto de amostragem de solo.....	73
Figura 28 - Arranjo utilizado na configuração do sistema OhmMapper	75
Figura 29 - Distribuição das linhas e área de coleta de dados de IRC	75
Figura 30 – Distribuição das camadas do perfil típico da área de estudo e suas respectivas transições.....	79
Figura 31 - Distribuição vertical das propriedades físicas e estratigráficas do ponto SH1A.....	85
Figura 32 - Amostra da U03 coletada no ponto SH1A antes e depois do corte, sendo possível visualização da presença de raízes ao longo da amostra e a presença de biocanais, com alterações das cores internas decorrente dos processos oxidativo dos minerais do solo favorecido das trocas gasosas entre o solo e a atmosfera.....	86
Figura 33. Amostra de solo da U03 contaminada irradiada com luz no espectro do visível (imagem superior) e com luz UV-A (imagem inferior), sendo possível visualizar o deslocamento dos contaminantes pelos biocanais por meio da fluorescência gerada	87
Figura 34. Análise da relação entre as concentrações de HPAs quantificadas no óleo de creosoto e resíduo de operação da área da antiga UTM Jaguaré	90
Figura 35 – Curva granulométrica conjunta das camadas AV, AC, AA e AF	93
Figura 36 - Difrátogramas da fração argila da amostra AV em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)	99
Figura 37 - Difrátogramas da fração argila da amostra AO em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)	100

Figura 38 - Difractogramas da fração argila da amostra AC em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)	100
Figura 39 - Difractogramas da fração argila da amostra AA em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)	100
Figura 40 - Difractogramas da fração argila da amostra AF em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)	101
Figura 41. Distribuição dos valores do comportamento geoeletrico das amostras não contaminadas em função da variação do teor de umidade	102
Figura 42 - Distribuição dos valores de resistividade elétrica das amostras contaminadas artificialmente em relação a concentração quantificada para o somatório dos 16 HPAs de interesse ($\Sigma 16\text{HPAs}$).....	104
Figura 43 - Amostra de campo coletada na unidade 01 (AV), irradiada com luz UV-A evidenciando a distribuição anisotrópica da contaminação residual na zona vadosa por meio da fluorescência dos HPAs	106
Figura 44 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, para as duas umidades (< 3 % e 20 %)	108
Figura 45 - Comportamento espectral das amostras AV contaminada artificialmente por creosoto	110
Figura 46 - Comportamento espectral das amostras AO contaminada artificialmente por creosoto	111
Figura 47 - Comportamento espectral das amostras AC contaminada artificialmente por creosoto	111
Figura 48 - Comportamento espectral das amostras AA contaminada artificialmente por creosoto	111

Figura 49 - Comportamento espectral das amostras AF contaminada artificialmente por creosoto	112
Figura 50 - Comportamento espectral médio das amostras AV, AO, AC, AA e AF de solo: A) valores de reflectância das amostras não contaminadas; B) valores de reflectância das amostras contaminadas, C) valores de absorbância com correção do espectro contínuo das amostras não contaminadas, e D) valores de absorbância com correção do espectro contínuo das amostras contaminadas	113
Figura 51 - Interpretação da espectroscopia da amostra AV não contaminada (A) e contaminada artificialmente (B)	115
Figura 52 - Interpretação da espectroscopia das amostras AC, AA e AF não contaminadas (A) e contaminadas artificialmente (B)	116
Figura 53 - Banda de maior importância determinada pelo método de PLSR para as amostras contaminadas artificialmente	117
Figura 54 - Comportamento da área de absorção com o aumento da concentração de creosoto nas amostras contaminadas artificialmente	120
Figura 55 - Distribuição dos valores de condutividade elétrica para o ponto M8A e M8B	123
Figura 56 - Correlação das variações de texturas e condutividade elétrica para o perfil do ponto SH1A na região de <i>background</i> da área de estudo	124
Figura 57 - Análise de correlação entre os teores de argila do ponto SH1A e valores de condutividade elétrica da perfilagem M-01	126
Figura 58 - Distribuição dos valores de condutividade elétrica em função da composição textural	127
Figura 59 - Perfilagem elétrica da seção A, seguindo a direção longitudinal a área de estudo	128
Figura 60 - Interpolação dos resultados da perfilagem elétrica da seção A pelo método IDW	128

Figura 61 - Perfilagem elétrica da seção B, transversal a área de estudo, seguindo a direção do fluxo potenciométrico local	129
Figura 62 - Perfilagem elétrica da seção B, transversal a área de estudo, seguindo a direção do fluxo potenciométrico local	129
Figura 63 - Distribuição dos valores de perfilagem de condutividade elétrica em função das unidades AV, AC, AA, AF, AA e CT	131
Figura 64 – Distribuição dos valores de perfilagem em função da profundidade: A) condutividade elétrica, B) resistividade	131
Figura 65 – Seções modeladas geradas pelo método de inversão para as linhas 01 (A), linha 05 (B) e linha 10 (C).....	134
Figura 66 - Histograma de distribuição dos resultados da inversão da resistividade	136
Figura 67 - Imageamento de resistividade capacitiva (IRC) obtida pela interpolação por Krigagem ordinária 3D dos resultados obtidos em campo	136
Figura 68 - Resultado da discretização das anomalias resistivas (ARes) para os valores superiores a 254,02 ohm.m	138
Figura 69 - Resultado da discretização das anomalias condutivas (ACond) para os valores inferiores a 26,46 ohm.m	139
Figura 70 - PCR das extrações de DNA das amostras de solo após enriquecimento em meio TSB par as amostras de solo AC, AF, AO e AV purificadas e amplificadas	141
Figura 71 - Dendrograma de abundância para os principais gêneros identificados	144
Figura 72 – Cortes em profundidade obtidos do modelo 3D do Imageamento de resistividade capacitiva (IRC).....	146
Figura 73 - Seção L5 de aquisição dos dados de resistividade do modelo de IRC	147
Figura 74 - Corte de vista transversal na distância de 30 m (eixo X) no modelo de IRC	147

Figura 75 - Corte de vista transversal na distância de 45 m (eixo X) no modelo de resistividade da UTM Jaguaré.....	148
Figura 76 - Análise de dispersão de gamma natural (CPS) e condutividade elétrica (Ec) na variação estratigráfica e profundidade para as plumas de contaminação.....	150
Figura 77 - Modelo de resistividade da UTM Jaguaré, A) Corte de vista transversal na distância de 60 m (eixo X); B) Seção longitudinal L8.....	150
Figura 78 - Mapas de localização da UTM Jaguaré com a projeção da interpolação dos dados de resistividade (ARes) e localização dos poços de monitoramento de água subterrânea instalados em 2014: A) Resultados de resistividade entre 1,0 e 2,0 m; B) Resultados de resistividade entre 3,3 e 4,7 m.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas e toxicológicas dos 16 HPAs considerado prioritários em estudos ambientais	30
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs considerados prioritários em estudos ambientais	31
Tabela 3 - Capacidade de troca catiônica de alguns colóides do solo sob condições tropicais.....	38
Tabela 4 - Bandas de absorção fundamental e sobretons para os principais grupos funcionais dos compostos orgânicos para a região do comprimento do vis-NIR-SWIR	42
Tabela 5 – Índices meteorológicos médios para a cidade de São Paulo, SP.....	60
Tabela 6 - Ensaio de caracterização física dos solos e respectiva metodologia adotada	64
Tabela 7 - Ensaio realizado para a caracterização dos contaminantes identificados na área de estudo	65
Tabela 8 - Ensaio de caracterização física dos solos e respectiva metodologia adotada	66
Tabela 9 – Registro das amostras e suas respectivas transições	80
Tabela 10 - Resultados da caracterização do solo para as amostras deformadas...	83
Tabela 11 - Resultados da caracterização física do solo para as amostras indeformadas.....	84
Tabela 12 - Compostos de HPAs identificados no óleo em fase livre amostrado em subsuperfície	88
Tabela 13 - Resultados físicos do óleo de creosoto coletado na área de estudo	88
Tabela 14 - Resultado analítico dos compostos de HPAs presentes no resíduo sólido depositado sobre o solo	89

Tabela 15 - Resultado das análises de caracterização física do solo para as amostras AV, AO, AC, AA e AF	93
Tabela 16 - Resultado analítico para a determinação de HPAS das contaminações artificiais das amostras AV e AO para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 %, 30 % e amostra controle	94
Tabela 17 - Resultado analítico para a determinação de HPAS das contaminações artificiais das amostras AC e AA para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 %, 30 % e amostra controle	95
Tabela 18 - Resultado analítico para a determinação de HPAS das contaminações artificiais da amostra AF para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 %, 30 % e amostra controle.....	96
Tabela 19 - Resultado das análises de difratometria de raio x (DRX) total.....	97
Tabela 20 - Resultado das análises de difratometria de raio x da fração argila.....	99
Tabela 21 - Comportamento geoeletrico das amostras não contaminadas em função da variação do teor de umidade	102
Tabela 22 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, com teor de umidade padronizado em 20 %	103
Tabela 23 - Determinação analítica da concentração do somatório dos 16 HPAs para as amostras AV, AO, AC, AA e AF em função da concentração em massa de solo.....	104
Tabela 24 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto e teor de umidade	108
Tabela 25 - Feições diagnósticas de absorção e feições características aplicadas para a interpretação dos resultados para a faixa do vis-NIR-SWIR	114
Tabela 26 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, com teor de umidade padronizado em 20 %	118

Tabela 27 - Resultado do comportamento geométrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, com teor de umidade padronizado em 20 %	119
Tabela 28 - Resultados estatísticos dos valores de resistividade elétrica obtido através de aquisição por OhmMapper	135
Tabela 29 - Classificação metagenômica para as amostras de solo AV e AC	141
Tabela 30 - Classificação metagenômica para as amostras de solo AF e AO	142
Tabela 31 - Resultado analítico dos compostos de HPAs presentes nas amostras de atividade biológicas	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCA	arseniato de cobre cromatado
CTC	capacidade de troca catiônica
DNA	ácido desoxirribonucleico
DNAPL	<i>dense non-aqueous phase liquid</i>
HC	hidrocarbonetos
HPA	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IRC	imageamento de resistividade capacitiva
Koc	coeficiente de adsorção
Kow	coeficiente de partição octanol-água
MIR	infravermelho médio
NAPL	<i>non-aqueous phase liquid</i>
NIR	infravermelho próximo
PEc	perfilagem de condutividade elétrica
PVC	policloreto de vinil
rDNA	ácido ribonucleico
SWIR	infravermelho de ondas curtas
TIR	infravermelho termal
UTM	Unidade de Tratamento de Madeiras
VIS	faixa do visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	23
2	OBJETIVOS	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	Creosoto.....	27
3.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).....	28
3.3	Líquidos Densos de Fase Não Aquosa (DNAPL).....	31
3.4	Solos de ambientes tropicais.....	37
3.5	Espectroscopia de reflectância difusa do solo.....	40
3.6	Métodos elétricos aplicados em caracterização ambiental.....	44
4	ÁREA DE ESTUDO	54
4.1	Histórico	54
4.2	Caracterização fisiográfica	57
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
5.1	Caracterização do meio físico	61
5.2	Caracterização dos contaminantes	64
5.3	Contaminação controlada do solo	66
5.4	Comportamento geométrico dos solos contaminado por HPAs	67
5.5	Espectroscopia de reflectância dos solos contaminados por HPAs.....	69
5.6	Perfilagem de condutividade elétrica (PCe)	72
5.7	Imageamento de resistividade capacitiva (IRC)	74
5.8	Avaliação da atividade biológica	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1	Caracterização do meio físico	78
6.2	Caracterização dos contaminantes	87
6.3	Contaminação artificial do solo.....	92
6.4	Comportamento geométrico dos solos contaminado por HPAs	102
6.5	Espectroscopia de reflectância dos solos contaminados por HPAs.....	110
6.6	Perfilagem de condutividade elétrica em campo	122
6.7	Imageamento de resistividade capacitiva (IRC)	134
6.8	Distribuição da contaminação residual em subsuperfície.....	146
7	CONCLUSÕES.....	153
	REFERÊNCIAS.....	156

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O avanço do uso e ocupação do solo e a intensificação das atividades antrópicas ao longo dos anos, gerou diversos passivos ambientais. Muitos destes passivos, associados ao descompasso entre o desenvolvimento, uso de tecnologias e o conhecimento de seus respectivos impactos ao meio ambiente. Dentro das pesquisas que visam a recuperação e mitigação dos impactos ambientais gerados, umas das etapas primordiais é a obtenção dados ambientais, que sejam suficientes para a determinação dos compostos presentes, matrizes afetadas, extensão dos impactos e compreensão da dinâmica entre os contaminantes e o meio físico.

Isso se agrava quando lidamos com locais de grande heterogeneidade, onde parâmetros como retenção e transporte dos contaminantes são alterados ao longo da distribuição espacial do solo, segundo (NIELSEN, 2005), as principais razões de falhas na recuperação de áreas contaminadas está associada à caracterização incompleta do meio físico, compreensão da distribuição dos contaminantes e às falhas na determinação químicas analíticas.

Diversos comportamentos de contaminantes já foram descritos na literatura, assim como, o respectivo resultado da transformação biogeoquímica de compostos inorgânicos e orgânicos no subsolo (CHENG; FORSYTHE; PETERKIN, 2015; MEWAFY *et al.*, 2013; MEYER; CARTELLIERI; STEINHART, 1999; ROBINSON; FARMER; NOVAK, 1990). No entanto, muitos estudos são realizados em escala de bancada e microcosmo, envolvendo amostras homogeneizadas e ambiente controlado, o que afeta diretamente a representatividade e a reprodução dos métodos em escala de campo, onde a variabilidade dos dados ambientais são predominantemente dependentes das características do meio (HOMSHER *et al.*, 1991).

As matrizes de solo, em sua maior parte, são significativamente heterogêneas e anisotrópicas, e o aumento de escala estão criticamente afetadas pela variabilidade vertical e horizontal do meio (KARDANPOUR; JACOBSEN; ESBENSEN, 2014). Fatores químicos, físicos e biológicos, além do clima e geologia local, controlam os processos de interações solo-contaminante (ENGELMANN *et al.*, 2019), tornando este tipo de estudo um desafio para diversas áreas do conhecimento.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são substâncias geradas principalmente a partir de atividade antrópica e estão entre os compostos de maior interesse, devido ao seu alto impacto ao meio ambiente e ao grande número de locais impactados por estas substâncias. Características como baixa solubilidade, alta densidade e distribuição por todos os compartimentos (água, solo e ar), lhe conferem uma grande toxicidade e persistência no ambiente (NET *et al.*, 2015; GOLOBOČANIN; ŠKRBIĆ; MILJEVIĆ, 2004). Os compostos de HPAs encontrados em áreas impactadas são tipicamente compostos por misturas complexas multicomponente, o que traz grandes desafios no processo de identificação e espacialização, principalmente quando a contaminação se encontra abaixo da superfície.

O avanço da tecnologia computacional e a miniaturização de sensores possibilitou que o campo da espectroscopia e geofísica de solos se desenvolvesse rapidamente, abrindo a oportunidade de levar a técnica do laboratório para o campo por meio de equipamentos portáteis e miniaturizados (SORIANO-DISLA *et al.*, 2017). O sensoriamento proximal do solo visa a aplicação de métodos analíticos qualitativos e quantitativos de rápida aquisição e menos invasivos para estudos de campo, minimizando a necessidade de obtenção de amostras, redução de custos e diminuição das incertezas dos dados.

Segundo Kästner *et al.* (2012), para a caracterização minimamente invasiva de ambientes complexos é necessário a combinação de métodos complementares, que possibilitem a aquisição de dados em tempo real e respectiva tomada de decisão. Entretanto, o desempenho do instrumento depende de especificações técnicas, como tipo de detector, resolução, acessórios de amostragem, instrumento e intensidade de energia, desta forma, para o mesmo conjunto de solos e propriedades do solo de referência, diferentes instrumentos podem ter diferentes desempenhos, o que pode ser prejudicial para o desenvolvimento posterior de modelos de regressão preditivos (MOUAZEN *et al.*, 2005; REEVES III, 2010).

Como o desenvolvimento e pesquisas sobre o tema se concentram na América do Norte e Europa, regiões com condições ambientais que se diferem em muito das condições climáticas brasileiras, pesquisas focadas em ambientes tropicais são de suma importância, para uma maior compreensão da distribuição e comportamento de contaminações em ambiente tropical. Fazendo-se necessária a exploração de novas metodologias, ampliando conhecimento com foco na identificação de impactos

antrópicos e principalmente, na reabilitação ambiental, sendo esta, parte integrante dos objetivos de desenvolvimento sustentável das Nações Unidas (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2023).

Um ponto relevante sobre pesquisas que abordam comportamento dos HPAs está associado a escala e testes realizados. Os efeitos dos materiais de origem, assim como as mudanças temporais associadas a exposição dos HPAs não são abordados devido às limitações científicas e acesso a áreas com cenários reais de solos com contaminações pretéritas. Sem um projeto experimental apropriado em um cenário mais realista que permita a investigação empírica, não é possível obter uma compreensão abrangente dos efeitos dos materiais de origem no comportamento dos HPAs no solo, o que afeta diretamente a relevância e replicabilidade, assim como a gestão baseada em risco de solos contaminados.

Neste sentido, este estudo tem como objetivo estudar as influências das contaminações de HPAs nas propriedades físicas do solo na determinação da distribuição das contaminações por métodos indiretos de eletrorresistividade e espectroscopia, no estudo de caso da antiga Unidade de Tratamento do Jaguaré, área contaminada por creosoto, passivo gerado ao longo das décadas de operação.

Os resultados desta pesquisa fornecerão dados sobre a distribuição da contaminação e sua influência no solo, verificando a aplicabilidade de ferramentas indiretas na identificação dos locais contaminados e determinação da extensão de contaminações, subsidiando a tomada de decisão para as próximas etapas do projeto de reabilitação da área de estudo.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal da pesquisa foi avaliar a influência das contaminações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas propriedades elétricas e espectrométricos do solo, visando compreender as relações e as anomalias geradas como uma alternativa de aplicação de métodos indiretos na identificação de contaminações.

Os objetivos específicos são:

- Determinar as características físicas, químicas e mineralógicas das amostras de solo da área de estudo;
- Determinar as características físico-químicas do creosoto coletado na área de estudo;
- Estudar a relação do comportamento elétrico do solo em função da variação das concentrações de contaminações artificiais de creosoto;
- Estudar a relação do comportamento espectral do solo em função da variação das concentrações de contaminações artificiais de creosoto;
- Estudar a relação da variação textural e condutividade elétrica na caracterização estratigráfica do solo pelo método de perfilagem elétrica em campo;
- Avaliar a aplicabilidade das assinaturas elétricas na determinação indireta das contaminações resíduas de HPAs em subsuperfície por meio de modelagem geoestatística.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Creosoto

Os primeiros registros sobre o creosoto são de 1830, onde o químico Karl Ludwig Reichenbach (1788-1869) descobriu que a destilação destrutiva do alcatrão de madeira produzia três produtos: gás iluminante, carvão vegetal e destilado líquido denso. Após algumas observações, constatou-se que o destilado permitia a conservação de carnes por longos períodos, sendo denominado Kreosote (creosoto), das palavras gregas para “carne” e “conservante” (AMBROSE, 2018).

Com a descoberta das propriedades biocidas do creosoto e de fontes minerais do produto, este se tornou a principal fonte no processo de tratamento e conservação de madeira (AMBROSE, 2018). A utilização do creosoto se popularizou principalmente no tratamento dos dormentes das linhas férreas, sendo aplicado na Grã-Bretanha (1838), Alemanha (1848), Estados Unidos (1887), chegando a produção de 800 milhões de litros durante a segunda guerra (MURPHY; BROWN, 2005), no Brasil, o creosoto começou a ser empregado no tratamento de madeiras após a expansão das ferrovias, no final do século XIX (CAVALCANTI, 1983).

O creosoto é obtido através da destilação do alcatrão de carvão, sendo dividido em classes em função da temperatura de obtenção. Durante o processo são obtidos os óleos leves (< 200 °C) compostos por benzeno, tolueno, xilenos, cumenos, fenol, piridina e indeno; óleos intermediários (200 °C – 250 °C) contendo naftaleno, metilnaftalenos e creosóis; óleos pesados (250 °C – 300 °C) que contém acenafteno, acenaftileno e fluoreno; os óleos de antraceno (300 °C – 350 °C) que contém fenantreno, antraceno e carbazol; e o piche (> 350 °C), uma mistura complexa de componentes residuais, incluindo os HPAs de quatro anéis ou mais (ADLARD *et al.*, 2017), sendo sua proporção média de 5 %, 17 %, 7 %, 9 % e 62 %, respectivamente. Sendo considerado uma mistura multicomponente (PETERS *et al.*, 1997), sua composição química é variável, sendo a composição típica cerca de 85% de HPAs, entre 1 % e 10 % de compostos fenólicos, 5 % a 13 % compostos heterocíclicos aromático e menos de 1 % de compostos mono aromáticos (GOERLITZ *et al.*, 1985; MUELLER; CHAPMAN; PRITCHARD, 1989).

Derivados do creosoto estão entre os passivos mais encontrados no meio ambiente, principalmente nos Estados Unidos (decorrente da expansão da grande

malha ferroviária), apresentando efeitos danosos para a saúde humana e ao meio ambiente, causados principalmente pela vasta presença de HPAs (DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2002). Segundo Murphy e Brown (2005), os passivos ambientais oriundo da utilização do creosoto no tratamento de madeira incluem os resíduos gerados, tratamento a vapor, creosoto residual e outros compostos (pentaclorofenol e arseniato de cromo cromatado - CCA), além da contaminação geradas por operações secundárias, como áreas de saída das autoclaves de tratamento, o pátio de armazenamento de madeira tratada, e vazamentos em tanques de armazenamento e tubulações que compõe a estrutura da unidade tratamento

3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

A Organização Mundial da Saúde classifica os HPAs como produtos químicos de preocupação global, devido ao seu potencial de transporte de longo alcance, persistência no meio ambiente, capacidade de magnificação, acumulação nos ecossistemas, além de seus efeitos negativos significativos na saúde humana e no meio ambiente (NET *et al.*, 2015). O caráter lipofílico das moléculas dos compostos que compõe os HPAs proporciona uma maior facilidade de absorção pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuída para o corpo (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000), desta maneira, existe uma grande preocupação referente às contaminações do meio ambiente proveniente de fontes de HPAs.

Segundo a United States Environmental Protection Agency (2014), dentro da lista de 130 poluentes prioritários para a regulação e criação de métodos analíticos para a caracterização de áreas contaminadas, 16 fazem parte do grupo dos HPAs (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)perileno, e Indeno(1,2,3-cd)pireno), sendo o Acenafteno o primeiro da lista.

Dos 1.226 locais registrados na *Superfund National Priority List* da EPA, 48,7 % (598 áreas) estão contaminados com compostos de HPAs (ROGERS *et al.*, 2002). Valores semelhantes são observados na relação de áreas contaminadas da CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2023), onde das 6.717 áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo, cerca de 42,17 % (2833)

Este processo afeta diretamente a degradação e dispersão dos contaminantes multicomponentes, de forma que nos primeiros estágios das contaminações de creosoto, as moléculas mais leves (ex. naftaleno), que apresentam maior coeficiente de solubilidade e partição, será prioritariamente dispersada. Contaminações expostas a processos intempéricos a longos períodos, reduzem as concentrações da fração facilmente degradável (POLLARD; HRUDEY; FEDORAK, 1994), sendo o equilíbrio alterado ao longo do tempo devido as diferenças de concentração no composto, resultando em contaminações residuais cada vez mais recalcitrantes.

Murray (1998) classifica os HPAs em duas classes, os de baixo peso molecular, quem contém de dois ou três anéis em sua estrutura e os de alto peso molecular, compostos com quatro ou mais anéis, sendo a quantidade de anéis que compõe a molécula diretamente proporcional à complexidade da molécula e seu peso molecular (**Tabela 1 e Tabela 2**).

Tabela 1 - Propriedades físicas e toxicológicas dos 16 HPAs considerado prioritários em estudos ambientais

Compostos	CAS	Fórmula	Anéis	Densidade (g/cm ³)	Peso Molecular (g/mol)	Ebulição (°C)	Efeito
Naftaleno	91-20-3	C ₁₀ H ₈	2	1,14	128,17	218	Tóxico
Acenaftileno	208-96-8	C ₁₂ H ₈	3	0,899	152,20	280	Mutagênico
Acenafteno	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	3	1,15	154,21	279	
Fluoreno	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	3	1,2	166,22	295	
Antraceno	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	3	1,28	178,23	342	
Fenantreno	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	3	1,063	178,23	340	Mutagênico/ Carcinogênico
Fluoranteno	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	4	1,25	202,26	375	
Pireno	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	4	1,27	202,26	393	
Criseno	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	4	1,27	228,29	448	
Benzo(a)antraceno	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	4	1,19	225,29	438	
Benzo(b)fluoranteno	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	5	1,286	252,31	481	
Benzo(k)fluoranteno	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	5	1,286	252,31	480	
Benzo(a)pireno	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	5	1,24	252,31	496	
Dibenzo(a,h)antraceno	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	6	1,23	278,35	524	
Benzo(g,h,i)perileno	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	6	1,38	276,33	550	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	6	1,18	276,33	536	

Fonte: Meharg *et al.* (1998); Melber, Kielhorn e Mangelsdorf (2004); Pereira Netto *et al.* (2000); Rubio-Clemente, Torres-Palma e Peñuela (2014).

Dado o aumento do peso molecular, a substância se torna mais hidrofóbica/lipofílica (K_{ow}); a solubilidade em água diminui, reduzindo a lixiviação; a

pressão de vapor diminui, reduzindo a volatilidade (JONES *et al.*, 1996; REID; JONES; SEMPLE, 2000; RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014), além do aumento de sua densidade, sendo classificados como líquidos densos de fase não aquosa (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid* - DNAPL).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs considerados prioritários em estudos ambientais

Compostos	Constante da Lei de Henry	Pressão de vapor (Pa)	Solubilidade em água (mg/L)	Coefficiente de Partição Solo/água (Log K_{oc})	Coefficiente de Partição octanol/água (Log K_{ow})
Naftaleno	1,98E-02	1,18E+01	3,10E+01	3,11	3,37
Acenafteno	6,36E-03	5,00E-01	4,24E+00	3,65	3,92
Acenaftaleno	4,51E-03	3,86E+00	1,60E+01	3,40	4,00
Fluoreno	2,61E-03	4,32E-01	1,98E+00	3,86	4,18
Antraceno	2,67E-03	3,40E-03	4,34E-02	4,15	4,54
Fenantreno	9,43E-04	9,07E-02	1,10E+00	4,15	4,57
Fluoranteno	6,60E-04	1,08E-03	2,06E-01	4,58	4,18
Pireno	4,51E-04	5,67E-04	1,35E-01	4,58	5,18
Criseno	3,88E-03	1,04E-06	1,60E-03	5,30	5,91
Benzo(a)antraceno	1,37E-04	2,05E-05	9,40E-03	6,14	5,91
Benzo(b)fluoranteno	4,55E-03	1,07E-05	1,50E-03	5,74	5,80
Benzo(k)fluoranteno	3,40E-05	1,28E-08	8,00E-04	5,74	6,00
Benzo(a)pireno	4,63E-05	6,52E-07	1,62E-03	6,74	5,91
Dibenzo(a,h)antraceno	6,03E-07	2,80E-09	2,49E-03	6,52	6,75
Benzo(g,h,i)perileno	5,74E-06	1,33E-08	2,60E-04	6,20	6,50
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6,56E-05	1,87E-08	2,20E-05	6,20	6,50

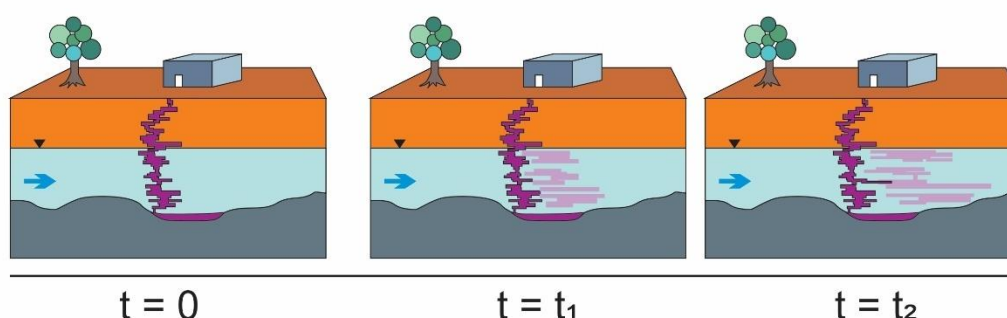
Fonte: Rogers *et al.* (2002); Wick *et al.* (2011).

3.3 Líquidos Densos de Fase Não Aquosa (DNAPL)

Os DNAPLs, são líquidos orgânicos (simples ou misturas) imiscíveis em água com densidade superior a 1 g/cm³, à temperatura e pressão ambiente (COHEN; MERCER, 1993). Quando em contato com solo, tendem a migrar verticalmente até zonas de menor condutividade hidráulica, alterando assim seu deslocamento para fluxos horizontais (**Figura 2**).

O deslocamento da contaminação migra da zona vadosa devido sua característica de densidade por meio do lençol freático, atingindo a zona saturada (SOGA; PAGE; ILLANGASEKARE, 2004), sendo deslocamento do fluido contínuo até que as forças gravitacionais, de capilaridade e de pressão entrem em equilíbrio (ABRIOLA; BRADFORD, 1998).

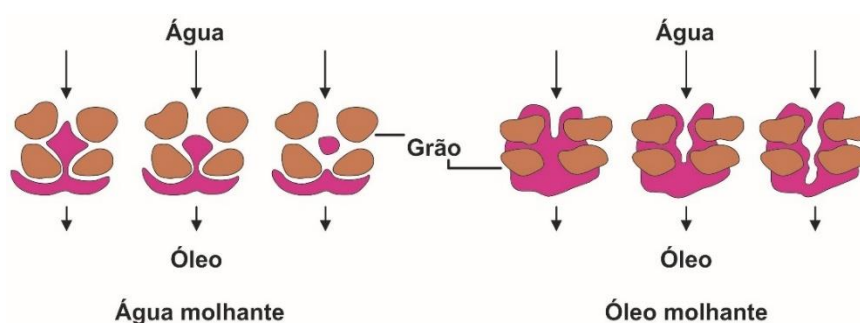
Figura 2 - Modelo conceitual de migração da contaminação por DNAPL em subsuperfície



Fonte: Adaptado de Wiedemeier *et al.* (1998).

Na escala dos poros, as forças capilares atuam para reter os gânglios, enquanto forças de viscosidade e gravitacionais agem, promovendo o deslocamento (LI *et al.*, 2007). Neste processo, parte dos compostos ficam aprisionados nos poros do solo, onde dependendo da textura, a saturação do contaminante nos poros pode variar de 4 % a 10 % na zona vadosa, chegando a valores acima de 20 % na zona saturada (ABRIOLA; BRADFORD, 1998). Outra propriedade que afeta o deslocamento pela matriz sólida é a molhabilidade (**Figura 3**), capacidade de um fluido aderir a uma superfície de solo ou rocha na presença de outro fluido imiscível (SCHON, 2011), descrita por um ângulo de contato (Θ) e está relacionado a tensão interfacial água-óleo.

Figura 3 - Exemplo do comportamento da molhabilidade para as relações água-óleo

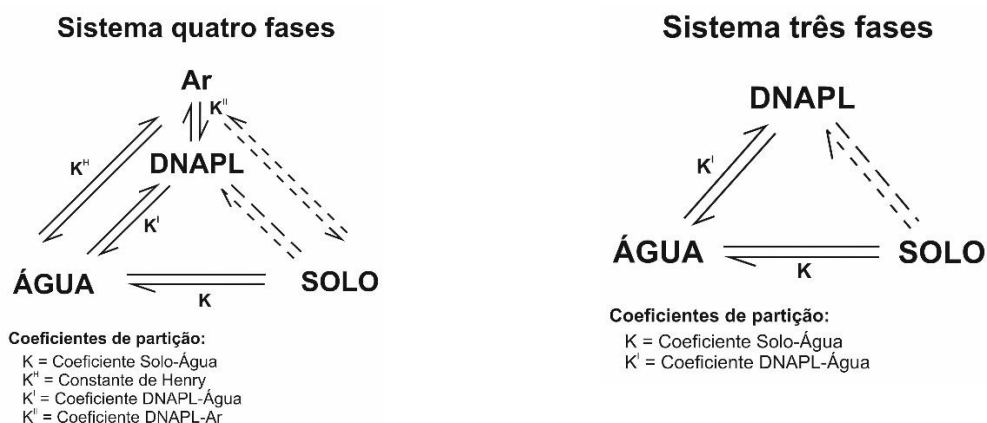


Fonte: Modificado de Schon (2011).

A transferência de massa da contaminação dos DNAPLs na zona vadosa pode ser representada por um sistema de quatro fases (**Figura 4**). Sendo dividida em fase sólida (retida), líquida (dissolvida), gasosa (vapor) e imiscível (livre ou retida). Quando

na zona saturada, devido à ausência da fase gasosa, considera-se um sistema trifásico (HULING; WEAVER, 1991; KONECNY *et al.*, 2003).

Figura 4 - Sistema de partição de quatro fases para zona vadosa e de três fases para a zona saturada



Fonte: Adaptado de Huling e Weaver (1991).

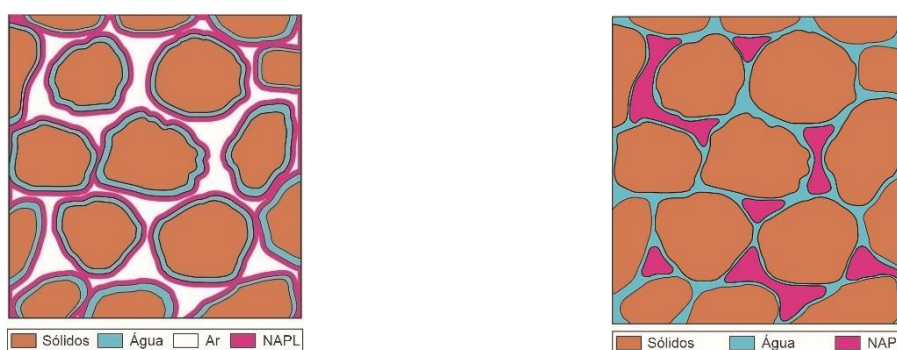
Estudos em microescala demonstraram que em um sistema de quatro fases, a água será um agente molhante, umedecendo a superfície sólida e ocupando os microporos; o gás do solo, ocupará o centro dos macroporos; e o DNAPL aprisionado tenderá a se espalhar ao longo da interface água-gás, formando filmes, lentes ou cunhas contínuas, recobrando a fração sólida do solo (ABRIOLA; BRADFORD, 1998; MAYER *et al.*, 1992; POWERS; ABRIOLA; WEBER, 1992; WILSON *et al.*, 1990).

Já no sistema trifásico, a água ocupará imediatamente os macroporos adjacentes ao grão do solo, posteriormente, os microporos e o DNAPL tenderá a formar gânglios (bolhas descontínuas), com formatos controlados pela estrutura do solo e pela taxa de liberação do contaminante no meio (Figura 5). O grau de saturação dos poros por DNAPLs tende a ser maior, formando uma massa contínua que pode migrar, entretanto, a água continua ocupando parte dos poros, denominada “água residual” (WIEDEMEIER *et al.*, 1998).

Os coeficientes de partição e a transferência de massa do DNAPL entre as fases é altamente específico e dependente das características da matriz do solo, do aquífero e do contaminante (ENGELMANN *et al.* 2019). Sendo o coeficiente de transferência de massa controlado pelos efeitos da difusão da camada limite, velocidade do fluido, viscosidade, morfologia NAPL e estrutura dos poros (ABRIOLA;

BRADFORD, 1998). Dentro da matriz, o processo de partição é dependente das características intrínsecas do solo como mineralogia (ANDERSON, 1986), matéria orgânica (SEPEHRNIA *et al.*, 2017), distribuição e estrutura do solo (POWERS *et al.*, 1994), assim como as características químicas e físicas do composto e intemperismo sofrido (POWERS *et al.*, 1995).

Figura 5 - Exemplificação da distribuição de contaminação residual de DNAPL em zona vadosa (esquerda) e zona saturada (direita), com fração sólida homogênea

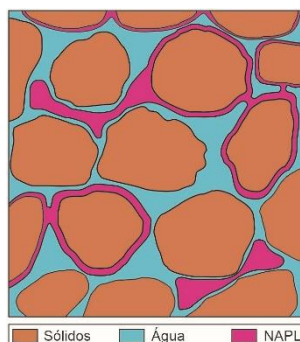


Fonte: Modificado de Abriola e Bradford (1998).

Por seu caráter apolar, as moléculas de HPAs tendem se ligar no solo à superfície de minerais e à matéria orgânica (MO), porção hidrofóbica que compõe o meio (JACQUES *et al.*, 2007), sendo a MO, a principal matriz hidrofóbica. Na matriz do solo, os minerais sem carga que apresentam superfícies do tipo metal-OH, não formam pontes de hidrogênio com a água, permitindo que o processo de sorção de compostos apolares como os HPAs ocorra (JACQUES *et al.*, 2007). Como a matriz sólida do solo é heterogênea, o comportamento da contaminação ocorrerá de forma anisotrópica (Figura 6).

Ao comparar o potencial de sorção entre a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e da illita ($((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})])$) para hidrocarbonetos, Saada; Siffert; Pipirer (1995) verificaram que a sorção foi duas vezes maior para a caulinita, estando estes valores relacionados a sua característica estrutural e a hidrofobicidade da superfície do mineral. Outro processo que afeta a retenção dos contaminantes do solo é a distribuição de macroporos e microporos, onde os compostos podem ficar retidos, com uma menor disponibilidade de transferência para o meio (LOIBNER *et al.*, 2006).

Figura 6 - Exemplificação da distribuição de contaminação residual de DNAPL em zona saturada com fração sólida heterogênea



Fonte: Modificado de Abriola e Bradford (1998).

Pesquisa realizada por Weissenfels, Klewer e Langhoff (1992) com base em seus resultados e observações feitas por Robinson, Farmer e Novak (1990), sugerem que o processo de sorção destes compostos ocorre em dois períodos, um rápido e um lento. Onde em um primeiro momento, os compostos são adsorvidos rapidamente pelas regiões hidrofóbicas das superfícies do solo e da matéria orgânica e, ao longo do tempo, os compostos se difundem pela matriz do solo, migrando para locais menos acessíveis, gerando contaminações residuais, mesmo após processos de remediação. Segundo Chou (2002), na segunda etapa, o poluente orgânico pode difundir para dentro dos mesoporos e microporos, e interagir com a matéria orgânica em regiões menos acessíveis da matriz do solo.

Neste sentido, a compreensão e determinação a distribuição das massas em subsuperfície é crucial, além de sua influência sobre os níveis de exposição e extensão das contaminações, as taxas de transferências de massa controlarão a persistência dos contaminantes orgânicos em ambiente subterrâneo e a biodisponibilidade para transformações microbianas (ABRIOLA; BRADFORD 1998).

As diferenças na estrutura e características químicas dos constituintes do solo, bem como o seu arranjo espacial, são responsáveis pelas diferenças na sorção e dispersão de compostos orgânicos hidrofóbicos. Misturas multicomponentes como o creosoto, devido suas particularidades químicas e físicas, assim como de acordo com o grau de intemperismo, podem se comportar de maneira distinta, sendo necessário estudos específicos de acordo com a particularidade do caso, onde maiores períodos de exposição à presença dos compostos orgânicos hidrofóbicos apresentam maior complexidade de identificação e mitigação do passivo.

Diante de um processo de contaminação por DNAPLs, a grande variabilidade do meio torna a determinação e espacialização da área impactada em subsuperfície uma atividade complexa. O monitoramento pode ser feito mais facilmente se for realizado *in situ* por amostragem direta das propriedades de interesse. No entanto, para o subsolo, critérios como técnicas disponíveis, questões econômicas, escala de aquisição ou perturbação das propriedades, podem ser limitantes para a adequada caracterização das contaminações (SNIEDER *et al.*, 2007).

A caracterização adequada de locais contaminados exige que as investigações e obtenção de dados em campo sejam realizadas de forma menos invasiva, de maneira adaptativa e com maior densidade amostral. Segundo Suthersan; Quinnan; Welty (2015), é necessária a integração dos dados de solo e águas subterrâneas realizadas em alta densidade e em tempo real, interpretados com as características hidroestratigráficas através de modelos matemáticos tridimensionais, possibilitando uma melhor compreensão da distribuição dos contaminantes.

Entretanto, estudos de contaminação exigem informações e obtenção de dados que compreendem propriedades distintas, como o entendimento das características e condições físicas locais (pedológicas, geológicas, hidrológicas), assim como químicas (tipo de contaminante, alterações físico-químicas), possibilitando desta maneira a avaliação do tipo de distribuição e extensão da contaminação (seja em superfície e/ou subsuperfície), suas vias de transporte dos contaminantes, localização de potenciais receptores, rotas e pontos de exposição.

Desta maneira, a utilização de técnicas complementares se faz necessária, onde um sistema combinado entre técnicas geofísicas, penetrométricas e geoquímicas para a obtenção de dados em campo, conjugado com sistema de análise de informações de forma integrada, possibilita uma maior compreensão dos processos que controlam a dispersão da contaminação e o estabelecimento de um plano de ações com menor grau de incertezas.

Além do uso de métodos complementares para uma maior abrangência de informações (KASTNER *et al.*, 2012), a caracterização *in situ* deve ser planejada para fornecer as informações necessárias para obtenção de parâmetros de entrada para modelos analíticos e geoestatísticos para prever o impacto do ambiente com maior representatividade espacial (NIELSEN, 2005).

A aplicação de métodos rápidos e menos invasivos são justificados principalmente na identificação e espacialização de contaminações em ambiente subterrâneo complexo e em contaminações de alto impacto, como as contaminações por HPAs. Cada área é única em relação aos contaminantes e seu comportamento local, distribuição das propriedades do solo e parâmetros estratigráficos, portanto, os métodos aplicados precisam ser adaptados às condições específicas de cada área (FRENCH; KASTNER; VAN DER ZEE, 2014), sendo um dos desafios a obtenção de dados vertical e horizontalmente representativos. para a criação de modelos que representem os ambientes subterrâneos.

3.4 Solos de ambientes tropicais

As regiões tropicais possuem intemperismo mais ativo decorrente da maior umidade e temperatura, acelerando a taxa de pedogênese e também aumentam significativamente a atividade biológica (RESENDE *et al.*, 2019). Devido a este processo intempéricos, os teores da fração silte são geralmente mais baixos, assim como de minerais primários mais resistentes, como o quartzo, feldspatos e micas (SILVA *et al.* 2021). Esta característica também afetam a presença de matéria orgânica do solo, sendo a taxa de decomposição em solos tropicais é a mais rápida de todos os ecossistemas, onde as temperaturas mais altas do solo, que aumentam a atividade biológica e as taxas metabólicas (WERTS, 2022).

As altas taxas intempéricas e o material de origem tornam os solos desenvolvidos em condições tropicais úmidas mais ricos em óxidos de Fe e Al, decorrente do processo de dessilicação (remoção do Si) e outros processos pedogenéticos, refletindo na composição mineralógica do solo (KÄMPF; CURI, 2000). Processos parciais de dessilicação tendem a gerar argilominerais 2:1 e em etapas avançadas, com a ocorrência de ferritização, os aluminossilicatos primários e argilominerais 2:1 são transformados em 1:1 (caulinita) e ocorre o aumento da concentração de oxi-hidróxidos de Fe e Al.

A fração argila dos solos brasileiros é predominantemente formada por caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), em proporções variáveis (RESENDE *et al.*, 2011), sendo a coloração avermelhada típica dos solos tropicais relacionada a razão goethita-hematita presente em sua composição.

A importância dos argilominerais no solo está associada a suas respectivas contribuições nas propriedades físicas (texturas, estrutura, consistência, permeabilidade, expansividade) e químicas (CTC, sorção, pH) do solo (KAMPF; CURI, 2015). Sendo estes processos controlados pela reatividade dos sítios ativos de superfície, gerados pela carga negativa líquida resultante da substituição isomórfica na estrutura dos argilominerais. Os argilominerais, as substâncias húmicas e os óxidos de ferro e alumínio possuem determinada superfície de troca e são os principais colóides responsáveis pela CTC dos solos sob condições tropicais (**Tabela 3**).

A vermiculita, por possuir substituição isomórfica nas camadas tetraédricas de Si^{+4} por Al^{+3} , resulta cargas líquida negativa, com alta CTC e capacidade de expansão em água e líquidos orgânicos.

Tabela 3 - Capacidade de troca catiônica de alguns colóides do solo sob condições tropicais

Colóides	CTC (mmol _c .dm ⁻³)	Superfície específica (m ² .g ⁻¹)
Óxidos de Fe e Al	20 – 50	2 – 90 (hematita); 8 -200 (goethita)
Caulinita	50 – 150	10 - 20
Illita	100 - 500	80 – 100
Montmorilonita	500 - 1000	700 - 800
Vermiculita	1000 - 1500	5 - 400
Substancias húmicas	1500 - 5000	-

Fonte: Adaptado de Ronquim (2010); Cornell e Schwertmann (2003)

Já a caulinita, por não possuir substituição isomórfica, não possui carga líquida (superfície neutra), o que lhe confere uma superfície hidrofobia, não formando ligações de hidrogênio, sorvendo moléculas apolares pelas forças de van der Waals e ligações hidrofóbicas (KAMPF; CURI, 2000). O arranjo estrutural dos solos tropicais também é controlado pela distribuição mineralogia da fração argila, sobretudo da presença de cristais mais ou menos isométricos, como a gibbsita e os óxidos de Fe, essa combinação de fatores impede o arranjo face a face plano das partículas de caulinita, causando a formação de estrutura granular (SILVA *et al.*, 2021).

Segundo Oliveira e Regitano (2009), solos de ambientes tropicais que apresentam argilas expansivas, como a vermiculita (maior CTC e maior área de superfície específica) e o predomínio de caulinita, originam forças de atração de grande intensidade, o que contribuem para o aumento da sorção de moléculas orgânicas. Calvet (1989) pontua que a sorção de moléculas orgânicas no solo é devido

a constituintes minerais e orgânicos, entretanto, é difícil separar seu grau de importância devido a sua presença conjunta, sendo o efeito da fração mineral dominante apenas em solos com alto teor de argila e baixo teor de matéria orgânica.

A superfície dos óxidos de Fe apresenta sítios com cargas elétricas que podem ser positivas ou negativas, variando de acordo com o pH do meio. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH em que o somatório das cargas positivas e negativas se equivalem, variando entre pH 7 a 9 para os óxidos de Fe. Desta maneira, para os solos de regiões tropicais úmidas, tipicamente ácidos, os óxidos de ferro apresentam preferencialmente capacidade de troca aniônica (CTA) (COSTA; BIGHAM, 2009).

Os óxidos de ferro são considerados uma das espécies mais reativas em fases naturais (RUALES-LONFAT; BARONA; SIENKIEWICZ, 2015), podendo levar a uma diferença significativa na capacidade de degradação dos poluentes orgânicos por dissipação abiótica. Processo ao qual, a concentração dos contaminantes são minimizadas sem a participação de organismos, ocorrendo por volatilização (LIU *et al.*, 2018), transformações químicas (NI *et al.*, 2020) e reações de oxidação com a superfície de colóides (NI *et al.*, 2021).

Jia, Zhao e Shi (2019) demonstram que a taxa de transformação dos HPAs é significativamente afetada pelas propriedades da superfície da argila, especialmente nos solos com maior teor de argilominerais, óxidos metálicos e matéria orgânica. Segundo Wang e Huang (2000), os óxidos do solo podem atuar como catalisadores e/ou oxidantes para promover a transformação química de poluentes. Este processo está associado a capacidade de doação de elétrons, onde quanto menor o potencial de ionização (IP), maior é a reação de transferência de elétron entre os HPAs e o solo. Liu *et al.* (2021a) ao estudarem solos com presença de óxidos, obteve os melhores resultados de dissipação abiótica para os HPAs de 5 e 6 anéis (98,2 %), seguido por 4 anéis (47,2 %) e 2-3 anéis (34,4 %).

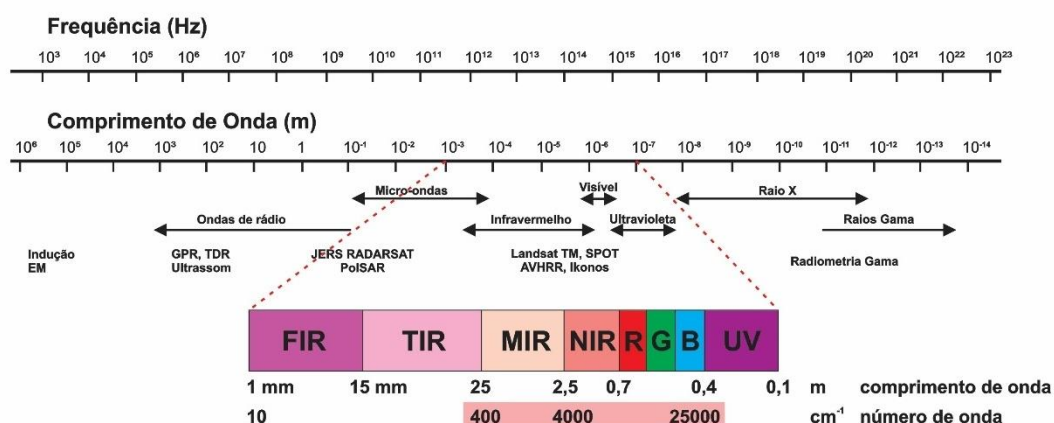
Nesse contexto, um melhor entendimento da natureza das interações entre moléculas de poluentes orgânicos e a fração mineral do solo é primordial para uma compreensão da previsão de zonas de armazenamento e sorção desses poluentes, assim como, dos potenciais processo de atenuação natural dos poluentes presentes no solo.

3.5 Espectroscopia de reflectância difusa do solo

O espectro eletromagnético é dividido de acordo com o comprimento de onda (m) e respectiva frequência (Hz). A incidência de certos comprimentos de onda sobre alguns compostos, permitem que estes sejam identificados, sendo esta técnica conhecida como espectroscopia (**Figura 7**).

O desenvolvimento e uso de técnicas de detecção proximal do solo por meio de sensores em movimento são motivados pela necessidade de informações espaciais e temporais de alta resolução do solo. Os sensores proximais do solo operam em uma gama de frequências no espectro eletromagnético, indo da faixa de micro-ondas aos raios gama, sendo possível mensurar características solo diretamente ou por meio de inferências de suas propriedades (MINASNY *et al.*, 2014).

Figura 7 - Espectro eletromagnético e divisões da faixa do visível à faixa do ultravioleta



Fonte: Adaptado de Viscarra Rossel *et al.* (2006).

Uma das vantagens do sensoriamento proximal é a aplicação de sensores simultâneos, como os de condutividade elétrica do solo (MCNEILL, 1992; ADAMCHUK *et al.*, 2004) e espectrômetros de raios gama (WONG *et al.*, 2010), possibilitando aquisição de dados de umidade, textura, material de origem e seu grau de intemperismo (MINASNY *et al.*, 2014).

A espectroscopia de refletância difusa é método rápido, não destrutivo e ambientalmente amigável para a caracterização do solo (SORIANO-DISLA *et al.*, 2014), pois se baseia na detecção da radiação eletromagnética refletida em um comprimento de onda característico, sem a necessidade de contato direto entre o sensor e o solo (NANNI; DEMATTÊ, 2006), dispensando o preparo específico de

amostras e reagentes químicos, tendo um menor custo e maior velocidade de realização do que técnicas de análise convencionais de análise de solo (VISCARRA ROSSEL *et al.*, 2006).

As faixas espectrais mais usadas na ciência do solo podem ser divididas em dois grandes grupos: vis-NIR-SWIR que incluem o visível (VIS: 350–700 nm), infravermelho próximo (NIR: 700–1.000 nm), infravermelho de ondas curtas (SWIR: 1.000–2.500 nm) e o infravermelho médio (2.500 nm a 25.000 nm), dividida em médio (MIR: 2.500–8.000 nm), infravermelho termal (TIR: 8.000 a 14.000 nm) e infravermelho distante (FIR: 14.000 a 25.000 nm). (SILVERO *et al.*, 2022; DEMATTÊ *et al.*, 2015), tendo ainda a faixa do ultravioleta (UV: 200–380 nm).

A radiação na faixa de energia vis-NIR-SWIR corresponde à faixa que engloba frequências vibracionais de estiramento e dobramento dos grupos funcionais, onde a energia absorvida aumenta a amplitude de movimento de vibrações não-fundamentais (*overtones* e *combination tones*) das ligações das moléculas (PAVIA *et al.*, 2019), dos constituintes do solo como minerais argilosos e óxidos de ferro e alumínio nos solos (FANG *et al.*, 2018), e das ligações C-H das moléculas dos hidrocarbonetos (IZAWA *et al.*, 2014). No intervalo de 700 nm a 2500 nm são observadas feições diagnósticas de hidrocarbonetos (HC) que podem ser utilizadas para detectá-los quando o filme de óleo tem espessura maior ou igual a 20 μm (LAMMOGLIA, 2010). A origem dos espectros Vis-NIR-SWIR de derivados de hidrocarbonetos é atribuída às combinações ou sobretons dos modos de estiramento das ligações C–H do CH_2 , CH_3 terminais ou aromáticos C–H (OKPARANMA; MOUAZEN, 2013). As posições de intensidade e comprimento de onda da molécula vibrante tipificam a origem da característica espectral e podem ser usadas para identificar as propriedades da substância por técnicas analíticas multivariadas.

A resposta do espectro em um determinado comprimento de onda segue a lei de Beer-Lambert, onde o grau de refletância em um determinado comprimento de onda é proporcional à concentração de uma propriedade. Nesta premissa, um modelo linear pode ser ajustado entre comprimento de onda e os valores medidos de uma propriedade, no entanto, no solo a resposta do espectro segue uma forma complexa, sendo relacionada a vários comprimentos de onda em interação e regiões sobrepostas do espectro (WADOUX *et al.*, 2021).

Diversos estudos já mostraram a aplicação bem-sucedida do vis-NIR para prever as características químicas e físicas do solo, como matéria orgânica (HENDERSON *et al.*, 1992), teor de argila (BEN-DOR; BANIN, 1995), processos pedológicos e intempéricos (DEMATTÊ; TERRA, 2014), capacidade de troca catiônica (NG *et al.*, 2019), cor do solo (SILVERO *et al.*, 2022), mineralogia (ROSIN *et al.*, 2023), sendo apresentado por Terra (2011) as características das feições de absorção do solo e seus respectivos atributos para a faixa de 350 nm a 2500 nm.

Como apresentado por Winkelmann (2005), moléculas orgânicas com ligações carbono-hidrogênio (CH, CH₂ e CH₃), grupos hidroxila (O-H), ligações duplas e triplas de alifáticos e aromáticos, grupos carboxila (C=O), grupos amina (N-H) e outros grupos estruturais orgânicos exibem vibrações fundamentais e de sobretons no intervalo de 350 nm a 2500 nm (**Tabela 04**), além de exibirem bandas de absorção de sobretons de primeira, segunda e terceira ordem (LAMMOGLIA, 2010).

Tabela 4 - Bandas de absorção fundamental e sobretons para os principais grupos funcionais dos compostos orgânicos para a região do comprimento do vis-NIR-SWIR

Tipo de vibração	Número de onda fundamental (cm ⁻¹)	Comprimento de onda fundamental (cm ⁻¹)	1º Sobreton (nm)	2º Sobreton (nm)	3º Sobreton (nm)
Aromático C-H alongamento	3000-3100	3,22 – 3,33	1,610 – 1,670	1,080 – 1,110	810 – 830
Alcano C-H alongamento	2960 – 2850	3,38 – 3,51	1,690 – 1,750	1,130 – 1,170	840 – 880
C-H alongamento	1465 – 1340	6,83 – 7,46	3,410 – 3,730	2,280 – 2,490	1,710 – 1,870
Deformação C-C	1680 – 1620	5,95 – 6,17	2,980 – 3,090	1,980 – 2,060	1,490 – 1,540
Alongamento C=C	2260 – 2100	4,42 - 4,76	2,210 – 2,380	1,470 – 1,590	1,110 – 1,190
O-H alongamento	3650 – 3590	2,74 – 2,79	1,370 – 1,390	910 – 930	680 – 700
C=O alongamento	1780 – 1640	5,62 – 6,10	2,810 – 3,050	1,870 – 2,030	1,400 – 1,520
C=N alongamento	2275 – 2215	4,40 – 4,51	2,200 – 2,260	1,470 – 1,500	1,100 – 1,130
N-H alongamento	3500 - 3200	2,86 – 3,13	1,430 – 1,560	950 – 1,040	710 – 780
Hidrogênio alongamento	3570 – 3200	2,80 – 3,13	1,400 – 1,560	930 – 1,040	700 – 780
Deformação					

Fonte: Adaptado de Winkelmann (2005).

Materiais com presença de HC apresentam como característica três faixas de absorção, ~880 nm, ~1.145 nm e ~1.687 nm (CLOUTIS, 1989; IZAWA *et al.*, 2014), havendo variações na faixa de detecção devido a diversidade na estrutura molecular. No intervalo do visível (~ 400 nm - 700 nm) os HC possuem maior reflectância,

entretanto, não apresentam feições espectrais diagnósticas. Cloutis (1989) concluiu que o intervalo mais promissor para detecção de bandas orgânicas está próximo de ~1700 nm e entre as faixas de 2200 nm e 2500 nm.

Segundo Okparanma e Mouazen (2013), a espectroscopia de reflectância é uma das técnicas mais promissoras para detectar e quantificar HC, onde ao se modelar os dados espectrais relacionando-os com a composição química do contaminante e concentração, pode-se estabelecer modelos de calibração para quantificação. Os padrões de absorção de cada molécula são únicos, condicionados própria frequência de vibração, permitindo a aplicação do espectro de infravermelho para análises qualitativas e quantitativas de compostos químicos e misturas (WINKELMANN, 2005).

Estas feições de absorção têm sido utilizadas para detectar solos contaminados com diferentes tipos de hidrocarbonetos, como óleo cru (LAMMOGLIA, 2010), óleo cru e diesel (FORRESTER; JANIK; McLAUGHLIN, 2010), betume (RIVARD *et al.*, 2010), múltiplos óleos (PABÓN; SOUZA FILHO; OLIVEIRA, 2019), HAPs (OKPARANMA; MOUAZEN, 2013) e petróleo em alto mar (ZHAO *et al.*, 2018).

Devido à complexidade das propriedades e estrutura do solo, e as variações de concentrações de contaminação, a detecção e análise precisas de HPAs são difíceis (KHODADOUST *et al.*, 2000; VIGLIANTI *et al.*, 2006). Segundo Ko *et al.*, (2010), as propriedades fotofísicas variadas dos compostos presentes em áreas contaminadas e respectiva heterogeneidade do solo, influenciam fortemente os sinais obtidos, afetando a intensidade e a assinatura espectral, causando erros de interpretação dos resultados.

Kühn, Oppermann e Hörig (2004) desenvolveram um índice do hidrocarboneto (IH), algoritmo de análise hiperespectral para a detecção de hidrocarbonetos que transforma dados de bandas em torno da feição de absorção em 1730 nm. Pabón, Souza Filho e Oliveira (2019) ao analisarem amostras de um latossolo contaminado com hidrocarbonetos identificaram duas regiões diagnósticas, uma entre 1650 e 1860 nm associada a absorção produzidas pelo poluente, referente ao estiramento das ligações C-H e outra na região do 2230 nm e 2400 nm, sendo estas feições secundárias de caulinita e feições HC que se sobrepõem, tornando as absorções mais profundas e deslocadas para comprimentos de onda mais curtos (de 2316 nm e 2355 nm, para 2310 nm e 2350 nm, respectivamente).

Bray, Viscarra Rossel e Mcbratney (2009) relataram altas taxas de falsos positivos para predição de HPAs, Okparanma e Mouazen (2013), complementam a problemática da replicabilidade dos métodos, pois muitos resultados publicados possuem uma grande dependência espacial, desenvolvidos para locais e solos específicos, no entanto, são necessários maiores estudos para atingir o nível de precisão exigido pela indústria e agências reguladoras.

Okparanma, Coulon e Mouazen (2014) obtiveram bons resultados comparando quantificações dos HPAs em solos tropicais da Nigéria por cromatografia gasosa com a determinação por espectroscopia de refletância combinada com regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR), demonstrando a viabilidade da aplicação do método. Entretanto, os autores pontuam que os modelos preditivos gerados se limitam as áreas de estudos, sugerindo que para modelos mais generalistas baseados em análises de espectroscopia vis-NIR, é necessário um grande conjunto de dados e várias faixas de concentração de contaminação, além de maiores estudos para atingir o nível de precisão exigido pelas agências reguladoras.

Como apontado por Horta *et al.* (2015), existem diversos desafios na aplicação da espectroscopia para a identificação de hidrocarbonetos e HPAs em solos contaminados, onde a maior parte dos modelos são desenvolvidos com óleos frescos adicionados ao solo que não foram submetidos a condições ambientais reais, físicas e/ou microbianas. Os modelos preditivos possuem calibração empírica, relacionando a absorvância espectral com a concentração conhecida, gerando problemas de replicabilidade do método.

Terra, Demattê e Rossel (2015) ressaltaram a falta de estudos sobre interações entre dados e propriedades de solos de regiões tropicais e como abordado por Okparanma, Coulon e Mouazen (2014), para uma aplicação ambiental mais ampla, é essencial expandir a abordagem para cobrir uma maior gama de tipos de solo e condições ambientais, como os ambientes tropicais contaminados.

3.6 Métodos elétricos aplicados em caracterização ambiental

A resistividade elétrica é uma propriedade geral dos materiais, que descreve quanto um material se opõe à passagem da corrente elétrica. Conforme a lei de Ohm, para um condutor, a uma dada temperatura fixa, a resistividade é o valor constante,

resultante da razão entre a diferença de potencial e a intensidade de corrente que o atravessa.

No caso do condutor sólido, de secção reta e área constante, a resistência elétrica (R) é dada pelo produto da resistividade do material (ρ) e do fator geométrico (A = secção transversal e L = comprimento):

Equação 1.
$$R = \rho \frac{L}{A}$$

No meio ambiente, correntes elétricas podem ser geradas artificialmente e aplicadas no solo, resultando em diferenças de potenciais, que refletem informações sobre as heterogeneidades de subsuperfície e as propriedades elétricas dos solos (SAMOUËLIAN *et al.*, 2005).

Nos solos, a corrente elétrica por ser conduzida de três maneiras, condução eletrolítica, eletrônica (ôhmica) e dielétrica (REYNOLDS, 1997). A condução eletrolítica ocorre pelo movimento de íons dentro de um eletrólito e dependem do tipo de íon, concentração iônica e mobilidade. A condução eletrônica é o processo pelo qual o meio permite que os elétrons se movam rapidamente, carregando assim, a carga. A condução dielétrica, que ocorre em materiais de condução muito fraca, quando uma corrente alternada externa é aplicada, fazendo com que os elétrons atômicos sejam ligeiramente deslocados em relação ao seu núcleo (REYNOLDS, 1997).

A resistividade elétrica do solo é uma função dos materiais que o compõe, da umidade, propriedades de condução, características mineralógicas e estruturais, sendo o comportamento elétrico anisotrópico e dividido em duas regiões. Na zona vadosa, os parâmetros que regem os valores de resistividade são as características do material, como granulometria, composição mineralógica, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, porosidade e frente de molhamento (SCHULMEISTER *et al.*, 2003). Na zona saturada em meio inerte, as características da fase líquida possuem maior influência, sendo as mudanças de resistividade no subsolo causado principalmente por mudanças nas águas subterrâneas e na química do meio, saturação da água, porosidade e temperatura, como apresentado por Archie (1942).

A contribuição da condução da superfície do grão torna-se significativa quando pequenos tamanhos de grão dominam a litologia e/ou quando os minerais argilosos estão presentes. Waxman e Smits (1968) propõem uma modificação na fórmula de Archie para incluir a contribuição da resistividade da superfície do grão (ρ_s) (**Equação 2**).

$$\text{Equação 2.} \quad \frac{1}{\rho_b} = \frac{\phi^m}{a\rho_c} S^n + \frac{1}{\rho_s}$$

Sendo a resistividade elétrica da formação em massa (ρ_b), porosidade (ϕ), grau de saturação (S), sendo “a” um parâmetro adimensional relacionado ao formato do grão, “m” um parâmetro adimensional comumente referido como o expoente de cimentação e “n” o expoente de saturação são constantes de material e derivadas empiricamente.

Em meios contaminados, a mudanças de resistividade são causadas principalmente por mudanças nas características físico-químicas da água subterrânea e na química dos solos, saturação da água, porosidade e temperatura (**Equação 3**), sendo descrita por uma versão modificada da Lei de Archie (Samouëlian et al. 2005):

$$\text{Equação 3.} \quad \rho = a\rho_w\phi^{-m}S_w^{-n}$$

Onde ρ (ohm·m) é a resistividade elétrica da formação (resistividade em massa), ρ_w (ohm·m) é a resistividade do fluido condutor (água subterrânea ou solução aquosa), ϕ é a porosidade do meio e S_w é a saturação (ou proporção do espaço poroso) ocupado pelo fluido condutor (água), enquanto o restante do espaço poroso é ocupado por um fluido não condutor como DNAPL. Os valores dos parâmetros empíricos a, m e n são determinados por métodos experimentais de laboratório ou por modelagem numérica e se relacionam com a morfologia dos poros (SAMOUËLIAN *et al.*, 2005).

Segundo Langmuir (1997), a fração do solo do tamanho de argila, como filossilicatos, substâncias húmicas, óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e manganês, tendem a ser altamente condutoras devido ao seu tamanho, área superficial e características de carga. Já as frações mais grosseiras, como as areias, não possuem carga devido a sua mineralógica composta principalmente por quartzo (dióxido de silício, SiO₂), por sua vez, não são condutoras.

Já os DNAPLs são altamente resistivos (LUCIUS *et al.*, 1992), alterando as assinaturas elétricas do solo, quando em contato com a matriz do solo ou percolação pelo meio poroso. Segundo Vega, Osella e Lascano (2003), as propriedades elétricas são uma forte ferramenta, principalmente aplicadas em estudos de contaminações por hidrocarbonetos, devido a alteração da assinatura elétrica do solo frente a contaminação de hidrocarbonetos.

Em escala de bancada, Olhoeft (1984) estudou a resposta de solo contaminado com resíduos orgânicos e relatou que a resistividade é um parâmetro sensível à presença de NAPL, sugerindo que as moléculas orgânicas são adsorvidas à superfície da argila, inibindo assim o processo de troca catiônica. Gajdoš e Král (1995) relataram aumentos de resistividade de 20% com a adição de cerca de 1% de petróleo bruto ou 1% de gasolina à areia, e mais de 40% de aumento de resistividade para uma quantidade semelhante de óleo de motor. Os experimentos realizados em laboratório por Shefer, Schwartz e Furman (2013) comparando solos contaminados e limpos, verificaram que a adição de fase livre aumentou significativamente a resistividade do solo.

Na literatura, diversos estudos relacionando anomalias resistivas no solo com a presença de contaminantes em estudos de campo para países com características ambientais distintas, como Estados Unidos (GUY *et al.*, 2000), Brasil (BAESSA, 2007), Itália (CARDARELLI; DI FILIPPO, 2009) e Mexico (ARRUBARRENA-MORENO; ARANGO-GALVÁN, 2013).

Power, Gerhard e Tsourlos (2021) apresentaram as validações em escala de bancada e teste controlado de campo para a aplicação das assinaturas geoeletricas de resistividade para identificar a presença de alcatrão de hulha (*coal tar*) no solo e Trento, Tsourlos e Gerhard (2021), a aplicação dos resultados calibrados para a avaliação temporal da degradação da contaminação, aplicando as respostas elétricas como método não invasivo de monitoramento da remediação do solo contaminado.

Já se é conhecido que a presença de compostos de hidrocarbonetos gera anomalias resistivas em relação aos valores naturais do solo, sendo um método viável para o estudo da localização e dispersão dos contaminantes desta natureza (KRESS; TEEPLE, 2005; CARDARELLI; DI FILIPPO, 2009; ARATO *et al.*, 2014).

Entretanto, em eventos de longa data de contaminação de hidrocarbonetos, a exposição da contaminação desencadeia um processo natural de degradação (atenuação natural), sendo a velocidade de degradação dependente do tipo de solo e das características do meio (YONG; MULLIGAN, 2003). O processo de atenuação natural é definido como a capacidade do solo de reduzir a mobilidade, toxicidade ou concentração de poluentes, que ocorre principalmente através da reação de degradação biótica e dissipação abiótica sem intervenção humana.

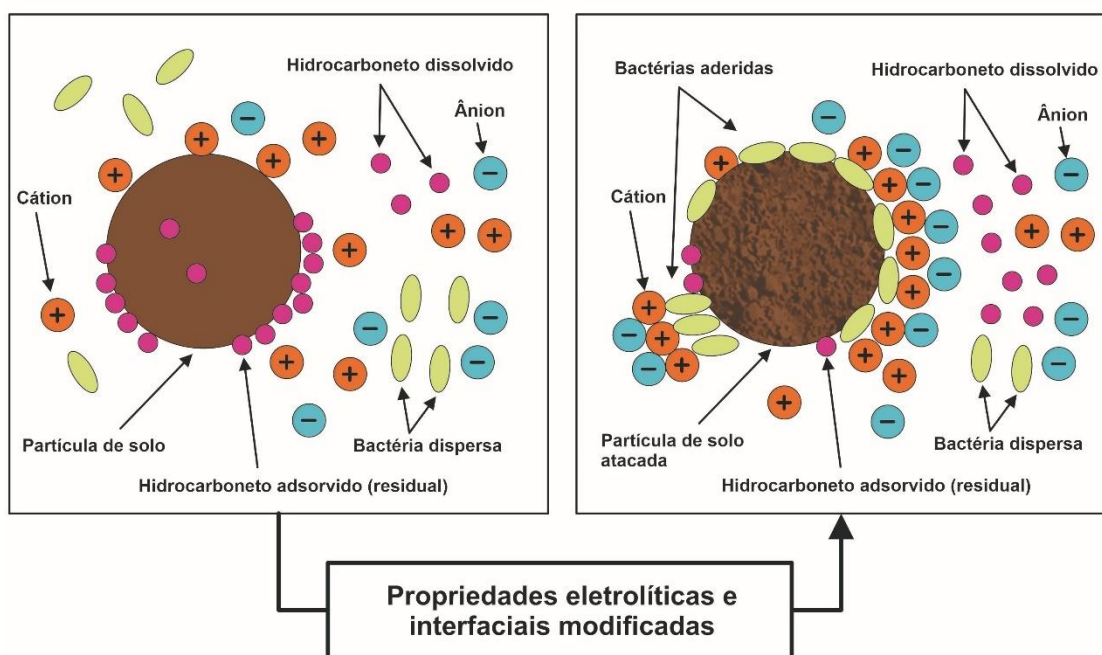
Este processo gera alterações nas características naturais do solo como anomalias microbiológicas, alterações mineralógicas (ex. como a formação de calcita, pirita, urânio, enxofre elementar, óxidos e sulfetos de ferro magnéticos); alteração mineral argilosa, alterações eletroquímicas e anomalias biogeoquímicas e geobotânicas (SCHUMACHER, 1996). Diversos trabalhos comprovam a biodegradação do creosoto, mesmo sendo um contaminante multicomponente com moléculas recalcitrantes e com propriedades biocidas (GODSY, 1992; SHARAK *et al.*, 1997; JÚLIO *et al.*, 2019; SMITH, 2010; SMULEK *et al.*, 2020).

Atekwana, Sauck e Werkema Junior (2000), ao estudarem uma área contaminada por hidrocarbonetos, obtiveram dados de baixa resistividade, sendo os resultados associados às reações biogeoquímicas de biodegradação em subsuperfície. De acordo com Atekwana e Atekwana (2010), a atividade microbiana gera como subprodutos ácidos orgânicos e carbônicos decorrentes dos processos de biodegradação de compostos orgânicos no meio (**Figura 8**). A presença destes compostos provoca intemperismo químico dos grãos, aumentando a concentração de sólidos totais dissolvidos e conseqüentemente um aumento na condutividade elétrica do meio. Outro processo responsável pelo aumento da condutividade elétrica é a formação de minerais de ferro, resultantes da oxidação dos contaminantes e da redução de ferro (MEWAFY *et al.*, 2011).

Mewafy *et al.* (2013) evidenciaram a presença de anomalias condutivas em contaminações do solo por hidrocarbonetos em uma área com processo de biorremediação, em duas situações: na zona vadosa, com o aumento dos valores de suscetibilidade magnética, indicando fases minerais biometálicas, como a magnetita; e na zona saturada, onde as respostas de condutividade se correlacionam às zonas de alta concentração de ferro dissolvido (II) e suscetibilidade magnética, sugerindo que a resposta de condutividade é ocasionada pela presença de fases minerais de

ferro biometálico (como magnetita), resultante da oxidação microbiana dos hidrocarbonetos acoplados à redução de ferro.

Figura 8 - Representação do processo de biodegradação de contaminação de hidrocarbonetos no solo: A) Entrada do contaminante, sorção nos grãos minerais, substituição da água nos poros, ambiente resistivo; B) Aumento da colonização microbiana, geração de ácidos orgânicos, dissolução dos íons, ambiente condutivo



Fonte: Adaptado de Abdell Aal *et al.* (2004).

Ao aplicar a integração de dados geofísicos, geoquímicos e microbiológicos para uma área contaminada por óleo cru, Arato *et al.* (2014), mesmo evidenciando processos de biodegradação, verificaram que as assinaturas geoeletricas permaneceram resistivas. De acordo com autores, os resultados elétricos na presença de altas concentrações dos hidrocarbonetos suprimiram as assinaturas elétricas do processo de biodegradação.

A assinatura elétrica de um produto químico apresenta uma característica básica, que pode sofrer alterações de acordo com o meio e tempo aos quais está exposto, o que induz à ambiguidade na interpretação dos dados. Visto que fatores como mudanças na composição do fluido presente nos poros, a degradação e crescimento microbiano e as heterogeneidades locais representam os principais fatores que influenciam a resposta das assinaturas geoeletricas.

Alguns aspectos acerca das propriedades que afetam a respostas elétricas do meio geológico ainda não foram completamente compreendidos, como os efeitos da degradação natural dos compostos e as alterações geoquímicas do meio, principalmente em regiões de clima tropical.

3.6.1 Imageamento de resistividade capacitiva (IRC)

Durante os estudos de impactos ambientais gerados por compostos químicos orgânicos, são necessárias diversas informações para que seja possível a compreensão de sua dispersão em subsuperfície. Identificar a localização da fonte dos contaminantes não é suficiente, sendo necessária a aquisição de informações para compreender o processo de dispersão ao longo do tempo, prevendo potenciais impactos aos aquíferos.

Tendo como base o comportamento elétrico do solo, assim como das contaminações orgânicas, já é consolidada a aplicação de métodos geofísicos em estudos ambientais. Os métodos elétricos são capazes de detectar contrastes de resistividade sutis, mesmo em ambientes altamente complexos e com maior área de coleta de informações, possibilitando a aplicação de algoritmos de modelagem inversa e desenvolvendo relações petrofísicas que permitem a transformação da resistividade bruta em uma variável de estado, como concentração de contaminante (LOKE *et al.*, 2013). Entretanto a aplicação de métodos tradicionais de resistividade, realizados por meio de técnicas de acoplamento indutivo, onde eletrodos são cravados no solo (HICKIN *et al.*, 2009), muitas vezes não são aplicáveis em zonas urbanas, devido ao alto grau de impermeabilização.

O método de imageamento de resistividade capacitiva (IRC) foi projetado para medir a resistividade de subsuperfície, por meio de um arranjo com um transmissor e quatro receptores em arranjo dipolo-dipolo não aterrado (PELLERIN; GROOM; JOHNSTON, 2003), não necessitando do acoplamento galvânico (cravação de eletrodos) com a superfície do terreno como em estruturas de engenharia (estradas, pavimentos), rocha dura, solo seco ou chão congelado (CAVENAGHI, 2017; KURAS *et al.*, 2006).

A primeira aplicação geofísica bem-sucedida de técnicas elétricas com acoplamento capacitivo deriva das pesquisas realizadas no início da década de 1950

para o Departamento de Defesa dos EUA, onde o requisito era detectar fendas ocultas na Groenlândia e na Antártida (COOK, 1956). Timofeev (1973) desenvolveu um estudo da aplicação de acoplamento capacitivo para facilitar as medições de resistividade em solo congelado com a finalidade de mapear o *permafrost*.

Conceitualmente, o IRC é baseado em uma matriz de quatro pontos capacitivamente acoplados ao solo, sendo medições de resistividade obtidas por este método equivalentes às da técnica de corrente direta (CD), tornando assim, os esquemas de interpretação de CD aplicáveis aos dados IRC (KURAS *et al.*, 2006). O IRC provoca a passagem de corrente alternada através de um cabo coaxial que age como uma placa capacitadora, enquanto a superfície do solo age como a outra placa capacitadora, sendo este acoplamento capacitivo de cabo-terra caracterizado por uma capacitância elétrica variável e que depende das condições de resistência (R) do terreno (YAMASHITA *et al.*, 2004; AQUINO, SILVA; TONELLO, 2021).

O sistema de coleta de dados é composto por um quadripolo rebocado sobre o solo, onde o transmissor injeta corrente elétrica no solo e os três receptores detectam a tensão resultante (HICKIN *et al.*, 2009). Esta metodologia permite a coleta rápida de dados superficiais laterais, de forma contínua e com grande volume de dados em uma grande área em um período de tempo relativamente curto. Ao avaliarem o acoplamento sensor-solo e a eficiência de resposta do IRC, Kuras *et al.* (2006) verificaram que o sistema capacitivo quadripolo apresenta resultados consistentes para a caracterização da matriz do solo em ambientes controlados, sendo a área e dimensões da superfície do sensor adequadas para garantir o adequado acoplamento sensor-solo.

Como existe equivalência entre os dados IRC e CD, os resultados adquiridos podem ser convertidos em um conjunto de dados de resistividade dipolo-dipolo, sendo criado um modelo a partir da inversão das pseudo-seções de resistividade aparente (HALIHAN; MACE; SICKBERT, 2009). A aquisição paralela de conjuntos completos de dados permite a geração rápida de modelos tridimensionais, visto que não há um número finito de eletrodos para mover, os dados coletados estão prontos para serem exportados para inversão 3D (BOTTACCHI *et al.*, 2009).

Assim, a resistividade aparente é calculada pela equação:

Equação 4.
$$\rho_a = K_{LA} \cdot \frac{\Delta V}{I}$$

sendo K_{LA} o fator geométrico do arranjo dipolo-dipolo capacitivo e será dado por:

Equação 5.
$$K_{LA} = \frac{\pi L}{\ln\left(\frac{b^2}{b^2-1}\right)^{2b} \cdot \left(\frac{b^2+2b}{(b+1)^2}\right)^{b+2} \cdot \left(\frac{b^2-2b}{(b-1)^2}\right)^{b-2}}$$

e o parâmetro:

Equação 6.
$$b = \frac{2x}{L}$$

onde X é a separação entre os eletrodos capacitivos transmissor e o receptor, L é o comprimento.

Segundo Geometrics (2001), embora a profundidade da investigação seja determinada pela geometria do arranjo dipolo-dipolo adotado, para um sinal AC (corrente alternada), a separação transmissor-receptor máxima utilizada é uma função que determina a *skin-depth*, espaçamento máximo permitido para que não ocorra a perda do sinal transmissor-receptor, podendo ser calculado por:

Equação 7.
$$\text{Skin depth} = 500 * \sqrt{(\rho/f)}$$

Onde ρ = resistividade e f = frequência do transmissor (sendo a frequência do ohmmapper de 16.5 kHz). Desta maneira, a aplicação deste sistema em locais onde o solo apresenta alta condutividade, resultará em uma grande atenuação de sinal, e com uma distância transmissor-receptor menor, conseqüentemente, uma menor profundidade de investigação.

Segundo os resultados apresentados por Allred Ehsani e Saraswat (2006), ao compararem os métodos de indução eletromagnética, resistividade de acoplamento capacitivo e resistividade de contato galvânico para medição de condutividade elétrica do solo, não constataram diferença entre os resultados obtidos para a definição das variações espaciais da condutividade elétrica do solo. Entretanto, Halihan, Mace e Sickbert (2009) ao aplicarem o RAC para mapear contaminações derivadas de petróleo, não obtiveram resultados satisfatórios, devido à grande perda de sinal causada pela baixa resistividade do solo.

Diversos trabalhos demonstram a aplicabilidade do método de RAC em investigações rasas de áreas contaminadas por hidrocarbonetos (ETIENNE; RICHTER; SCHRAMM, 2010; LEE *et al.*, 2002; PELLERIN; GROOM; JOHNSTON,

2003). Entretanto, mesmo se mostrando uma ferramenta dinâmica, existem poucos estudos sobre sua aplicação e a utilização em ambientes tropicais ainda é incipiente.

3.6.2 Perfilagem de condutividade elétrica (PEc)

Os solos formados em regiões de aluvionares são altamente heterogêneos (BOETTINGER, 2005), anisotrópicos, sendo a variabilidade espacial das propriedades oriundas do histórico das condições de deposição dos materiais e processos pedogenéticos (ELKATEB; CHALATURNYK; ROBERTSON, 2003). Devido à variação e complexidade do ambiente subterrâneo e das várias atividades humanas realizadas em diferentes locais, as contaminações com DNAPL possuem características únicas (NACIONAL RESEARCH COUNCIL, 2004).

Desta forma, a obtenção de dados em subsuperfície para a caracterização eficaz da heterogeneidade do solo é uma das etapas mais desafiadoras e importantes nos estudos de áreas contaminadas por DNAPLs (POWERS; GERHARD; TSOURLOS, 2021), onde os métodos convencionais de amostragem não apresentam a representatividade espacial necessária para a compreensão da heterogeneidade das propriedades do solo, onde segundo Schueister *et al.*, (2004), variações estratigráficas de pequena escala podem influenciar significativamente o movimento das águas subterrâneas e dos solutos ao longo do perfil de solo, influenciando assim, o comportamento de dispersão dos contaminantes.

O estudo e desenvolvimento do método apresentados por Christy, Christy e Wittig (1994) é capaz de inferir a variação estratigráfica do solo por meio da correlação dos valores de condutividade elétricas (inverso da resistividade) registrado por meio da perfilagem do solo, realizada por método percussivo.

A caracterização estratigráfica se apresenta com uma atividade crítica, principalmente em área contaminadas por compostos densos. Segundo Keuper *et al.*, (2003), a mobilidade e retenção física de compostos de DNAPL é controlada pelas características do meio, onde contaminações residuais de DNAPLs podem representar de 5 % a 20 % do volume de poros, podendo chegar a ocupar 70 % em casos de fase livre.

Em situações nas quais o meio físico possui camadas intercaladas de frações finas e frações mais grosseiras, o fluxo preferencial de deslocamento será de acordo

com a estrutura do solo, onde devido a sua alta viscosidade, em camadas que possuem uma maior porosidade, o deslocamento dos DNAPLs serão preferencialmente laterais à verticais, como demonstrado por Poulsen e Kueper (1992).

Desta maneira, a aplicação de um sistema capaz de obter informações sobre o comportamento da distribuição das frações do solo, com uma alta densidade amostral e capaz de identificar a presença de camadas e lentes preferenciais, sem a necessidade de grandes perturbações no meio, é uma ótima estratégia dentro das perspectivas de caracterização do subsolo.

Entretanto, características pedogênicas de formação dos solos como composição mineralógica, teor de umidade, presença de matéria orgânica, sais e pH podem afetar as características elétricas dos solos (CORWIN; LESCH, 2005; MERTENS; PÄTZOLD; WELP, 2008; OLHOEFT, 1984).

Desta forma, são necessários estudos para uma maior compreensão entre as relações das propriedades dos solos de ambientes tropicais e a aquisição de dados indiretos por perfilação elétrica, principalmente, para a aplicação como indicador do comportamento de deslocamento de contaminações de DNAPL em subsuperfície.

4 ÁREA DE ESTUDO

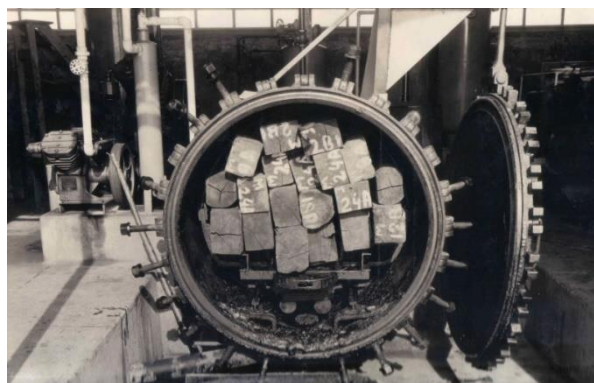
4.1 Histórico

A área de estudo, localizada no oeste da cidade de São Paulo, está inserida no bairro do Jaguaré, sendo o contexto histórico deste distrito vinculado ao processo de industrialização da capital paulista por ser inicialmente projetado para ser um bairro industrial. Na década de 30, já havia algumas indústrias na região, sendo a partir da década de 50 que o processo de instalação industrial se consolida, devido principalmente, ao avanço dos setores de materiais de construção, alimentício, têxtil, além de indústrias químicas, eletrônicas e de papel (GOLDENSTEIN; ROSSINI, 1972).

A Unidade de Tratamento de Madeiras do Jaguaré – SP foi a terceira usina de preservação de madeiras no Brasil. Inicialmente montada nas instalações do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) em 1947, como uma usina

piloto de impregnação de madeira sob vácuo, decorrente de uma parceria com a antiga estrada de ferro Sorocabana (EFS), sendo as instalações transferidas para a região da Avenida Jaguaré em 1974 (**Figura 9**), local anteriormente utilizado como centro de armazenamento do sistema ferroviário da EFS.

Figura 9 - Sistema de tratamento da Divisão de Madeiras do IPT, autoclave utilizado para tratamento de dormentes de linha férrea com creosoto foto do ano de 1949



Fonte: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (2018).

A Divisão de Madeiras (DIMA) do IPT foi pioneira no estudo de madeiras alternativas, como o eucalipto e o pinus, para a produção de móveis e sistemas construtivos, assim como em aplicações tecnológicas, como na indústria aeronáutica, nas quais a utilização da madeira ganhava grande destaque. Sendo um dos principais centros de desenvolvimento de técnicas de tratamento de madeiras, objetivando evitar o seu apodrecimento e reduzir as despesas de manutenção de postes e linhas férreas.

O tratamento químico da madeira era feito pelo método de aplicação do preservante com pressão, em sistemas de autoclaves era injetada a solução preservativa da madeira (**Figura 10**).

Figura 10 - Foto do ano de 2002 das instalações do setor de tratamento químico de madeiras da antiga UTM Jaguaré após o encerramento de suas atividades

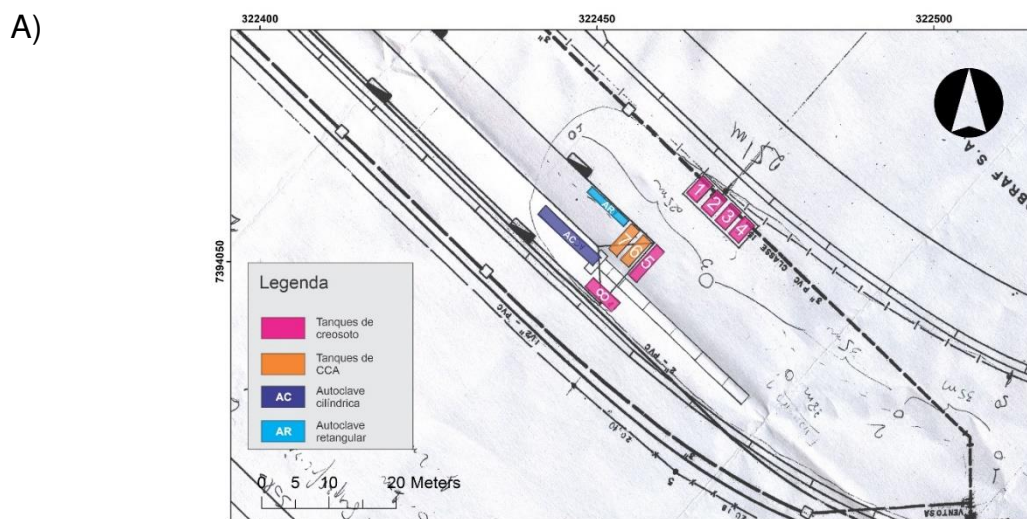


Fonte: Adaptado de Teixeira (2005).

Todo preservante não absorvido pela madeira era transferido para um tanque de armazenamento, onde era reutilizado no processo. Os principais produtos químicos utilizados no processo eram o creosoto, arseniato de cobre cromatado (CCA) e em menor relevância, o pentaclorofenato de Sódio (**Figura 11**).

Durante o processo, parte dos produtos preservantes se dispersavam pelo solo superficial na região de manobra e nos locais de descanso, utilizados para o escoamento dos preservantes em excesso.

Figura 11 - Mapas de localização da UTM Jaguaré: A) Planta de infraestrutura (1989) com localização dos equipamentos e tanques de armazenamento de produtos químicos. B) Imagem área da UTM Jaguaré do ano de 2004, as manchas negras sobre o terreno evidenciam o derramamento de preservantes ao longo da área mesmo após o encerramento das atividades



Fonte: Adaptado de INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (2019).



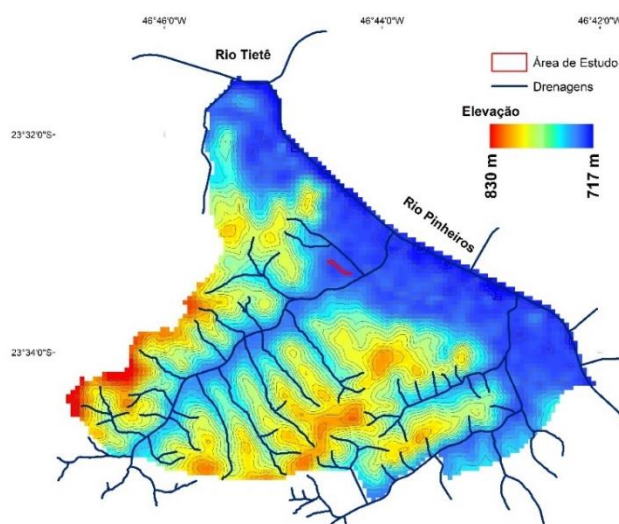
Fonte: Adaptado de Prefeitura do Município de São Paulo (2004).

As atividades do DIMA na área da antiga UTM Jaguaré encerram suas atividades no ano de 1997, sendo o processo de desativação e o descomissionamento dos equipamentos e dos tanques de armazenamento finalizado em 2004. A recuperação dos impactos gerados pelos passivos ambientais gerados iniciou em 2011, aplicando-se métodos tradicionais de investigação, são sendo suficientes para a identificação e localização das fontes difusas de contaminação da área.

4.2 Caracterização fisiográfica

Em relação ao contexto geológico regional, a área de quase 15.000 m² está inserida na borda da Bacia Sedimentar de São Paulo, pertencente ao Rift Continental do Sudoeste do Brasil (RICCOMINI, 1997). A proximidade com os rios também influencia na litologia da área de estudo, localizada na região de várzea do Rio Pinheiros (**Figura 12**), a área de estudo apresenta feições geológicas típicas de depósitos quaternários pleistocênicos e holocênicos, sobrepostos aos sedimentos terciários da Formação Itaquaquetuba (RICCOMINI; COIMBRA, 1992).

Figura 12 - Modelo digital de elevação e drenagens regionais da área de estudo



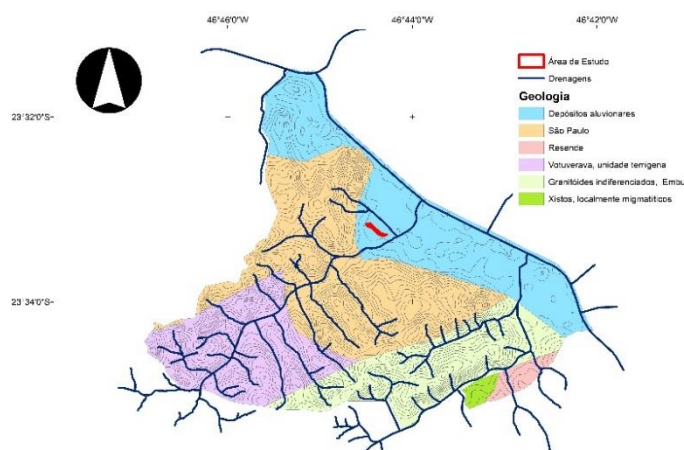
Fonte: Adaptado de ASTER (2019).

Os depósitos quaternários pleistocênicos são predominantemente compostos por coluviões argilo-arenosos, com lentes argilosas a conglomeráticas e aluviões subordinados constituídos por conglomerados basais sobrepostos por areias grossas a conglomeráticas com estratificações cruzadas, gradando para areias médias a finas com porções argilosas (MELO *et al.*, 1987). Os depósitos holocênicos representados

por coluviões e aluviões, com espessuras inferior a 10 m (**Figura 13**), sendo os colúvios descontínuos, podendo conter cascalheiras (*stone lines*) na base e os aluviões depositados em várzeas e baixos terraços, constituídos por camadas arenosas e argilosas ricas em matéria orgânica, geralmente exibindo cascalheira na base (MONTEIRO, GURGUEIRA, ROCHA, 2012), formada entre 18.000 e 13.000 A.P. (antes do presente) que separa os depósitos de sedimentos quaternários dos sedimentos terciários.

Os sedimentos da área de estudo são originários de leques aluviais associados à planície aluvial de rios entrelaçados e situados aproximadamente abaixo da cota 760 m. Formados pelo regime fluvial controlado pelo processo de meandragem, que possui maiores energia para o transporte de sedimento e condições menos estáveis para a sedimentação. Apresentam camadas de granulometria mais grosseiras, menos uniformes, homogêneas e com maior persistência lateral, sendo pouco afetados pelo intemperismo e pelos processos de laterização, com areias imaturas mineralogicamente, apresentando elevados teores de feldspato (YASSUDA, HORI, ROCHA, 1992).

Figura 13 – Formações geológicas da área de estudo



Fonte: Adaptado de Perrota *et al.*, (2006).

Segundo Boettinger (2005), os solos formados em regiões de aluvionares são altamente heterogêneos e anisotrópicos, com variabilidade espacial das propriedades oriundas do histórico das condições de deposição dos materiais e processos pedogenéticos (ELKATEB; CHALATURNYK; ROBERTSON, 2003). Devido à

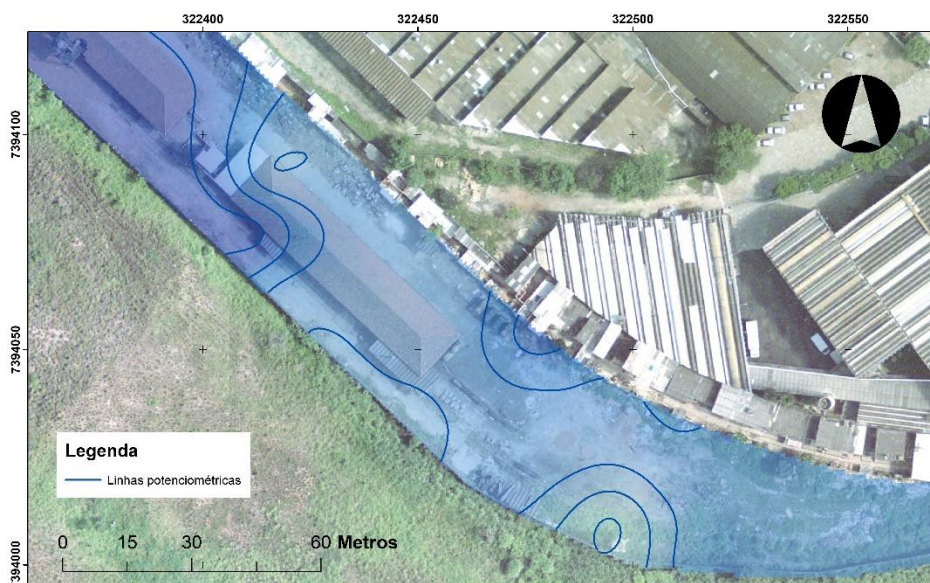
perturbação periódica por inundações, os solos em planícies de inundação geralmente desenvolvem horizontes orgânicos, como apresentado por Monteiro, Gurgueira e Rocha (2012), formação típica das planícies aluvionares do Rio Pinheiros.

Outro fator determinante na alteração das propriedades dos solos é a ação antrópica, observada em regiões urbanas, em regiões como a várzea do Rio Pinheiros, que apresenta uma alta densidade de ocupação do solo, são comuns os aterramentos devido ao terreno palustre, com posterior impermeabilização. Segundo Morel, Schwartz e Florentin (2005), solos urbanos são uma classe de solo antrópico amplamente influenciado por atividades humanas, principalmente por meio de obras civis, importação ou exportação de materiais, disposição de materiais e contaminações. Essa ação altera as condições naturais e comportamentos esperados, influenciando as dinâmicas edafológicas, sendo o estudo e caracterização de solos urbanos um tema de grande relevância dentro da pedologia.

Do ponto de vista hidrogeológico, o fluxo da água subterrânea na área de estudo flui preferencialmente no sentido oeste-leste, sendo o fluxo fortemente influenciado pela geomorfologia local e sua proximidade com o córrego Jaguaré e Rio Pinheiros. Nos estudos realizados na área (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2019), são observados dois níveis de aquífero livre, no primeiro nível, um aquífero suspenso com profundidade média de ~2,0 m, que recebe a contribuição das porções mais elevadas da topografia regional e devido à baixa permeabilidade das camadas superficiais do solo, o fluxo da água é preferencialmente horizontal, sendo seu nível controlado pelo regime pluviométrico. No segundo nível é observado o lençol freático, com profundidade média de 4,0 metros, sendo um aquífero livre posicionado baixo das camadas mais argilosas do terreno, sendo seu deslocamento condicionado pelos materiais de fração mais grosseiras e maior porosidade, que compõe o material aluvionar da planície do Rio Pinheiros (**Figura 14**).

A cidade de São Paulo, onde se localiza a área de estudo, possui clima quente e temperado, classificado como Cfa de acordo com sistema de Köppen (KOTTEK *et al.*, 2006), com temperaturas quentes (**Tabela 5**), alto índice de precipitação, verões quentes e com cerca de 2530 horas de sol ao longo do ano (CLIMATE DATA, 2021).

Figura 14 – Mapa potenciométrico da área de estudo



Fonte: Adaptado de INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (2019).

Tabela 5 – Índices meteorológicos médios para a cidade de São Paulo, SP.

Média	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
Temperatura (°C)	22,3	22,5	21,6	20,2	17,5	16,7	16,2	17,2	18,6	19,8	20,1	21,6
Temp. mín (°C)	19,3	19,4	18,7	17,1	14,3	13,1	12,3	12,9	14,6	16,2	16,9	18,4
Temp. máx. (°C)	26,3	26,8	25,8	24,6	22	21,7	21,5	22,9	24,1	24,8	24,5	25,8
Chuva (mm)	228	167	150	69	64	46	56	40	92	117	152	175
Umidade (%)	83	83	84	82	80	78	76	74	76	80	83	83
Dias chuvosos (d)	17	14	15	8	6	4	4	4	8	11	13	15
Horas de sol (h)	7,7	8,0	7,0	6,5	6,1	6,6	6,9	7,3	7,0	6,7	6,5	7,1

Fonte: Adaptado de CLIMATE DATA (2021)

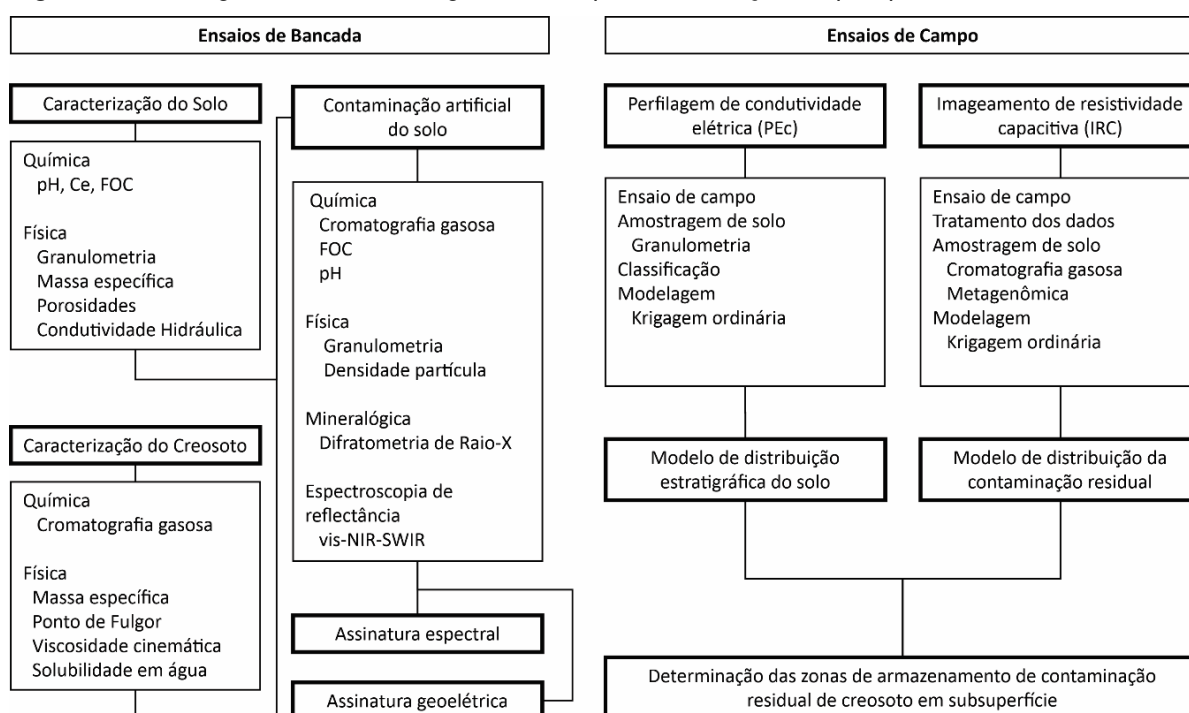
5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a presente pesquisa, realizou-se a divisão dos estudos em ensaios de bancada e ensaios de campo em função dos métodos adotados, como apresentado no fluxograma da **Figura 15**.

Os ensaios realizados para a caracterização do meio físico e testes de comportamento do solo contaminado por HPAs foram realizados na Seção de Investigações, Riscos e Gerenciamento Ambiental (SIRGA), os ensaios de

caracterização física do óleo realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) e as análises de atividade biológicas no Laboratório de Biotecnologia Industrial (LBI) do IPT. Os ensaios de caracterização química do óleo e do resíduo coletado na área de estudo, além das amostras com contaminação artificial utilizadas para o teste de comportamento geoeletrico e de espectroscopia de reflectância foram realizadas no Laboratório ALS Corplab.

Figura 15 - Fluxograma da metodologia adotada para a condução da pesquisa



Fonte: Autor.

5.1 Caracterização do meio físico

5.1.1 Amostragem de solo para caracterização estratigráfica e estrutural

A seleção do ponto de amostragem para a caracterização estratigráfica levou em consideração a disposição das estruturas presentes na área, as atividades pretéritas e os estudos ambientais já realizados (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2019), sendo utilizado um ponto a montante, mas com proximidade da área de forma que as propriedades do solo e suas características fossem mantidas. Em todo processo de amostragem foi utilizada sonda perfuratriz geoprobe 66DTA, sendo para as amostras deformadas (ensaios de granulometria, pH, condutividade elétrica e FOC), utilizado o método de cravação direta, método descrito pela norma ASTM D6282/D6282M-14, por meio de martelo pneumático, com a utilização de

hastes encamisadas de 1,40 m, com profundidade máxima de coleta de 7,50 m. Para as amostras indeformadas (ensaios de Massa específica do solo, porosidade, condutividade hidráulica parede rígida e condutividade hidráulica parede flexível) foi utilizado o método descrito pela ABNT NBT 9820:2018.

Entretanto, devido à grande variedade estratigráfica, foi desenvolvido um amostrador de policarbonato, que substitui o aço inox, material padrão utilizado em área contaminadas.

As dimensões do amostrador obedeceram a norma ABNT NBR 9820:2018, como pré-requisitos para as amostras consideradas indeformadas, sendo este confeccionado em policarbonato por métodos de usinagem a frio. Esta alteração do material padrão mantém as características de resistência à penetração e possibilita a visualização das amostras ainda no amostrador, possibilitando uma maior precisão durante o processo de extração e preparação das amostras (**Figura 16 e 17**).

Figura 16 - Inserção do amostrador EGEO na haste de cravação



Fonte: Autor

Figura 17 - Amostrador após coleta, demonstrando a variação estratigráfica



Fonte: Autor

O ponto de amostragem SH1A foi determinado como ponto base de referência (*background*), por estar em uma porção a montante das áreas impactadas pelas operações, sendo assim, considerado um ponto próximo, capaz de representar as características da área, mas sem sofrer potenciais efeitos de alterações de suas propriedades naturais pela presença de contaminantes.

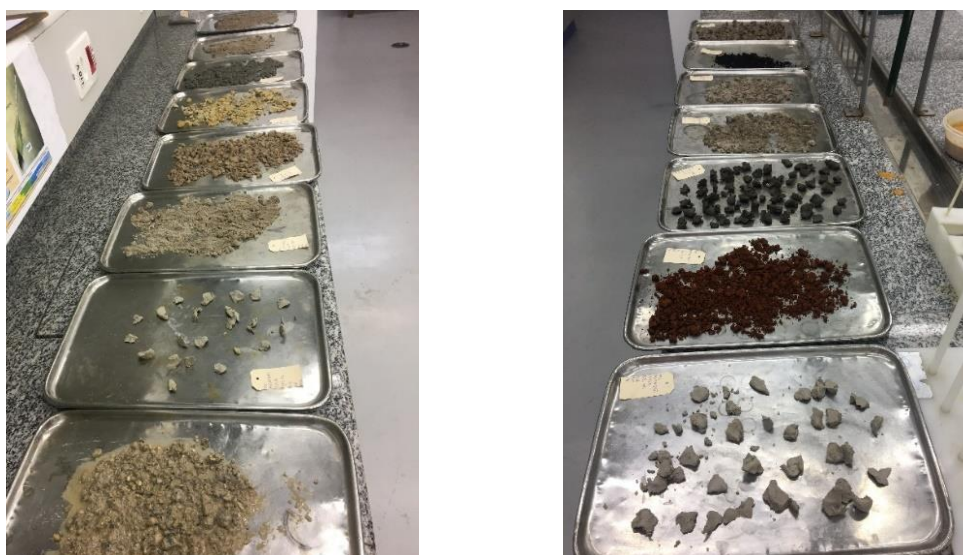
Para a seleção das amostras deformadas foi realizada a descrição táctil visual (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2005), sendo as amostras coletadas a cada variação estratigráfica, sendo encaminhadas para ensaios físicos. A seleção

das amostras indeformadas foi realizada de acordo com as camadas e que obedeciam a espessura mínima de 0,10 m para a coleta do corpo de prova apto para a realização dos ensaios.

5.1.2 Caracterização física do solo

Os ensaios de caracterização física dos solos foram realizados no laboratório da SIRGA, sendo selecionadas 17 pontos amostrais, com base na caracterização táctil visual e as variações estratigráficas identificadas. As amostras deformadas coletadas por método de cravação direta foram utilizadas para a realização dos ensaios de granulometria, condutividade elétrica e fração de carbono orgânico (**Figura 18**).

Figura 18 - Preparação de amostras para a realização dos ensaios de caracterização física



Fonte: Autor

As amostras de solos indeformadas coletadas com amostrador do tipo shelby, foram utilizadas para a realização dos ensaios de massa específica do solo, porosidade total, porosidade efetiva, microporosidade, condutividade hidráulica e fração de carbono orgânico (**Tabela 6**).

Tabela 6 - Ensaios de caracterização física dos solos e respectiva metodologia adotada

Ensaio	Método	Laboratório
Amostragem de solo: deformado	ASTM D6282 (ASTM, 2014)	IPT/SIRGA
Amostragem de solo: Indeformado	NBR 9820 (ABNT, 1997)	IPT/SIRGA
Análise Granulométrica	NBR 7181 (ABNT, 2016a)	IPT/SIRGA
Condutividade elétrica em materiais granulares	EMBRAPA (2011)	IPT/SIRGA
Massa específica do solo	NBR 9813 (ABNT, 2016b)	IPT/SIRGA
Porosidade	KLUTE (1986)	IPT/SIRGA
Condutividade hidráulica parede rígida	KLUTE (1986)	IPT/SIRGA
Condutividade hidráulica parede flexível	ASTM D5084 (ASTM, 2016)	IPT/SIRGA
Fração de Carbono Orgânico	EMBRAPA, 2011	IPT/SIRGA

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas (2016; 2018).

5.2 Caracterização dos contaminantes

Para a caracterização dos contaminantes da área, foi realizada campanha de coleta de amostras com o foco de obter amostras do óleo creosoto utilizado nas autoclaves e amostras dos contaminantes depositados em superfície durante as operações da antiga UTM Jaguaré.

Para realização da coleta do óleo de creosoto, foi realizada a perfuração com sonda perfuratriz geoprobe 66DTA, profundidade de 2,0 m e 2,54 cm de diâmetro sob as estruturas da antiga autoclave. Através da perfuração, foi introduzida mangueira de polietileno de 3/8" até a profundidade de 2,0 m e o bombeamento realizado com auxílio de bomba peristáltica até os frascos de armazenamento (**Figura 19**).

Figura 19 - Perfuração e amostra de óleo creosoto coletados sob as antigas estruturas das autoclaves da UTM Jaguaré



Fonte: Autor

Para as amostras de material residual depositado sobre o solo (**Figura 20**), com a utilização de espátula, foram coletadas amostras em diversos pontos próximo ao local ao qual eram realizados o tratamento de madeira.

Figura 20 - Resíduo de creosoto solidificado sobre o solo no local onde eram realizadas as operações de tratamento de madeiras



Fonte: Autor

O resíduo depositado apresentou espessura variando entre 0,5 cm e 2,0 cm, sendo as amostras compostas homogeneizadas e armazenada em frascos de 500 g, devidamente identificados, conservados em gelo e encaminhados para o laboratório ALS Corplab para a realização das análises de quantificação de HPAs. As amostras de caracterização do óleo creosoto coletada foi dividida em três porções: a) uma utilizada para caracterização química encaminhada para o laboratório comercial ALS Corplab, para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS); b) a segunda analisada nas instalações do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL), para a caracterização física do óleo, sendo realizados os ensaios de massa específica (20 °C), ponto de fulgor, viscosidade cinemática (40 °C) e solubilidade em água (**Tabela 7**); c) a terceira parte utilizada para a contaminação artificial do solo, para os ensaios de comportamento geoeletrico e espectroscopia de reflectância difusa.

Tabela 7 - Ensaios realizados para a caracterização dos contaminantes identificados na área de estudo

Ensaio	Matriz	Método	Laboratório
Massa específica (20 °C)	Óleo	ASTM D4052 (ASTM, 2022)	IPT/LCL
Ponto de fulgor	Óleo	ASTM D93 (ASTM, 2020)	IPT/LCL
Viscosidade cinemática (40 °C)	Óleo	ASTM D445 (ASTM, 2018)	IPT/LCL
Solubilidade em água	Óleo	OECD 105-95	IPT/LCL
Caracterização química	Óleo/ Resíduo	HPA (USEPA SW846 8270E: 2018)	ALS Corplab

Fonte: Autor

5.3 Contaminação controlada do solo

Para os testes de bancada foram selecionadas 5 camadas de solo de acordo com sua proeminência e características pedológicas, de forma que as camadas de solo representassem uma maior diversidade de características ao longo do perfil de solo da área de estudo obtido por meio da descrição tátil visual e caracterização física realizada nas amostras coletadas em campo.

Com base nos resultados foram selecionadas as unidades:

U01 – AV: Aterro, material com presença de oxi-hidróxidos de Fe-Al, ambiente oxidativo, trocas gasosas com a atmosfera;

U02 – AO: Solo orgânico, alto teor de matéria orgânica;

U03 – AC: Argila, plástica e pegajosa, ambiente redutor, presença de biocanais;

U04 – AA: Franco arenosa, camada de transição; e

U05 – AF: Areia fina, camadas intercaladas com alta densidade de estratificações.

As amostras foram preparadas de acordo com o método TFSA (terra fina seca ao ar), sendo as amostras peneiradas em malha de 2 mm, removendo materiais grosseiros e secas naturalmente ao ar. Além dos ensaios de determinação granulométrica e fração de carbono orgânico (FOC), a caracterização das amostras foi complementada com realização dos ensaios de densidade de partículas, pH e difratometria de raio X (DRX) para a determinação da composição mineralógica das amostras, sendo os ensaios e respectivos métodos apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Ensaios de caracterização física dos solos e respectiva metodologia adotada

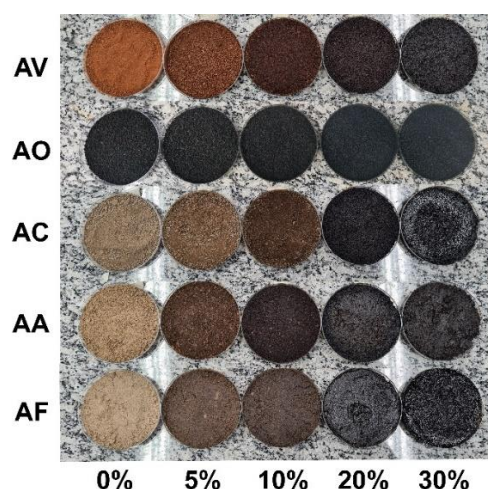
Ensaio	Método	Laboratório
Densidade de partícula	EMBRAPA (2011)	IPT/SIRGA
pH	EMBRAPA (2011)	IPT/SIRGA
Mineralogia	ASTM C1365 (ASTM, 2018)	IPT/LMPC

Fonte: Autor

Posteriormente foi realizada a determinação da umidade das amostras para a padronização antes da realização dos ensaios, de forma a minimizar o efeito da umidade sobre o comportamento elétrico e espectrométrico (TEN CATEN *et al.*, 2021). A padronização da umidade gravimétrica do solo foi determinada em 20 % para o ensaio de comportamento geoeletrico e de 10 % para o ensaio de comportamento espectral realizado por espectroscopia de refletância.

A determinação das contaminações de saturação foi realizada de acordo com os dados apresentados por Kueper et al., (2003), sendo estabelecidas quatro concentrações de contaminação e uma de branco para a simulação de situação de contaminações residuais e de fase livre no solo, sendo estas de 0 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 % (**Figura 21**), sendo as concentrações estabelecidas em relação massa-massa (solo-óleo).

Figura 21 - Amostras contaminadas artificialmente para a realização dos ensaios



Fonte: Autor

5.4 Comportamento geométrico dos solos contaminado por HPAs

Para as medições dos comportamentos geométricos em laboratório foram montados porta-amostra de PVC de 50 mm de comprimento, diâmetro de 18,75 mm e distância entre eletrodos de potencial de 15 mm (**Figura 22** e **Figura 23**). Sistema com formado cilíndrico com fundo fechado, com arranjo Wenner tipo alfa (GANDOLFO, 2007), sendo os eletrodos de corrente (A-B) posicionados nas extremidades e os eletrodos de potencial no centro (M-N). O sistema foi idealizado desta maneira devido ao grau de saturação das amostras evitando que possíveis percolações e perdas ocorressem durante a realização dos ensaios, minimizando as variações de massa e/ou concentração de contaminação.

A contaminação artificial foi realizada em alíquotas de 200 g de solo preparado previamente, sendo utilizado as amostras AV, AO, AC, AA e AF. O teor de umidade gravimétrica das amostras foi padronizado em 20 %, sendo adicionada a massa de óleo de acordo com sua respectiva concentração. A homogeneização foi realizada em

cápsulas de porcelana com a utilização de espátulas de aço inox dentro de capela de circulação de ar forçado, sendo todo o preparo realizado em ambiente controlado e isolado, com a utilização de EPIs adequados para o manuseio deste tipo de produto devido a sua toxicidade

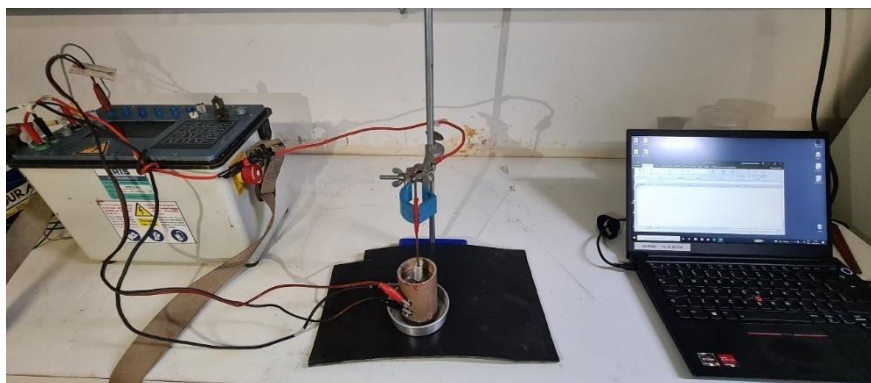
Figura 22 - Preparo das amostras AV para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 % e 30 %, sendo possível visualizar o aumento das concentrações de creosoto nas amostras



Fonte: Autor

Para a realização do ensaio foi utilizado equipamento IRIS modelo Syscal Pro, com alimentação por fonte de tensão constante 25 V e utilizados eletrodos de alumínio para a injeção da corrente na base e no topo do porta-amostra. Foram realizadas cinco leituras para cada tratamento, sendo registrados os valores estabilizados e o valor final composto pela média das leituras.

Figura 23 - Sistema de porta-amostra adotado para o experimento e aparato experimental utilizado



Fonte: Autor

Para o cálculo da resistividade elétrica (ρ) primeiramente foi calculado o fator geométrico (K) de acordo com a geometria dos dipolos AB e MN dado por:

Equação 8.
$$K = 2\pi \left[\frac{1}{L_{AM}} - \frac{1}{B_M} - \frac{1}{A_N} + \frac{1}{B_N} \right]^{-1}$$

E posteriormente calculada a resistividade elétrica (ρ):

Equação 9.
$$\rho = K \frac{\Delta V}{I}$$

5.5 Espectroscopia de refletância dos solos contaminados por HPAs

A contaminação artificial foi realizada em alíquotas de 200 g de solo preparado previamente, sendo utilizado as amostras AV, AO, AC, AA e AF, sendo o teor de umidade gravimétrica das amostras padronizada em 10 %. Assim como para os ensaios de assinatura geoeletrica, a homogeneização foi realizada em cápsulas de porcelana com a utilização de espátulas de aço inox dentro de capela de circulação de ar forçado, sendo todo o preparo realizado em ambiente controlado e isolado, com a utilização de EPIs adequados para o manuseio deste tipo de produto devido a sua toxicidade.

Para o ensaio de espectroscopia não foram realizadas leituras para a concentração de 30 % devido a alto grau de saturação das amostras, gerando óleo livre sobre as placas, desta maneira, sendo realizadas leituras para as saturações massa-massa de 0 %, 5 %, 10 % e 20 %.

Uma alíquota de cada amostra contaminada artificialmente foi colocada em uma placa de Petri e escaneados por cima, sendo utilizada uma única fonte de luz artificial de halogênio posicionada a 45 ° com uma distância de 50 cm. Cada amostra foi digitalizada doze vezes, com uma medição interna de 100 varreduras, com rotação de 120° entre três varreduras sucessivas para obter uma curva espectral média. Um painel spectralon com refletância de 99% foi usado a cada dez amostras para otimizar e referenciar o branco do espectrorradiômetro (**Figura 24**).

As amostras de contaminação artificial foram digitalizadas usando um espectrorradiômetro ASD FieldSpec® 4 Hi-Res com 2151 canais e faixa espectral de 350 nm a 2500 nm. Velocidade de coleta de 2 espectros por segundo, resolução espectral de 3 nm para comprimentos de onda até 700 nm e de 8 nm até comprimentos de onda de 2.500 nm (ASD, 2021). Os resultados obtidos foram tratados no programa ViewSpec Pro versão 6.2.0 e convertidos para formato CSV (valores separados por vírgulas).

Figura 24 - Arranjo utilizado para as leituras dos espectros das amostras com o espectrorradiômetro ASD FieldSpec® 4 Hi-Res



Fonte: Autor

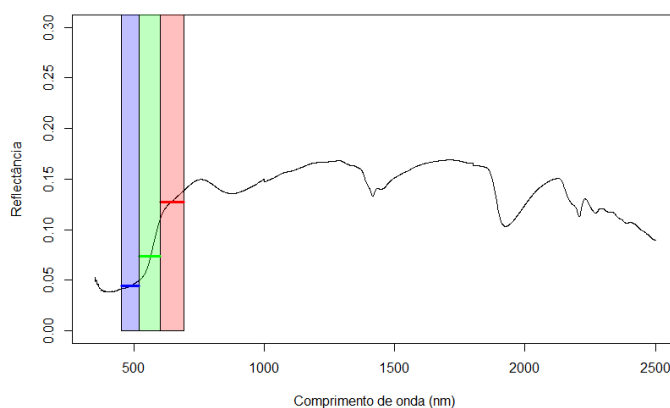
As análises dos espectros obtidos foram realizadas para identificar as propriedades de absorção específicas causadas pelos HPAs para as amostras contaminadas artificialmente com auxílio do pacote “*soilspec*” (WADOUX *et al.*, 2021) no programa R Studio. Os espectros passaram por um pré processamento para a remoção do espectro contínuo computados para a faixa de 350–2500 nm (KOKALY, 2001) e a conversões dos dados de refletância para absorbância.

Segundo Gobrecht *et al.* (2015), componentes químicos são linearmente relacionados aos comprimentos de onda espectrais quando os espectros são expressos em valores de absorção. Transformar de refletância para unidades de absorção é um cálculo não linear que é expresso como $\log(1/X^R)$ ou $-\log(X^R)$, onde X^R é matriz de tamanho $n \times b$ contendo a refletância medida, sendo “ n ” o número de espectros e “ b ” é o número de comprimentos de onda espectrais digitais (WADOUX *et al.*, 2021).

Dentro dos estudos de pedologia, a cor do solo é um dos principais fatores analisados, possibilitando observações diretas de processos de formação, sendo possível realizar a mesma análise com base na faixa do visível do espectro vis-NIR (SUMMERS *et al.*, 2011). Para a obtenção das cores das amostras foi realizada a determinação de resposta de refletância média nas bandas de cor vermelha (600–690 nm), verde (520–600 nm) e azul (420–520 nm) compondo o valor no código de cores RGB (**Figura 25**) sendo aplicado a função “*spectra2color*” do pacote “*solospec*” do programa R. O código RGB convertido para notação Munsell e código de cores

hexadecimal, sendo os intervalos de comprimento de onda específicos para cada cor fornecidos por Viscarra-Rossel *et al.* (2009).

Figura 25 - Obtenção dos valores das bandas da cor vermelha (600–690 nm), verde (520–600 nm) e azul (420–520 nm) para a amostra AVU10C0



Fonte: Autor

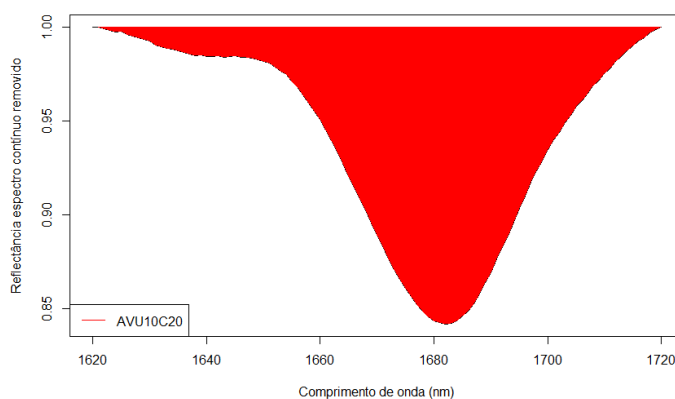
Para uma análise quantitativa entre a concentração de HPAs nas amostras e sua influência sobre o comportamento espectral dos solos foi determinada a faixa espectral mais predominante. Como demonstrado por diversos trabalhos, os compostos de HC e HPAs respondem em comprimentos de onda específico (OKPARANMA; COULON; MOUAZEN, 2014, IZAWA *et al.*, 2014; PABÓN; SOUZA FILHO; OLIVEIRA, 2019), desta forma, para a determinação da faixa espectral predominante utilizou-se método sugerido por Wold, Johansson e Cocchi (1993), sendo calculado como uma soma ponderada dos quadrados dos pesos da regressão de mínimos quadrados parciais - PLSR (NG *et al.*, 2019), obtendo-se assim o grau de importância de cada comprimento de onda na projeção dos componentes, sendo aplicada a função “pls” do pacote “pls” (WEHRENS; MEVIK, 2007).

A partir do resultado da faixa predominante para o creosoto, foi determinada a faixa de comprimento de onda diagnóstica com o intuito de se estimar a profundidade relativa da banda e a área relativa da feição espectral do solo. A profundidade da banda é uma característica espectral para um determinado composto definido por Clark e Roush (1984) como:

$$\text{Equação 10.} \quad d = 1 - \frac{S_{cr}}{S_t}$$

Onde d é a profundidade da banda do recurso espectral, S_{cr} é o valor mínimo de refletância do espectro contínuo removido para faixa de comprimento de onda de diagnóstico e S_l é o valor de refletância da linha contínua no mesmo comprimento de onda (**Figura 26**).

Figura 26 - Espectro na faixa de 1620 nm a 1720 nm para a amostras AVU10C20 utilizada para o cálculo da área de influência, análise de relação concentração de creosoto e profundidade relativa



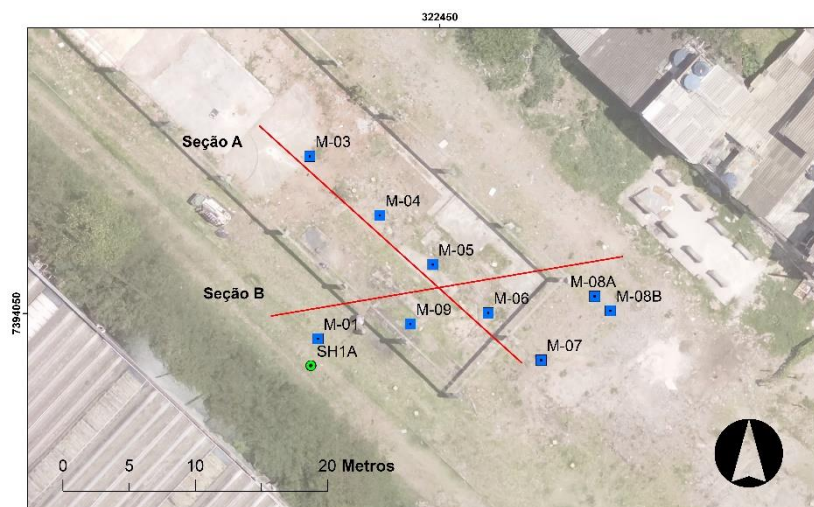
Fonte: Autor

Como apontado por Izawa et al. (2014), além da faixa de absorção de 1ª ordem em 1687 nm, os HPAs apresentam um pequeno pico de ombro no lado do comprimento de onda curto, próximo a ~1645–1650 nm, desta forma a faixa de análise foi de 1620 nm a 1720 nm, compreendendo assim, toda a área de influência de 1ª ordem da faixa de estiramento das ligações aromáticas das moléculas dos compostos HPAs, sendo a análise realizada por meio da função “chBLCext” do pacote “solospec” no programa R.

5.6 Perfilagem de condutividade elétrica (PCe)

Com base nos estudos já realizados na área (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2019), foram traçadas duas seções (Seção A e Seção B), nas quais foram realizados 09 ensaios de perfilagem, numerados de M-01 a M-09 (**Figura 27**). Para a cravação das hastes de perfilagem elétrica com arranjo do tipo dipolo, foi utilizada a sonda perfuratriz geoprobe 66DT, com sistema de hastes de 120 cm, com realização de cravação percussiva por método contínuo. Para a realização do ensaio, foram removidos os primeiros 0,50 m, camada composta por uma cama de brita, sendo a perfilagem realizada até a profundidade de 8 m.

Figura 27 - Distribuição dos pontos de perfilagem elétrica e ponto de amostragem de solo



Fonte: Autor

O sistema é composto por uma haste com sensor que registra os valores de condutividade elétrica por contato, instalado na base da haste. Os valores de leitura são transferidos para o sistema de aquisição Geoprobe *Field Instrument* Modelo FI6000, que atribui os valores de profundidade registrados pelo penetrômetro com as leituras dos sensores, permitindo assim o registro da variação dos valores ao longo da profundidade. Todo o sistema de operação foi controlado por um notebook com a utilização do programa Geoprobe Direct Image® Acquisition, sendo o acompanhamento da aquisição dos dados realizados em tempo real. Para as perfilagens elétricas referentes à seção A foram utilizadas 5 perfilagens (M-03, M-04, M-05, M-06 e M-07), com espaçamento médio de 5,75 m entre cravação, totalizando um transecto de 23 m longitudinalmente à área de estudo. Para a seção B foram utilizadas 4 perfilagens (M-01, M-09, M-06 e M-08), com espaçamento médio de 6,5 m, com transecto de 20 m de comprimento, com direção respeitando o fluxo potenciométrico local. Todos os furos foram preenchidos com calda de bentonita, como critério de segurança das investigações, evitando potenciais deslocamentos de contaminação através das perfurações realizadas durante o ensaio de campo.

O tratamento dos dados foi realizado em duas etapas, a primeira para a criação das seções e sistematização das escalas e a segunda, para a interpolação dos resultados, realizada no programa Rockware Rockworks®, com a utilização do módulo de análise de dados de pontos (P-DATA), sendo aplicado o interpolador inverso da

distância ponderada (IDW) anisotrópico (*anisotropic inverse distance weighting*), para a criação da visualização em seção. O método IDW assume que existe correlação e similaridade entre pontos vizinhos, sendo a correlação proporcional à distância entre os pontos e pode ser definida como uma função reversa da distância de cada ponto para os pontos vizinhos (SENTIANTO; TRIADINI, 2013), sendo o método descrito por:

Equação 11.
$$Z_0 = \frac{\sum_{i=1}^N z_i \cdot d_i^{-n}}{\sum_{i=1}^N d_i^{-n}}$$

onde:

Z_0 = O valor estimado da variável z no ponto I;

z_i = O valor da amostra no ponto I;

d_i = A distância do ponto amostral ao ponto estimado;

N = O coeficiente que determina o peso com base na distância;

n = O número total de previsões para cada caso de validação.

5.7 Imageamento de resistividade capacitiva (IRC)

O ensaio foi realizado com equipamento Geometrics OhmMapper®. Este sistema de resistividade capacitiva acoplada mede as propriedades elétricas do solo sem a necessidade dos eletrodos galvânicos utilizados pelos métodos tradicionais de resistividade (GEOMETRICS, 2001). Para a captação dos dados, um conjunto de cabos com transmissor e receptores são puxados ao longo da seção predefinida, com velocidade constante, permitindo a cobertura de uma grande área de forma rápida, simples e sem a necessidade de cravação de eletrodos.

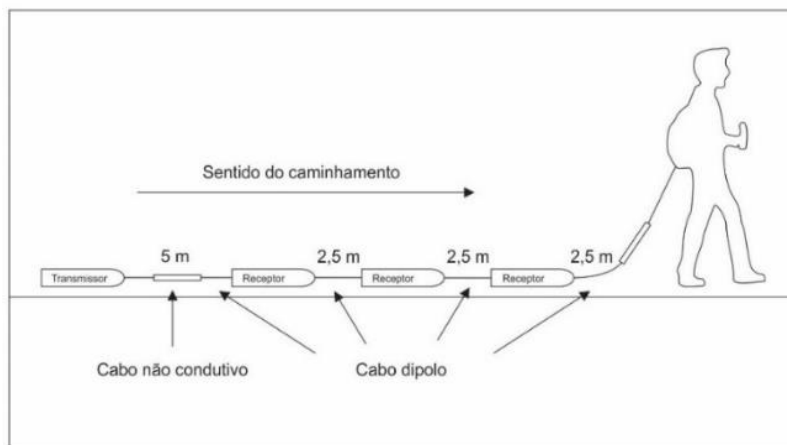
A configuração utilizada foi composta para a aquisição de dados em alta densidade, sendo um arranjo dipolo-dipolo, sendo 2,5 m a distância até o operador; 5 m entre dipolos e com distância de 2,5 m de comprimento de corda (**Figura 28**).

A área de captação foi determinada em 70 m de comprimento e 22,5 m de largura, sendo realizadas 10 seções longitudinais, com espaçamento de aproximadamente 2,25 m entre linhas e registro a cada 1,3 m (**Figura 29**).

Os dados de resistividade coletados em campo foram armazenados e tratados pelo processo de inversão pelo programa Geotomo RES2DINV. Para a análise dos

dados realizou-se estatística descritiva, resultando em uma melhor compreensão da distribuição dos valores de resistividade da área e determinação dos valores *outliers* para a área analisada.

Figura 28 - Arranjo utilizado na configuração do sistema OhmMapper



Fonte: Autor

Figura 29 - Distribuição das linhas e área de coleta de dados de IRC



Fonte: Autor

Os dados tratados foram convertidos em modelo tridimensional com a utilização do programa Geosoft Oasis Montaj para a visualização dos dados, sendo aplicado um modelo geoestatístico pelo método de krigagem ordinária tridimensional, com um

modelo de blocos com resolução de 0,7 m por vértice, de forma a se obter dados relativos as continuidades laterais das assinaturas elétricas.

Na modelagem geológica tridimensional, o método de interpolação por krigagem é geralmente adotado para gerar interfaces de interesse, garantindo a conformidade efetiva com os dados originais, sem a dependência de malhas preexistentes. Segundo Mei (2014), a krigagem é um estimador geoestatístico, adequado para as variáveis regionalizadas dentro de uma área limitada, onde o valor de um ponto não amostrado (x_0) é estimado com base no cálculo soma linear dos valores conhecidos de dados vizinhos ($Z(x_i)$, $i=1,n$).

Equação 12.
$$Z(x_0) = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z(x_i)$$

O modelo foi segmentado de acordo com a análise estatística de forma a se obter os valores de base da área (*background*), as anomalias resistivas pertencentes a contaminação de creosoto (KRESS; TEEPLE, 2005) e anomalias condutivas decorrente dos processos naturais de atenuação de HPAs no solo (BIACHE *et al.*, 2017).

5.8 Avaliação da atividade biológica

Com base nos resultados do modelo tridimensional gerado com os dados do ensaio de IRC, foi selecionado um ponto de coleta para validação das anomalias elétricas identificadas, sendo realizada a verificação da ocorrência alterações biogeoquímicas do solo e incremento da atividade biológica decorrente do processo de atenuação natural de contaminações pretéritas de hidrocarbonetos como sugerido pelos estudos de Atekwana e Atekwana (2010) e Mewafy *et al.* (2013).

Para tal, foram coletadas amostras em sequência estratigráfica, sendo utilizada as mesmas unidades dos ensaios anteriores: Unidade U01 – amostra AV; Unidade U02 – amostra AO2; Unidade U03 – amostra AC; Unidade U04 - AA e Unidade U05 – amostra AF.

As amostras foram coletadas em trincheira, com o auxílio de pá de inox, armazenadas em sacos herméticos e conservadas em refrigeração a ± 4 °C, sendo divididas em duas partes, uma encaminhada para o laboratório ALS corplab para a análise química quantitativa dos compostos de HPAs e a outra levada para o laboratório LBI.

A determinação da presença de atividade biológica capaz de degradar os HPAs coletadas na área de ACond da UTM Jaguaré foi realizada com base na classificação metagenômica do DNA dos microrganismos, sendo a extração do DNA presente nas amostras de solo realizada seguindo os protocolos Doyle e Doyle (1987), sendo necessária alterações, devido as peculiaridades das amostras.

Para a extração de DNA, 1 mL das suspensões extraídas em solução salina foram centrifugadas e o pellet foi recolhido e ressuspensionado em 600 µL de tampão de extração (CTAB 2 %, NaCl 1,4 M, EDTA 20 mM, Tris-HCl 100 mM pH 8,0) e congeladas até o uso. Para a lise de DNA foi adicionado aos microtubos com solução tampão 1,5 µL de Proteinase K (20 mg/mL). Os microtubos foram levados para incubação à 55 °C por 2 h. A purificação e isolamento do DNA foi realizada adicionando 600 µL de clorofórmio:álcool isoamílico (24:1) e os microtubos foram agitados por inversão durante 3 min, depois, foram centrifugados por 10 min a 14.000 rpm. Após a centrifugação a porção aquosa (superior) foi retirada cuidadosamente e colocada em outro tubo.

Para a precipitação do DNA, foi adicionado ao tubo com a porção aquosa, 1% do volume de NaOAc e 2,5 X o volume de etanol 100 % gelado. As amostras foram deixadas precipitar overnight em freezer e depois o material foi centrifugado por 20 min a 14.000 rpm. O sobrenadante, resultado da centrifugação foi descartado, restando apenas o pellet de DNA. 500 µL de etanol a 70% foi adicionado ao pellet de DNA, homogeneizados em vórtex e centrifugado novamente por 10 min à 14.000 rpm. O etanol foi descartado e os microtubos foram levados para secar durante 5 min. Por fim, o DNA foi ressuspensionado em 200 µL de água estéril.

Amostras de DNA obtidas tiveram a quantidade e qualidade analisadas por espectrofotometria utilizando o equipamento Nanodrop (ThermoFisher Scientific). Posteriormente, as amostras de DNA foram submetidas à amplificação por PCR, com o uso de oligonucleotídeos iniciadores específicos para a identificação de bactérias.

Para a realização do ensaio de PCR os DNAs extraídos foram submetidos à reação de amplificação que flanqueia a região conservada 16S rDNA. Os primers utilizados foram 16S Illumina F e 16S Illumina R (KLINDWORTH *et al.*, 2013).

O sequenciamento e classificação o DNA amplificado com primers para o gene 16S (amplicon) foi enviado para a empresa NGS Soluções Genômicas para o

sequenciamento de fragmentos de 150-250 pb nas duas direções com cobertura de 100.000 *paired-end reads*. Os dados brutos gerados foram baixados e armazenados para processamento e análise. O sequenciamento foi realizado num sistema MiSeq (Illumina, San Diego, CA, USA).

Os dados brutos gerados no sequenciamento passaram por várias etapas de processamento de bioinformática (CALLAHAN *et al.*, 2016a; 2016b). A primeira etapa foi a remoção dos primers com o software Cutadapt (MARTIN, 2011), seguido de remoção de sequências com baixa qualidade, modelagem de erros de sequenciamento, de replicação das leituras, correção dos erros de sequenciamento, sobreposição das leituras R1 e R2, remoção de quimeras e identificação taxonômica usando o banco SILVA 138 como referência (CALLAHAN *et al.*, 2016a).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização do meio físico

6.1.1 Caracterização estratigráfica do solo

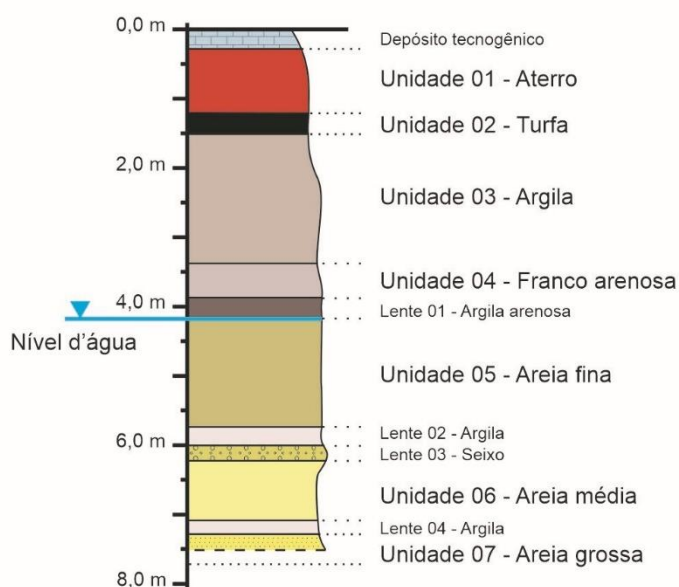
A partir da descrição táctil visual do ponto de amostragem SH1A, o perfil base da área foi dividido em sete unidades e quatro lentes, sendo estes diferenciados em estratos de acordo com sua característica de formação. Os processos pedogenéticos de formação prioritário identificados na área são controlados pelas deposições aluvionares da região da antiga várzea de inundação do Rio Pinheiros, na Bacia Sedimentar de São Paulo, sendo os estratos presente no perfil base apresentados abaixo (**Figura 30 e Tabela 9**):

Unidade 01 (U01): Aterro – Cor bruno amarelado escuro (10R 4/6), de 0,26 m a 1,24 m, camada argilosa, plástica, pegajosa, material depositado sobre o solo natural da área, presença de restos de construção civil, com transição abrupta. Este material foi aplicado para a realização da conformação do terreno para a construção das estruturas.

Unidade 02 (U02): Turfa - Cor preto (10YR 2/1), de 1,24 m a 1,5 m, camada orgânica, plástica, pegajosa, com presença de restos vegetais não decompostos, com

transição abrupta. Nesta camada inicia-se o solo natural da área, antes das atividades antrópicas no local.

Figura 30 – Distribuição das camadas do perfil típico da área de estudo e suas respectivas transições



Fonte: Autor








Unidade 03 (U03): Argila cinza – Cor cinzento escuro (10YR 4/1), de 1,5 m a 3,0 m, camada argilosa, muito plástica e muito pegajosa, presença de resto vegetais, com identificação clara de pequenos biocanais oriundos da retenção de restos orgânicos, transição gradual. A coloração indica processos redutivos ativos e de formação do perfil.

Unidade 04 (U04): Franco arenosa - Cor cinzento avermelhado escuro (2,5YR 3/1), de 3,4 m a 3,87 m, camada de areia fina, não plástica, não pegajosa, predominância de areia fina, transição gradual de granocrescência descendente, transição abrupta.

Lente 01 (L01): Argila arenosa – Cor cinzento avermelhado escuro (2,5YR 3/1), de 3,87 m a 4,15 m, camada argila-arenosa, predominância de areia fina, não plástica, não pegajosa, transição clara.

Unidade 05 (U05): Areia fina – Cor cinzento (10YR 6/1), de 4,15 m a 5,85 m, camadas intercaladas de areia, com variações sutis de granulometria, não plásticas, não pegajosas, transição abrupta, com início do nível d'água.

Tabela 9 – Registro das amostras e suas respectivas transições

Camadas	Classificação
	Unidade 01 - aterro
	Unidade 02 – transição entre a Unidade 01 (aterro) e material orgânico
	Unidade 03 – Argila cinza com restos vegetais (biocanais - vias preferênciais de fluxo)
	Unidade 04 – transição entre Unidade 04 (franco arenosa) e Lente 01 (Argila arenosa)
	Lente 02 – transição da Unidade 05 (areia fina) para a Lente 02 (Argila).
	Lente 03 – transição entre lente 03 (seixos; “stone line”) e unidade 06 (areia média)
	Lente 04 – Transição entre unidade 06 (áreia média), lente 04 (argila) e unidade 07 (areia grossa)

Fonte: Autor

Lente 02 (L02): Argila - Cor cinzento claro (5Y 7/1), de 5,87 m a 6,0 m, lente argilosa, muito plástica, muito pegajosa, presença de areia fina e de frações grosseiras maiores que 2 mm, transição abrupta.

Lente 03 (L03): Seixo – Cor cinzento claro (5Y 7/1), de 6,0 m a 6,18 m, camada de material grosseiro composta predominantemente por frações maiores que 2 mm, transição clara.

Unidade 06 (U06): Areia média - Cor cinzento claro (5Y 7/1), de 6,18 m a 7,05 m, camada arenosa, com predominância de areia média, não plástica, não pegajosa, transição abrupta.

Lente 04 (L04): Argila - Cor cinzento claro (5Y 7/1), de 7,05 m a 7,10 m, lente argilosa, muito plástica, muito pegajosa, presença de areia fina, transição abrupta.

Unidade 07 (U07): Areia grossa - Cor cinzento escuro (10YR 4/1), de 7,10 m a 7,50 m, camada arenosa, com predominância de areia média a grossa, não plástica, não pegajosa.

Segundo a base de referência mundial de classificação de solos (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2015), o solo da área é classificado *no soil group* dos Technosols. São solos cujas propriedades e pedogênese são dominadas pela influência tecnológica antrópica desde a superfície, apresentando materiais “técnicos” resistentes (*technic hard material*) começando ≤ 5 cm da superfície do solo. Característica evidenciada pela presença de paralelepípedos e de brita em superfície, decorrente das operações semi-industriais da antiga da UTM Jaguaré. Outro qualificador é referente a presença de estratificação clara oriunda de processos de deposição fluvial, assim como a presença de um horizonte de carbono orgânico do solo subjacente ao material tecnogênico, sendo desta forma classificado como *Ekranic Fluvic Technosol*.

A classe dos Technosols abrange solos dominados ou fortemente influenciados por materiais de origem humana, nome que vem do grego *technikos*, habilmente feitos. Material de origem contempla todos os tipos de materiais produzidos ou expostos pela atividade humana que, de outra forma, não ocorreriam na superfície da Terra, sendo pedogênese fortemente afetada pelos materiais e sua organização. A ocorrência é principalmente em áreas urbanas e industriais, com desenvolvimento do perfil geralmente fraco. O desenvolvimento do perfil original ainda pode estar presente

em solos naturais contaminados (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION, 2015), situação que abrange dos solos da área de estudo.

O sistema brasileiro de classificação de solo (SIBCS) ainda não apresenta uma classe de solo baseada em pedogênese de ação antrópica (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2018). Entretanto, aplicando conceito do SIBCS desconsiderando a presença da camada de aterro, o perfil de solo é classificado como Gleissolo Melânico, solos orgânicos com presença de matéria orgânica em estágio avançado de decomposição, apresentando horizonte hístico (H) com espessura inferior a 40 cm. Segundo Rodriguez (1998), a presença de argilas orgânicas é uma característica dos corpos aluvionares dos sedimentos do quaternário da região metropolitana de São Paulo, camada que denota um período que o nível freático era mais elevado que o atual. Os resultados da caracterização granulométrica (**Tabela 10**) corroboram com as observações realizadas durante a descrição tátil visual, sendo as classificações granulométricas obtidas em laboratório mais precisas em comparação com as descrições de campo.

É possível observar que as lentes identificadas no perfil, com variação textural de partículas mais finas entremeadas a camadas mais arenosas, atuam como um efeito tampão, retardando processos de fluxo vertical. Os resultados de fração de carbono orgânico (FOC), identificaram a camada composta por material orgânico (unidade 02), assim como a camada argilosa com grande presença de materiais orgânicos (unidade 03), apresentando valores de FOC de 385,9 g/kg e 19,5 g/kg, respectivamente. Devido baixa presença de material mineral, não foi possível realizar a caracterização granulométrica para a amostra coletada entre 1,24 m e 1,50 m, quando realizada oxidado o processo de oxidação da fração orgânica por peróxido, o material remanescente não foi suficiente para a realização do ensaio.

Um ponto a se observar, é que as lentes, mesmo apresentando grande porcentagem de argila, não apresentam diferenças no teor de FOC em relação às demais camadas. A unidade 06, além de apresentar coloração mais escura, também apresentou valores de FOC maiores que a média do perfil (14,66 g/kg), este dado sugere que durante processo de formação do terreno, esta unidade ficou exposta a processo de acúmulo de materiais orgânicos.

Tabela 10 - Resultados da caracterização do solo para as amostras deformadas

Topo	Base	Argila	Silte	Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa	>2 mm	Ce Lab	FOC
		(0,002 mm)	(0,06 mm)	(0,02 mm)	(0,6 mm)	(< 2 mm)			
(m)		(%)						(μ S/cm)	(g/kg)
0,26	1,24	55,2	3,2	25,5	11,4	4,7	0,0	50,30	3,05
1,24	1,50	-	-	-	-	-	-	85,07	385,9
1,50	3,40	73	18,3	8,1	0,4	0,2	0,0	53,29	19,50
3,40	3,87	6,5	19,5	67,4	6,5	0,1	0,0	50,15	0,91
3,87	4,15	23,0	42,0	34,0	1,0	0,0	0,0	52,32	1,22
4,15	4,40	0,0	2,0	76,0	18,0	1,0	3,0	49,85	1,20
4,40	4,90	0,0	0,0	16,0	56,0	26,0	2,0	48,62	1,76
4,90	5,00	6,0	20,0	60,0	12,0	2,0	0,0	48,05	1,16
5,00	5,27	0,0	23,0	62,0	13,0	2,0	0,0	48,23	1,15
5,27	5,40	8,0	16,0	56,0	17,0	3,0	0,0	-	1,82
5,40	5,68	5,0	2,0	14,0	56,0	22,0	1,0	50,40	1,82
5,68	5,85	0,0	0,0	16,0	58,0	24,0	2,0	52,81	0,70
5,87	6,00	57,0	14,0	13,0	7,0	4,0	5,1	54,60	1,96
6,00	6,18	0,0	1,4	7,4	10,5	23,5	58,2	50,52	1,65
6,18	7,05	3,0	2,0	8,0	44,0	41,0	2,0	51,78	2,08
7,05	7,10	39,4	34,5	9,3	10,5	6,3	0,0	-	-
7,16	7,50	0,0	2,0	4,5	18,3	71,7	3,5	57,63	14,66

* Camadas em destaque representam lentes em profundidade; Ce Lab – Condutividade Elétrica em laboratório; FOC – Fração de Carbono Orgânico.

Fonte: Autor

Os resultados de condutividade elétrica apresentam um comportamento uniforme entre as camadas, variando de acordo com presença de compostos orgânicos, onde, quanto maiores os valores de FOC, maiores foram os resultados de Ce. Mesmo nas camadas onde a presença de argila foi predominante, os valores de Ce se mantiveram, efeito este causado pelo ambiente redutor observado na área pela diferença de coloração do solo abaixo do nível d'água, ao qual, predominam minerais como caulinita e quartzo, com baixo potencial de troca catiônica e evidenciado pela coloração acinzentadas das camadas.

6.1.2 Caracterização estrutural do solo

Para os ensaios de massa específica, porosidade e condutividade hidráulica para esta etapa do trabalho, não foi possível a obtenção de amostras para a caracterização de todas as unidades estratigráficas identificadas, devido à necessidade de corpos de prova para a realização de duplicatas, sendo os resultados das camadas analisadas apresentados por meio da **Tabela 11**. A **Figura 31** apresenta os dados conjuntos e sua respectiva distribuição vertical ao longo do perfil SH1A, estando estes em consonância com as propriedades dos solos observadas.

Tabela 11 - Resultados da caracterização física do solo para as amostras indeformadas

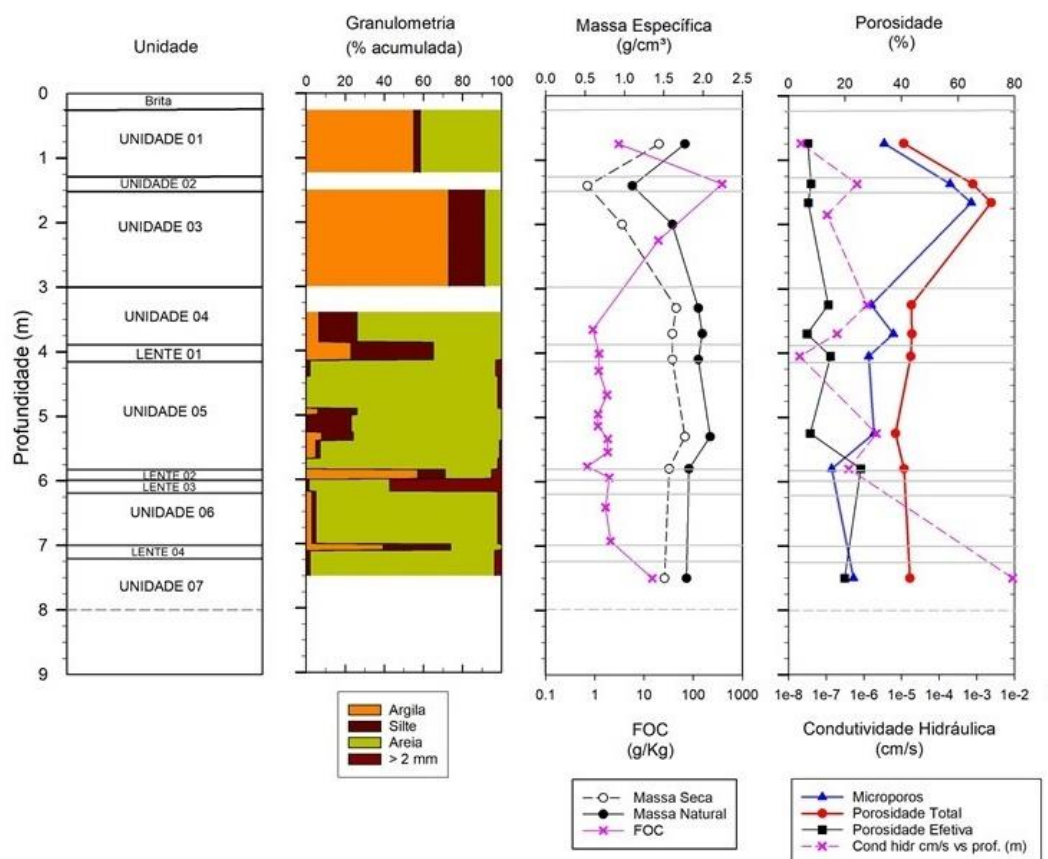
Topo	Base	Massa Específica		Porosidade Total (%)	Porosidade		Condutividade Hidráulica (m/s)
		Natural (g/cm ³)	Seca (g/cm ³)		Microporos (%)	Porosidade Efetiva (%)	
0,26	1,24	1,77	1,44	40,80	33,90	6,90	2,13E-10
1,24	1,50	1,10	0,53	65,20	57,20	8,00	6,66E-09
1,62	1,70	1,61	0,97	71,70	64,70	7,00	-
1,70	2,00	-	-	-	-	-	1,06E-09
3,00	3,50	1,94	1,66	43,50	29,30	14,10	1,22E-08
3,50	3,90	1,99	1,61	43,70	37,10	6,60	1,93E-09
3,90	4,20	1,94	1,61	43,30	28,40	14,90	1,99E-10
5,00	5,50	2,09	1,77	37,90	30,30	7,70	2,15E-08
5,50	5,80	1,82	1,57	40,90	15,30	25,60	4,01E-09
6,90	7,20	1,79	1,51	43,00	23,00	19,90	8,88E-05

* - : Volume de amostra insuficiente para a realização dos ensaios.

Fonte: Autor

Dentre os valores, destaca-se a massa específica da unidade 02, que possui um valor bem menor em comparação com o restante do perfil. Este valor é decorrente da composição orgânica da unidade, que apresenta peso menor que as camadas compostas prioritariamente por fração mineral. Vale ressaltar, que mesmo com uma menor massa, as características estruturais se mantêm, apresentando o mesmo comportamento em relação aos valores de porosidade e condutividade das camadas mais argilosas (unidade 01 e unidade 03).

Figura 31 - Distribuição vertical das propriedades físicas e estratigráficas do ponto SH1A



Fonte: Autor

A porosidade total do solo é uma medida que avalia a conectividade entre os poros dentro da estrutura do solo. O perfil estratigráfico possui a distribuição da porosidade total homogênea, entretanto, duas camadas se destacam em relação a porosidade efetiva (Unidade 02 e Unidade 03). A U02 é caracterizada como horizonte orgânico, sendo validada pelos altos teores de FOC (385,9 g/kg) e baixa massa específica natural (1,1 g/cm³), com alta permeabilidade e porosidade.

A U03 foi classificada como um horizonte mineral com alto teor de argila (73 %), alto valor de FOC (19,50 g/kg) e com a massa específica natural de 1,61 g/cm³. Ao analisar a amostra, foram evidenciados caminhos preferenciais decorrentes do desenvolvimento radicular, processo ao qual as raízes se desenvolvem ao longo da camada de solo e posteriormente são decompostas, gerando biocanais. Estes funcionam como caminhos preferenciais de fluxo no solo, favorecendo trocas gasosas com a atmosfera, assim como, o fluxo de água e contaminantes superficiais (**Figura 32**). Segundo LAL (1988), os biocanais criados por raízes deterioradas e fauna

possuem maior influência sobre a capacidade de infiltração do que propriedades texturais e estruturais do solo, facilitando a migração do creosoto até unidade mais arenosa (SOARES, 2023).

Figura 32 - Amostra da U03 coletada no ponto SH1A antes e depois do corte, sendo possível visualização da presença de raízes ao longo da amostra e a presença de biocanais, com alterações das cores internas decorrente dos processos oxidativo dos minerais do solo favorecido das trocas gasosas entre o solo e a atmosfera



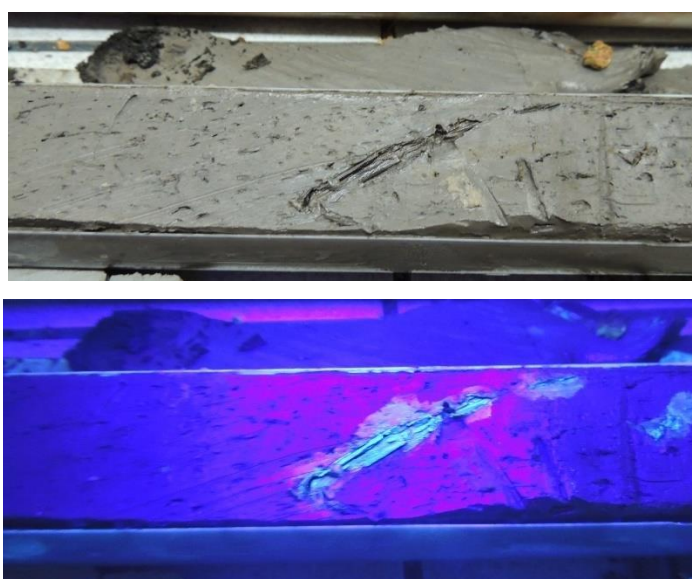
Fonte: Autor

Devido a características de comportamento físico do creosoto e dos compostos de HPA, a presença de canais favorece a propagação da contaminação para maiores profundidades. A presença de fluxo dos contaminantes por meio dos biocanais da U03 foram observados e registrados em amostras coletadas e descritas em laboratório quando irradiadas por luz ultravioleta UV-A na faixa de 380 nm a 422 nm (**Figura 33**). Quando aplicado o método descrito por Riyis *et al.* (2015), a exposição das moléculas dos HPAs à energia na frequência do UV, gera excitação e mudança do estado energético das moléculas e a dissipação da energia é realizado em forma de fluorescência, sendo uma técnica de determinação da presença contaminação no solo por HPAs.

As interpretações conjuntas dos dados demonstram que o perfil apresenta uma grande complexidade estrutural, com unidades distintas subjacentes, com a presença

de lentes de composição granulométricas de transição abruptas, o que altera as dinâmicas de fluxos ascendentes e descendentes ao longo da seção tanto de água quanto de contaminantes. O que corrobora com as descrições dos depósitos aluviais descritos por Monteiro, Gurgueira e Rocha (2012), depositados em várzeas, com camadas arenosas e argilosas, ricas em matéria orgânica, geralmente exibindo cascalheira na base e espessura inferior a 10 m.

Figura 33. Amostra de solo da U03 contaminada irradiada com luz no espectro do visível (imagem superior) e com luz UV-A (imagem inferior), sendo possível visualizar o deslocamento dos contaminantes pelos biocanais por meio da fluorescência gerada



Fonte: Autor

Essas lentes atuam como barreiras naturais, propiciando assim que potenciais deslocamento da contaminação, oriundas da superfície encontrem obstáculos ao longo da percolação, se deslocando horizontalmente através das camadas arenosas sobrepostas

6.2 Caracterização dos contaminantes

Os resultados analíticos realizados na amostra de fase livre coletada na área de estudo sob a base da antiga autoclave, confirmam que se trata de um composto multicomponente de HPAs, sendo o material o óleo de creosoto remanescente das operações realizadas na área, sendo identificadas altas concentrações de substâncias químicas poluentes e gama de compostos da classe dos HPAs (**Tabela 12**).

Na listagem de HPAs identificados no composto multicomponente, 15 destes fazem parte da lista de compostos prioritários para a realização de estudos ambientais

da US EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2014), evidenciando o risco potencial que a áreas de estudo apresenta, estando esta contaminação propensa a processos de propagação dos impactos. Desta maneira, existe uma grande relevância da determinação da extensão da fonte de contaminação da área e a necessidade da aplicação de métodos mitigatórios para a eliminação deste passivo.

Tabela 12 - Compostos de HPAs identificados no óleo em fase livre amostrado em subsuperfície

Parâmetro	Sigla	CAS	Resultado	Anéis
			mg/kg	
Naftaleno	Naft	91-20-3	49.745	2
Acenaftileno	Ac	208-96-8	< LQ	3
Acenafteno	Ace	83-32-9	64.636	3
Fluoreno	Flu	86-73-7	39.655	3
Antraceno	Antr	120-12-7	10.562	3
Fenantreno	Fen	85-01-8	98.636	3
Fluoranteno	Fluo	206-44-0	54.131	4
Pireno	Pir	129-00-0	36.244	4
Criseno	Cri	218-01-9	7.940	4
Benzo(a)antraceno	BeAn	56-55-3	13.441	4
Benzo(b)fluoranteno	BbFl	205-99-2	3.978	5
Benzo(k)fluoranteno	BkFl	207-08-9	2.666	5
Benzo(a)pireno	BaPi	50-32-8	4.259	5
Dibenzo[a,h]antraceno	DiAn	53-70-3	394	6
Benzo[g,h,i]perileno	BePe	191-24-2	852	6
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InPi	193-39-5	939	6
Somatório dos HPAs	Σ16HPA	-	388.078	-

Fonte: Autor

A caracterização física do óleo de creosoto apresentou massa específica com densidade de 1,1016 g/mL (**Tabela 13**), o que classifica o óleo como DNAPL, com baixa solubilidade (< 1 g/L), sendo este um produto multicomponente não miscível e com alta viscosidade (39,50 mm²/s), sendo 60 vezes superior a viscosidade da água para a mesma temperatura.

Tabela 13 - Resultados físicos do óleo de creosoto coletado na área de estudo

Parâmetro	Resultado
Massa específica (20 °C)	1,1016 g/mL
Ponto de fulgor	62 °C
Viscosidade cinemática (40 °C)	39,50 mm ² /s
Solubilidade em água	<1 g/l

Fonte: Autor

Os resultados obtidos corroboram com pesquisas realizadas por Mueller, Chapman e Pritchard (1989) e Melber, Kielhorn e Mangelsdorf (2004), demonstrando que são características típicas de compostos de creosoto.

Estas propriedades reduzem a capacidade de solubilização destas substâncias em água, reduzindo efeitos de lixiviação, entretanto, por possuírem uma densidade acima de 1,0 g/mL, os efeitos de percolação do produto são contínuos, podendo ultrapassar os limites do lençol freático.

Os resultados analíticos do resíduo sólido de óleo coletado sobre o solo apresentaram os mesmos compostos de HPAs da amostra de óleo (**Tabela 14**), o que aponta que são produtos oriundos da mesma fonte. A presença deste material sobre a superfície da área indica uma fonte de contaminação difusa, devido a sua área de espalhamento e de risco contínuo para à gestão e propagação da contaminação.

Tabela 14 - Resultado analítico dos compostos de HPAs presentes no resíduo sólido depositado sobre o solo

Parâmetro	Sigla	CAS	Resultado	Anéis
			mg/kg	
Naftaleno	Naft	91-20-3	35.539	2
Acenaftileno	Ac	208-96-8	-	3
Acenafteno	Ace	83-32-9	1.426	3
Fluoreno	Flu	86-73-7	2.146	3
Antraceno	Antr	120-12-7	3.161	3
Fenantreno	Fen	85-01-8	4.469	3
Fluoranteno	Fluo	206-44-0	1.937	4
Pireno	Pir	129-00-0	921	4
Criseno	Cri	218-01-9	318	4
Benzo(a)antraceno	BeAn	56-55-3	280	4
Benzo(b)fluoranteno	BbFl	205-99-2	103	5
Benzo(k)fluoranteno	BkFl	207-08-9	181	5
Benzo(a)pireno	BaPi	50-32-8	60	5
Dibenzo[a,h]antraceno	DiAn	53-70-3	7,2	6
Benzo[g,h,i]perileno	BePe	191-24-2	12	6
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InPi	193-39-5	13	6
Somatório dos HPAs	Σ16HPA	-	50.573	-

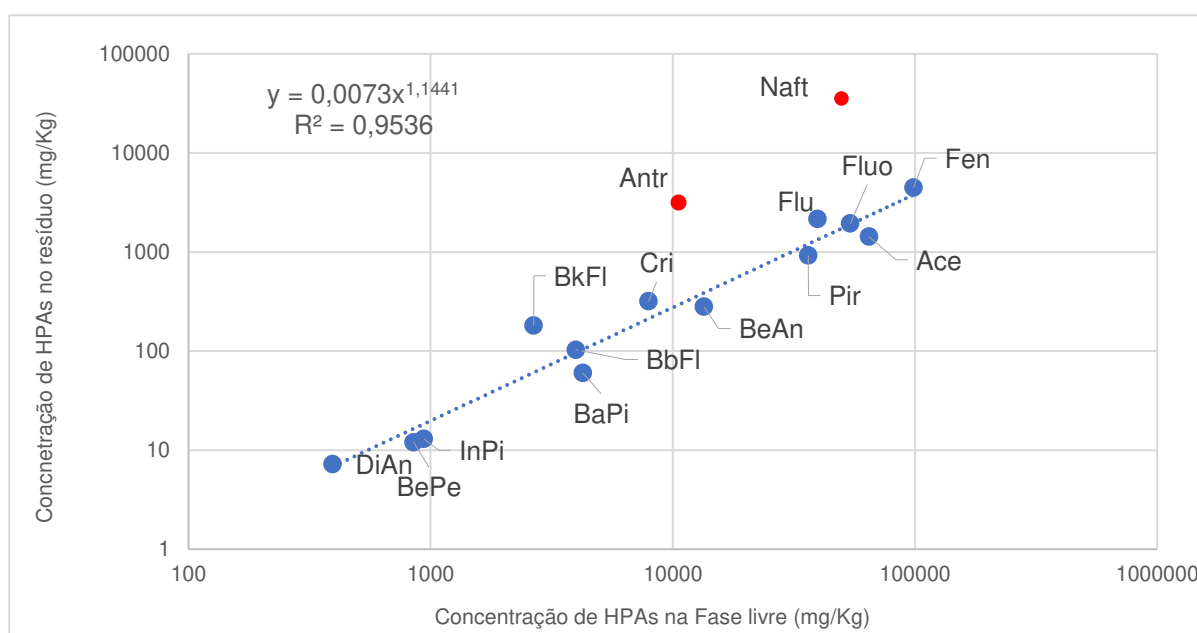
Fonte: Autor

Na mistura, estão presentes compostos apresentados por Goerlitz *et al.* (1985); Johansen *et al.* (1997); Mueller, Chapman e Pritchard (1989), como produtos aplicados no processo de tratamento de madeiras, sendo a composição típica

utilizada, confirmando assim que o material coletado sobre o solo é decorrente do processo pretérito executado na área.

Ao comparar as concentrações do óleo de creosoto obtido em subsuperfície com as do resíduo depositado em superfície, observou-se uma grande correlação para a maior parte dos compostos (**Figura 34**), obtendo-se um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,9536$, comportamento distinto para as concentrações de antraceno (Antr) e naftaleno (Naft).

Figura 34. Análise da relação entre as concentrações de HPAs quantificadas no óleo de creosoto e resíduo de operação da área da antiga UTM Jaguaré



Fonte: Autor

O antraceno (Antr) apresentou a relação de um terço entre as concentrações observadas na fase sólida em relação ao óleo (29,93 %), para o naftaleno, a diferença entre a concentração de naftaleno na amostra de resíduo (35.539 mg/kg) representou 71,44 % da concentração em óleo (49.745 mg/kg).

Este comportamento não é esperado, como apresentado por Huling; Weaver (1991), menores moléculas de HPAs apresentam maior solubilidade e menor pressão de vapor, sendo mais suscetível a processos de particionamento, conseqüentemente, maiores taxas de redução. Bayard *et al.*, (2000), em ensaios de coluna, mostram que a sorção de naftaleno no solo não foi afetada pela presença de outros compostos de HPAs individualmente adicionados em solução. Entretanto, na presença de alcatrão de carvão (*coal tar*), a sorção de naftaleno no solo caiu significativamente, tendo

preferência pela sorção na matéria orgânica xenobiótica do alcatrão de carvão, material amorfo constituído por uma mistura de numerosos compostos orgânicos aromáticos, incluindo HPAs de alto peso molecular que são capturados ou dissolvidos em uma fase não aquosa densa. Sugerindo que o composto Antr e Naft possuem mais afinidades com a massa residual de creosoto, reduzindo sua disponibilidade para outras rotas de degradação.

Como apresentado por Gupte *et al.*, (2016) a degradação dos HPAS do meio ambiente ocorre pelo processo de volatilização, foto-oxidação, oxidação química, bioacumulação, adsorção, degradação microbiana e sua adesão à matriz do solo, sendo este favorecido pelo clima tropical, com maiores índices pluviométricos e de temperatura, resultado observado nas taxas de degradação identificadas nos compostos de HPAs da amostra coletada em superfície em relação a amostra de fase livre.

Segundo Rubio-Clemente, Torres-Palma e Peñuela (2014), em situações de exposição dos compostos a luz solar, o espectro de emissão se sobrepõe ao espectro de absorção dos HPAs, causando sua degradação, sendo os comprimentos de onda absorvidos dependentes da sua estrutura da molécula de HPA, ocorrendo a fotólise direta. A eficiência do processo de fotólise direta é dependente da intensidade da radiação, pH, temperatura e umidade (SHEMER; LINDEN, 2007). Brooks (2004) ao realizar estudo de migração de HPAs em ambiente de *wetlands* em Romeoville - Illinois, observou o mesmo comportamento, sendo maiores as taxas de degradação dos HPAs em superfície, expostos a luz do sol do que das amostras subsuperficiais, mesmo comportamento observado na área de estudo.

Outro fator determinante para a redução das concentrações é característica difusa da contaminação em superfície, que expõe os compostos a outras rotas como degradações bióticas (HARITASH; KAUSHIK, 2009) e abióticas (LIU *et al.*, 2021a). Devido a sua biodisponibilidade, um grande número de microrganismo tem a capacidade de metabolizá-los como fonte de carbono e energia (MOHAPATRA; PHALE, 2021) e rotas abióticas.

Segundo Liu *et al.*, (2021a), as rotas de dissipação abiótica são geralmente negligenciadas em estudos ambientais, entretanto, são determinantes na degradação de HPAs, especialmente em solos com maior teor de argilominerais, óxidos metálicos

e matéria orgânica do solo (SCHÄFFER; KÄSTNER; TRAPP, 2018). Devido à sua baixa solubilidade e caráter hidrofóbicos, HPAs de maior peso molecular (5-6 anéis) são propensos a adsorção nas frações sólidas da matriz do solo, sendo os processos abióticos mais efetivos sobre estas moléculas.

Por se tratar de uma contaminação exposta ao ambiente por décadas, mesmo sendo um composto biocida, com características hidrofóbicas, baixa pressão de vapor e solubilidade, os resultados demonstram a ocorrência de processos degradação e de dispersão dos compostos. A quantificação analítica e a avaliação das taxas renascentes, são indicadores da magnitude das concentrações de compostos de HPAs liberadas para o meio pelas operações e contaminação do solo pelo creosoto ao longo do período de operação da antiga UTM Jaguaré, impactando diretamente o solo e água subterrânea, além de evidenciar à longa permanência das altas concentração dos compostos na área.

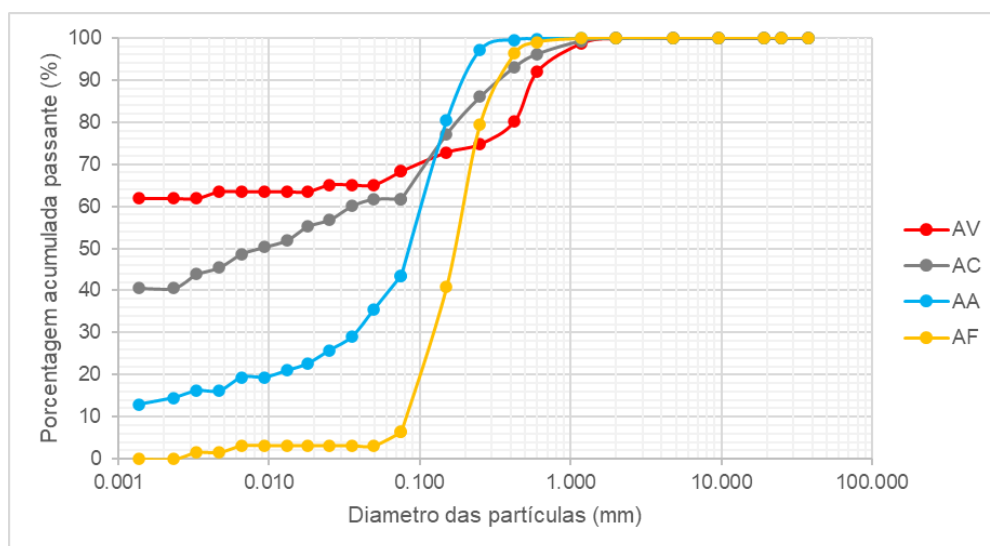
6.3 Contaminação artificial do solo

Nesta seção são apresentados os ensaios de caracterização das amostras selecionadas para os estudos de bancada da influência da contaminação artificial de creosoto no comportamento geoeletrico e espectral do solo.

6.3.1 Caracterização física

Além dos resultados da distribuição granulométrica (**Figura 35**) e de FOC, já discutidas no item 6.1, a **Tabela 15** apresenta os resultados de pH e densidade de partícula das amostras selecionadas.

Quanto ao resultado do pH, as amostras que AV, AO e AC, de fração mais fina apresentam valores acima de 5,5, enquanto as amostras AA e AF, de fração mais grosseira e arenosa apresentaram valores inferiores a 5. Estes valores são esperados para solos oriundos de áreas tropicais úmidas devido ao alto grau de intemperismo mineral, e alta pluviosidade combinada com a boa drenagem do solo, favorecem a remoção e lixiviação de cátions da solução do solo, resultando no acúmulo de Al^{3+} trocável e disponibilização de H^+ , causando a acidificação do meio (MOTTA; MELO, 2009). Desta forma, as amostras AA e AF com menor CTC, apresentam pH mais ácido do que as amostras com maiores teores de argila e de MO.

Figura 35 – Curva granulométrica conjunta das camadas AV, AC, AA e AF

Fonte: Autor

Tabela 15 - Resultado das análises de caracterização física do solo para as amostras AV, AO, AC, AA e AF

Amostra	Granulometria (%)				FOC %	pH	Densidade de Partículas (ρ_s) (g/cm ³)	Umidade Gravimétrica (Ug) (%)
	Argila (0,002mm)	Silte (0,06 mm)	Areia (< 2 mm)	>2mm				
AV	61,8	6,5	31,7	0,0	0,30	5,98	2,66	22,9
AO	-	-	-	-	38,59	5,84	1,60	105,7
AC	40,6	21,1	38,3	0,0	1,95	5,53	2,58	66,6
AA	14,5	29,0	56,5	0,0	0,12	4,74	2,63	16,7
AF	0,0	6,4	93,6	0,0	0,12	4,86	2,63	23,4

Fonte: Autor

A densidade de partículas (ρ_s) é um parâmetro físico do solo que depende exclusivamente da composição das partículas sólidas, sendo seu valor uma composição das frações sólidas, minerais e orgânicas, que compõe a massa do solo onde a presença de óxidos de Fe aumentam o valor de ρ_s , enquanto a matéria orgânica contribui para redução do seu valor (FERREIRA, 2010). Os resultados obtidos apresentam respectivo comportamento, onde as amostras AO ($\rho_s = 1,60 \text{ g/cm}^3$) e AC ($\rho_s = 2,58 \text{ g/cm}^3$), por apresentarem um alto teor de matéria orgânica em sua composição, apresentam valores inferiores de ρ_s que as demais amostras. Como a MO possui uma menor densidade que a fração mineral do solo, sua porcentagem dentro da composição da fase sólida influencia diretamente nos valores da densidade

das partículas, sendo assim um indicador, além de corroborar com os demais ensaios realizados, demonstrando assim a consonância das parametrizações realizadas.

6.3.2 Caracterização química

Os resultados analíticos obtidos por meio de análise de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC-MS) para as amostras contaminadas artificialmente são apresentados nas **Tabelas 16, 17 e 18**. Devido a um problema analítico, a amostra AV para a concentração de 30 % de contaminante foi perdida e a falta de óleo creosoto inviabilizou o preparo de uma nova amostra para a repetição da determinação analítica da amostra.

Tabela 16 - Resultado analítico para a determinação de HPAS das contaminações artificiais das amostras AV e AO para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 %, 30 % e amostra controle

Composto	AV (mg/kg)					AO (mg/kg)				
	0	5	10	20	30	0	5	10	20	30
Naft	0,04	4637,20	6212,43	15351,71	-	0,38	5450,24	5978,04	14164,30	19160,30
Ac	0,03	28,43	82,71	219,56	-	0,15	264,14	223,20	361,76	345,97
Ace	0,63	4100,14	8007,93	18686,19	-	1,63	6033,28	8474,37	20079,85	33096,08
Flu	16,92	3671,24	7163,73	16569,74	-	0,54	3967,68	6831,91	17018,85	29324,04
Antr	0,79	825,23	1790,92	4017,07	-	0,10	1080,90	1724,52	3949,74	6326,06
Fen	17,35	7122,99	14176,01	32714,91	-	1,01	8267,01	13820,97	34952,70	58592,24
Fluo	1,81	715,06	1298,90	3277,78	-	0,91	1650,01	4686,91	3750,60	19873,65
Pir	10,06	2272,37	4528,42	10434,78	-	0,35	2474,49	4529,35	10935,92	18490,42
Cri	1,94	546,16	1217,83	2649,64	-	0,06	639,67	1091,53	2867,44	4816,89
BeAn	0,34	782,34	1615,14	3600,65	-	0,06	819,01	1739,26	3597,50	6110,41
BbFl	1,30	609,65	1346,97	2827,55	-	0,04	641,18	1100,17	1771,06	4896,54
BkFl	0,51	198,47	379,80	1022,01	-	0,02	298,97	548,11	1330,28	1933,32
BaPi	0,43	245,06	578,77	1218,95	-	0,01	285,96	487,66	1345,65	2149,70
DiAn	0,07	29,30	56,19	117,18	-	< 0,005	30,82	53,91	142,97	219,78
BePe	0,15	64,83	141,99	296,70	-	0,01	66,38	118,69	324,94	543,41
InPi	0,17	71,58	161,64	350,88	-	0,01	72,29	140,64	365,22	583,76
Σ16HPAs	52,53	25.920	48.759	113.355	-	5,27	32.042	51.549	116.959	206.463

Fonte: Autor

As amostras produzidas artificialmente apresentaram prioritariamente o Naftaleno (Naft), Acenafeno (Ace), Fluoreno (Flu), Fenantreno (Fen) e Pireno (Pir) como compostos de HPAs presentes no óleo creosoto obtido na área de estudo, apresentando a mesma relação de distribuição do composto original, o que possibilita a simulação em bancada do comportamento das amostras selecionadas frente a presença da contaminação por HPAs.

Tabela 17 - Resultado analítico para a determinação de HPAS das contaminações artificiais das amostras AC e AA para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 %, 30 % e amostra controle

Composto	AC (mg/kg)					AA (mg/kg)				
	0	5	10	20	30	0	5	10	20	30
Naft	0,08	2773,68	6703,98	12470,42	23684,02	0,02	1851,42	6735,07	11940,02	25973,76
Ac	< 0,005	26,28	2940,93	153,57	310,72	< 0,005	27,67	68,77	135,40	116,37
Ace	0,10	4158,41	70,67	17576,02	27817,53	0,03	2980,15	8834,58	20386,50	29461,70
Flu	0,20	3795,04	9613,79	15799,21	24599,07	0,44	2794,74	8044,59	19510,61	25517,51
Antr	0,02	876,81	2291,66	3679,05	6182,11	0,03	719,44	2054,67	4863,90	6338,37
Fen	0,30	7172,77	18955,06	31442,43	50258,12	0,50	5848,19	16168,25	39674,95	52195,04
Fluo	0,13	969,59	1676,00	2848,06	5995,10	0,10	514,47	2589,30	6125,51	7057,53
Pir	0,12	2447,17	6082,88	9606,88	15708,29	0,28	1849,41	5175,16	12627,27	16554,45
Cri	0,02	575,47	1620,95	2622,76	4131,71	0,07	517,64	1440,89	2984,77	4531,52
BeAn	0,02	691,70	1775,85	3306,54	5275,42	0,08	645,15	1788,09	4014,22	4831,41
BbFl	0,02	683,47	1167,21	2603,40	4254,49	0,05	324,57	1335,18	3313,91	4782,84
BkFl	0,01	225,66	527,12	1084,19	1794,59	0,02	191,70	618,41	1457,64	1461,09
BaPi	< 0,0050	288,75	726,01	1229,24	2028,59	0,02	183,07	539,76	1381,47	2071,83
DiAn	< 0,0050	27,89	70,45	113,73	165,65	< 0,005	23,54	75,57	< 62,50	202,58
BePe	< 0,0050	73,20	191,20	276,60	477,05	0,01	60,50	163,90	342,73	343,45
InPi	< 0,0050	76,89	218,44	294,83	496,83	0,01	62,63	184,80	383,27	549,53
$\Sigma 16\text{HPAs}$	1,02	24.863	54.632	105.107	173.179	1,63	18.594	55.817	129.142	181.989

Fonte: Autor

Foram identificados e quantificados nas amostras os 16 HPAs prioritários, o que demonstra que o óleo utilizado apresenta compostos recalcitrantes, mesmo que em pequenas concentrações, sendo utilizado como critério de avaliação dos efeitos da contaminação nas propriedades geoelétricas e espectrométricas do solo o somatório dos 16 HPAs prioritários, com valor representado por $\Sigma 16\text{HPAs}$.

As concentrações quantificadas apresentaram valores progressivos respeitando as concentrações em relação a saturação de óleo aplicada, entretanto, as concentrações não seguem uma progressão direta. Este fator está associado as características físicas do solo e do óleo contaminante que dificultam a homogeneização plena das amostras. Outro fator é o efeito pepita, que afeta a representatividade da alíquota recolhida para a determinação analítica, sendo uma porção pequena dentro a amostras preparada.

Tabela 18 - Resultado analítico para a determinação de HPAs das contaminações artificiais da amostra AF para as concentrações de 5 %, 10 %, 20 %, 30 % e amostra controle

Composto	AF (mg/kg)				
	0	5	10	20	30
Naft	0,02	2833,61	5566,61	6640,33	23771,15
Ac	0,01	48,46	62,81	70,79	266,51
Ace	0,10	3785,22	9249,95	11735,05	27530,08
Flu	2,64	3608,71	8367,92	10135,66	24423,61
Antr	0,25	966,49	2210,73	2541,74	6457,66
Fen	2,44	7541,67	16889,07	19181,87	48145,89
Fluo	0,44	997,37	1739,62	2065,83	4592,16
Pir	1,79	2428,04	5495,99	6355,00	15326,77
Cri	0,36	684,09	1494,86	1702,52	3929,24
BeAn	0,55	780,32	1636,85	2186,53	4794,06
BbFl	0,24	633,64	1628,99	1628,34	4051,38
BkFl	0,10	252,48	383,26	678,67	2024,28
BaPi	0,11	239,39	664,23	728,68	1955,76
DiAn	0,01	29,46	58,32	56,69	172,42
BePe	0,02	68,95	168,31	196,36	522,11
InPi	0,03	82,17	186,02	197,89	499,38
Σ16HPAs	9,11	24.980	55.804	66.102	168.462

Fonte: Autor

6.3.3 Caracterização mineralógica

A análise de difratometria de raio x foi realizada em duas etapas, uma para a determinação total da composição mineralógica total das amostras e uma para a determinação da composição mineralógica específica da fração argila.

Na composição mineralógica da amostra AV foram identificadas a presença de hematita e caulinita (**Tabela 19**), composição que aproxima seu desenvolvimento genético de estrutura dos Latossolos. Segundo Ferreira (2010), estes solos apresentam o desenvolvimento de macroestruturas do tipo blocos, devido ao arranjo face a face das lâminas de caulinita, formados pela superposição contínua de uma lâmina tetraédrica seguida de uma lâmina octaédrica, além de lhe conferir uma maior densidade das partículas.

Os minerais identificados na amostra AV não se associam aos dos horizontes subjacentes, o que comprova que seu processo pedogenético é diferente dos demais, sendo a camada de solo superficial oriunda de outra região.

Tabela 19 - Resultado das análises de difratometria de raio x (DRX) total

Amostra	Fases mineralógicas	Formula molecular	Peso (%)
AV	Quartzo	$O_2 Si_1$	53,5
	Gibbsita	$H_3 Al_1 O_3$	6,5
	Hematita	$Fe_{1,957} O_3$	1,4
	Caulinita	$Al_{2,00} Si_{2,00} O_{9,00}$	37,0
	Rutilo	$O_2 Ti_1$	0,2
	Anatásio	$Ti_{4,00} O_{8,00}$	1,4
AO	Rutilo	$O_2 Ti_1$	(*)
	Quartzo	$Si_{3,00} O_{6,00}$	1,4
	Gibbsita	$H_3 Al_1 O_3$	0,4
	Caulinita	$H_4 Al_2 O_9 Si_2$	4,6
	Amorfo	-	93,6
AC	Quartzo	$O_2 Si_1$	49,6
	Caulinita	$H_4 Al_2 O_9 Si_2$	42,4
	Microclínio	$Al_1 K_1 O_8 Si_3$	5,6
	Biotita	$Si_{5,62} Al_{2,41} Fe_{0,80} Mg_{1,02} Mn_{0,01} Ti_{0,13} Na_{0,07} K_{3,81} O_{24,00}$	0,7
	Gibbsita	$H_3 Al_1 O_3$	1,6
AA	Quartzo	$O_2 Si_1$	71,6
	Microclínio	$Al_1 K_{0,96} Na_{0,04} O_8 Si_3$	4,0
	Caulinita	$Al_{2,00} Si_{2,00} O_{9,00}$	20,0
	Gibbsita	$H_3 Al_1 O_3$	<1
	Muscovita	$H_2 Al_{2,43} K_{0,77} O_{12} Si_{3,5}$	4,3
AF	Quartzo	$O_2 Si_1$	79,6
	Microclínio	$Al_1 K_{0,95} Na_{0,05} O_8 Si_3$	15,1
	Caulinita	$H_4 Al_2 O_9 Si_2$	4,2
	Muscovita	$H_2 Al_{2,43} K_{0,77} O_{12} Si_{3,5}$	1,1

(*) Padrão interno de Rutilo para quantificação do amorfo pelo método de Rietveld (10%).

Fonte: Autor

A amostra AO apresentou em sua composição 93,6 % de material amorfo, característico de solos orgânicos e corroborando com os demais ensaios de caracterização realizados. Os principais fatores de formação do horizonte estão associados ao tipo e a quantidade de material orgânico acumulado, taxa de deposição e decomposição, clima, disponibilidade de oxigênio e relevo topográfico, sendo identificadas pequena fração de mineral em sua composição, como a caulinita (4,6 %) e o quartzo (1,4 %).

A determinação da matéria orgânica na composição da fase sólida do solo é de grande relevância devido ao processo de sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos a fração orgânica do solo. Moléculas com baixa solubilidade em água particionam para superfície da fração orgânica (partição hidrofóbica) em razão da sua baixa solubilidade na solução do solo (OLIVEIRA; REGINATO, 2009), tendo o teor de carbono orgânico correlação mais significativa com as concentrações sorvidas e com o coeficiente de partição (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

As amostras AC, AA e AF apresentaram a mesma correspondência, variando apenas a proporção dos minerais que compõe as respectivas amostras. A presença de Microclínio, um feldspato potássico, evidencia a relação dos minerais que compõe o solo da área com materiais de origem com características arcossianas, como os arenitos da formação Itaquaquetuba (LUZ; RODRIGUES, 2013). Desta forma, é possível afirmar que as amostras AO, AC, AA e AF são horizontes que se desenvolveram a partir de processos pedogenéticos locais, corroborando com os demais ensaios realizados.

Os argilominerais identificados dos materiais estão apresentados na **Tabela 20**, os respectivos difratogramas nas **Figuras 36 a 40**, sendo os apresentados de acordo com as três determinações, o tratamento recebido, de forma a se determinar os argilominerais sensíveis à glicolagem; aquecimento a 495 °C e inertes aos tratamentos. Dentre os argilominerais, foram identificadas maiores porcentagens de caulinita, sendo o argilomineral predominante em todas as amostras, sendo identificadas menores porcentagens de vermiculitas e ilitas.

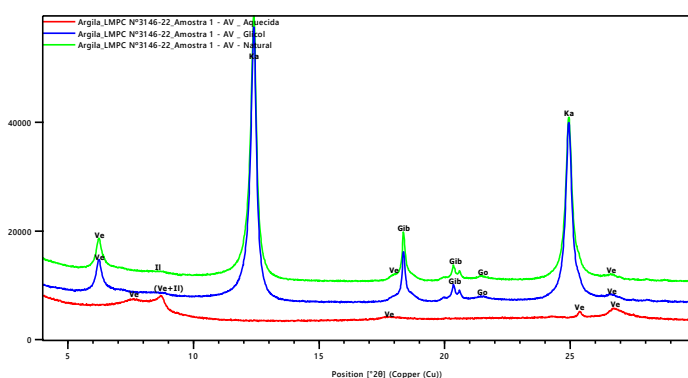
A caulinita é um filosilicato de estrutura cristalina composta por um octaedro de alumínio e um tetraedro de silício (argilomineral 1:1), não expansivo, com baixa CTC e baixa área superficial específica (7 a 30 m²g⁻¹). Entretanto, sua baixa cristalinidade aumenta sua superfície específica e expõe uma maior quantidade de grupos OH (cargas negativas), favorecendo uma maior adsorção de íons (MELO; WYPYCH, 2009), e como seu ponto de carga zero (PCZ) é por volta de pH 3, a caulinita possui excesso de carga negativa para as faixas de pH dos solos. A predominância da caulinita na fração argila do solo está associada a maior intemperismo e mudanças morfológicas, físicas e química no solo (ANJOS *et al.*, 1998).

Tabela 20 - Resultado das análises de difratometria de raio x da fração argila

Amostra	Compostos ou fases mineralógicas	Resultado (%)
AV	Argilomineral do grupo da caulinita	91
	Argilomineral do grupo da vermiculita	9
	Argilomineral do grupo da illita	<1
	Gibbsita	- (*)
AO	Argilomineral do grupo da caulinita	94
	Argilomineral do grupo da illita	6
	Whewellite, gibbsita e feldspato.	- (*)
AC	Argilomineral do grupo da caulinita	96
	Argilomineral do grupo da vermiculita	4
	Argilomineral do grupo da illita	<1
	Gibbsita e quartzo	- (*)
AA	Argilomineral do grupo da caulinita	99
	Argilomineral do grupo da vermiculita	<1
	Argilomineral do grupo da illita	<1
	Gibbsita e quartzo	- (*)
AF	Argilomineral do grupo da caulinita	97
	Argilomineral do grupo da vermiculita	1
	Argilomineral do grupo da illita	2
	Gibbsita	- (*)

* Presente e não quantificado.

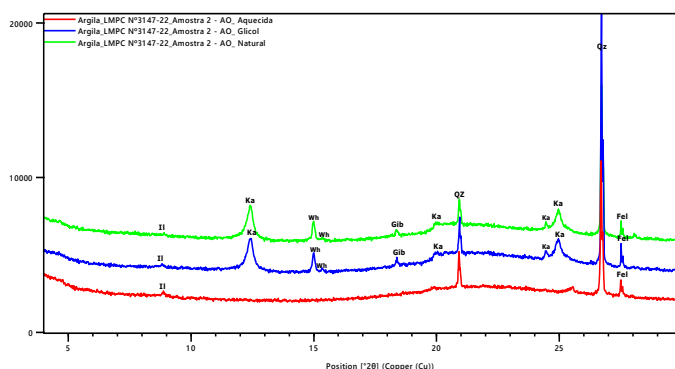
Fonte: Autor

Figura 36 - Difratogramas da fração argila da amostra AV em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)

Ve = Vermiculita,
 II = Illita,
 Ka = Caulinita,
 Gib = Gibbsita
 Go = Goethita.

Fonte: Autor

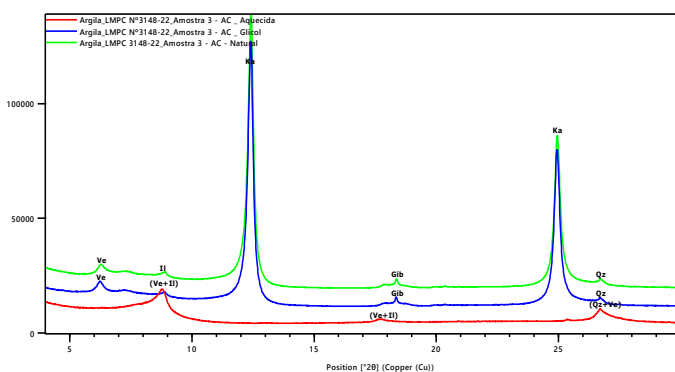
Figura 37 - Difratomogramas da fração argila da amostra AO em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)



Ve = Vermiculita,
 Il = Illita,
 Ka = Caulinita,
 Wh = Whewellite,
 Gib = Gibbsita
 Fel = Feldspato.

Fonte: Autor

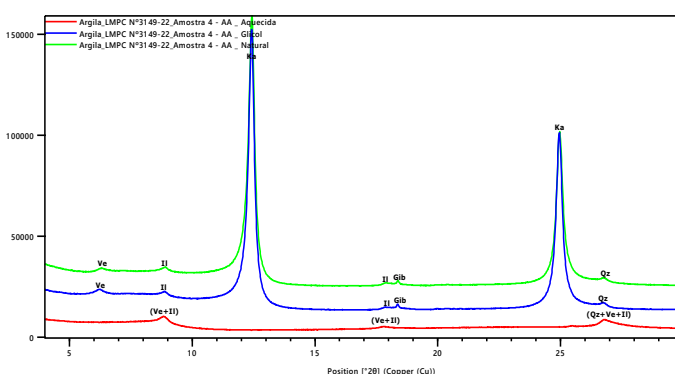
Figura 38 - Difratomogramas da fração argila da amostra AC em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)



Ve = Vermiculita,
 Il = Illita,
 Ka = Caulinita,
 Gib = Gibbsita
 Qz = Quartzo.

Fonte: Autor

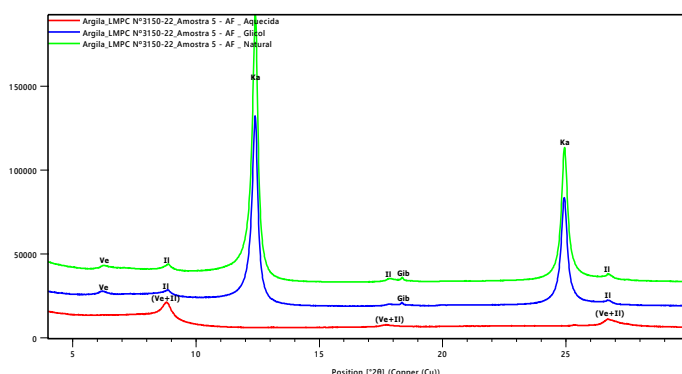
Figura 39 - Difratomogramas da fração argila da amostra AA em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)



Ve = Vermiculita,
 Il = Illita,
 Ka = Caulinita
 Gib = Gibbsita
 QZ = Quartzo

Fonte: Autor

Figura 40 - Difratogramas da fração argila da amostra AF em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha)



Ve = Vermiculita,
II = Illita,
Ka = Caulinita
Gib = Gibbsita.

Fonte: Autor

As caulinitas são constituintes principais das litofáceis da planície de inundação da formação São Paulo, sendo as caulinitas diagenéticas originadas da percolação de águas ligeiramente ácidas (ambiente mais oxidantes e úmido) levando a alteração dos feldspatos e neoformação do argilomineral (RICCOMINI, COIMBRA, 1992), o que corrobora com os minerais identificados nos ensaios de difratometria de raio x.

A vermiculita é um filosilicato de estrutura cristalina lamelar composta por duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio (argilomineral 2:1), expansiva, com alta CTC e grande área superficial específica (400 a 800 m²g⁻¹). (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009). Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa), lhe conferem propriedades adsorptivas, possuindo grande capacidade de adsorção de substâncias orgânicas (ABATE; MASINI, 2005), entretanto, devido as características do clima tropical, os argilominerais 2:1 representam uma pequena fração da fase mineral dos solos brasileiros.

Se tratando de uma área de deposição sedimentar, a presença de vermiculita na amostra AV, evidencia a ação antrópica na alteração das camadas do solo da área de estudo, validando a hipótese da classificação do material como solo de aterro oriundo de uma outra região.

6.4 Comportamento geoeétrico dos solos contaminado por HPAs

Para uma maior compreensão da influência das moléculas orgânicas de HPAs presentes na composição do óleo creosoto nas propriedades elétricas das amostras AV, AO, AC, AA e AF, foram realizados três testes distintos.

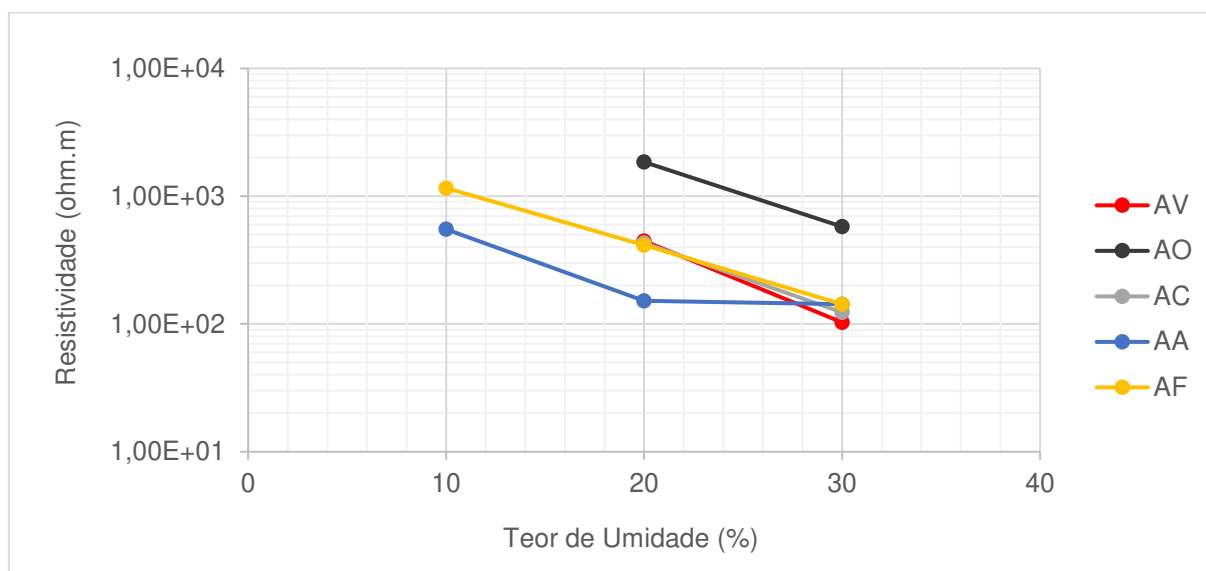
O primeiro consistiu na avaliação da influência da umidade nos valores de resistividade elétrica e obtenção no teor ótimo de umidade para a realização dos demais ensaios. Desta forma, para as amostras de solo com umidade inferior a 3 % foi adicionada com água, elevando sua umidade para 10 %, 20 % e 30 %, sendo os resultados apresentados na **Tabela 21** e **Figura 41**.

Tabela 21 - Comportamento geoeétrico das amostras não contaminadas em função da variação do teor de umidade

Umidade (%)	AV	AO	AC	AA	AF
	(ohm.m)				
10	-	-	-	5,51E+02	1,16E+03
20	4,47E+02	1,55E+03	4,31E+02	1,51E+02	4,14E+02
30	1,03E+02	5,77E+02	1,23E+02	1,43E+02	1,43E+02

Fonte: Autor

Figura 41. Distribuição dos valores do comportamento geoeétrico das amostras não contaminadas em função da variação do teor de umidade



Fonte: Autor

Para o valor de umidade de 10 % não foi possível realizar medições durante a realização do ensaio para as amostras AV, AO e AC devido à alta resistência de contato, o que impossibilita a leitura com o equipamento utilizado.

De maneira geral as amostras apresentaram o mesmo comportamento de redução dos valores de resistividade elétrica com o aumento do teor de umidade do solo, sendo os valores observados variando entre $1,03E+02$ a $1,85E+03$ para as amostras com maiores teores de argila (AV e AC) e matéria orgânica (AO), e entre $1,43E+02$ a $1,16E+03$ para as amostras com maiores teores de areia em sua composição (AA e AF), estando dentro da faixa de normalidade para solos (FERNANDES, 1984).

Como apresentado por Archie (1942), em meios saturados a condutividade elétrica da matriz será predominantemente controlada pelo soluto que ocupa o espaço poroso, durante o ensaio, ao se elevar o grau de saturação do solo, o meio se torna mais condutivo devido ao aumento de íons livres em solução, aumentando a condução eletrolítica da corrente elétrica, conseqüentemente, reduzindo a resistividade elétrica das amostras. Os trabalhos de Tabbagh e Cosenza (2007) e Choo *et al.* (2016) ao avaliarem a variação da resistividade elétrica de solos mistos constatou que o aumento da umidade reduziu a resistividade do solo, assim como a razão entre a condução de superfície e a condução de água nos poros, demonstrando uma preferência pela condução elétrica pela solução do solo, estando em consonância com os resultados apresentados.

O segundo ensaio realizado teve como objetivo avaliar a influência da concentração de óleo creosoto para as amostras com teor de umidade gravimétrica padronizadas em 20 %, sendo realizada as concentrações de 5 %, 10 %, 20 % e 30 % de óleo creosoto. Os resultados da assinatura geoeletrica (**Tabela 22**) e concentração do $\Sigma 16\text{HPAs}$ (**Tabela 23**) são apresentados na **Figura 42**.

Tabela 22 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, com teor de umidade padronizado em 20 %

Concentração (%)	AV	AO	AC	AA	AF
	Resistividade (ohm.m)				
0	4.47E+02	1.85E+03	4.31E+02	1.51E+02	4.14E+02
5	3.39E+02	2.35E+03	4.82E+02	3.27E+02	5.02E+02
10	3.63E+02	2.46E+02	3.67E+02	4.09E+02	5.25E+02
20	4.33E+02	2.29E+02	7.31E+02	2.40E+03	1.55E+03
30	6.18E+02	3.11E+02	1.43E+03	-	-

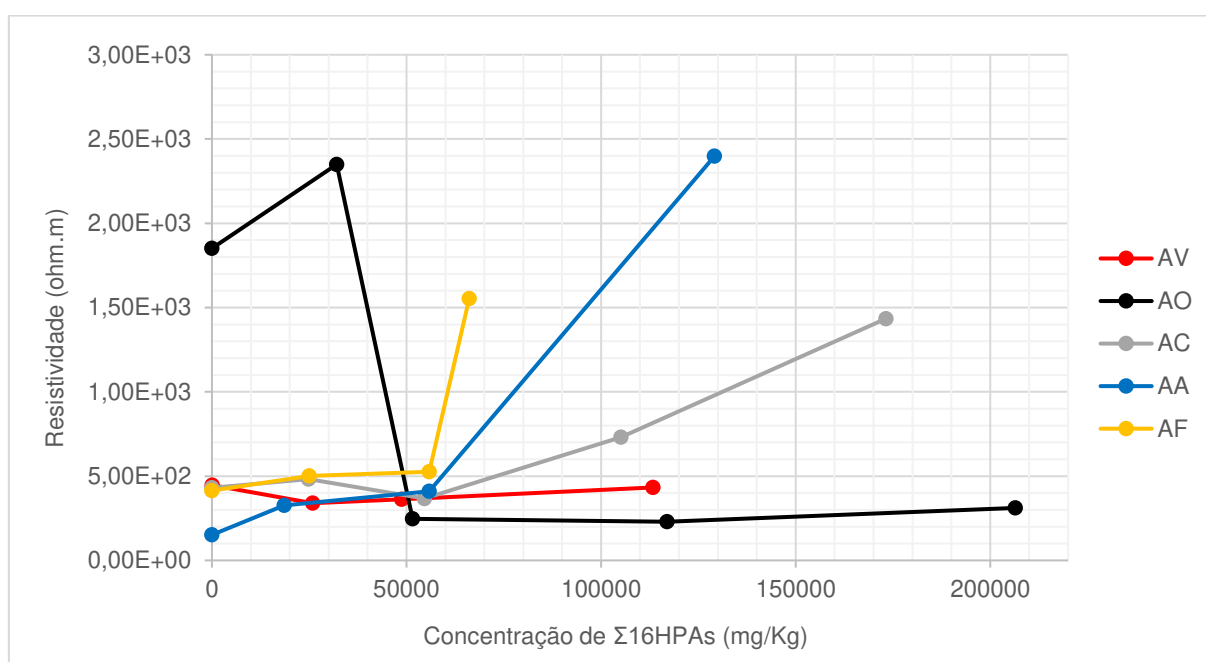
Fonte: Autor

Tabela 23 - Determinação analítica da concentração do somatório dos 16 HPAs para as amostras AV, AO, AC, AA e AF em função da concentração em massa de solo

Concentração (%)	AV	AO	AC	AA	AF
	$\Sigma 16\text{HPAs (mg/kg)}$				
0	52,53	5,26	1,02	1,63	9,10
5	25.920,05	32.042,03	24.862,78	18.594,29	24.980,07
10	48.759,38	51.549,24	54.632,20	55.816,99	55.803,54
20	113.355,30	116.958,78	105.106,90	129.142,20	66.101,95
30	-	206.462,57	173.179,30	181.989,00	168.462,50

Fonte: Autor

Figura 42 - Distribuição dos valores de resistividade elétrica das amostras contaminadas artificialmente em relação a concentração quantificada para o somatório dos 16 HPAs de interesse ($\Sigma 16\text{HPAs}$)



Fonte: Autor

Ao avaliar o comportamento geoeletrico das amostras, foi constatado que o solo orgânico (AO) possui comportamento diferente das amostras minerais (AV, AC, AA e AF) e que o teor de umidade (20 %) controla a resistividade elétrica das amostras até a faixa de saturação de 10 % de creosoto (saturação de 0 %, 5 % e 10 %), tendo as amostras AV, AC, AA e AF resultados dentro da mesma ordem de grandeza, sem sensibilidade para o incremento de óleo.

A amostra AO (solo orgânico) apresenta um comportamento inverso, alto conteúdo orgânico faz com que a amostra AO apresente um alto valor de resistividade e como a umidade natural desta amostra é superior a utilizada no ensaio ($U_g = 105,7\%$), esta não é suficiente para hidratar a amostra, conferindo assim, altos valores de resistividade. Ao contaminar a amostra com 5 % de óleo, o valor da

resistividade aumenta devido a presença do óleo de creosoto, entretanto, o comportamento se inverte com o incremento da concentração de óleo para 10 % com redução e estabilização dos valores de resistividades para as demais concentrações de óleo (20 % e 30 %).

Este resultado sugere o funcionamento no sistema de quatro fases proposto por Huling e Weaver (1991), a água presente recobre a superfície dos grãos e ocupa os poros, em um primeiro momento, sem volume suficiente para saturar toda amostra, o que lhe confere uma maior resistividade. Com o aumento da entrada de creosoto no sistema, as moléculas apolares se ligam a MO devido a sua afinidade com a superfície hidrofóbica, deslocando a água (interação de van der Waals). A MO por possui uma alta CTC, ao entrar em equilíbrio osmótico com a água adicionada, transfere assim íons para a solução do solo, o que lhe garante um grande potencial de condução eletrolítica da corrente elétrica, consequentemente uma baixa resistividade.

Segundo Dick *et al.* (2009), devido à alta superfície específica da MO e a interação hidrofóbica, moléculas apolares podem ser encapsuladas dentro de nichos tridimensionais hidrofóbicos e mesmo que não ocorra ligação química entre a MO e a molécula orgânica, a interação hidrofóbica é favorável.

Para as concentrações de creosoto de 20 % e 30 %, as amostras minerais apresentam comportamento distintos, onde a sensibilidade da resistividade ao aumento da concentração de creosoto é promovida pela atividade e a quantidade de argila que compõe cada amostra.

A amostra AV apresenta um alto teor de argila (61,8 %) e uma matriz mais complexa dentro das amostras selecionadas, sendo composta por argilas de alta (vermiculita) e baixa atividade (caulinita), óxidos de Fe e Al e substâncias húmicas, o que lhe confere diversas rotas de interação com a água, assim como para a sorção das moléculas de HPAs. Segundo Oliveira e Reginato (2009), os óxidos de Fe e Al apresentam balanço de carga positivo para a faixa de pH dos solos brasileiros, podendo atrair eletrostaticamente formas aniônicas de moléculas orgânicas, apresentando uma grande contribuição para a capacidade sortiva do solo.

Sua heterogeneidade, alta CTC e capacidade de retenção, a água presente na amostra fornece caminhos condutivos que controlam a resistividade do solo, mesmo

na presença de compostos resistivos, sendo estes processos controlados pelas relações de afinidade com os colóides que formam a matriz do solo.

A **Figura 43** evidencia a distribuição anisotrópica proposta por Abriola e Bradford (1998), demonstrando que em uma matriz heterogênea, mesmo em uma contaminação pretérita, os contaminantes terão zonas de maior afinidade ao qual irão ficar sorvidos. Sauck (2000) obteve resultados similares, sugerindo que durante o processo de contaminação, a água é o preenchimento base dos poros, no qual outras fases NAPL estão incorporadas e a presença de poucos caminhos condutores farão com que a resistividade seja inferior a resistividade intrínseca do hidrocarboneto. O que corrobora com os resultados e demonstra que as alterações no teor de água da zona vadosa também parece ser um fator importante para governar sua resistividade absoluta do meio contaminado. O comportamento da resistividade em função do aumento da concentração de creosoto nas demais amostras minerais (AC, AA e AF), sugere o mesmo comportamento de interação da retenção da água com a atividade dos colóides do solo.

Figura 43 - Amostra de campo coletada na unidade 01 (AV), irradiada com luz UV-A evidenciando a distribuição anisotrópica da contaminação residual na zona vadosa por meio da fluorescência dos HPAs



Fonte: Autor

A amostra AC apresenta uma textura argilosa (40,6 %) e maior teor de carbono orgânico (1,95 %), entretanto, sua composição mineralógica é predominantemente formada por caulinita, argila de baixa atividade e com superfície hidrofóbica, onde o aumento dos valores de resistividades a partir da saturação de 20 %, podem estar relacionados com a grande afinidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos com a superfície da caulinita. A superfície neutra da caulinita não forma ligação de hidrogênio com as moléculas da água, sendo hidrofóbicas (LAIRD; SAWHNEY, 2002), sorvendo

as moléculas dos HPAs pelas forças de van der Waals e ligação hidrofóbica. Desta forma, o contaminante se distribui facilmente pela amostra sendo a assinatura geoeétrica uma função entre água presente e grau de saturação de creosoto da amostra.

Esta relação também é observada das amostras AA e AF, onde a amostra AA apresentam pequena fração argila em sua composição granulométrica (14,5 %) e a amostra AF é prioritariamente formada por fração areia (93,6 %), entretanto, ambas possuem caulinita em sua composição mineralógica. O quartzo é formado por tetraedros de SiO_4 ligados entre si em uma estrutura tridimensional, cuja superfície é repleta de grupos silanol (Si ligação simples OH), o quartzo e a caulinita são ambos quimicamente estáveis, no entanto, existe uma grande diferença estrutural entre a caulinita (argilomineral) e o quartzo. Gong *et al.* (2018) demonstraram que tanto a caulinita quanto o quartzo podem adsorver apenas pequenas quantidades de fenantreno (HPA hidrofóbico) e que a capacidade de adsorção desses dois tipos de minerais é comparável. Desta forma, o incremento da concentração de creosoto nas amostras ocasionou um aumento da resistividade, sendo a amostra AF mais sensível a presença do óleo. Este efeito está diretamente relacionado com a característica física da matriz do solo, que não é capaz de reter a água na fração mineral devido a inexistência de atividade de superfície, sendo esta, deslocada do sistema ao se adicionar o contaminante, efeito minimizado na amostra AA, devida a presença de argilominerais em sua composição.

O terceiro teste teve como objetivo avaliar o comportamento das amostras argilosas em função da umidade, tendo como critérios para a seleção das amostras as composições granulométricas, compreendendo duas camadas argilosas distintas, além de compreenderem diferentes condições de ambiente, saturação e composições mineralógicas. Desta forma, foram realizadas as medições de resistividade em função da concentração de creosoto (0 %, 5 %, 10 %, 20 % e 30%), para as amostras AV e AC com a umidade padronizada em menor que 3 %. Os resultados obtidos e sua respectiva comparação com os testes realizados com as amostras com umidade de 20 % são apresentados na **Tabela 24** e **Figura 44**.

Para a umidade inferior a 3 % a amostra AC apresentou uma relação exponencial direta entre o grau de saturação e os valores de resistividade registrado. Não foi possível mensurar o valor de resistividade para a concentração de 30 % de

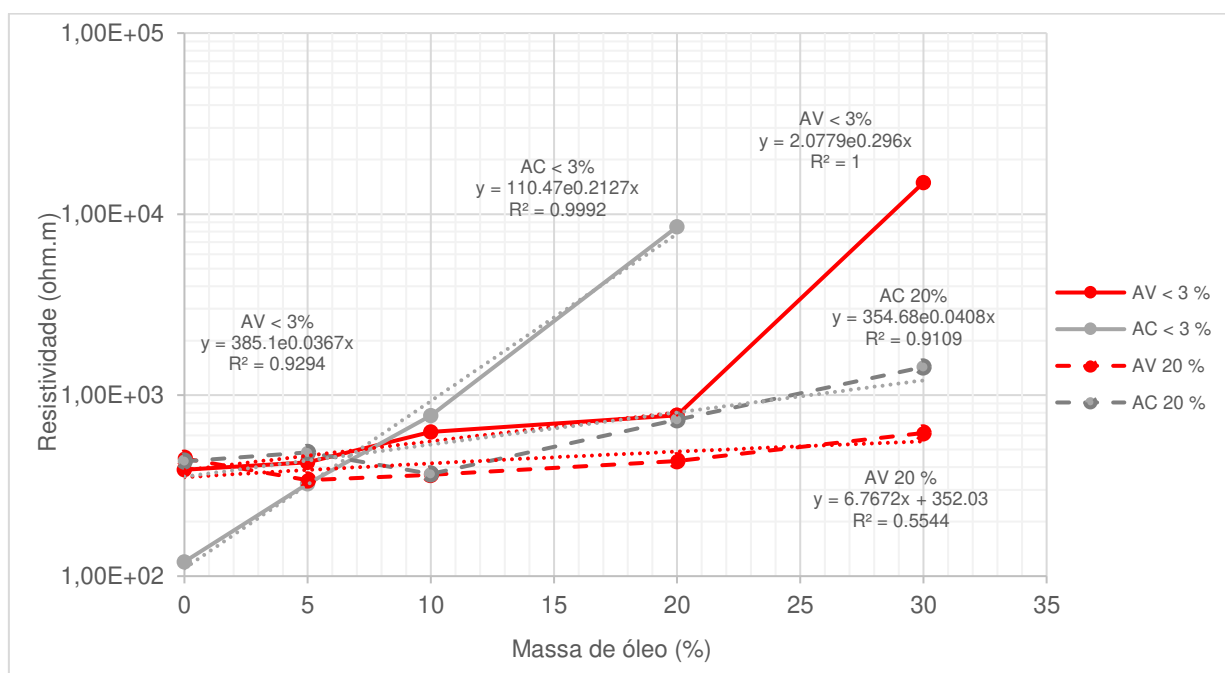
saturação pois este apresentou alta resistência de contato. Para a mesma umidade, a amostra AV apresentou duas fases de comportamento, a primeira até a concentração de 20 %, sem grandes variações nos valores de resistividade; e a segunda, para a concentração de 30 %, com um grande incremento no valor de resistividade.

Tabela 24 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto e teor de umidade

Concentração (%)	AV < 3 %	AC < 3 % (ohm.m)	AV 20 %	AC 20 %
0	3,87E+02	1,20E+02	4.47E+02	4.31E+02
5	4,25E+02	3,24E+02	3.39E+02	4.82E+02
10	6,25E+02	7,70E+02	3.63E+02	3.67E+02
20	7,73E+02	8,51E+03	4.33E+02	7.31E+02
30	1,49E+04	-	6.18E+02	1.43E+03

Fonte: Autor

Figura 44 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, para as duas umidades (< 3 % e 20 %)



Fonte: Autor

Quando comparados os comportamentos com a variação de umidade, é possível visualizar que para a amostra AC, a umidade da amostra é o fator que controla a resistividade do meio. Em um cenário de baixa umidade, a sorção dos HPAs a superfície da matriz do solo ocorre pela grande afinidade de polaridade e pelas interações físico-químicas entre contaminante e solo (forças de van der Waals, ligação

hidrofóbica e ligação de hidrogênio), resultando em uma relação direta entre aumento da concentração de creosoto e aumento da resistividade. Quando a umidade é aumentada, a resistividade passa a ser dependente não só da concentração de contaminantes, mas do teor de água presente.

Já a amostra AV, quando comparado os comportamentos com a variação de umidade, apresenta a mesma tendência de incremento no valor da resistividade na mesma ordem de grandeza para ambas as umidades, denotando assim, uma menor sensibilidade a presença do contaminante na matriz. Para as amostras com umidade inferior a 3 %, o limite de saturação de óleo é atingido a partir de 20 %, passando a amostra AV a se comportar como as amostras AC, desta maneira, demonstrando que a resistividade no meio passa a ser controlada pela presença do óleo.

O comportamento observado sugere que a diferença entre os pedoambientes e os processos físico-químicos aos quais as amostras estão expostas são os indicadores de seus respectivos comportamentos frente a presença de contaminantes de HPAs. Enquanto as amostras AV (0,26 m – 1,24 m) se localiza em ambiente oxidado, com trocas gasosas, presença de óxidos de Fe e Al, esta possui uma maior heterogeneidade de colóides e uma maior concentração de íons trocáveis, retidos em sua superfície que estão em constante equilíbrio, mantendo a estabilidade da solução do meio e da dupla camada difusa. Como apontado por Sauck (2000), pequenos filmes que recobrem os colóides já são suficientes para afetar a resistividade do meio e a presença de argilas expansivas garante a retenção de água no solo devido ao potencial matricial.

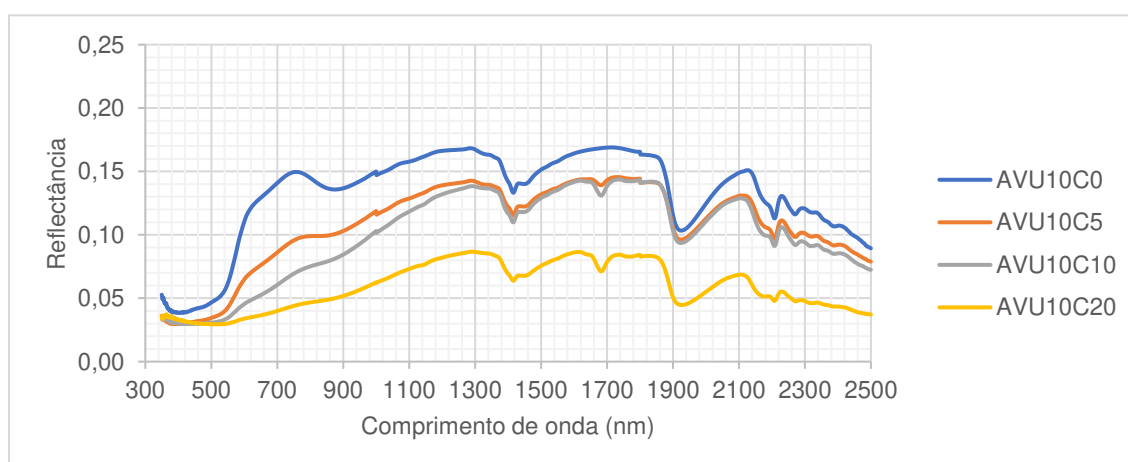
Já as amostras AC (1,5 m a 3,0 m), está em um ambiente reduzido, de alta umidade que forma uma condição anóxica, favorecendo a mobilização do Fe^{2+} e Mn^{2+} , acumulação de NH_4 , HCO_3 e RCOO^- e deslocamento e lixiviação dos cátions adsorvidos nos colóides, o que altera a sua cor passando a ter uma coloração acinzentada. A remoção de íons trocáveis, a predominância de argila de baixa atividade e a alta afinidade com moléculas orgânicas apolares promove a amostra AC uma maior sorção das moléculas de HPAs e menor afinidade com a água, resultando em uma maior sensibilidade a presença de contaminantes e alteração nos valores de resistividade.

Com base nos resultados é possível observar que a complexidade de compreensão da matriz contaminada do solo e as fases que a compõe desencadeiam ambiguidades geoeletricas decorrentes dos processos geoquímicos que ocorrem a partir da entrada de moléculas orgânicas no sistema, sendo possível a identificação da presença de contaminantes de HPAs por meio da alteração da assinatura geoeletrica do solo. Entretanto, a extração de dados indiretos entre assinatura geoeletrica e concentração de contaminante necessita de maiores estudos para se identificar parâmetros complementares de forma a minimizar os efeitos das variáveis.

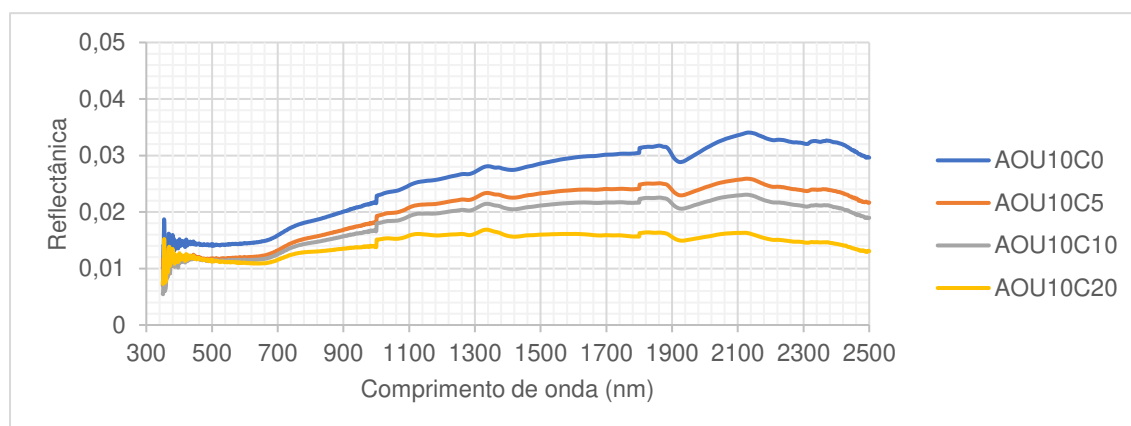
6.5 Espectroscopia de refletância dos solos contaminados por HPAs

Foram realizados ensaios nas amostras não contaminadas variando-se os teores de umidade (< 3%, 10 %, 20 % e 30 %), de forma a avaliar o comportamento espectral de cada amostras com base em suas características intrínsecas. As amostras contaminadas artificialmente (AV, AO, AC, AA e AF) obedeceram às mesmas razões dos ensaios anteriores (0%, 5 %, 10 %, 20 %), sendo a umidade padronizada em 10 % (**Figura 45 a 49**). Com base na morfologia espectral para solos descrita por Terra (2011), foram realizadas avaliações qualitativas para a identificação das feições de absorção diagnósticas entre 350 nm e 2500 nm para as amostras, sendo realizadas análises segmentadas de forma a identificar a influência do contaminante no comportamento espectral das amostras.

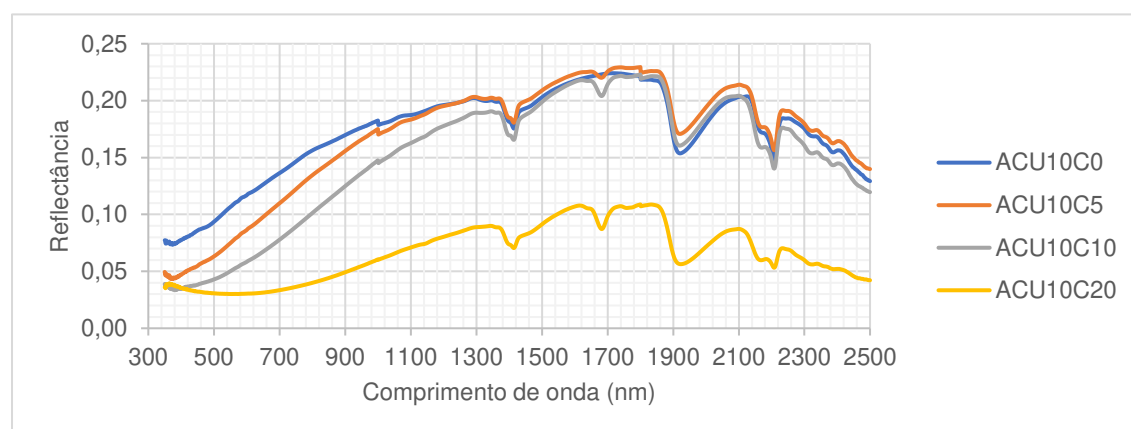
Figura 45 - Comportamento espectral das amostras AV contaminada artificialmente por creosoto



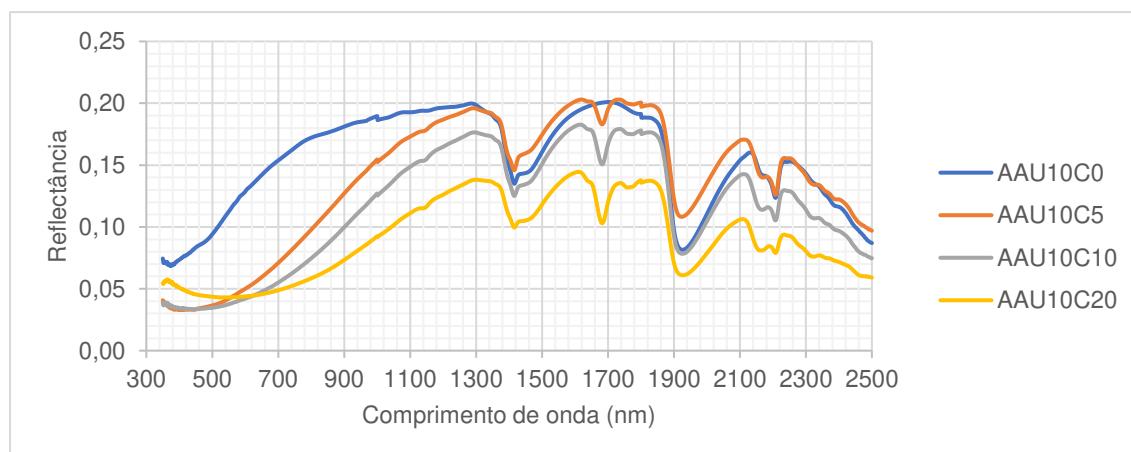
Fonte: Autor

Figura 46 - Comportamento espectral das amostras AO contaminada artificialmente por creosoto

Fonte: Autor

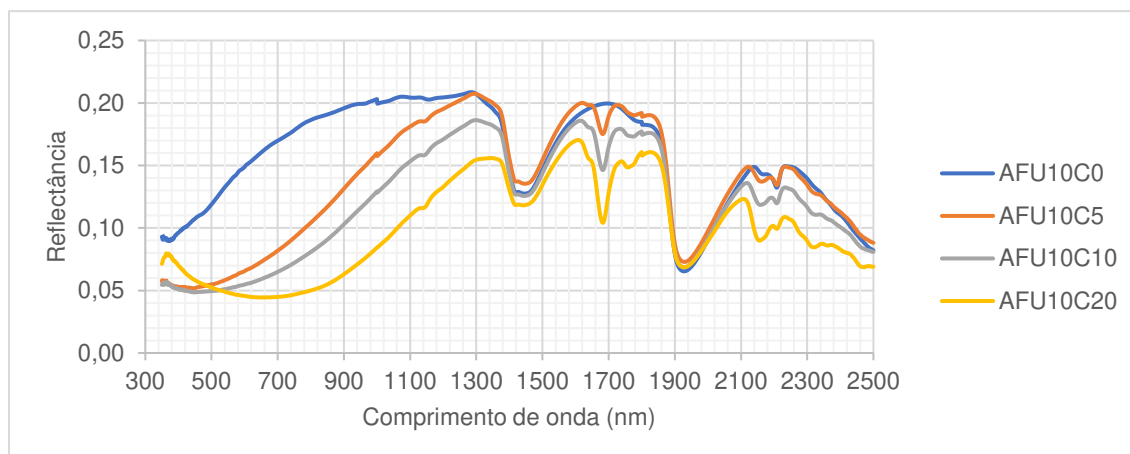
Figura 47 - Comportamento espectral das amostras AC contaminada artificialmente por creosoto

Fonte: Autor

Figura 48 - Comportamento espectral das amostras AA contaminada artificialmente por creosoto

Fonte: Autor

Figura 49 - Comportamento espectral das amostras AF contaminada artificialmente por creosoto



Fonte: Autor

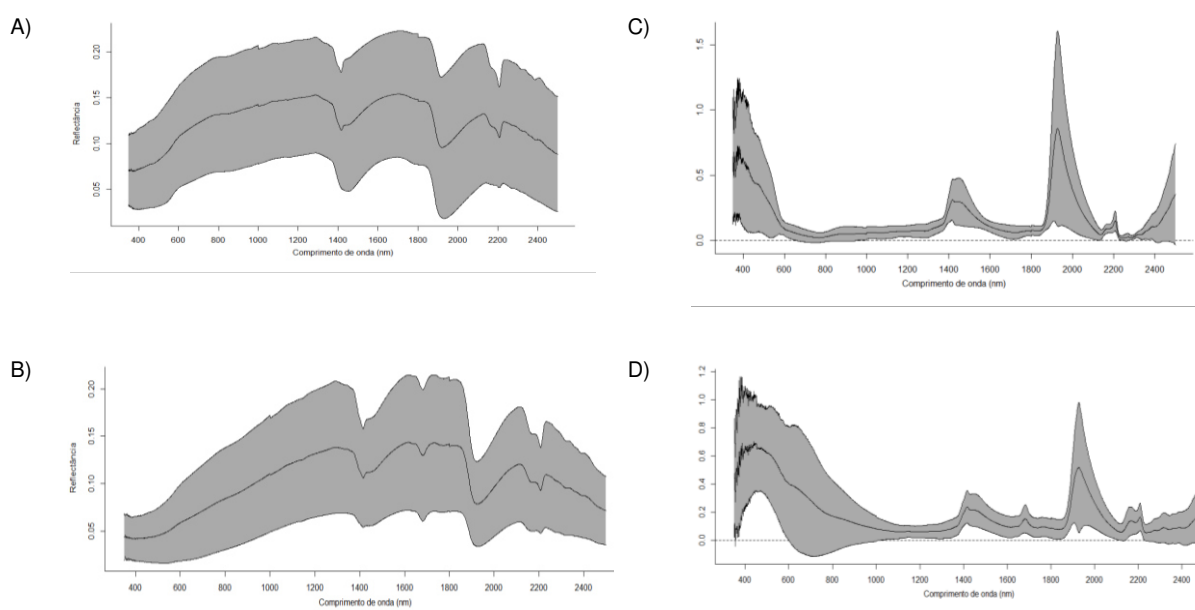
Ao avaliar a influência da variação textural das amostras e suas respectivas características físicas, foram observadas variações na intensidade de reflectância, estando estas relacionadas a composição das amostras. Outro comportamento observado é a influência da umidade na atenuação da reflectância das amostras, sendo este, diretamente proporcional ao grau de saturação. Horta *et al.*, (2015) aponta que a umidade do solo é um dos fatores que afetam os espectros de vis-NIR e MIR, sugerindo a necessidade de medir os compostos TPH e HPAs em condições de campo. Segundo Demattê *et al.* (2019), os teores de matéria orgânica, óxidos de ferro, mineralogia da fração argila e distribuição granulométrica também influenciam nas respostas espectrais dos solos brasileiros.

Ao comparar o comportamento espectral absorvância médio (**Figura 50**), é possível segmentar o espectro em 5 regiões diagnósticas, apresentando maiores expressões. A região das faixas 1414 nm e 1917 nm, correspondentes a presença de água nas amostras devido ao radical hidroxila (O-H) presente na água residual do solo e/ou na estrutura dos argilominerais, sendo mais proeminente seu efeito nas amostras não contaminadas devido a variação da saturação.

A região da faixa 1682 nm decorrente da presença de moléculas de HPAs nas amostras contaminadas (ligações C-H), indicando a presença de faixa espectral diagnóstica (IZAWA *et al.*, 2014; DOUGLAS *et al.*, 2018; PABÓN; SOUZA FILHO; OLIVEIRA; 2019).

A região inferior a 1000 nm, onde são identificados os óxidos de Fe (íons Fe) e devido a alteração de cor, alterando o comportamento na faixa do visível (OKPARANMA; MOUAZEN, 2013); e a quinta região de 2200 nm, ao qual são identificados argilominerais decorrente das ligações O-H + Al-OH (TERRA, 2011) e compostos que apresentam ligações C-H, como matéria orgânica e os hidrocarbonetos (OKPARANMA; MOUAZEN, 2013; PABÓN; SOUZA FILHO; OLIVEIRA, 2019), sendo a região mais complexa de identificação da influência das moléculas de HPAs devido à presença de pares de vibrações fundamentais (IZAWA *et al.*, 2014).

Figura 50 - Comportamento espectral médio das amostras AV, AO, AC, AA e AF de solo: A) valores de reflectância das amostras não contaminadas; B) valores de reflectância das amostras contaminadas, C) valores de absorbância com correção do espectro contínuo das amostras não contaminadas, e D) valores de absorbância com correção do espectro contínuo das amostras contaminadas



Fonte: Autor

A presença do contaminante nas amostras ocasionou alterações do padrão espectral principalmente na região diagnóstica das ligações C-H e nas faixas de constituintes do solo que possuem afinidade de sorção com as moléculas de HPAs, tendo influência sobre os padrões espectrais dependentes das características mineralógicas e texturais das amostras.

Com base nestas variáveis, com relação ao seu padrão e intensidade de resposta, foram realizadas as interpretações dos espectros das amostras,

identificando as faixas diagnósticas, tipo de interação e seu constituinte do solo (**Tabela 25**).

Tabela 25 - Feições diagnósticas de absorção e feições características aplicadas para a interpretação dos resultados para a faixa do vis-NIR-SWIR

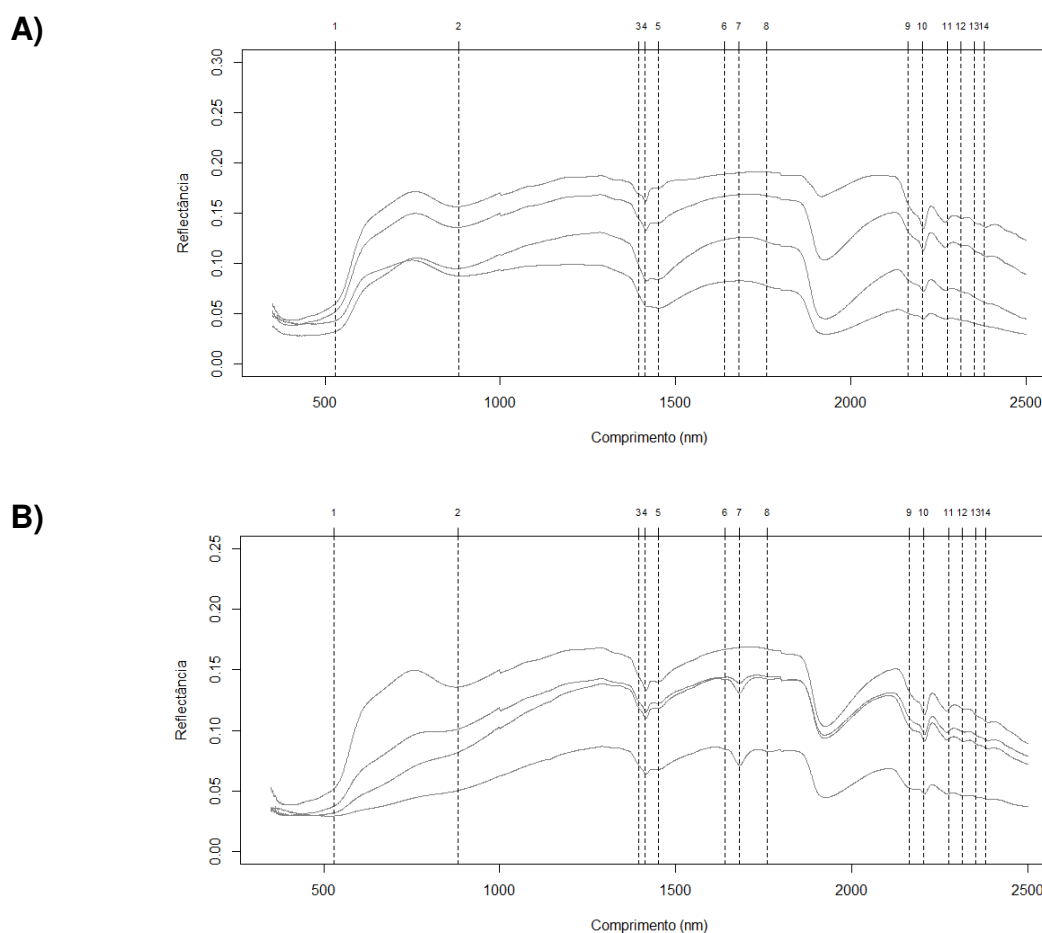
Código	λ (nm)	Faixa Espectral	Interação	Constituinte do solo
1	530	Vis	nível atômico	Hematita
2	882	NIR	nível atômico	Hematita, HPAs
3	1395	SWIR	nível molecular	Caulinita
4	1412	SWIR	nível molecular	Caulinita, vermiculita, água
5	1452	SWIR	nível molecular	Gibbsita, HPAs
6	1640	SWIR	nível molecular	HPAS
7	1682	SWIR	nível molecular	HPAS
8	1760	SWIR	nível molecular	Hidrocarbonetos
9	2160	SWIR	nível molecular	Caulinita
10	2206	SWIR	nível molecular	Gibbsita, Caulinita, Illita, Vermiculita
11	2276	SWIR	nível molecular	Hidrocarbonetos
12	2323	SWIR	nível molecular	Caulinita
13	2352	SWIR	nível molecular	Illita
14	2382	SWIR	nível molecular	Caulinita

Fonte: Autor

A amostra AV apresentou um perfil espectral diferente das demais amostras, devido a presença de óxidos de Fe (ligação Fe-O), ao qual forma dois pontos de refletância (cód 01 = 530 nm e cód 02 = 882 nm), gerando as feições dos sesquióxidos de ferro, possibilitando a diferenciação das amostras mais arenosas com maiores concentrações de quartzo (**Figura 51**). A interação entre a energia eletromagnética e a hematita resulta em transições eletrônicas, criando as feições centradas em 530 e 885 nm (DEMATTE *et al.*, 2019). Segundo Ten Caten *et al.*, (2021), os solos tropicais e subtropicais do Brasil, também apresentam feição diagnóstica em 2265 nm típica de absorção da gibbsita, feição aqui relacionada identificada em 2276 nm (Cód =11).

O aumento da umidade reduziu a refletância média das amostras, suavizando a absorção na faixa de 2206 nm, onde se concentram diversos argilominerais, entretanto, não são observadas alterações das feições espectrais, sendo conservada as formas do espectro resposta. Já para o aumento da concentração de óleo creosoto, além da redução média da refletância, são identificadas feições diagnósticas, como observado na faixa de feições de 1º ordem em 1862 nm (cód = 07) e seu respectivo “ombro” em 1640 nm (cód = 06) como descrito por Izawa *et al.* (2014).

Figura 51 - Interpretação da espectroscopia da amostra AV não contaminada (A) e contaminada artificialmente (B)



Fonte: Autor

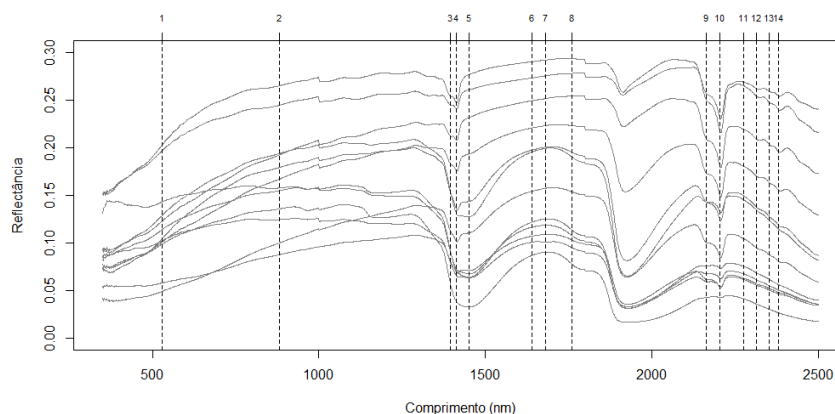
A presença do contaminante alterou o espectro de resposta, sendo o efeito mais proeminente entre a faixa do visível e início do NIR, devido ao aumento da concentração de contaminantes de creosoto, o solo se torna mais escuro resultando em um aumento geral na absorção ou diminuição na reflexão (OKPARANMA; MOUAZEN, 2013), suprimindo as feições referentes aos óxidos de Fe.

Foram identificadas alterações nas faixas do final do espectro, 20160 (cód 09), 2206 nm (cód 10) e 2276 nm (cód 11), relacionadas as feições diagnósticas dos argilominerais, sendo estas feições diagnósticas associadas a sorção das moléculas de HPAs na superfície hidrofóbica dos colóides, alterando o comportamento de resposta grupo aluminol (Al-OH) dos minerais 2:1 e 1:1. Este resultado corrobora com a caracterização mineralógica ao qual identificou caulinita, illita, vermiculita e gibbsita como constituintes da fração mineral das amostras, tendo estes minerais capacidade de interação com as moléculas dos HPAs.

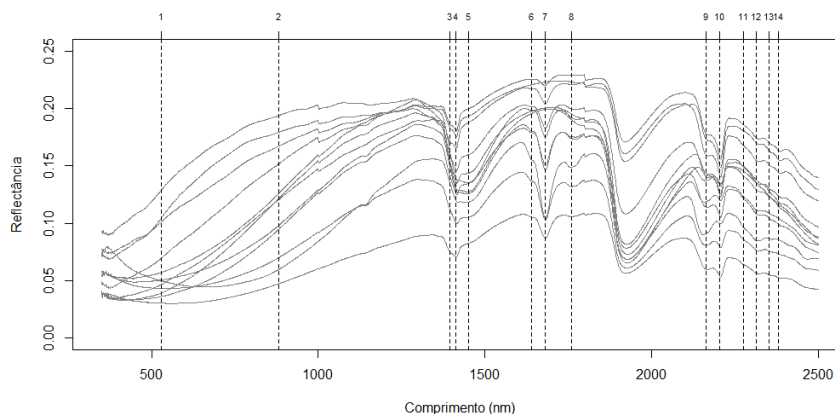
O comportamento espectral das amostras AC, AA e AF apresentou semelhanças, apresentando o mesmo efeito da umidade sobre o comportamento médio. A refletância registrada na faixa do apresentou uma maior intensidade de refletância (**Figura 52**), não sendo identificada a presença das faixas diagnósticas dos óxidos de ferro, sendo estas mais afetadas na região do visível, apresentando uma maior redução da refletância.

Figura 52 - Interpretação da espectroscopia das amostras AC, AA e AF não contaminadas (A) e contaminadas artificialmente (B)

A)



B)



Fonte: Autor

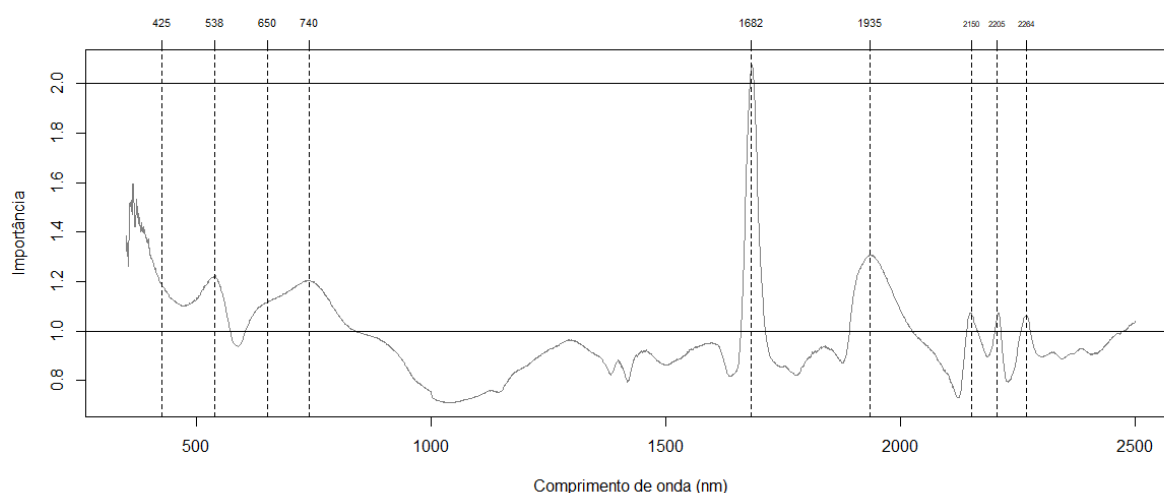
Quanto faixas diagnósticas dos HPAs, observou-se uma maior absorção na faixa de 1682 nm para as amostras com menores teores de argila (AA e AF), do que nas amostras argilosas (AV e AC). Este resultado sugere que a interação entre solo-contaminante gera comportamento espectral diferenciado devido as relações de sorção com fração fina do solo. Devido a sua maior superfície específica, uma menor porção do contaminante exposta a radiação, reduzindo a refletância da faixa diagnóstica. O efeito inverso é observado na faixa 2206 nm (Cód = 10), onde o

aumento da concentração dos contaminantes atenua a refletância, também relacionado aos efeitos de sorção na superfície dos colóides.

As amostras AA e AF também apresentaram uma pequena feição de absorção na faixa de 1145 nm nas amostras com 10% e 20 % de creosoto, sendo a região de 2ª ordem a região de vibrações fundamentais de alongamento C-H dos anéis aromáticos com ligações (IZAWA *et al.*, 2014). Foram também identificadas feições nas faixas 1760 nm (cód = 8), 2160 nm (Cód = 9) e 2323 nm (Cód = 12), aos quais, se apresentam de forma discreta para a concentração de 20 % de contaminante das amostras AV e AC. Knadel *et al.* (2015) ao aplicaram espectroscopia na classificação de teores de matéria orgânica do solo, identificaram as faixas de 1730 nm, 2160 nm e 2310 nm, como bandas diagnósticas, estando estas relacionadas as ligações C-H de compostos orgânicos com interação a nível molecular (TERRA, 2011).

Aplicando-se o método de PLSR para a determinação da faixa espectral, obteve-se a faixa de 1682 nm como banda predominante dentro do espectro combinado das amostras, com um grau de importância de nível 2, decorrente das vibrações fundamentais de alongamento das ligações 2vCH dos anéis aromáticos dos compostos de HPAs que compõe o contaminante (**Figuras 53**).

Figura 53 - Banda de maior importância determinada pelo método de PLSR para as amostras contaminadas artificialmente



Fonte: Autor



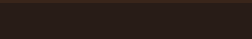


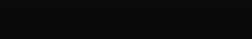
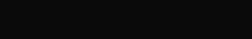
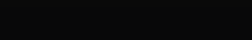











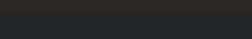
Os resultados descritos por Izawa *et al.* (2014) corroboram com as observações estando a resposta relacionada com as concentrações de HPAs identificadas no

creosoto recuperado da área de estudo e utilizado para a contaminação das amostras. Para o grau de importância de nível 1 foram identificadas as faixas relacionadas a faixa do visível menor que 425 nm (faixa do azul), aos sesquióxidos de Fe (538 nm e 650 nm), presença da água (1935 nm), compostos orgânicos (2150 nm) e argilominerais (2205 nm e 2264 nm), sendo observados os mesmos comportamentos por Stenberg *et al.* (2010) e Okparanma e Mouazan (2013).

Para verificar a influência da concentração de creosoto sobre a cor do solo, foi realizada a extração dos valores das bandas que compreendem a faixa do vermelho (600–690 nm), verde (520–600 nm) e azul (420–520 nm), sendo o código RGB convertido para o formato Munsell e hexadecimal (VISCARRA-ROSSEL *et al.*, 2009).

Durante o preparo e registro das contaminações artificiais ficou evidente a alteração da coloração do solo na presença de creosoto, sendo a observação de laboratório confirmada pela extração dos valores digitais das bandas espectrais na faixa do visível (**Tabela 26**).

Tabela 26 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, com teor de umidade padronizado em 20 %

Amostra	Sistema de Cores					Cor Extraída
	R	G	B	Munsell	Hexadecimal	
AVU10C0	0,38	0,22	0,13	5YR 3/4	#613922	
AVU10C5	0,22	0,14	0,10	5YR 2/2	#39251A	
AVU10C10	0,16	0,11	0,09	10YR 1/2	#281C17	
AVU10C20	0,11	0,09	0,09	N 1/0	#1C1817	
AOU10C0	0,04	0,04	0,04	N 0/0	#0B0B0B	
AOU10C5	0,04	0,04	0,04	N 0/0	#090909	
AOU10C10	0,03	0,03	0,03	N 0/0	#090909	
AOU10C20	0,03	0,03	0,03	N 0/0	#080809	
ACU10C0	0,38	0,33	0,27	10YR 3/2	#605346	
ACU10C5	0,29	0,23	0,18	10YR 3/2	#4A3B2E	
ACU10C10	0,20	0,16	0,12	10YR 2/2	#332820	
ACU10C20	0,09	0,09	0,09	N 1/0	#181718	
AAU10C0	0,42	0,35	0,27	10YR 4/2	#6C5945	
AAU10C5	0,18	0,13	0,11	10YR 1/2	#2D211B	
AAU10C10	0,14	0,12	0,10	N 1/0	#241D1A	
AAU10C20	0,14	0,13	0,13	N 1/0	#232122	
AFU10C0	0,48	0,41	0,35	10YR 4/2	#7A6A58	
AFU10C5	0,22	0,18	0,16	N 2/0	#372E29	
AFU10C10	0,18	0,16	0,15	N 2/0	#2D2826	
AFU10C20	0,13	0,14	0,16	N 1/0	#222529	

Fonte: Autor

Os resultados quantitativos obtidos corroboram com a extração realizada por PLSR, validando a influência da contaminação por creosoto sobre a coloração do solo. Quando analisada a progressão das cores do solo pelo sistema Munsell, verificou-se uma relação com a textura do solo e sua concentração de argila. As amostras mais argilosas (AV e AC) só se deslocaram da faixa do matiz YR (*Yellow-Red*) para os níveis de baixo valor e croma a partir de 20 % de contaminante, a amostras AA a partir da 10 % e a amostra AF com 5 %, sendo a menor concentração de contaminante utilizada. A amostra orgânica AO, não apresentou alteração, visto que a cor natural da camada orgânica é preta, não apresentando refletância na faixa do visível.

Para a análise quantitativa da relação da feição diagnóstica do creosoto com o tipo de solo, obteve-se a cálculo de área de absorção para a faixa entre 1620 nm e 1720 nm, a intensidade de absorção e o comprimento de onda de maior profundidade, sendo este a faixa diagnóstica da amostra (**Tabela 27 e Figura 48**).

Tabela 27 - Resultado do comportamento geoeletrico das amostras em função da variação da contaminação por creosoto, com teor de umidade padronizado em 20 %

Amostra	Faixa de valor mínimo (nm)	Absorbância na faixa	Área calculada	Concentração de $\Sigma 16\text{HPAs}$ (mg/kg)
AVU10C0	1705	0,001	0,019	52,53
AVU10C5	1683	0,039	1,271	25920,05
AVU10C10	1682	0,083	2,890	48759,38
AVU10C20	1682	0,158	5,808	113.355,30
AOU10C0	1662	0,005	0,187	5,27
AOU10C5	1685	0,004	0,136	32042,03
AOU10C10	1620	0,000	0,000	51549,24
AOU10C20	1661	0,010	0,371	116958,78
ACU10C0	1652	0,000	0,018	1,02
ACU10C5	1682	0,031	1,033	24862,78
ACU10C10	1682	0,070	2,441	54632,20
ACU10C20	1681	0,181	6,733	105106,93
AAU10C0	1645	0,000	0,014	1,63
AAU10C5	1682	0,097	3,331	18594,29
AAU10C10	1682	0,161	5,844	55816,99
AAU10C20	1682	0,249	9,802	129142,17
AFU10C0	1648	0,000	0,014	9,11
AFU10C5	1682	0,119	4,058	24980,07
AFU10C10	1682	0,190	7,085	55803,54
AFU10C20	1682	0,333	13,818	66101,95

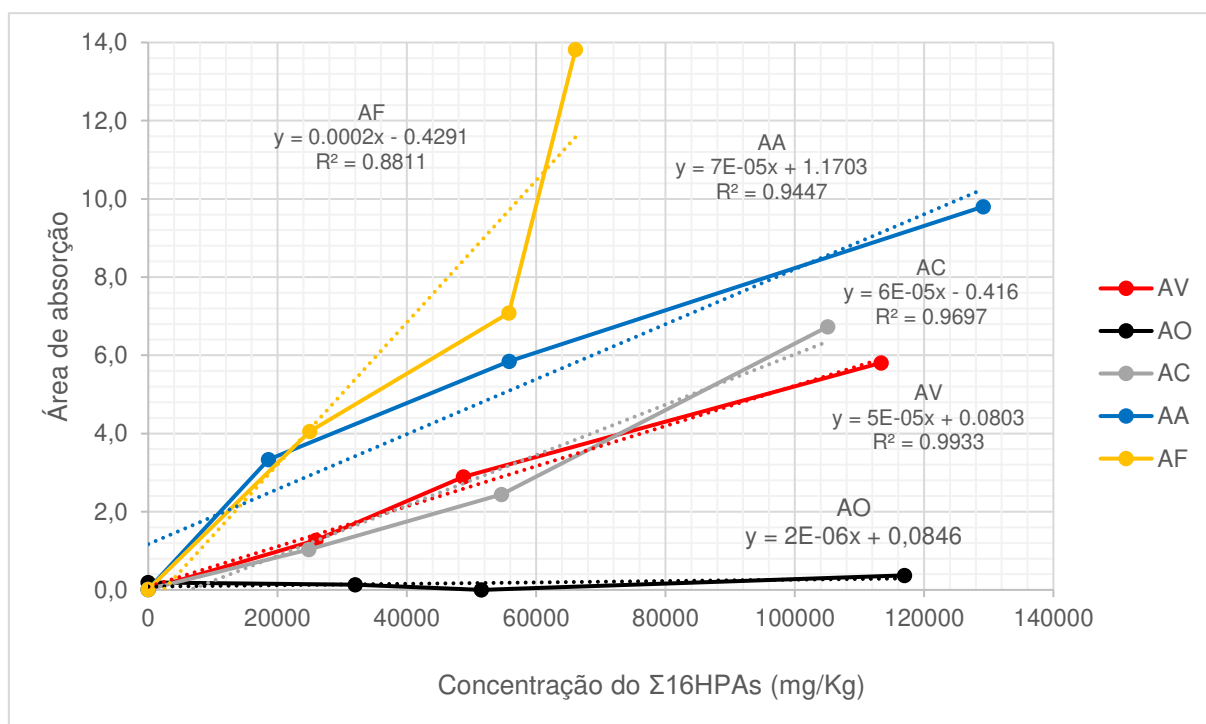
Fonte: Autor

Os resultados sugerem que a composição dos colóides do solo possui influência sobre os valores de absorção/reflexão do solo. O comportamento entre as amostras minerais e orgânica é distinto, não sendo possível a realização do cálculo da área para a amostra AO devido linearidade do espectro, não apresentado faixa de absorção diagnóstica.

As amostras minerais mostraram uma relação inversa, onde quanto mais complexa a matriz do solo, menor foi a área calculada. Nas amostras AV e AC foram calculadas as menores áreas para toda as concentrações, chegando ao máximo de área de absorção na concentração de 20 % de creosoto (5,808 e 6,733, respectivamente). A amostras AA, com textura franca e 23 % de argila, apresentou 9,802 de área e a amostras AF, sem argila, a maior área calculada (13,818).

A distribuição da área de absorção com o aumento da concentração de creosoto nas amostras contaminadas artificialmente demonstrou comportamento similar para as amostras com maiores teores de argila (AV, AC e AA) sendo observado um deslocamento na faixa de absorção para a amostras AA (**Figura 54**).

Figura 54 - Comportamento da área de absorção com o aumento da concentração de creosoto nas amostras contaminadas artificialmente



Fonte: Autor

A amostra AF apresenta uma maior inclinação na progressão do aumento de área, o que corrobora com as demais análises. A matriz de solo mais simples, formada em uma maior parte por quartzo, possui pouca interação química com as moléculas de HPA, tornando a relação solo-contaminante um processo controlado pelo processo físico de contato.

Este resultado mostra que a estrutura química dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta faixas de resposta que se sobrepõe a bandas da matéria orgânica e de argilominerais, sendo a intensidade de refletância influenciada pelo tipo de relação solo-contaminante, gerando ambiguidades quando avaliados de forma isolada e individualizada. As concentrações de HPAs são sensíveis à correlação entre comprimentos de onda e o solo, sendo afetadas diretamente pela característica de formação dos solos de ambientes tropicais, característica que deve ser levada em consideração durante a aplicação de modelos preditivos, visto que, a calibração dos modelos para solo tentem a utilizar variáveis locais controladas por um mesmo processo pedogenético.

Uma das características particulares deste trabalho é a aplicação de um contaminante multicomponente exposto a processos intempéricos e de degradação obtido em campo, sendo únicas as quantificações e proporções deste creosoto. Segundo Horta *et al.* (2015) solos contaminados por HPAs diminuem os picos de absorção ao longo do tempo e novas bandas se formam, sendo os compostos sujeitos a biodegradação e a modificações químicas, o que resulta em mudanças significativas nas características espectrais.

Como observado nos resultados e apontado por Okparanma e Mouazen (2013), existe uma covariação das faixas de absorção dos HPAs com outras propriedades do solo com respostas espectrais diretas na faixa VisNIR. A aplicação de métodos complementares de análise, subsidiada por um banco de informações mais ampla de atributos do solo e que contemple diferentes matrizes conjugada a aplicação de técnicas de análise multivariada, pedotransferência e de *machine learning* podem ser aplicados para descrever essa relação e reduzir o caráter regionalizado.

Horta et al., 2015 sugerem o “*In-field soil inference engine*” uma proposta de sistema composto por conjunto de algoritmos para processar dados espectrais do solo

obtidos por diferentes métodos (XRF, visNIR, gamma, etc), obtendo-se uma estimativa da presença de contaminação e de outras propriedades do solo (necessárias para desenvolver um plano de remediação), com medições realizadas diretamente em campo e as estimativas de contaminação são então usadas em um modelo de previsão espacial para mapear o grau e a extensão da contaminação.

Como abordado por Chakraborty *et al.* (2012), testar a heterogeneidade dentro de uma variedade de propriedades físico-químicas do solo (como texturas, níveis de carbono orgânico e cor do solo) requer estudos intensivos e melhorias podem ser alcançadas aumentando o número de amostras, entretanto, montar um banco de dados de amostras artificiais para subsidiar a calibração de modelos de contaminação por hidrocarbonetos é desafiadora, indo desde a preparação de amostras com qualidade e uma gama abrangente de produtos derivados de petróleo até os custos de execução das análises químicas.

6.6 Perfilagem de condutividade elétrica em campo

6.6.1 Teste de repetibilidade

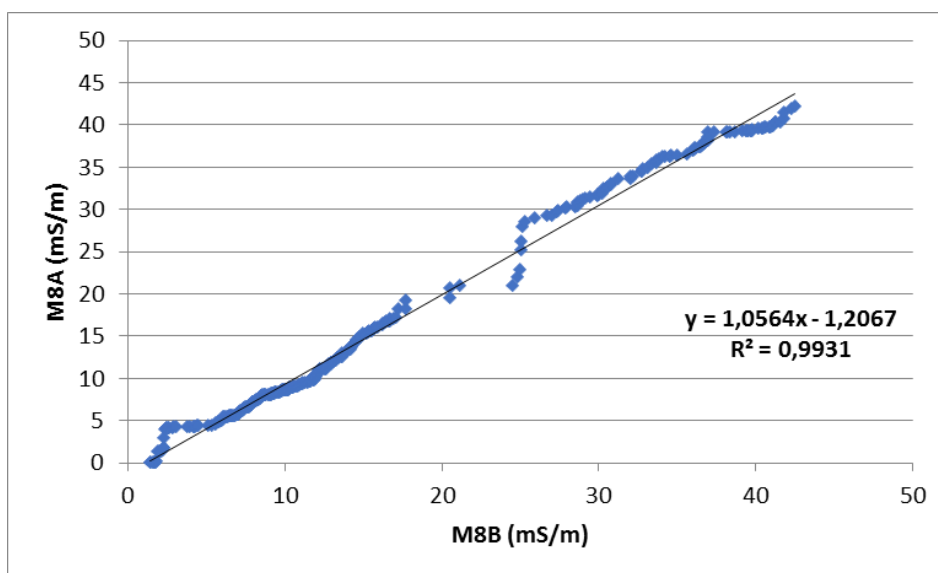
Para a verificação da capacidade de repetibilidade do ensaio, foi realizada uma perfilagem em duplicata, com o objetivo de avaliar se os resultados são replicáveis e há presença de desvios na aquisição dos dados, Selecionou-se o ponto M8 para a realização do teste, sendo realizada uma nova medida com uma distância de 0,2 m do ponto original (distância mínima permitida pelo equipamento), de forma a não distanciar muito, evitando alterações estratigráficas longitudinais, sendo os dados registrados para os pontos M8A e M8B (**Figura 55**).

O fator de repetibilidade é importante para a avaliação e confiabilidade de técnicas indiretas, refletindo a capacidade do conjunto sensor e sistema de aquisição de efetuarem medições similares, mesmo quando expostos a uma situação não controladas, visto que, mesmo em distâncias próximas, a heterogeneidade da composição da fração sólida que compõe a matriz do solo pode resultar em respostas elétricas distintas.

O resultado de repetibilidade de aquisição dos dados apresentou um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,9931$, demonstrando que a ferramenta responde

de forma homogênea, mesmo ocorrendo um pequeno desvio nos valores centrais, estes não influenciaram nos resultados globais da aquisição.

Figura 55 - Distribuição dos valores de condutividade elétrica para o ponto M8A e M8B



Fonte: Autor

6.6.2 Condutividade elétrica e variação textural

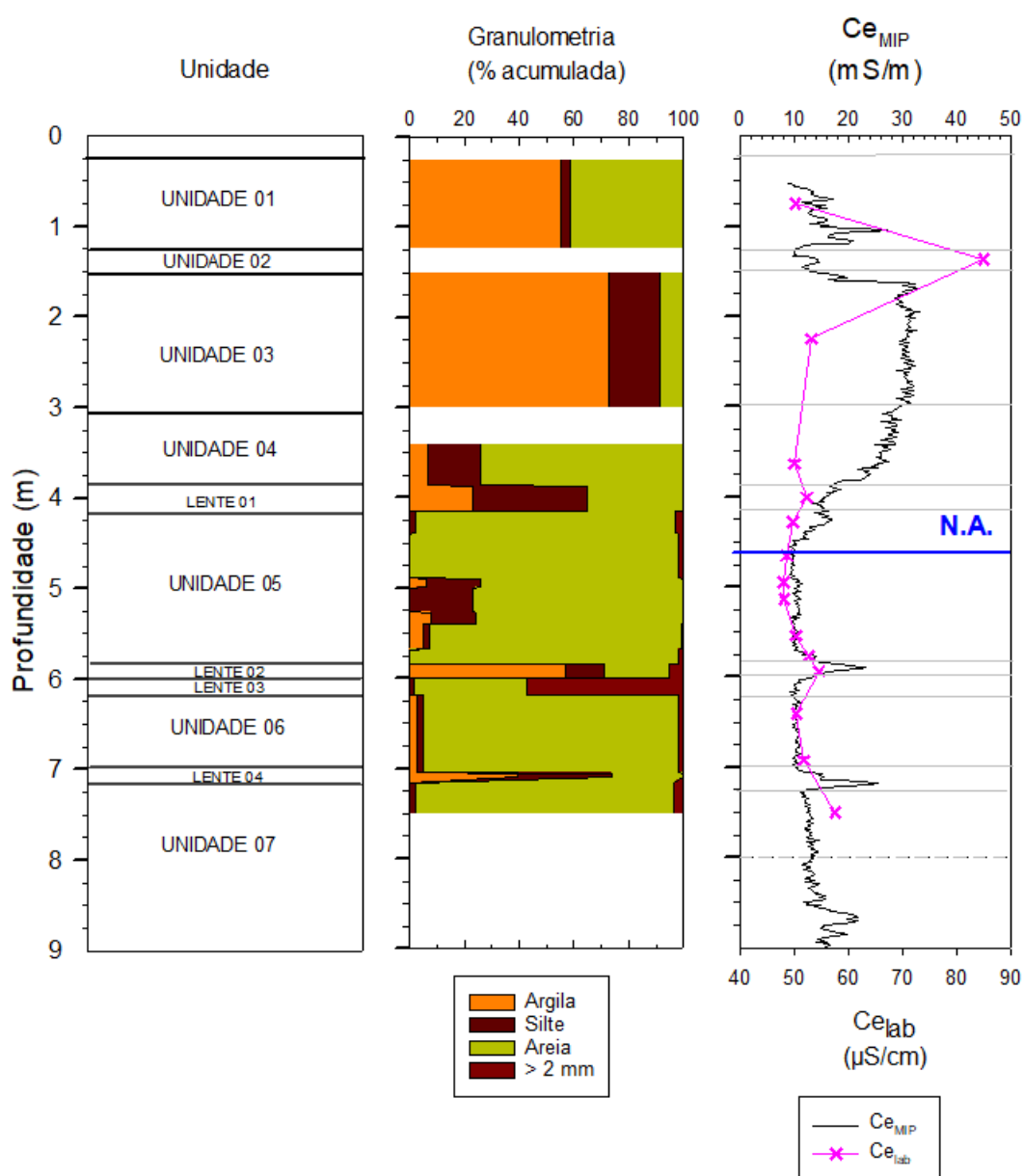
Com base na interpretação dos resultados, foi realizado o cruzamento dos resultados de condutividade elétrica obtidas pelo perfilamento com os resultados texturais analisados em laboratório. O objetivo deste cruzamento foi avaliar o grau de correlação das determinações indiretas realizadas em campo e sua capacidade de representar a variação estratigráfica do perfil de solo.

Quando comparada as respostas em perfil de forma contínua entre condutividade elétrica (composta por 494 pontos) e granulométrica (composta por 17 pontos), é possível observar que as respostas elétricas correspondem à apenas as variações texturais onde a fração argila é identificada, não apresentando paridade com as outras frações do solo (**Figura 56**).

O P_{Ce} obtido em campo corresponde as variações texturais da fração argila, não apresentando paridade com as outras frações do solo. Este comportamento se mostrou sensível mesmo em camadas delgadas, tendo uma relação direta com a concentração de argila, resultados similares apresentados por McCall *et al.* (2014) e McCall *et al.* (2017). Segundo Langmuir (1997), o comportamento elétrico do solo é

controlado pelas frações finas do solo, como filossilicatos, substâncias húmicas, óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e manganês, tendem a ser altamente condutoras devido ao seu tamanho, área superficial e características de carga, desta maneira, ensaios por métodos elétricos são sensíveis as alterações texturais e mineralógicas do solo, sendo possível diferenciar regiões com materiais de origem distintos.

Figura 56 - Correlação das variações de texturas e condutividade elétrica para o perfil do ponto SH1A na região de *background* da área de estudo



Fonte: Autor

O ensaio foi sensível às pequenas variações texturais, mesmo quando na presença de lentes argilosas intercaladas de camadas arenosas, sendo possível a

identificação sutil da Lente 01 e mais proeminente da Lente 02 e Lente 04. Entretanto, para a Lente 03, composta prioritariamente por frações mais grosseiras e seixos, os valores medidos são os mesmos para as frações prioritariamente arenosas, como a unidade 06.

Em relação ao horizonte orgânico, foi observado valores de baixa condutividade elétrica, apresentado o mesmo comportamento dos horizontes arenosos, em contrapartida, quando comparado com os valores observados em laboratório, o comportamento é inverso, sendo a camada orgânica muito mais condutiva que os horizontes argilosos. Segundo Barbosa e Guimarães (2021), no laboratório, a condutividade elétrica na mistura sólido-líquido é avaliada por meio da troca de cátions associados a argilominerais e matéria orgânica, enquanto no método de campo a condutividade elétrica é avaliada por um sensor em um meio sólido, com contato direto com as partículas do solo e sua umidade, onde a massa orgânica apresenta comportamento resistivo.

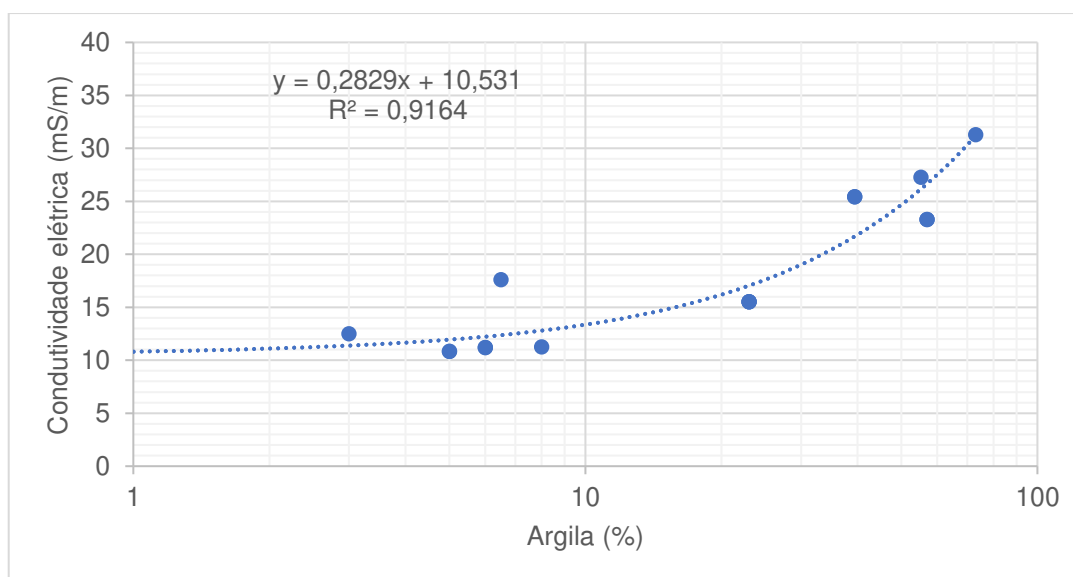
O ensaio de P_{Ce} realizado no ponto M-01 discretizou camadas delgadas, resultados similares são apresentados por Christy, Christy e Wittig (1994) e McCall *et al.* (2017), onde o arranjo de sensores do tipo dipolo foi capaz de identificar pequenas camadas. Os sensores em arranjo horizontal são sensíveis às pequenas variações estratigráficas, entretanto, são suscetíveis à falta de contato lateral durante a realização do ensaio, além possuir pouca representatividade espacial, apresentando raio de influência variando entre 0,05 m e 0,10 m (BECK; CLARK; PULS, 2000).

A vantagem do método de perfilagem elétrica é a possibilidade de correlação com outras técnicas de investigação, sejam parâmetros físicos, químicos, contínuos ou discretos, utilizando a profundidade como variável comum. Segundo Guireli Netto *et al.* (2020), este nível de detalhe obtido pela sonda é bastante interessante em estudos ambientais e geotécnicos para caracterização indireta da estratigráfica, principalmente para compreensão do comportamento de fluxo de plumas de contaminação, mas em um sistema indireto de determinação de feições texturais, este comportamento pode levar a erros de interpretação, sendo necessárias amostragens de solo para a elaboração de modelos de calibração.

Extraídos os valores de condutividade elétrica em campo para o ponto M-01 em função da profundidade das amostras analisadas no perfil base SH1A, a relação

teor de argila por condutividade elétrica para as amostras discretas analisadas obteve o fator de determinação de $R^2 = 0,9164$ (**Figura 57**). O resultado é satisfatório, visto que a determinação por meio de sensor é um processo indireto e suscetível à heterogeneidade do meio, potenciais problemas de contato e/ou falhas mecânicas e elétricas, além da influência das características da fração sólida e líquida que compõe o meio (SCHULMEISTER *et al.*, 2003).

Figura 57 - Análise de correlação entre os teores de argila do ponto SH1A e valores de condutividade elétrica da perfilagem M-01



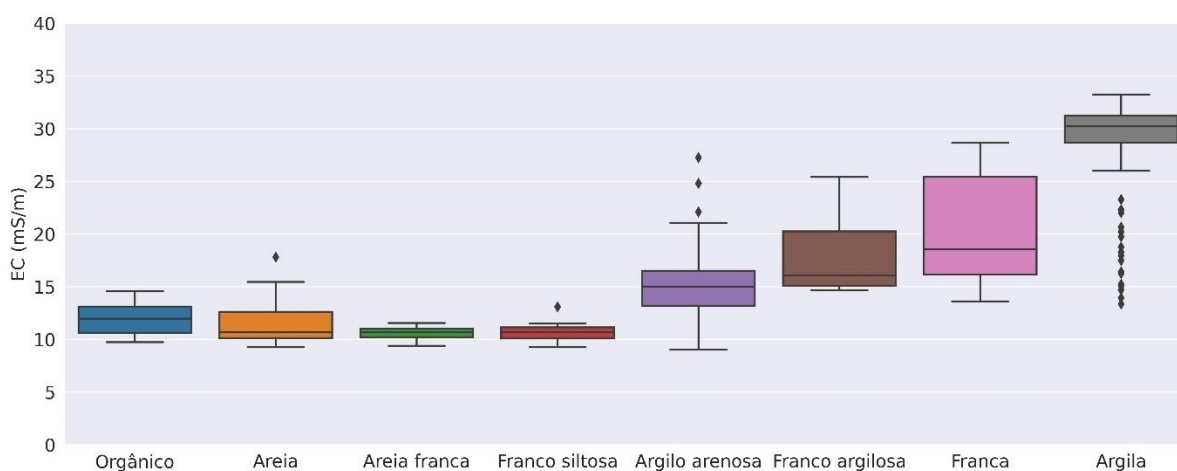
Fonte: Autor

A dispersão dos resultados de condutividade elétrica em função da presença de argila apresentou uma grande relação para os pontos de amostragem quando avaliados individualmente. Quando avaliado ao longo da classificação textural do horizonte, observou-se que os dados se distribuem em três grupos: a) texturas mais grosseiras, com predominância da fração areia (areia, areia franca e franco siltosa), com resultados abaixo de 15 mS/m; b) texturas médias (argilo arenosa, franco argilosa e franca) com valores entre 15 mS/m e 25 mS/m e c) textura fina (argila), com valores acima de 25 mS/m (Figura 57), sendo possível atribuir uma classificação genérica dos horizontes relacionando o comportamento elétrico e sua composição textural (**Figura 58**).

Estes resultados evidenciam que é possível mapear lentes argilosas delgadas em subsuperfície aplicando a técnica de perfilagem por condutividade elétrica com arranjo diodo, sendo o sistema sensível para as variações estratigráficas condutivas,

que refletem as camadas argilosas. Entretanto, camadas resistivas, como a lente 03, composta por materiais grosseiros, não foram diferenciadas em comparação com outras camadas resistivas. Cormac *et al.* (2018) obtiveram bons resultados ao aplicar redes neurais artificiais para a classificação automatizada de solos usando dados obtidos por perfilagem de CPT (ensaio de penetração de cone), demonstrando a viabilidade da aplicação de métodos indiretos na discretização automatizada de solos com base em suas propriedades físicas.

Figura 58 - Distribuição dos valores de condutividade elétrica em função da composição textural



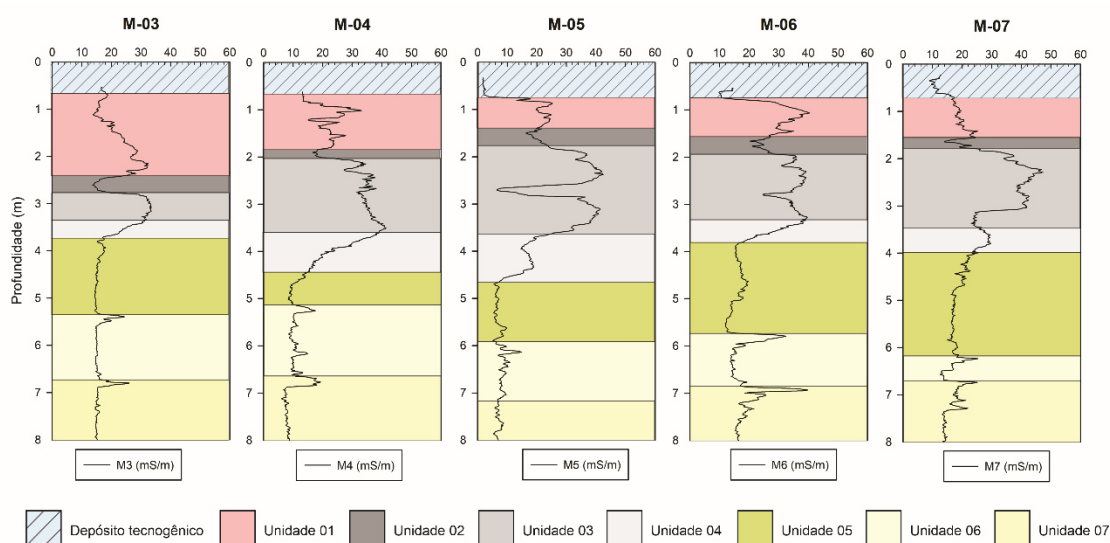
Fonte: Autor

O método de perfilagem elétrica permitiu a obtenção de dados suficientes para a compreensão da distribuição estratigráfica, propiciando a realização de análises interpretativas e analíticas da distribuição das camadas estratigráficas do perfil de solo. Como o comportamento elétrico do solo apresenta ambiguidades, a mesma resposta elétrica pode estar associada a diferentes composições das frações que compõe o solo, são necessários pontos de amostragem do local de interesse para apenas para a calibração dos dados, o que reduz os custos analíticos e minimiza a realização de perfurações para a caracterização de subsuperfície, ponto crítico em áreas contaminadas, principalmente na presença de DNAPLs como o creosoto e seus derivados.

6.6.3 Seções de condutividade elétrica aparente do solo (PCe)

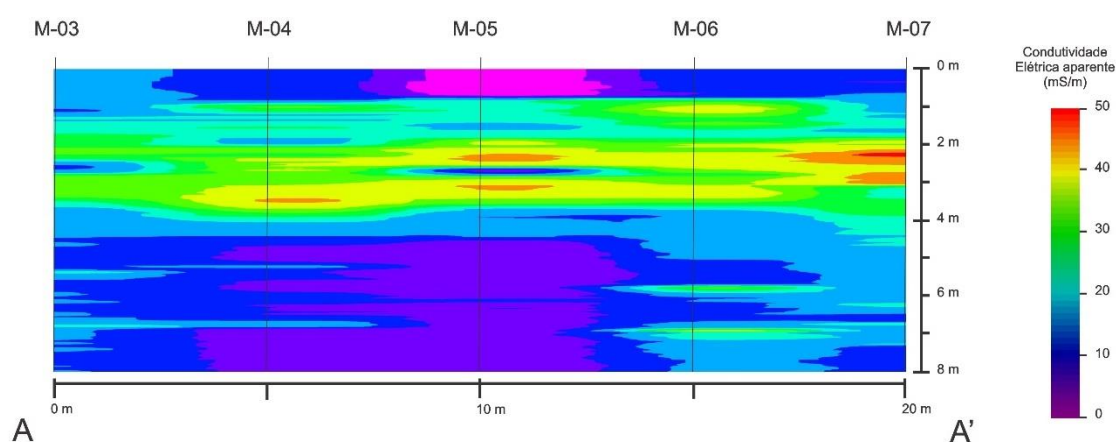
As perfilagem elétricas referentes à seção A são apresentados nas **Figura 59** e **Figura 60**, composta por 5 perfilagens, com espaçamento médio de 5,75 m entre cravação, totalizando um transecto de 23 m, longitudinalmente a área de estudo.

Figura 59 - Perfilagem elétrica da seção A, seguindo a direção longitudinal a área de estudo



Fonte: Autor

Figura 60 - Interpolação dos resultados da perfilagem elétrica da seção A pelo método IDW

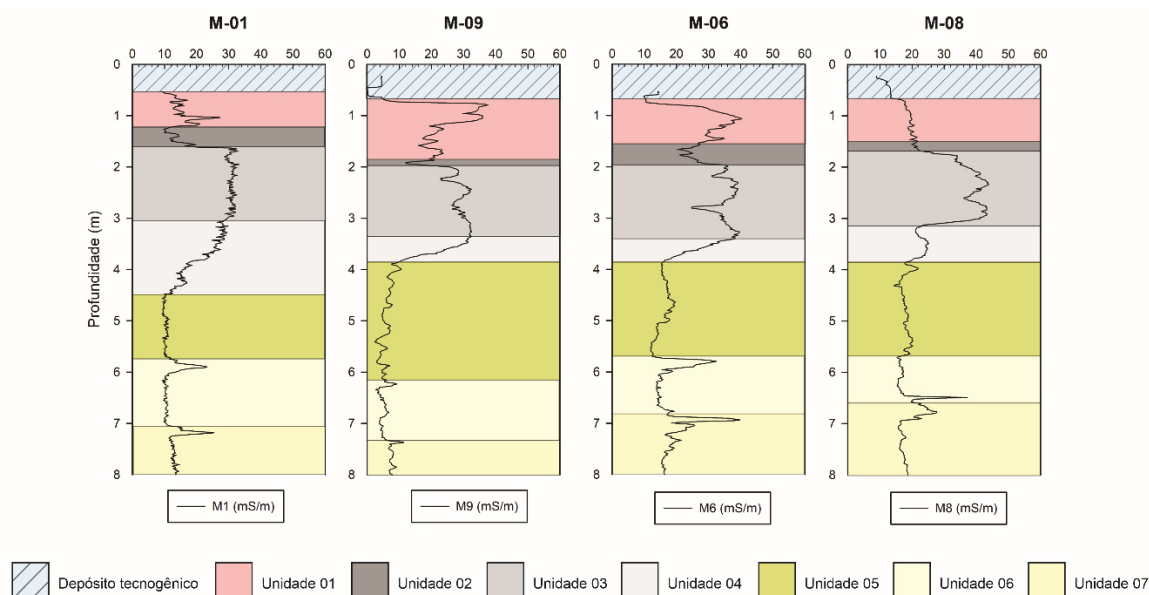


Fonte: Autor

Os resultados da seção B são apresentados nas **Figura 61** e **Figura 62**, ao longo das perfilagens, os eletrodos identificaram anomalias elétricas estreitas, sendo correlacionadas com as variações granulométricas identificadas como camadas argilosas da Unidade 01 (0,26 m a 1,24 m), e camadas arenosas como a Unidade 06 (6,0 m a 6,8 m), demonstrando assim a heterogeneidade do material ao longo do perfil de aquisição onde foram realizadas 4 perfilagens, com espaçamento médio de 6,5 m, com transecto de 20 m de comprimento, com direção respeitando o fluxo potenciométrico local.

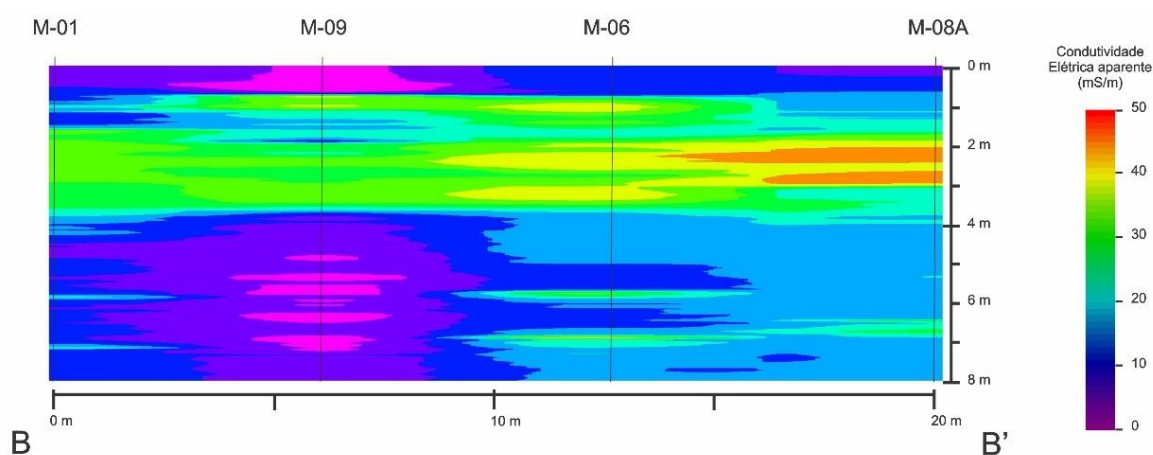
Com base na descrição tátil-visual realizada durante a obtenção das amostras, foi realizada a interpretação das camadas estratigráficas posteriormente, foi elaborada a sistematização dos dados para a elaboração das seções com a aplicação de interpolador IDW anisotrópico.

Figura 61 - Perfilagem elétrica da seção B, transversal a área de estudo, seguindo a direção do fluxo potenciométrico local



Fonte: Autor

Figura 62 - Perfilagem elétrica da seção B, transversal a área de estudo, seguindo a direção do fluxo potenciométrico local



Fonte: Autor

Os resultados obtidos por meio da interpolação evidenciam que as respostas de condutividade elétrica possuem uma grande similaridade com os resultados

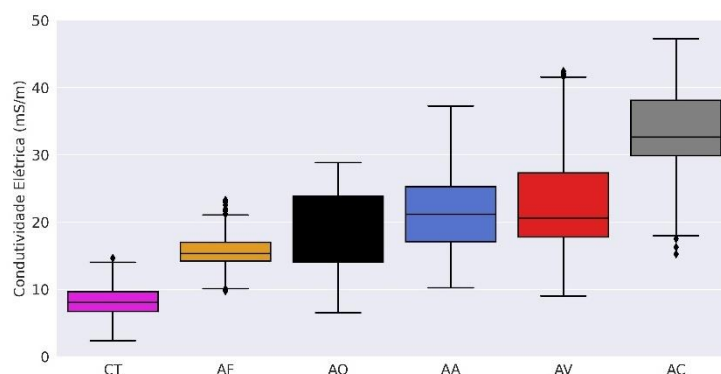
granulométricos, onde os maiores valores registrados em campo para o P_{Ec}, correspondem às camadas mais argilosas, observadas nas primeiras profundidades do perfil base. Segundo Corwin e Lesch (2005), a textura do solo pode causar padrões espaciais extremamente complexos para as leituras de condutividade elétrica, sendo principalmente influenciadas pela variabilidade das texturas do solo, alterações texturais abruptas, conteúdo de água e salinidade. Os resultados obtidos possuem grande similaridade com variação textural e sua respectiva resposta elétrica ao longo de todo o transecto estudado,

Ao longo das perfilagens, os eletrodos identificaram anomalias elétricas estreitas, sendo correlacionadas com as variações granulométricas identificadas como camadas argilosas da unidade 01 (0,26 m a 1,24 m), e camadas arenosas como a unidade 06 (6,0 m a 6,8 m), demonstrando assim a heterogeneidade do material ao longo do perfil de aquisição. O arranjo do tipo dipolo utilizado identificou lentes de argila (lente 02 – 5,87 m a 6,0 m; lente 04 – 7,05 m a 7,10 m), que apresentam espessura variando entre 0,05 m e 0,13 m, visualizadas durante o processo de descrição tátil visual. Este resultado demonstra a sensibilidade dos sensores de condutividade elétrica e do sistema de arranjo utilizado na aquisição de dados estratigráficos aplicados na discretização de camadas delgadas. Resultado similar ao obtido por Christy, Christy e Wittig (1994), que ao testarem a capacidade de resposta, repetibilidade e sensibilidade de arranjos, observaram que o arranjo do tipo dipolo é mais sensível às pequenas variações do meio, sendo capaz de identificá-las, mesmo sendo um modelo de arranjo mais suscetível à falta de contato com as laterais da perfuração, por possuir apenas dois eletrodos dispostos horizontalmente.

Os maiores valores de condutividade elétrica foram observados entre 1 m e 4 m profundidade, associado as camadas mais argilosas, com distribuição plana e homogênea ao longo das seções, decorrente do comportamento deposicional das planícies aluviais, reflexo do processo de formação do solo local.

Nos pontos M-05 e M-09 são observados valores de condutividade elétrica abaixo dos valores basais da área (< 10 mS/m), iniciando na superfície e reaparecendo a partir dos 4 m. Estes valores anômalos menos condutivos (resistivos) estão associados a contaminação do solo, mais especificamente a fase livre e residual concentrada nesta região da perfilagem M-05 e M-09, oriunda das operações e do vazamento de creosoto na área (**Figura 63**).

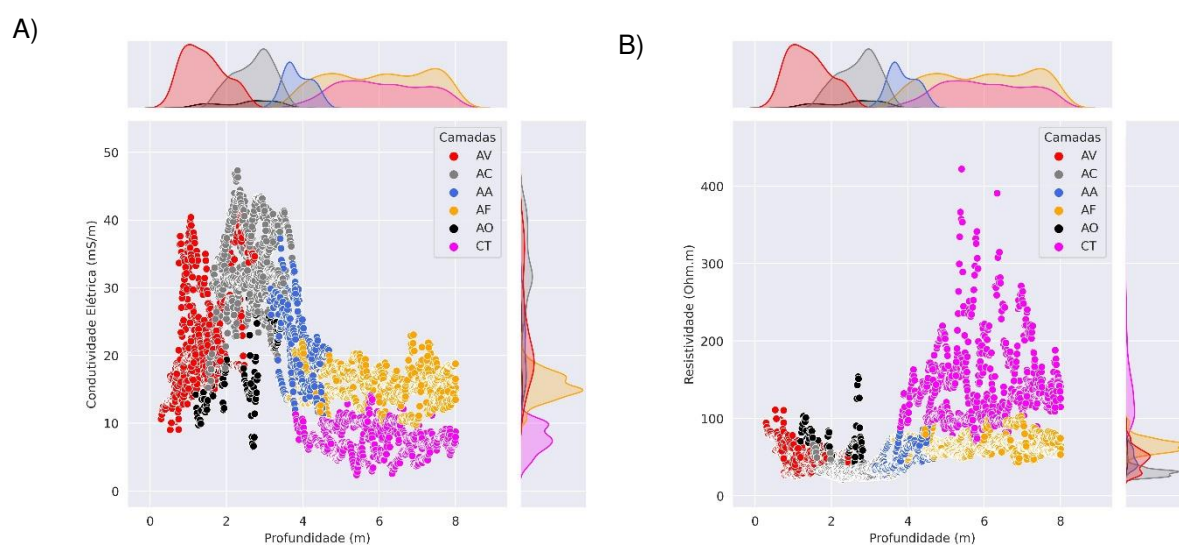
Figura 63 - Distribuição dos valores de perfilagem de condutividade elétrica em função das unidades AV, AC, AA, AF, AA e CT



Fonte: Autor

Ao segmentar as assinaturas condutivas e resistivas em função das camadas AV, AC, AA, AF e AA é possível identificar as anomalias de solo contaminado (CT) ocasionadas pela presença de creosoto retido na massa de solo (**Figura 64**). Ao utilizar valores de condutividade elétrica, a diferenciação das texturas das camadas é mais facilmente evidenciada, já os pontos referentes as anomalias geradas pela contaminação de creosoto são melhor diferenciadas utilizando-se a conversão dos valores para resistividade, devido a influência do fluido resistivo da resistividade total aparente do solo (DANIEL et al., 2014).

Figura 64 – Distribuição dos valores de perfilagem em função da profundidade: A) condutividade elétrica, B) resistividade



Fonte: Autor

Os valores são mais facilmente discretizados na mudança textural, onde o solo se torna mais arenoso, sugerindo que as características da camada influenciam de duas maneiras para os dados de perfilagem elétrica.

A primeira sendo com relação ao armazenamento e distribuição, onde os resultados demonstram que a retenção da contaminação está prioritariamente na camada mais arenosa (AF), onde as condições do meio favorecem a percolação e retenção das contaminações devido a sua maior quantidade de macroporos. Segundo Soares *et al.*, (2023), nas camadas arenosas, os poros são mais facilmente ocupados pelo creosoto, e assim, devido à alta viscosidade do creosoto em relação à água, pode ter proporcionado maior aprisionamento do óleo nos poros.

A segunda, em relação a condutividade total, onde os solos arenosos apresentam valores mais baixos devido à baixa reatividade da superfície dos grãos, sendo mais facilmente identificada a presença de anomalias elétricas de baixa condutividade. Em camadas mais argilosas, os íons presentes na solução do solo e as características de superfície do grão vão criar condições que favorecem a condutividade elétrica, o que podem ocasionar falsos negativos. Situação observada no perfil M-09 entre 0,50 m e 4,0 m, onde as camadas texturais com maiores teores de argila são mais proeminentes, influenciando principalmente as assinaturas elétricas da zona vadosa (DANIEL *et al.*, 2014), segmentada as anomalias resistivas do perfil em duas partes, uma acima de 0,5 m e uma abaixo de 4,0 m, o que não reflete as observações de campo.

Os resultados na região do M-06 demonstram que existe um fluxo horizontal das contaminações em subsuperfície, sendo identificado por regiões de baixa condutividade logo acima das lentes identificadas nas perfilagens. Devido as suas características físicas, o creosoto tende prioritariamente a ter um fluxo vertical, até que o meio apresente algum tipo de resistência, passando a ter um fluxo horizontal.

Como a distribuição das camadas na área de estudo são prioritariamente horizontais, reflexo do processo de formação do terreno, o ambiente de deposição intercalada gerou camadas de materiais mais argilosos, que se comportam como barreiras físicas, com menor condutividade hidráulica. Como proposto por Lerner *et al.*, (2003), em meios inconsolidados, os DNAPLs tentem a formar “piscinas” e fluxos horizontais quando o meio apresenta resistência capilar, principalmente para

compostos mais viscosos e maior tensão interfacial, como é o caso do creosoto da área de estudo (SOARES, 2023).

Atekwana, Sauck e Werkema Junior (2000) identificaram alterações no comportamento elétrico em dados de perfilagem, associando a presença de fase livre e residuais, assim como, a processo de degradação das concentrações, sugerindo que estes podem controlar as assinaturas elétricas do solo. McCall Christy e Evald (2017) ao compararem respostas de perfilagem de condutividade elétrica com perfilagem de permeabilidade (*Hydraulic Profiling Tool*), registraram variações dos valores de condutividade elétrica, sem alterações nos valores de permeabilidades hidráulicas, associando o efeito a lei de Archie, sendo as anomalias associadas a presença de contaminantes no meio e sua influência sobre a porosidade e condutividade do soluto.

Os resultados obtidos estão em consonância com estudos da aplicação de assinaturas elétricas obtidas por perfilagem para a caracterização da distribuição estratigráfica e identificação de anomalias ocasionadas por contaminação por hidrocarbonetos. Na presença de fase livre e/ou fase residuais de creosoto, a assinatura elétrica do solo deixa de ter uma associação direta com a variação textural e passam a refletir as características do soluto, onde a presença de óleo altera as assinaturas elétricas no volume de solo, sendo identificadas como alterações no comportamento elétrico, sendo mais proeminentes da camada mais arenosa.

As observações das anomalias obtidas pela interpretação por meio da modelagem de IDW das perfilagens de condutividade elétrica sugerem que heterogeneidade do meio influenciam na dispersão das contaminações e no armazenamento das contaminações residuais de creosoto na área de estudo, principalmente afetadas pela presença de lentes argilosas entremeadas as camadas prioritariamente arenosas.

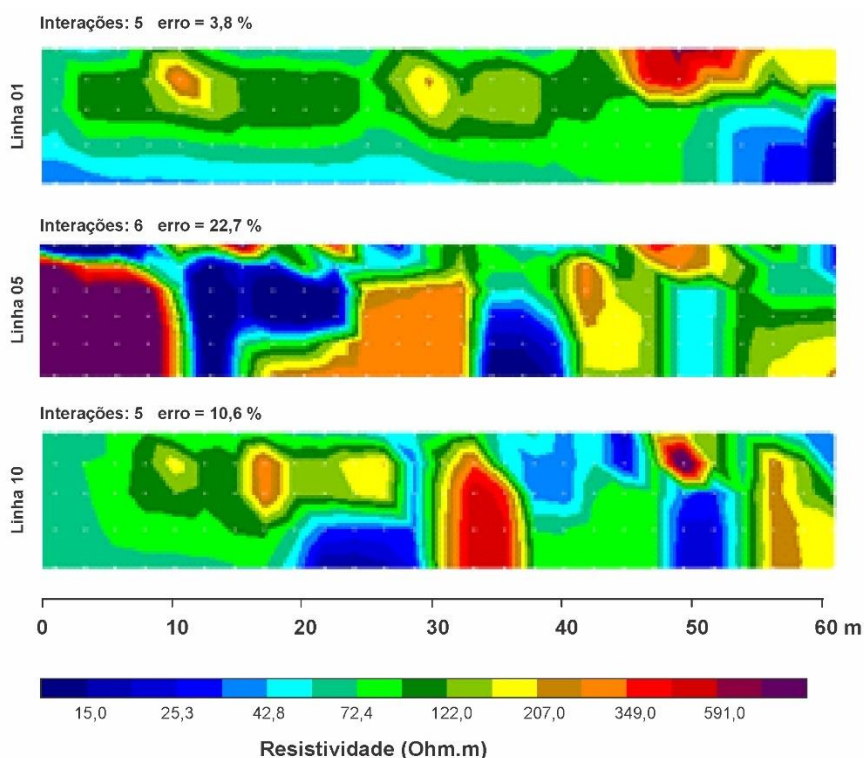
A perfilagem de condutividade elétrica, como um ensaio pouco invasivo, possibilitou a obtenção informações relevantes para a compreensão do modelo conceitual de caracterização do subsolo, distribuição das características texturais e dispersão da contaminação. Por meio ensaios de caracterização física do solo em laboratório, obteve-se a identificação da distribuição dos horizontes estratigráficos, sua continuidade lateral e contribuição na dispersão vertical e horizontal da

contaminação, assim como, a determinação da região crítica da presença de creosoto e sua percolação, sendo os resultados limitados até a profundidade máxima estudadas.

6.7 Imageamento de resistividade capacitiva (IRC)

Após a aquisição dos dados em campo, o sistema *Geometrics Ohmmapper* foi descarregado e transferido para laptop, sendo os dados tratados no laboratório de geofísica aplicada do IAG/USP. Foi realizada a modelagem de suavização, processo de interpretação dos dados, de forma a calcular a resposta em um semiespaço homogêneo, com a utilização do programa RES2DINV, onde foram inseridos os arranjos dos receptores utilizados para a coleta dos dados. Segundo Elis, Barroso e Chang (2004), a inversão dos dados permite definir com maior precisão as anomalias detectadas. O processo consiste em comparar as linhas reais obtidas, com as linhas sintéticas geradas por simulação, sendo considerado adequado quando os resultados das pseudo-seções são semelhantes e com um menor erro (**Figura 65**).

Figura 65 – Seções modeladas geradas pelo método de inversão para as linhas 01 (A), linha 05 (B) e linha 10 (C)



Fonte: Autor

Após o tratamento e inversão dos dados, os resultados foram exportados em sistema de coordenadas tridimensionais, onde se utilizou o programa Oasis Montaj para a interpolação dos dados de geofísica. O modelo preliminar foi gerado utilizando-se o método de krigagem ordinária tridimensional, por meio de um modelo de blocos com resolução de 1 m por vértice.

Foi realizada a análise estatística descritiva (**Tabela 28**) onde o histograma apresenta uma distribuição em curva de frequência leptocurtica (curtose $K = 59,98$), ou seja, existe uma grande concentração de valores em torno da média, com assimetria positiva (**Figura 66**), sendo observados valores do lado direito da curva, região onde são identificadas as anomalias resistivas.

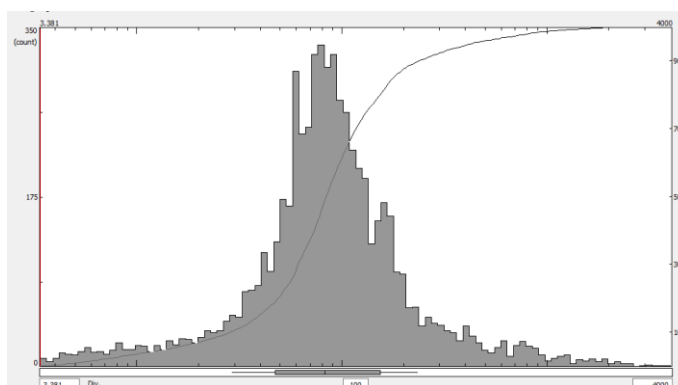
Tabela 28 - Resultados estatísticos dos valores de resistividade elétrica obtido através de aquisição por OhmMapper

Parâmetro	Resultado
Média	140,26
Mediana	84,16
Mínimo	3,41
Máximo	3864,54
1º quartil	56,19
3º quartil	132,04
IQR	75,85
Outlier inferior	26,47
Outlier superior	254,02
Percentil 10	28,65
Percentil 90	239,70
Assimetria	6,55
Curtose K	59,98
Variância	54959,47
Desvio Padrão	234,43

Fonte: Autor

Aplicando a distribuição dos quartis, foram determinados os valores de corte para delimitação das zonas de anomalias elétricas e os valores padrões para o solo local (valores de *background*) como sugerido por Rodrigues e Nalini Júnior (2009). Os valores foram calculados de acordo com a amplitude interquartil (IQR), classificados como valor de *background* (VB), anomalias resistivas (ARes) e anomalias condutivas (ACond), locais de baixa resistividade, adotando-se aqui o termo anomalias condutivas para melhor diferenciação.

Figura 66 - Histograma de distribuição dos resultados da inversão da resistividade

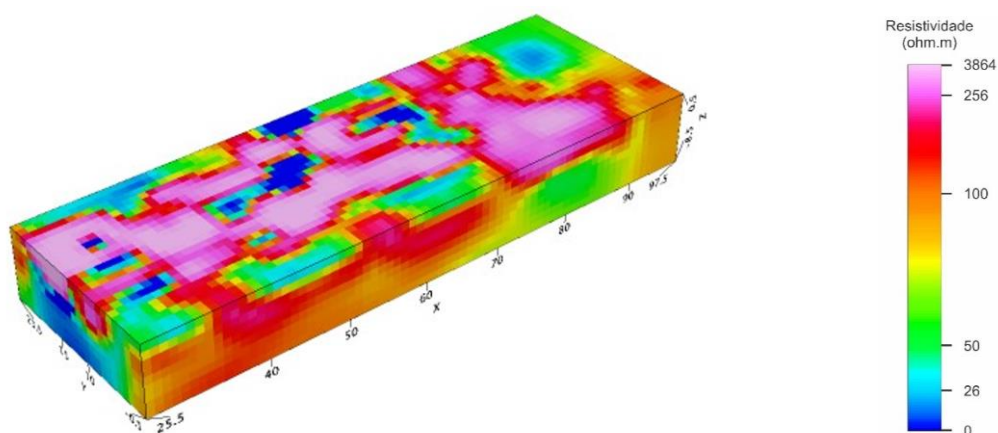


Fonte: Autor

O VB calculado para a área de estudo ficou entre 26,47 ohm.m e 254,02 ohm.m, valores que representam a heterogeneidade dos materiais que compõe a matriz do solo local, valores superiores a 254,02 ohm.m como ARes e valores abaixo de 26,47 ohm.m como ACond, sendo estes valores os outliers superior e inferior, respectivamente.

A variação da distribuição dos dados calculados foi aplicada modelo geoestatístico tridimensional para a visualização da distribuição das anomalias identificadas, possibilitando a discretização dos valores referentes às propriedades naturais do solo da área de estudo (VB) e das anomalias elétricas causadas pela presença de contaminantes de creosoto na estrutura do solo (**Figura 67**).

Figura 67 - Imagem de resistividade capacitiva (IRC) obtida pela interpolação por Krigagem ordinária 3D dos resultados obtidos em campo



Fonte: Autor

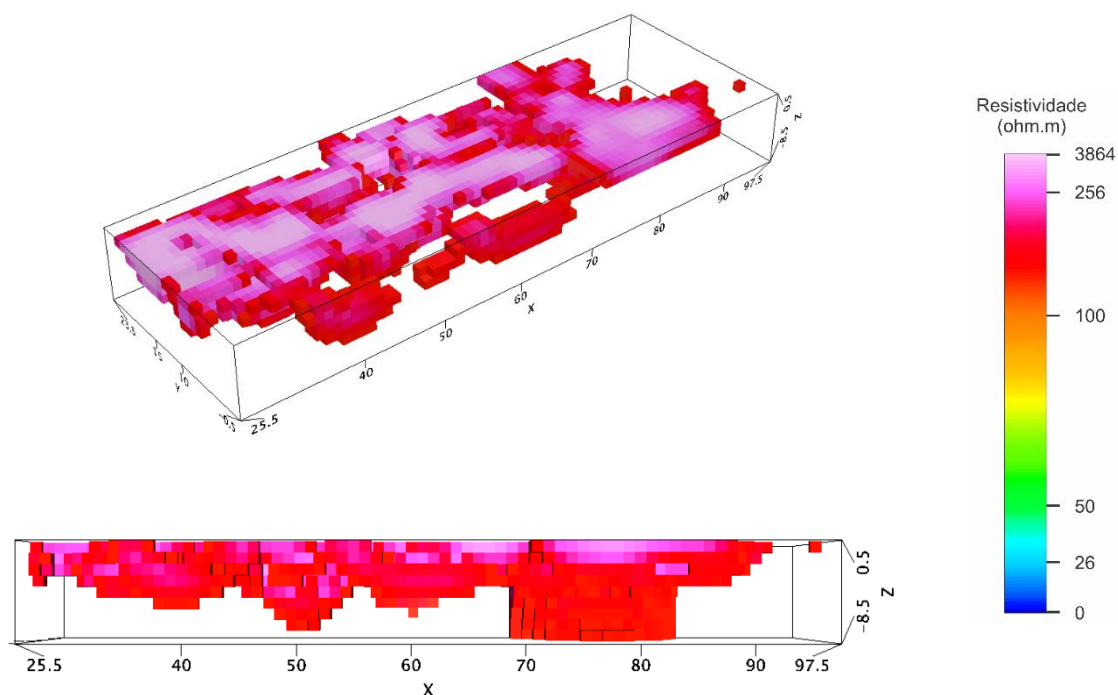
O cálculo dos valores de corte possibilita a terminação das áreas de interesse com base nos dados locais, sendo desta maneira, um ajuste baseado no comportamento da contaminação e propriedades do solo local.

Para o valor de *background*, a resistividade variou entre 26,46 ohm.m a 254,02 ohm.m, calculados de acordo com as respostas da área, não existindo um valor base para a definição do corte de *background*. Segundo Corwin e Lesch (2005), a heterogeneidade espacial dessas propriedades do solo é consequência da interação de processos de formação do solo, processos meteorológicos e influências antrópicas, afetando as características elétricas e sua respectiva determinação. Mello *et al.*, (2022) apresentam a relação entre a condutividade aparente do solo (inverso da resistividade) e os atributos do solo, demonstrando que solos menos evoluídos, como solos fluviais, a litologia contribui mais para a condutividade do que a pedogênese. Desta forma, a assinatura elétrica do solo é reflexo das variáveis ambientais, pedogênese e atributos locais, sendo os valores de *background* definidos caso a caso.

Contaminação (ARes): valores de resistividade variando de 254,02 ohm.m a 3864,54 ohm.m, maiores valores de resistividade registrados durante os ensaios de campo (**Figura 68**). A resposta observada por esta parte do modelo possui distribuição que sobrepõe as antigas estruturas presentes na área, como os suportes de armazenamento de creosoto, região das autoclaves e parte interna do galpão de operações. Resultados semelhantes são apresentados por Kress e Teeple (2005) na aplicação de método resistivo na detecção de anomalias de contaminações por creosoto em uma antiga unidade no Texas. Observa-se grande distribuição das anomalias nas primeiras camadas, com menores dimensões em profundidade, o que sugere que o método foi capaz de responder as interferências geradas pelos resíduos de óleo depositado sobre o terreno.

Como as concentrações possuem distribuição variada ao longo da profundidade e as respostas mais resistivas se concentram nas primeiras camadas, o resultado sugere que as camadas mais rasas do solo, por uma composição textural mais argilosa, reteve a contaminação, limitando assim o deslocamento vertical da contaminação (LERNER *et al.*, 2003).

Figura 68 - Resultado da discretização das anomalias resistivas (ARes) para os valores superiores a 254,02 ohm.m



Fonte: Autor

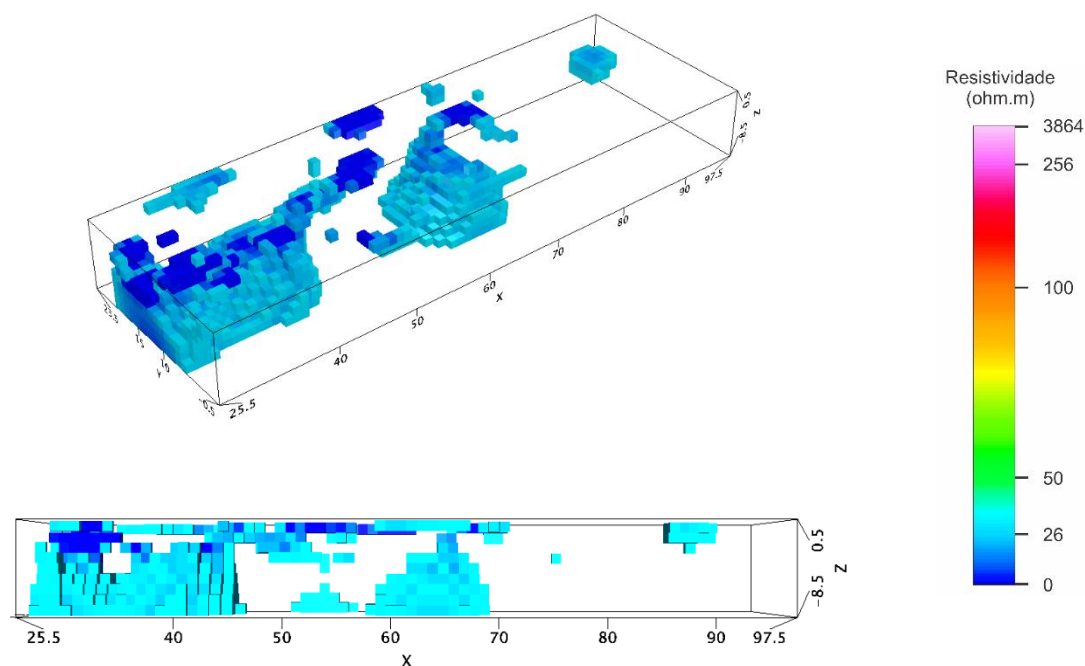
A comparação entre o modelo de interpolação e as seções de PEc realizadas apresentaram evidências diretas entre a presença de contaminação e as operações realizadas na área, sendo os dados de IRS mais sensíveis aos efeitos da presença dos contaminantes. A distribuição dos valores de ARes observados no modelo tridimensional apresentou comportamentos diferentes ao longo da área imageada, sendo os resultados discutidos em específico no item 6.8.

Anomalias condutivas (ACond): valores de baixa resistividade variando entre 3,41 ohm.m a 26,46 ohm.m (**Figura 69**). Estes valores de corte são observados em locais específicos, estando principalmente nas porções periféricas das anomalias resistivas associadas a presença de contaminação.

O modelo de distribuição sugere a ocorrência de efeito de borda, onde as concentrações da contaminação são menores, estando mais distantes do centro de massa e com uma maior biodisponibilidade, decorrente da dispersão e superfície de contato, possibilitando assim, o acesso aos compostos pelos microrganismos. Os levantamentos realizados por Rogers *et al.*, (2002) e Blum *et al.*, (2011) demonstram a ocorrência de processo de atenuação natural em diversas áreas contaminadas por

HPAs, o que valida a hipótese de que as anomalias condutivas identificadas pelo ensaio de IRC.

Figura 69 - Resultado da discretização das anomalias condutivas (ACond) para os valores inferiores a 26,46 ohm.m



Fonte: Autor

Segundo Abdel Aal, Slater e Atekwana (2006), solos contaminados com hidrocarbonetos são modificados por alterações biofísico-químicas induzidas pela degradação microbiana dos hidrocarbonetos, as propriedades elétricas do ambiente contaminado no subsolo mudam, alterando as respostas de resistivas (como esperado para as contaminações por hidrocarbonetos), para condutivas eletricamente, pela presença de ácidos orgânicos produzidos por bactérias e a liberação de íons em solução. Este efeito de alteração de respostas resistivas para condutivas são observados principalmente em área contaminadas mais antigas, além da necessidade da existência de comunidades nativas capazes de degradar os compostos contaminantes, o tempo de exposição é fator essencial.

Cassidy et al., (2001) demonstram que a exposição de hidrocarbonetos a processos de biodegradação, aeróbios ou anaeróbios, alteram a biogeoquímica da água no poro aumentando a condutividade elétrica do meio. Além da presença de ácidos orgânicos, que ocasiona a solubilização de minerais, também é relatada a produção de biosurfactantes, que alteram a condição das relações de molhabilidade,

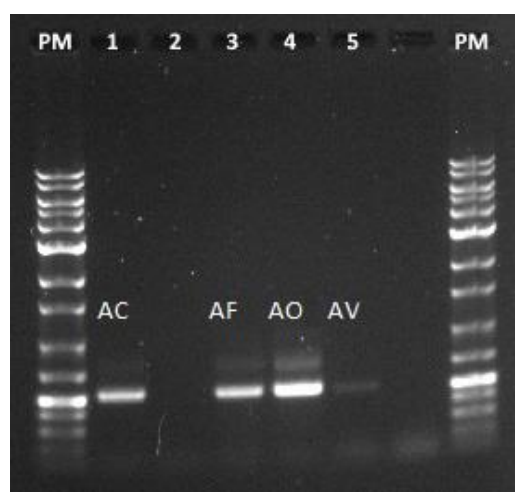
passando de NAPL-molhante para água-molhante, aumentando a relação solo-água, afetando os resultados de resistividade. Resultados similares são apresentados por Mewafy *et al.* (2013) e Slater e Atekwana (2013), demonstrando que a presença das anomalias elétricas condutivas podem representar processos naturais de atenuação das contaminações através de processo biótico de degradação. Baessa (2007) ao estudar as assinaturas elétricas em área contaminada por hidrocarboneto, também observou a presença de anomalias condutivas, associando a ocorrência de processos biológicos de degradação.

Barbosa *et al.*, (artigo em revisão) ao analisarem os dados hidroquímicos da área da UTM Jaguaré, identificaram a presença de oxigênio dissolvido, nitrato (NO_3), ferro (Fe^{2+}), sulfato (SO_4) e metano (CH_4) em amostras de água subterrânea, sugerindo que a presença destes aceptores de elétrons e subproduto são indicadores de assinaturas bioquímicas da degradação de HPAs em águas subterrâneas por várias rotas simultâneas, estando em consonância com modelo de atenuação natural proposto por Bouwer e McCarty (1984), o que comprova a existência de processos de naturais de atenuação e alteração das características biogeoquímicas da área de estudo.

6.7.1 Avaliação da atividade biológica

Os valores de DNA extraído foram baixos para todas as amostras de solo. Este resultado deve-se provavelmente à grande quantidade de ácidos húmicos na solução que não foram eliminados durante a etapa de purificação, e podem ter causado problemas na leitura da absorbância por espectrofotometria, análise de grande sensibilidade. Além do tipo do solo, a quantidade de biomassa microbiana contida no solo determina o rendimento do DNA extraído, sendo que a quantidade de DNA extraído reflete a biomassa microbiana presente. Obteve-se baixa eficiência de extração de DNA da amostra AA após a purificação, não sendo possível realizar a amplificação de PCR (**Figura 70**).

Figura 70 - PCR das extrações de DNA das amostras de solo após enriquecimento em meio TSB par as amostras de solo AC, AF, AO e AV purificadas e amplificadas



Fonte: Autor

Como abordado por Juniper *et al.* (2001), em alguns casos, a extração direta do DNA do solo não é suficiente para purificação dos ácidos nucleicos, sendo então requerida uma etapa adicional de purificação. A etapa de purificação é crítica, porém necessária para a extração de DNA de solos com altos teores de matéria orgânica, sendo a principal causa de perdas de DNA. Esses procedimentos geralmente resultam em perdas de DNA e, possivelmente, eliminam DNA genômico de comunidades complexas (BRAID; DANIELS; KITTS, 2003).

Os resultados foram tratados e os dados gerados na etapa de sequenciamento, seguido pela comparação com banco de dados públicos para identificação taxonômica dos microrganismos, sendo quantificada sua respectiva abundância e o grupos microbianos (**Tabela 29** e **30**).

Tabela 29 - Classificação metagenômica para as amostras de solo AV e AC

Gênero	AV		AC	
	Contagem	%	Contagem	%
<i>Pseudomonas</i>	35447	96,89	36884	95,05
<i>Burkholderia-Caballeronia-Paraburkholderia</i>	1104	3,02	1816	4,68
<i>Halanaerobium</i>	32	0,09	103	0,27

Fonte: Autor

Tabela 30 - Classificação metagenômica para as amostras de solo AF e AO

Gênero	AF		AO	
	Contagem	%	Contagem	%
<i>Halanaerobium</i>	37414	58,40	12	0,04
<i>Pseudomonas</i>	18410	28,74	2141	8,03
<i>Pantoea</i>	2612	4,08	17525	65,72
<i>Ralstonia</i>	1135	1,77	2	0,01
<i>Burkholderia-Caballeronia-Paraburkholderia</i>	761	1,19	3649	13,68
<i>Enterobacter</i>	409	0,64	1382	5,18
<i>Herbaspirillum</i>	369	0,58	1704	6,39
<i>Bacillus</i>	178	0,28	-	-
<i>Comamonas</i>	94	0,15	78	0,29
<i>Desulfovibrio</i>	396	0,62	-	-
<i>Novosphingobium</i>	368	0,57	-	-
<i>Geotoga</i>	237	0,37	-	-
<i>Caulobacter</i>	194	0,30	-	-
<i>Pelomonas</i>	134	0,21	-	-
<i>Stenotrophomonas</i>	123	0,19	-	-
<i>Heliomonas</i>	107	0,17	-	-
<i>Turicella</i>	101	0,16	-	-
<i>Cutibacterium</i>	96	0,15	-	-
<i>Salmonella</i>	-	-	122	0,46
<i>Cupriavidus</i>	-	-	37	0,14
<i>Incertae Sedis</i>	-	-	12	0,04
<i>Achromobacter</i>	-	-	3	0,01

* - : Gêneros não identificados

Fonte: Autor

Ao todo, foram identificados 52 gêneros divididos em sete classes, *Actinobacteria*, *Alphaproteobacteria*, *Bacilli*, *Bacteroidia*, *Clostridia*, *Desulfovibrionia*, *Gammaproteobacteria*, *Halanaerobiia*, *Synergistia* e *Thermotogae*.

Sendo nas amostras argilosas a predominância das *Pseudomonas*, gênero capaz de degradar HPAs, sendo um anaeróbio facultativo, que na ausência de oxigênio, utiliza nitrato, sulfato, manganês (IV), ferro (III) ou dióxido de carbono podem ser usados como aceptores alternativos de elétrons (LIU *et al.*, 2021b). Como apontando por Rogers *et al.*, (2002), não existe evidências que o processo de atenuação natural de HPAs ocorra em uma condição geoquímica específica, podendo ocorrer simultaneamente em regiões micro aerofílicas intercaladas em regiões anaeróbicas ou regiões sulfidogênicas intercaladas em regiões ferrogênicas.

Na amostra arenosa e ambiente saturado, a presença das *Pseudomonas* e de *Halanaerobium*, um halófilo anaeróbico obrigatório, que apresentaram fermentação complexa de produtos orgânicos e produção de metabólitos intermediários para outros grupos tróficos, como bactérias redutoras de sulfato e metanogênicas (MOTLAGH *et al.*, 2017). Seu predomínio na amostra AF está associada ao ambiente saturado e rico em potássio (areia arcossiana), sendo um microrganismo que cresce em altas concentrações de sais acumulando cátions, como o potássio e/ou produzindo metabólitos que ajudam na adaptação ao ambiente. Os resultados sugerem que a diversidade de microrganismos parece estar associada heterogeneidade dos ambientes e da diversidade de compostos de HPAs que compõe o contaminante.

As análises químicas realizadas para a identificação e quantificação dos HPAs (**Tabela 31**) evidencia que a ocorrência de atividades biológica está associada a presença dos contaminantes, sendo as baixas concentrações identificadas associadas ao local da amostragem, região de borda da área fonte de contaminação.

Os gêneros mais abundantes identificados *Pseudomonas* (HARITASH; KAUSHIK, 2009), *Pantoea* (GOVEAS *et al.*, 2020), BCP (MORYA; SALVACHÚA; THAKUR, 2020), *Herbaspirillum* (LI *et al.*, 2019), *Ralstonia* (PURNOMO *et al.*, 2019), *Enterobacter* (UMAR *et al.*, 2018), são apresentados como eficientes e adaptados em ambientes contaminados por HPAs, evidenciando que a área apresenta um processo de atenuação natural das contaminações.

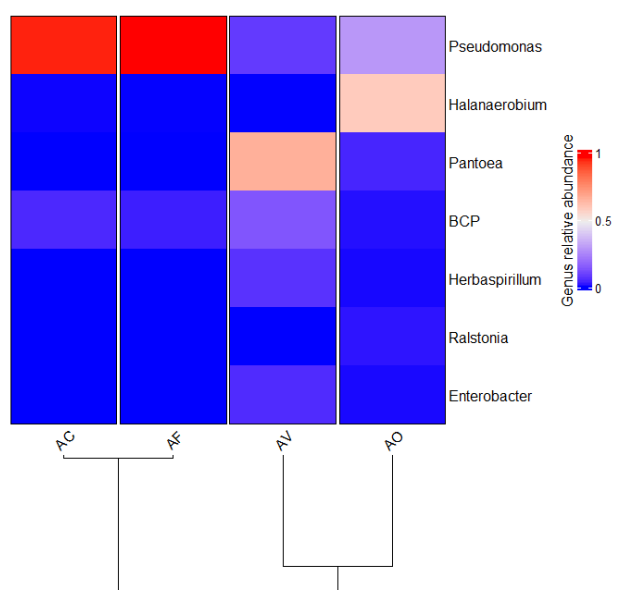
Segundo Mohapatra e Phale (2021), membros da classe Gammaproteobacteria (*Ralstonia*, BCP, *Enterobacter*, *Pantoea*, *Pseudomonas*) são predominantes em ambientes contaminados por HPAs, sendo relatada a degradação de naftaleno, criseno, fluoranteno, fenantreno, pireno e benzo(a)antraceno e seus derivados (ZHANG *et al.*, 2006). Resultado semelhante ao observado nas amostras da área da UTM Jaguaré, sendo as *Pseudomonas* e BCP identificado em ambos os ambientes, sendo mais expressiva nas camadas mais argilosas.

A distribuição da diversidade observada possui associação com tipo de matriz do solo, onde as matrizes mais argilosas (AV e AC) apresentaram menor diversidade do que as amostras AO e AF (**Figura 71**).

Tabela 31 - Resultado analítico dos compostos de HPAs presentes nas amostras de atividade biológicas

Parâmetro	Sigla	Anéis	AV	AO	AC	AF
			mg/kg			
Naftaleno	Naft	2	0,11	0,03	91,66	0,93
Acenaftileno	Ac	3	0,12	0,14	0,50	1,00
Acenafteno	Ace	3	10,25	2,23	410,94	81,98
Fluoreno	Flu	3	19,92	2,99	267,46	90,98
Antraceno	Antr	3	6,78	2,56	87,44	18,07
Fenantreno	Fen	3	25,70	2,36	409,58	72,94
Fluoranteno	Fluo	4	17,05	13,83	253,90	49,36
Pireno	Pir	4	10,74	8,23	159,65	31,63
Criseno	Cri	4	2,96	1,32	37,76	6,30
Benzo(a)antraceno	BeAn	4	4,30	1,95	56,41	14,29
Benzo(b)fluoranteno	BbFl	5	1,38	0,34	16,67	4,48
Benzo(k)fluoranteno	BkFl	5	0,56	0,46	10,23	2,53
Benzo(a)pireno	BaPi	5	1,12	0,41	13,24	3,26
Dibenzo[a,h]antraceno	DiAn	6	0,09	0,05	0,77	0,50
Benzo[g,h,i]perileno	BePe	6	0,20	0,07	2,03	0,60
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InPi	6	0,35	0,14	3,92	1,03
Somatório dos HPAs	Σ16HPA	-	101,62	37,11	1822,16	379,88

Fonte: Autor

Figura 71 - Dendrograma de abundância para os principais gêneros identificados

Fonte: Autor

O processo de biodegradação dos HPAs pode ocorrer sob condições aeróbias e anaeróbias, entretanto, os compostos de HPAs presentes no contaminante e o equilíbrio dos microrganismos presentes no meio controlam a velocidade do processo, assim como, possíveis inibições (HARITASH; KAUSHIK, 2009). Segundo Nogales *et al.* (2019) como as células individuais raramente metabolizam uma ampla gama de substratos, em um ambiente exposto a vários compostos, tende a aumentar a diversidade de microrganismos.

Martin-Laurent *et al.* (2001) demonstram que o rendimento de DNA extraído por grama de solo depende do método utilizado e das propriedades do solo considerado, onde o arenoso não foi significativamente afetado pelo método de extração, o que pode subestimar os resultados para estas matrizes mais argilosas. O crescimento microbiano também é inibido na presença de metais pesados, limitando assim o metabolismo dos poluentes em condições anaeróbicas (AISHU; MARYAM, 2015).

Outro ponto a ser observado é a influência da matriz na biodisponibilidade e bioacessibilidade dos contaminantes, onde os microrganismos e/ou suas enzimas, precisam estar em contato físico com o contaminante orgânico. Amellal, Portal e Berthelin (2001) ao avaliarem a distribuição e degradação de fenantreno por bactérias em quatro frações de solo (areia, silte grosso, silte fino e argila), observaram que crescimento de bactérias e sua distribuição nos agregados foi modificada. Eles estiveram presentes em maior densidade nos agregados correspondentes à fração areia e argila, entretanto, os HPAs foram mais facilmente degradados nas frações grosseiras e maiores concentrações remanescentes nas frações finas do solo (silte fino e argila).

Como apresentado por Viñas *et al.* (2005), ao estudarem a dinâmica da degradação de creosoto, a presença de uma população microbiana degradadora de HPAs pré-adaptada e a matriz do solo são fatores que determinam a ocorrência dos processos de atenuação natural,

A variedade e abundância da atividade biológica obtidas sugerem que a composição mineralógica das amostras foi um fator que afetou diretamente o rendimento de extração, seleção dos organismos mais adaptados as relações solo-contaminante e a exposição as contaminações existentes na área de estudo. Mesmo sendo um tema de elevada importância para a futuros processo de mitigação e

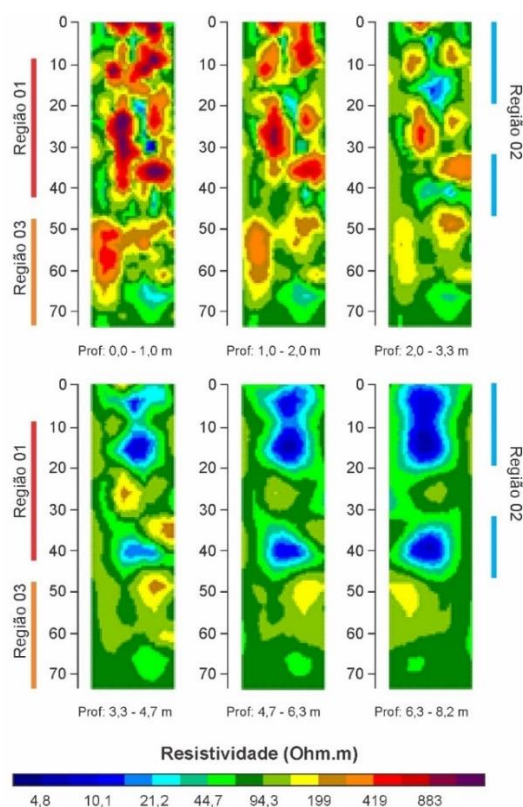
recuperação da área contaminada, estas variáveis não serão exploradas neste trabalho.

Os resultados evidenciam a presença de processo natural de atenuação das contaminações de creosoto na área da UTM Jaguaré, demonstrando que mesmo sendo um composto biocida, a diversidade microbiana local possui capacidade de degradação destes compostos, o que corrobora com os resultados apresentados por Viñas *et al.* (2005), Smith (2010) e Smutek *et al.* (2020), sendo evidenciada sua relação com as alterações das assinaturas elétricas do solo e respectivas concentrações de HPAs.

6.8 Distribuição da contaminação residual em subsuperfície

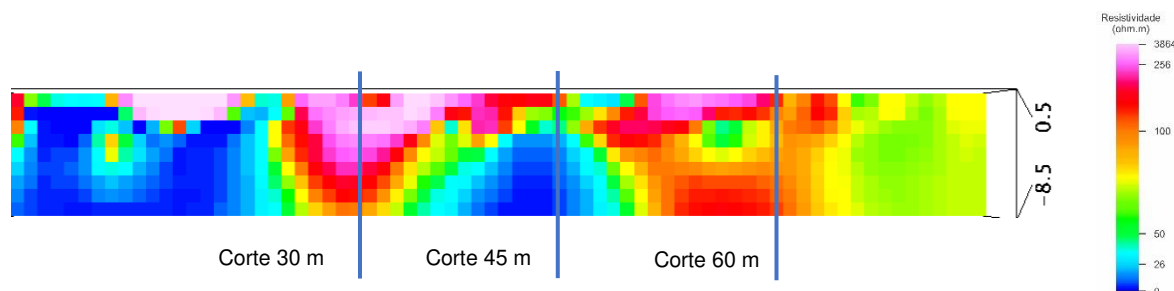
Para a análise de comportamento e distribuição das anomalias em subsuperfície, foi realizado o fatiamento em três regiões do modelo tridimensional obtido pela interpolação dos dados de resistividade de campo por Krigagem ordinária, de forma a simplificar a discussão dos resultados (**Figura 72 e 73**).

Figura 72 – Cortes em profundidade obtidos do modelo 3D do Imageamento de resistividade capacitiva (IRC)



Fonte: Autor

Figura 73 - Seção L5 de aquisição dos dados de resistividade do modelo de IRC

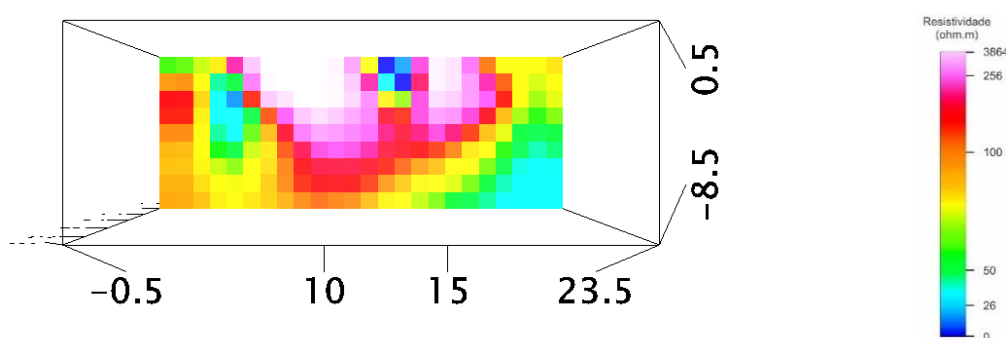


Fonte: Autor

A primeira região de ARes na área de operação dos maquinários (30 m), associada a fonte de contaminação de creosoto no solo; a segunda na área de transição, ACond (45 m) indicando processo de biodegradação dos compostos de HPAs na borda da contaminação e de compostos lixiviados ao longo do perfil do solo e a terceira região (ARes), sendo a área de secagem pós-tratamento (60 m), com resultado predominantemente vertical.

Na primeira região a contaminação é decorrente das atividades de tratamento, presença das autoclaves, tubulações e tanques subterrâneos, que devido ao longo período de operação e exposição, sofreram perfurações (**Figura 74**).

Figura 74 - Corte de vista transversal na distância de 30 m (eixo X) no modelo de IRC

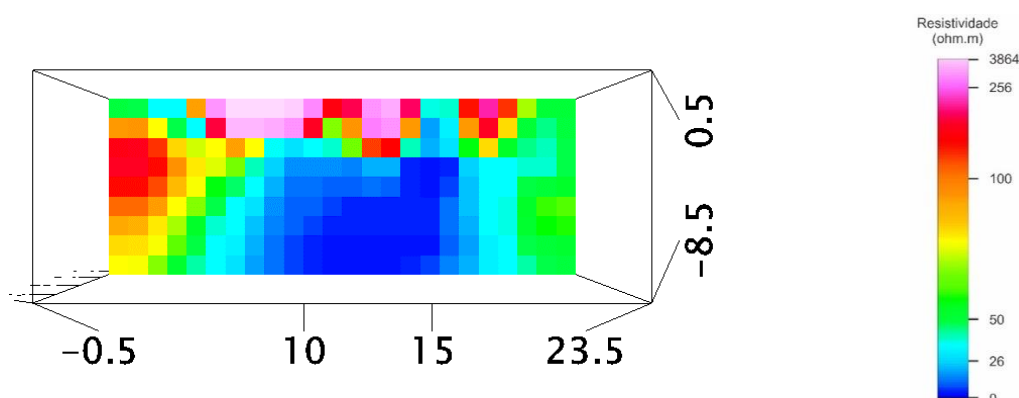


Fonte: Autor

Como apresentado por Instituto de Pesquisas Tecnológicas (2019), a contaminação da UTM Jaguaré apresenta contaminação da água subterrânea, sendo a profundidade do nível água da área de $4,2 \text{ m} \pm 0,70 \text{ m}$., as plumas se estendem, sendo identificadas contaminações por HPAs, TPH e compostos clorados. O limite inferior da região 01 está na interface zona vadosa-zona saturada, sendo uma fonte primária e geradora das plumas identificadas nos estudos anteriores. A ocorrência das

anomalias é associada a presença dos equipamentos, tubulações e tanques enterrados estando espacialmente associadas, entretanto, mesmo se tratando de um DNAPL exposto ao ambiente por décadas, é possível observar a diminuição dos valores de resistividade ao longo do perfil, sugerindo que as contaminações sorvidas no solo estão restritas as camadas mais rasas. Na segunda região são observados dois momentos, nas camadas superficiais a presença de anomalias resistivas, indicando a contaminação do solo por creosoto e em subsuperfície, com valores menores de resistividade (ACond), associado as alterações biogeoquímicas do meio, sendo um indicador dos processos ativos de biorremediação (**Figura 75**).

Figura 75 - Corte de vista transversal na distância de 45 m (eixo X) no modelo de resistividade da UTM Jaguaré



Fonte: Autor

A correlação entre as anomalias condutivas identificadas nos ensaios de IRC e a atividade biológica ocasionada pela presença de microrganismos degradadores de HPA foi evidenciada. A região amostrada apresenta menor resistividade (anomalia na assinatura elétrica) estando associada aos processos naturais de atenuação e as alterações geoquímicas decorrentes deste processo como sugerem os trabalhos de Atekwana e Atekwana (2010) e Mewafy *et al.* (2013).

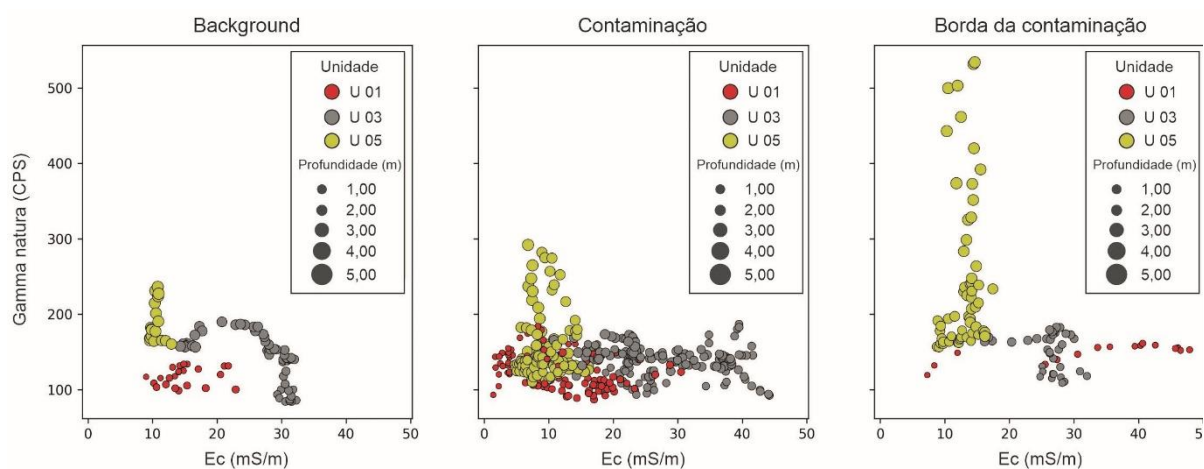
As contaminações por hidrocarbonetos causam mudanças geoquímicas, devido à ação de microrganismos e reações entre os contaminantes e substâncias inorgânicas aceptoras de elétrons, principalmente pelas rotas de respiração, desnitrificação, redução de ferro III, redução de sulfato e metanogênese, gerando assinaturas biogeoquímicas únicas (WIEDEMEIER *et al.*, 1997). Esses processos resultam no intemperismo químico dos grãos e na diferenciação das características naturais do solo, como alterações mineralógicas, nos colóides, eletroquímicas,

anomalias biogeoquímicas e geobotânicas, aumentando a concentração de sólidos totais dissolvidos e, conseqüentemente, a condutividade elétrica do meio (SCHMUTZ *et al.*, 2010; MEWAFY *et al.*, 2013; KIMAK *et al.*, 2019). Moraes *et al.* (2022) identificaram variações na susceptibilidade magnéticas nas amostras de solo contaminados na área da UTM Jaguaré, indicando presença de partículas magnéticas ultrafinas relacionadas a processos biogênicos extracelulares contendo Fe.

Segundo Yuan *et al.* (2019), os ácidos orgânicos podem afetar as taxas de dissolução dos feldspatos, aumentando as taxas de dissolução em até dez vezes em relação a soluções contendo ácidos inorgânicos na mesma acidez. Sendo uma destes ácidos orgânicos o salicílico, que ocorre dentro das rotas de degradação dos HPAs (MAIGARI; MAIGARI, 2015). Liu *et al.* (2021b) identificaram genes que propiciam que as *Pseudomonas* degradem moléculas de HPAs (naftaleno – 2 anéis, fluoreno – 4 anéis, dibenzofurano – 2 anéis + 1 anel furano) por vias de dioxigenação, sendo as últimas moléculas da via o ácido salicílico, catecol e CO₂, produtos intermediários do ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) (ZHANG *et al.*, 2006).

Ao cruzar os dados de perfilagem de gamma natural realizados na UTM Jaguaré (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS, 2019), com os ensaios de Pec segmentados pelas unidades 01, 02 e 03 do perfil de caracterização da área, foram identificados aumentos nos valores de gamma natural, estando os valores relacionados com a estratigrafia, profundidade e posição em relação a fonte de contaminação. Como o solo da área é rico em feldspatos (areias arcossianas), a liberação de ácidos orgânicos decorrentes das atividades biológicas ocasiona a dissoluções dos minerais, influenciando os feldspatos, liberando íons de potássio (K⁺), que alteram as características elétricas da solução do solo e são lixiviados para porções mais profundas do perfil do solo. Como os valores de gamma são proporcionais as concentrações de K⁺ no meio e as leituras de Pec com as variações texturais do solo, é possível relacionar os dados obtidos com os processos de degradação ativos, sendo este comportamento mais expressivo nas bordas da contaminação. Resultado corrobora com as anomalias elétricas de baixa resistividade e com os microrganismos identificados pelo método de IRC (**Figura 76**).

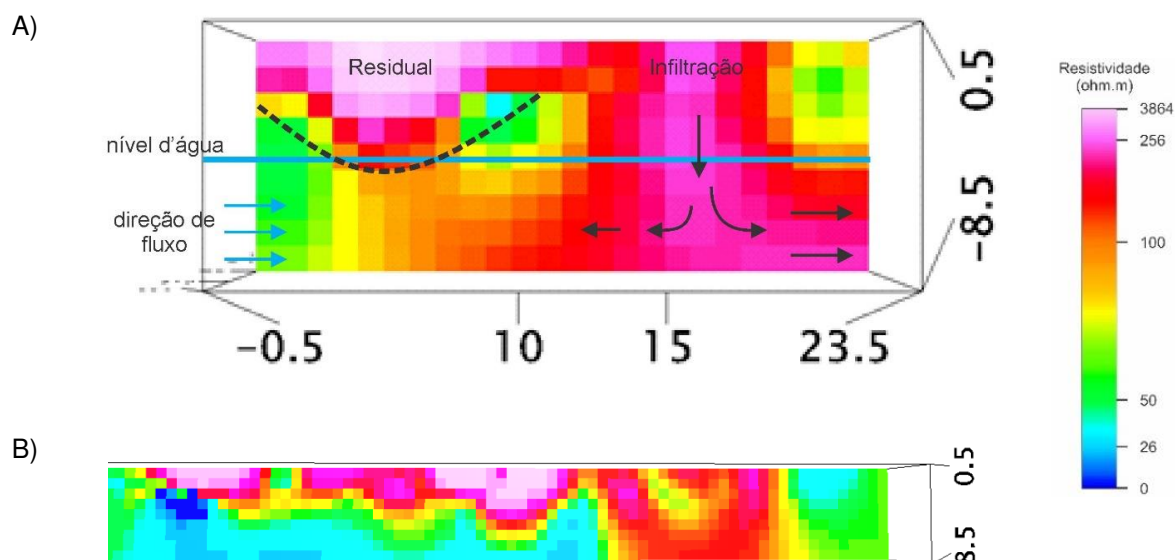
Figura 76 - Análise de dispersão de gamma natural (CPS) e condutividade elétrica (Ec) na variação estratigráfica e profundidade para as plumas de contaminação



Fonte: Autor

A terceira região apresenta um modelo de distribuição de resistividade distinto, estando os maiores valores de resistividade localizadas nas camadas superficiais do solo, evidenciando as maiores concentrações e áreas de sorção das contaminações, estando este comportamento associado a distribuição estratigráfica do solo. A seção também apresenta uma região de anomalia verticalizada, ultrapassando os limites dos ensaios realizados (**Figura 77**), demonstrando a ocorrência de processo de transporte do contaminante das camadas superficiais (argilosas) para camadas mais profundas (arenosas).

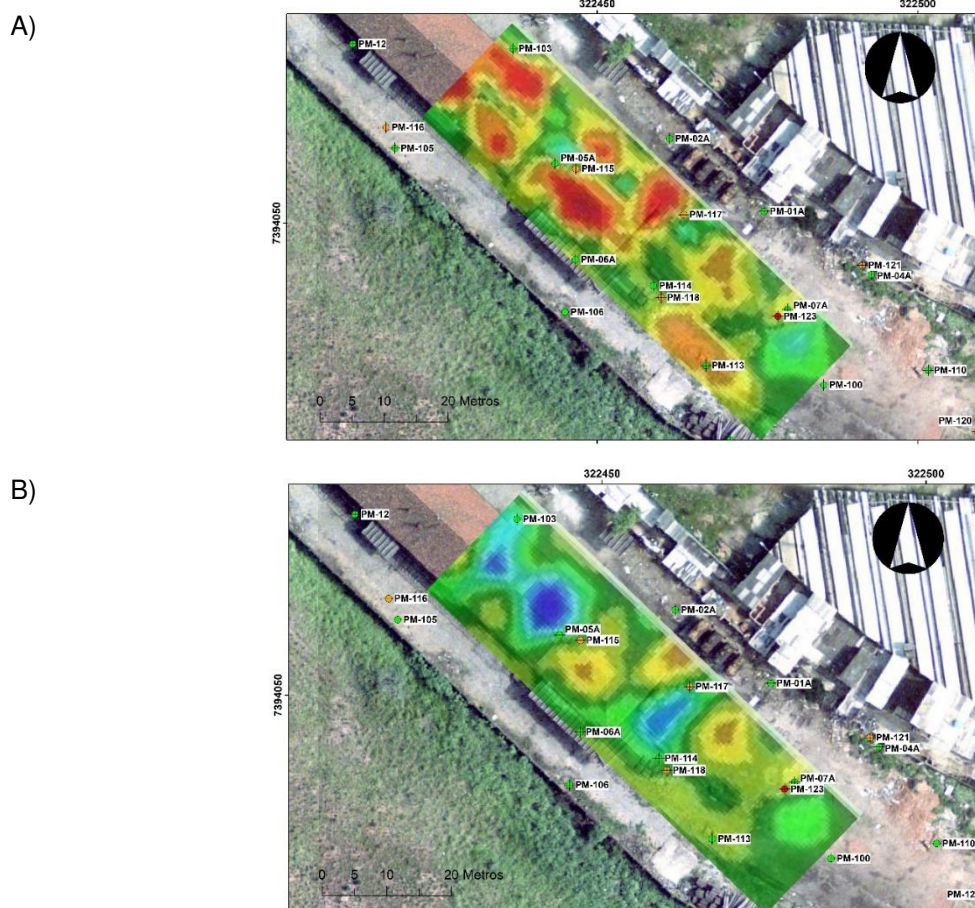
Figura 77 - Modelo de resistividade da UTM Jaguaré, A) Corte de vista transversal na distância de 60 m (eixo X); B) Seção longitudinal L8



Fonte: Autor

O cruzamento das informações do IRC com as imagens aéreas históricas da área, demonstram que a anomalia está associada a presença de poços de monitoramento (**Figura 78**).

Figura 78 - Mapas de localização da UTM Jaguaré com a projeção da interpolação dos dados de resistividade (ARes) e localização dos poços de monitoramento de água subterrânea instalados em 2014: A) Resultados de resistividade entre 1,0 e 2,0 m; B) Resultados de resistividade entre 3,3 e 4,7 m.



Fonte: Autor

A presença de dois poços de monitoramento PM-07A (profundidade 6,9 m) e PM-123 (profundidade 16,4 m) instalados no período entre 2013 e 2015 para os estudos da dispersão das contaminações da área, causaram perturbações na estrutura do solo durante o processo de perfuração, gerando caminhos preferenciais de fluxos descendentes. Devido as suas características físico-químicas, a dispersão a contaminação de creosoto tende a ser horizontal em zonas de baixa permeabilidade, até encontrar caminhos favoráveis, inclusive em direções não coincidentes e descontínuas (SOARES, 2023).

Como apresentado, a orientação das camadas do solo na área de estudo é preferencialmente horizontal, criando barreiras físicas naturais e sorção dos contaminantes devido a presença de camadas mais argilosas. Com a perfuração destas camadas, porções de creosoto eventualmente dispersos horizontalmente encontram situação favorável para a sua remobilização para porções mais profundas, sendo este comportamento apresentado por Lerner *et al.*, (2003). Ao chegar à profundidade entre 6 m e 8 m, a contaminação aumenta sua área de dispersão horizontal, sugerindo influência das lentes argilosas identificadas na área. Os resultados demonstram um processo de dispersão radial, independente do sentido de fluxo, indicando a dispersão da contaminação dentro da camada arenosa e para profundidade superior a realizada neste estudo.

Os dados sugerem que a dispersão da contaminação ao longo da seção do solo não é controlada apenas pelas propriedades dos solos, mas também, pela influência antrópica e a criação de feições estruturais que alteram os processos de transporte da contaminação.

Cassiani *et al.* (2014) obtiveram boas correlação entre as contaminações por óleo cru e sinais geofísicos de resistividade, onde as estruturas antropogênicas (fundações e tubulações) na área do acidente de Trecate, Itália, tiveram grande influência na distribuição do contaminantes, controlando a infiltração de óleo cru no subsolo. A presença de estruturas pretéritas ou posteriores ao processo de contaminação podem influenciar e acelerar o processo de dispersão de contaminações, sendo este um fator a ser considerado, principalmente no momento da elaboração das estratégias de investigação de DNAPLs. Outro fator que corrobora com a hipótese da remobilização recente da contaminação é a presença de valores de baixa resistividade (mais condutivos) em uma pequena porção em superfície. Diferentemente da assinatura elétrica da primeira região, não se observa o mesmo efeito de borda, sugerindo que devido ao curto período de perturbação e dispersão da contaminação, o ambiente ainda não apresenta as alterações biogeoquímicas ocasionadas pela degradação biótica dos compostos de HPAs, sendo o processo ainda incipiente.

Este resultado demonstra que as investigações ambientais com foco da identificação de contaminações de DNAPL possuem grandes desafios, sendo a

estratégia e seleção dos métodos um fator determinante, principalmente em locais com pouca informação sobre o meio físico e localização dos contaminantes.

Devido à complexidade e particularidade do contaminante, a aplicação de métodos não invasivos se mostra uma alternativa para a obtenção de dados e criação do modelo conceitual preliminar, subsidiando a tomada de decisão. A seleção dos métodos aplicados neste estudo levou em consideração diversos fatores, sendo um deles o modelo de operação, pois muitos sistemas escaneiam apenas a superfície do solo, desconsiderando toda a massa tridimensional (Xua *et al.* 2019). A realização de IRS permitiu a coleta de dados contemplando a continuidade lateral por meio das assinaturas elétricas e da continuidade das feições em subsuperfície (REYNOLDS, 2011), possibilitando a identificação não só da área impactada pela presença de contaminações residuais de creosoto, mas sua dispersão e percolação, além da ocorrência processos de degradação natural em subsuperfície.

7 CONCLUSÕES

A caracterização do meio físico demonstrou que o perfil estratigráfico da área é complexo e heterogêneo, com uma grande variação vertical, principalmente das propriedades de textura, teor de matéria orgânica e condutividade hidráulica.

Estas propriedades conferem uma característica de fluxos prioritariamente horizontais, com maior resistência a fluxos verticais, pela presença de camadas com alto teor de argila e baixa permeabilidade.

A metodologia adotada reduziu o número de amostras, mas não é capaz de eliminar o processo de coleta, sendo necessárias amostras para a caracterização do solo e calibração dos modelos.

O creosoto foi o principal produto manuseado e causador do passivo ambiental, classificado como um DNAPL (*Dense Non-Aqueous Phase Liquid*), com densidade de 1,1016 g/mL, substância multicomponente, com predominância de compostos de HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

Os ensaios de comportamento dos solos contaminados artificialmente demonstraram que o tipo de solo influencia diretamente nas respostas elétricas e espectrais, sendo os solos com maior presença de argila e sesquióxidos de Fe menos

susceptível a alteração de suas assinaturas elétricas e espectrais quando contaminados por creosoto e seus compostos. Os ensaios em ambiente controlado possibilitaram a identificação dos padrões de comportamento dos solos contaminados e suas respectivas assinaturas elétricas e espectral.

A presença de moléculas de HPAs no solo gerou assinatura espectroscópicas únicas, com correlações individuais entre concentração de contaminação e respostas de absorção para cada tipo de solo, possibilitando uma análise semiquantitativa.

A aplicação de métodos espectroscópicos por laboratórios híbridos deve ser feita com cautela, visto que a presença de moléculas orgânicas pode alterar o espectro típico do solo.

Os resultados sugerem predominância da caulinita na composição das amostras possui uma maior influência nas interações solo-contaminante, decorrente a sua superfície hidrofóbica e maior sorção das moléculas de HPAs, conferindo aos solos de ambientes tropicais características próprias de comportamento de retenção de moléculas de HPAs.

A aplicação de método de PEc apresentou boa aplicabilidade na determinação da variação estratigráfica, mesmo com grande impedimento superficial, sendo um sistema percussivo e robusto.

Os dados de PEc apresentaram grande relação com o teor de argila do solo, possibilitando a identificação de camadas, apresentando sensibilidade mesmo em ambientes heterogêneos, entretanto, a presença de altos teores de matéria orgânica gerou divergência de interpretação.

A análise integrada dos resultados e a aplicação de um interpolador possibilitou a obtenções das informações da distribuição das camadas texturais e a visualização das lentes argilosas em subsuperfície e suas continuidades, além da identificação da zona de contaminação por creosoto e a sua dispersão por entre as camadas de solo.

O ensaio de IRC possibilitou a determinação numérica das anomalias resistivas decorrentes da contaminação por HPAs e anomalias condutivas, decorrente de alterações biogeoquímicos do meio, mesmo com aplicado sobre solo impermeabilizado.

A complexidade da matriz contaminada do solo e as fases que a compõe desencadearam ambiguidades geoeletrica decorrentes dos processos biogeoquímicos que ocorrem a partir da entrada de moléculas orgânicas no sistema, sendo possível a identificação da presença de contaminantes de HPAs por meio de sua alteração da assinatura geoeletrica dos solos brasileiros.

A aplicação de métodos indiretos distintos e complementares possibilitaram uma compreensão mais ampla das dinâmicas do solo e comportamento dos contaminantes, assim como, a identificação de locais prioritários de intervenção, evidenciando a relevância e incremento de conhecimento gerado pela adoção de um sistema híbrido de caracterização e investigação de áreas contaminadas.

Estudos complementares podem ser desenvolvidos para o avanço de métodos de caracterização ambiental e identificação de contaminações em ambientes tropicais, como:

- Estudos de aplicação de dados indiretos para a identificação de padrões, covariáveis e parâmetros complementares, de forma a subsidiar o avanço de laboratórios híbridos, conjugando métodos tradicionais com métodos indiretos para a caracterização de solo naturais e contaminados.
- Desenvolvimento de modelos preditivos e classificadores subsidiados por dados obtidos por sensores proximais em tempo real. Possibilitando a redução de custos, mobilidade e tomada de decisões em in situ, sendo um desafio para fins de contaminações regionalizadas e área remotas.
- Criação de bibliotecas espectrais para a identificação de contaminantes. As técnicas espectroscópicas possuem grande potencial de aplicação em estudos de contaminação, principalmente devido a sua simplicidade de manuseio, sem necessidade de preparo de amostras e custo de execução, sendo necessário o desenvolvimento de banco de dados espectrais para estabelecer padrões espectrais e auxiliar nos avanços das técnicas de quantificação de contaminantes.
- Desenvolvimento de estudos da influência de contaminações e suas concentrações nas propriedades dos solos tropicais. Processo que pode gerar conclusões errôneas sobre o comportamento das contaminações em subsuperfície.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, p. 936-943, 2005.
- ABDEL AAL, A. G. Z.; ATEKWANA, E. A.; SLATER, L. D.; ATEKWANA, E. A. Effects of microbial processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments. **Geophysical Research Letters**, v. 31, n. 12, 2004. DOI: 10.1029/2004GL020030
- ABDEL AAL, G. Z.; SLATER, L. D.; ATEKWANA, E. A. Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. **Geophysics**, v. 71, n. 2, p. 13–24, 2006.
- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107-123, Mar. 2016. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011.
- ABRIOLA, L. M.; BRADFORD, S. A. Experimental investigations of the entrapment and persistence of organic liquid contaminants in the subsurface environment. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, Suppl 4, p. 1083–1095, Aug. 1998. Doi: 10.1289/ehp.98106s41083.
- ADAMCHUK, V. I.; HUMMEL, J. W.; MORGAN, M. T.; UPADHYAYA, S. K. On-the go soil sensors for precision agriculture. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 44, n. 1, p. 71-91, 2004. DOI: 10.1016/j.compag.2004.03.002
- ADLARD, E. R.; LARRAÑAGA, M. D.; LEWIS, R. J.; LEWIS, R. A. Hawley's Condensed Chemical Dictionary. **Chromatographia**, v. 80, n. 997, 2017. DOI: 10.1007/s10337-017-3313-3.
- ALLRED, B. J.; EHSANI, M. R.; SARASWAT, D. Comparison of electromagnetic induction, capacitively-coupled resistivity, and galvanic contact resistivity methods for soil electrical conductivity measurement. **Applied Engineering in Agriculture**, v. 22, n. 2, p. 215–230, 2006.
- AMBROSE, C. T. The conquest of Pus - a history of bitumen, creosote and carbolic acid. **Journal of Ancient Diseases & Preventive Remedies**, v. 6, n. 02, p. 4–11, 2018. DOI: 10.4172/2329-8731.1000179.
- AMELLAL, N.; PORTAL, J. M.; BERTHELIN, J. Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1611-1 619, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM - D6282/D628**: Standard guide for direct push soil sampling for environmental site. West Conshohocken, Pensilvânia, EUA: ASTM, 2014. DOI: 10,1520/D6282_D6282M-14.

ANDERSON, W. G. Wettability Literature Survey - Part 1: Rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability. **Journal of Petroleum Technology**, p. 1125–1144, 1986.

ANJOS, L. H.; FERNANDES, M. R.; PEREIRA, M. G.; FRANZMEIER, D. P. Landscape and pedogenesis of Oxisol-Inceptisol-Ultisol sequence in Southeastern Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, p. 1651-1658, 1998.

AQUINO, W. F.; SILVA, M. C.; TONELLO, P. S. Método de resistividade capacitiva e reclassificação dos métodos geoeletricos para estudos hidrogeológicos e de contaminação subterrânea. **Revista Águas Subterrâneas**, v. 35, n. 3, 2021. DOI: 10.14295/ras.v35i3.30076.

ARATO, A.; WEHRER, M.; BIRÓ, B.; GODIO, A. Integration of geophysical, geochemical and microbiological data for a comprehensive small-scale characterization of an aged LNAPL-contaminated site. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 15, p. 8948-8963, 2014. DOI: 10.1007/s11356-013-2171-2.

ARCHIE, G. E. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. **Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering**, v. 146, p. 54 – 62, 1942.

ARRUBARRENA-MORENO, M.; ARANGO-GALVÁN, C. Use of electrical resistivity tomography in the study of soil pollution caused by hydrocarbons: Case study in Puebla (México). **Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana**, v. 65, n. 2, p. 419-426, 2013.

ASD. **FieldSpec 4 Hi-Res.** Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/support/product-support/asd-range/fieldspec-range/fieldspec4-hi-res-high-resolution-spectroradiometer>. Acesso em: 22 fev. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7181**: Análise granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9813**: Determinação da massa específica aparente in situ, com emprego de cilindro de cravação. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9820**: Coleta de amostras indeformadas de solos de baixa consistência em furos de sondagem – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

ASTER. **USGS Global Visualization Viewer**. GloVis. 2011. Disponível em: <http://asterweb.jpl.nasa.gov/index.asp>. Acesso em 16 Maio 2019.

ATEKWANA, E. A. ATEKWANA, E. A. Geophysical signatures of microbial activity at hydrocarbon contaminated sites: a review. **Surveys Geophys**, v. 31, p. 247–283, 2010. DOI: 10.1007/s10712-009-9089-8.

ATEKWANA, E. A.; SAUCK, W. A.; WERKEMA JUNIOR, D. D. Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. **Journal of Applied Geophysics**, v. 44, p. 167–180, 2000.

AZEVEDO, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmeclita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. *In*: ALLEONI, R. F.; MELO, V. F. (ed.). **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 6.

BAESSA, M. P. M. **Assinaturas geoeletricas em área contaminada por hidrocarboneto no pólo industrial de Cubatão – SP**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2007.

BARBOSA, A. M.; GUIMARÃES, C. C. Application of electrical conductivity profiling for the characterization and textural discretization of a Technosol. *In*: PEDOMETRICS BRAZIL, 2., 2021. **Proceedings [...]**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2021. p. 17-20.

BARBOSA, A. M.; GUIRELI NETTO, L.; PEREIRA, J. P. S.; GANDOLFO, O. C. B.; GUIMARÃES, C. C.; SOARES, L. C. R.; NASCIMENTO, C. A. O. Integration of invasive and non-invasive methods to assess the occurrence of biogeochemical processes of natural attenuation of hydrocarbon contamination in a tropical environment. **Artigo em revisão**.

BAYARD, R.; BARNA, L.; MAHJOUR, B.; GOURDON, R. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 46, p. 61–80, 2000.

BECK, F. P.; CLARK, P. J.; PULS, R. W. Location and Characterization of Subsurface Anomalies Using a Soil Conductivity Probe. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 2, p. 55–59, 2000.

BEN-DOR, E.; BANIN, A. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, n. 2, p. 364-372. 1995.

BIACHE, C.; OUALI, S.; CEBRON, A.; LORGEUX, C.; COLOMBANO, S.; FAURE, P. Bioremediation of PAH-contaminated soil: consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. **Journal of Hazard Materials**, v. 329, p. 1-10, 2017.

BLUM, P.; SAGNER, A.; TIEHM, A.; MARTUS, P.; WENDEL, T.; GRATHWOHL, P. Importance of heterocyclic aromatic compounds in monitored natural attenuation for coal tar contaminated aquifers: A review. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 126, p. 181–194, 2011.

BOETTINGER, J. L. Alluvium and alluvial soils *In*: **Encyclopedia of Soils in the Environment**. Oxford, UK: Elsevier/Academic Press, 2005. p. 45–46.

BOTTACCHI, M. C.; COLONNA, T.; MANTOVANI, F.; MEDRI, M. Application of the OhmMapper resistivity-meter to detect the theatre of Sentinum Roman town by using 3D resistivity model. **Archéo Sciences**, v. 33, n. 33 (suppl.), p. 267–269, 2009. DOI: 10.4000/archeosciences.1673.

BOUWER, E. J.; MCCARTY, P. L. Modeling of trace organics biotransformation in the subsurface. **Ground Water**, v. 22 (4), p. 433-440. 1984. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1984.tb01414.x>

BRAID, M. D.; DANIELS, L. M.; KITTS, C. L. Removal of PCR inhibitors from soil DNA by chemical flocculation. **Journal of Microbiology Methods**, v. 52, p. 389–393, 2003.

BRAY, J. G. P.; VISCARRA ROSSEL, R.; McBRATNEY, A. B. Diagnostic screening of urban soil contaminants using diffuse reflectance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, v. 47, p. 433–442, 2009. DOI:10.1071/SR08068.

BROOKS, K. M. **Polycyclic aromatic hydrocarbon migration ballast and adjacent railway ties into from creosote-treated wetlands**. Washington, DC: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2004. 53 p.

CALLAHAN, B. J. *et al.* Bioconductor Workflow for Microbiome Data Analysis: from raw reads to community analyses. **F1000Research**, v. 5, p. 1492, 2 Nov. 2016b.

CALLAHAN, B. J. *et al.* DADA2: High resolution sample inference from Illumina amplicon data. **Nature Methods**, v. 13, n. 7, p. 581–583, July 2016a.

CALVET, R. Adsorption of organic chemical in soil. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 145-177, 1989.

CARDARELLI, E.; DI FILIPPO, G. Electrical resistivity and induced polarization tomography in identifying the plume of chlorinated hydrocarbons in sedimentary formation: a case study in Rho (Milan - Italy). **Waste Management and Research**, v. 27, n. 6, p. 595–602, 2009. DOI: 10.1177/0734242X09102524.

CASSIANI, G.; BINLEY, A.; KEMNA, A.; WEHRER, M.; OROZCO, A. F.; DEIANA, R.; BOAGA, J.; ROSSI, M.; DIETRICH, P.; WERBAN, U.; ZSCHORNACK, L.; GODIO, A.; JAFARGANDOMI, A.; DEIDDA, G. P. Noninvasive characterization of the Trecate (Italy) crude-oil contaminated site: links between contamination and geophysical signals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8914–8931, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2494-7.

CASSIDY, D. P.; WERKEMA JR, D. D.; SAUCK, W.; ATEKWANA, E.; ROSSBACH, S.; DURIS, J. The Effects of LNAPL Biodegradation Products on Electrical Conductivity Measurements. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, v. 6, p. 47-52, 2001.

CATEN, A.; DALMOLIN, R. S. D.; SILVA, E. B.; HEINEN, T. Z. H.; SAFANELLI, J. L. Avanços na observação e no conhecimento do solo via o sensoriamento próximo. **Agropecuária Catarinense**, v. 34, n. 1, p. 72-78, jan./abr. 2021.

CAVALCANTE, M. S. **Implantação e desenvolvimento da preservação de madeiras no Brasil**. São Paulo: IPT, 1983. 57p. (Pesquisa e desenvolvimento, 14).

CAVENAGHI, V. L. S. **Caracterização geométrica de alvos rasos no Sítio Controlado de Geofísica Rasa-II - IAG/USP através do uso de resistividade**

capacitiva. 2027. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2017.

CHAKRABORTY, S.; WEINDORF, D. C.; ZHU, Y.; LI, B.; MORGAN, C. L. S.; GE, Y.; GALBRAITH, J. Spectral reflectance variability from soil physicochemical properties in oil contaminated soils. **Geoderma**, v. 177–178, p. 80–89, Jan. 2012. doi:10.1016/j.geoderma.2012.01.018.

CHENG, X.; FORSYTHE, J.; PETERKIN, E. Biogeochemical Approaches to Assess PAH Pollution in an Urban Waterway. **Water Environment Research**, v. 87, n. 12, p. 2107–2119, 2015, DOI: 10.2175/106143015X14362865227436.

CHOIU, C. T. **Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems**, 1st ed., Wiley: New Jersey, 2002.

CHOO, H.; SONG, J.; LEE, W.; LEE, C. Effects of clay fraction and pore water conductivity on electrical conductivity of sand-kaolinite mixed soils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 147, p. 735-745, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.10.009>.

CHRISTY, C. D.; CHRISTY, T. M.; WITTIG, V. **A percussion probing tool for the direct sensing of soil conductivity**. Kansas: Geoprobe, 1994. 16 p. (Geoprobe System Technical Paper nº 94-10).

CLARK, R. N.; ROUSH, T. L. Reflectance spectroscopy: Quantitative analysis techniques for remote sensing applications. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, p. 6329–6340, 1984.

CLIMATE DATA. **Clima de São Paulo – Brasil**. Disponível em: <https://pt.climate-data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/sao-paulo-655/>. Acesso em: 22 dev. 2021.

CLOUTIS, E. A. Spectral reflectance properties of hydrocarbons: remote-sensing implications. **Science**, v. 245, p. 165-168, 1989.

COHEN, R. M.; MERCER, J. W. DNAPL Site Evaluation. **USEPA Publication**, v. EPA/600/R-, p. 1–369, 1993.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relação de áreas contaminadas**. São Paulo: Cetesb, 2023. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>. Acesso em: 02 maio 2023.

COOK, J. C. An Electrical Crevasse Detector. **Geophysics**, v. 21, n. 4, p. 1055–1070, 1956. DOI: 10.1190/1.1438300.

CORMAC, R.; GAVIN, K. LIBRIC, L. JURIC-KACUNIC, D. Automatic classification of fine-grained soils using CPT measurements and Artificial Neural Networks. **Advanced Engineering Informatics**, v. 36, p. 207–215, 2018. DOI: 10.1016/j.aei.2018.04.003.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim, Germany: Wiley, 2003.

CORWIN, D. L.; LESCH, S. M. Characterizing soil spatial variability with apparent soil electrical conductivity I. Survey protocols. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 46, p. 103–133, 2005. DOI: 10.1016/j.compag.2004.11.002.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. *In*: ALLEONI, R. F.; MELO, V. F. (ed.). **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 8.

DANIEL, C. G.; CAMPANELLA, R. G.; HOWIE, J. A.; GIACHETI, H. L. Specific depth cone resistivity measurements to determine soil engineering properties. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, V. 8, n. 1, p. 15-22, 2014.

DEMATTÊ *et al.* The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view, application and challenges. **Geoderma**, v. 354, Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.05.043>.

DEMATTÊ, J. A. M.; MORGAM, C. L. S.; CHABRILLAT, S.; RIZZO, R.; FRANCESCHINI, M. H. D.; TERRA, F. S.; VASQUEZ, G. M.; WETTERLIND, J. Section X Soils: Spectral sensing from ground to space in soil science: state of the art, applications, potential, and perspectives. *In*: THENKABAIL, P. S. (ed.). **Land resources monitoring, modeling, and mapping with remote sensing**. Boca Raton: CRC Press, 2015. Cap. 24. DOI: 10.1201/b19322.

DEMATTÊ, J. A. M.; TERRA, F. S. Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, v. 217–218, p. 190–200, 2014.

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Toxicological Profile for Wood Creosote, Coal Tar Creosote, Coal Tar, Coal Tar Pitch, and Coal Tar Pitch Volatiles. **ATSDR's Toxicological Profiles**, Sept., 2002. DOI: 10.1201/9781420061888_ch66.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. *In*: ALLEONI, R. F.; MELO, V. F. (ed.). **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 11.

DOUGLAS, R. K.; NAWAR, S.; ALAMAR, M. C.; MOUAZEN, A. M.; COULON, F. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 147–155, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.201710.323.

DOYLE, J. J.; DOYLE, J. L. A rapid DNA isolation procedure for small quantities of fresh leaf tissue. **Phytochemistry Bulletin**, v. 19, p. 11–15, 1987.

ELIS, V. R.; BARROSO, C. M. R.; CHANG, H. K. Aplicação de ensaios de resistividade na caracterização do sistema Aquífero Barreiras / Marituba em Maceió – AL. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 22, n. 2, p. 101–113, 2004. DOI: 10.1590/s0102-261x2004000200001,

ELKATEB, T.; CHALATURNYK, R.; ROBERTSON, P. K. An overview of soil heterogeneity: Quantification and implications on geotechnical field problems. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 40, n. 1, p. 1–15, 2003. DOI: 10.1139/t02-090.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. [S.l.]: Embrapa Solos, 2018. 355 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2005.

ENGELMANN, C.; HÄNDEL, F.; BINDER, M.; YADAV, P. K.; DIETRICH, P.; LIEDL, R.; WALTHER, M. The fate of DNAPL contaminants in non-consolidated subsurface systems – discussion on the relevance of effective source zone geometries for plume propagation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 375, n. 4, p. 233–240, Apr. 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.04.083.

ETIENNE, M. R.; RICHTER, C.; SCHRAMM, W. H. **Geoelectrical imaging of a hydrocarbon plume at the lookout release site**. St , Helena Parish, Louisiana: Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions, 2010. v. 60, p. 235–240.

FANG, Q.; HONG, H.; ZHAO, L.; KUKOLICH, S.; YIN, K.; WANG, C. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy for investigating soil mineralogy: a review. **Journal of Spectroscopy**, n. 2, p. 1-14, 2018. DOI: 10.1155/2018/3168974.

FERNANDES, C. E. M. **Fundamentos de prospecção geofísica**. Rio de Janeiro: Interciência, 1984. 190 p.

FERREIRA, M. M. Caracterização física do solo. *In*: VAN LIER, Q. J. (ed.). **Física do Solo**. Viçosa: SBCS, 2010. Cap. 1.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. **International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps**. Rome: FAO, 2015. 192 p. (IUSS Working Group WRB - World Soil Resources Reports, 106).

FORRESTER, S.; JANIK, L.; McLAUGHLIN, M. An infrared spectroscopic test for total petroleum hydrocarbon (TPH) contamination in soils. *In*: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, SOIL SOLUTIONS FOR A CHANGING WORLD, 19. 2010. **Proceedings [...]**. Brisbane, Australia: International Union of Soil Sciences, 2010.

FRENCH, H. K.; KASTNER, M.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. New approaches for low-invasive contaminated site characterization, monitoring and modelling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 15, p. 8893–8896, 2014.

GAJDOŠ, V.; KRÁL, V. Influence of hydrocarbon pollution to soil conductivity. *In*: EEGS SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 8., 1995, Orlando, Florida. **Proceedings [...]**. [S.l.]: European Association of Geoscientists & Engineers, 1995. DOI: 10.3997/2214-4609-pdb.206.1995_077.

GANDOLFO, O. C. B. **Um estudo do imageamento geolétrico na investigação rasa**. 2007. 234 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.. DOI 10.11606/T.44.2007.tde-25042008-142218

GEOMETRICS INC. **OhmMapper TR1 Operation Manual**. San Jose, California: Geometrics Inc., 2001. 147 p.

GOBRECHT, A.; BENDOULA, R.; ROGER J-M.; BELLON-MAUREL, V. Combining linear polarization spectroscopy and the representative layer theory to measure the Beer-Lambert law absorbance of highly scattering materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 53, p. 486–494, 2015.

GODSY, E. M. **Microbial degradation of creosote derived compounds in natural and laboratory microcosms**. Menlo Park, California: USEPA, 1992.

GOERLITZ, D. F.; TROUTMAN, D. E.; GODSY, E. M.; FRANKS, B. J. Migration of Wood-Preserving Chemicals in Contaminated Groundwater in a Sand Aquifer at Pensacola, Florida. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 955–961, 1985. DOI: 10.1021/es00140a012.

GOLDENSTEIN, L.; ROSSINI, R. E. O bairro industrial do Jaguaré, SP. **Boletim Paulista de Geografia**, n. 47, p. 30-72, 1972.

GOLOBOČANIN, D. D.; ŠKRBIĆ, B. D.; MILJEVIĆ, N. R. Principal component analysis for soil contamination with PAHs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 72, n. 2, p. 219–223, 2004. DOI: 10.1016/j.chemolab.2004.01.017.

GONG, B.; WU, P.; RUAN, B.; ZHANG, Y.; LAI, X.; YU, L.; ZHI DANG, Y. L. Differential regulation of phenanthrene biodegradation process by kaolinite and quartz and the underlying mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 349, p. 51-59, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.01.046.

GOVEAS, L. C.; MENEZES, J.; SALIAN, A.; KRISHNA, A.; ALVA, M.; BASAVAPATTAN, B.; SAJANKILA, S. P. Petroleum hydrocarbon degradation in soil augmented with used engine oil by novel *Pantoea wallisii* SS2: Optimisation by response surface methodology. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, May 2020. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101614>.

GUPTE, A.; TRIPATHI, A.; PATEL, H.; RUDAKIYA, D.; GUPTE, S. Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs): A Perspective. **The Open Biotechnology Journal**, v. 10, p. 363-378, 2016.

GUIRELI NETTO, L.; BARBOSA, A. M.; GALLI, V. L.; PEREIRA, J. P. S.; GANDOLFO, O. C. B.; B., C. A. Application of invasive and non-invasive methods of geo-environmental investigation for determination of the contamination behavior by organic compounds. **Journal of Applied Geophysics**, v. 178, art. 104049, 2020. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2020.104049.

GUY, E. D.; DANIELS, J. J.; HOLT, J.; RADZEVICIUS, S. J.; VENDI, A. Electromagnetic Induction and GPR Measurements for Creosote Contaminant Investigation. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, v. 5, n. 2, p. 11–19, 2000.

HALIHAN, T.; MACE, C.; SICKBERT, T. **Geophysical investigation of petroleum contaminated ground water using electrical resistivity**. Oklahoma: Oklahoma Department of Environmental Quality Land Protection, 2009. 25 p.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 1–15, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>.

HENDERSON, T. L.; BAUMGARDNER, M. F.; FRANZMEIER, D. E.; STOTT, D. E.; COSTER, D. C. High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. **Soil Sci Soc Am J**. 1992; 56:865-72.

HICKIN, A. S.; KERR, B.; BARCHYN, T. E.; PAULEN, R. C. Using ground-penetrating radar and capacitively coupled resistivity to investigate 3-D fluvial architecture and grain-size distribution of a gravel floodplain in northeast British Columbia, Canada. **Journal of Sedimentary Research**, v. 79, n. 6, p. 457–477, 2009. DOI: 10.2110/jsr.2009.044.

HOMSHER, M. I.; F, HAEBERER, P. J.; MARSDEN, R. K.; MITCHUM, D.; NEPTUNE, J. W. Performance based criteria: a panel discussion. **Environmental Laboratory**, Oct./Nov. 1991.

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T. F.A.; McBRATNEY, A. B.; PALLASSER, R.; POZZA L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241–242, 180–209, 2015.

HULING, S. G.; WEAVER, J. W. **Ground water issue: Dense nonaqueous phase liquids**. Washington, DC: National Service Center for Environmental Publications, United States Environmental Protection Agency, 1991. 21 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Tecnologia em preto e branco**. organização Marcos Paulo Ferreira. 1 ed. Rio de Janeiro, Versal, 2018. 192 p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Investigação detalhada - Área da Antiga Unidade de Tratamento de Madeiras Jaguaré, bairro Jaguaré. São Paulo – SP**. São Paulo: IPT, 2019.

IZAWA, M. R. M.; APPLIN, D. M.; NORMAN, L.; CLOUTIS, E. A. Reflectance spectroscopy (350–2500 nm) of solid-state polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Icarus**, v. 237, p. 159–181, 2014.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, **Ciência Rural**, v. 37, n. 4, p. 1192–1201, 2007. DOI: 10.1590/s0103-84782007000400049.

JIA, H. Z.; ZHAO, S.; SHI, Y. Formation of environmentally persistent free radicals during the transformation of anthracene in different soils: roles of soil characteristics and ambient conditions. **The Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 214-223, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.056.

JOHANSEN, S. S.; HANSEN, A. B.; MOSBÆK, H.; ARVIN, E. Identification of heteroaromatic and other organic compounds in groundwater at creosote-contaminated sites in Denmark. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 17, n. 2, p. 106–115, 1997.

JONES, K. C.; ALCOCK, R. E.; JOHNSON, D. L.; SEMPLE, K. T.; WOOLGAR, P. J. Organic chemicals in contaminated land: analysis, significance and research priorities **Land Contamination and Reclamation**, v. 4, n. 3, p. 189–198, 1996.

JÚLIO, A. D. L.; SILVA, U. C. M.; MEDEIROS, J. D.; MORAIS, D. K.; SANTOS, V. L. Metataxonomic analyses reveal differences in aquifer bacterial community as a function of creosote contamination and its potential for contaminant remediation. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-47921-y.

JUNIPER, S. K.; CAMBON, M. A.; LESONGEUR, F.; BARBIER, G. Extraction and purification of DNA from organic rich subsurface sediments (ODP Leg 169S). **Marine Geology**, v. 174, p. 241–247, 2001.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. *In: Tópicos ciência do solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 107-138.

KARDANPOUR, Z.; JACOBSEN, O. S.; ESBENSEN, K. H. Soil heterogeneity characterization using PCA (Xvariogram) - Multivariate analysis of spatial signatures for optimal sampling purposes. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 136, p. 24–35, 2014. DOI: 10.1016/j.chemolab.2014.04.020,

KASTNER, M.; BRAECKEVELT, M.; DOBERL, G.; CASSINANI, G.; PAPINI, M. P.; LEVEN-PFISTER, C.; VAN REE, D. **Model-driven soil probing, site assessment and evaluation - guidance on technologies**. Rome: Sapienza University of Rome. 2012. 328 p.

KEUPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A.; LERNER, D. N. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Bristol: Environment Agency, 2003. 67 p.

KHODADOUST, A. P.; BAGCHI, R.; SUIDAN, M. T.; BRENNER, R. C.; SELLERS, N. G. Removal of PAHs from highly contaminated soils found at prior manufactured gas operations. **The Journal of Hazardous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 159-74, 2000. DOI: 10.1016/s0304-3894(00)00286-7.

KIMAK, C.; NTARLAGIANNIS, D.; SLATER, L. D.; ATEKWANA, E. A.; BEAVER, C. L.; ROSSBACH, S.; PORTER, A.; USTRA, A. Geophysical monitoring of hydrocarbon biodegradation in highly conductive environments. **Journal of Geophysical Research Biogeosciences**, v. 124, n. 4, Feb. 2019. DOI: 10.1029/2018JG004561.

KLINDWORTH, A.; PRUESSE, E.; SCHWEER, T.; PEPLIES, J.; QUAST, C.; HORN, M.; GLÖCKNER, F. O. Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. **Nucleic Acids Research**, v. 41, n. 1, p. 1, 2013.

KLUTE, A, **Methods of soil analysis, part 1, physical and mineralogical methods**. 2 nd ed. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Agronomy Monographs, 1986. DOI: 10.1002/gea.3340050110.

KNADEL, M.; PENG, Y.; HERMANSEN, C.; NORGAARD, T.; GISLUM, R.; JONGE, L. W.; MOLDRUP, P.; GREVE, M. H. Determining the clay/organic carbon ratio by visible near infrared spectroscopy. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY*, 17., 2015, Foz do Iguassu. **Proceedings [...]: [S.l.: s.n.]**, 2015.

KO, E. J.; KIM, K. W.; PARK, K.; KIM, J. Y.; KIM, J.; HAMM, S. Y.; LEE, J. H.; WACHSMUTH, U. Spectroscopic interpretation of PAH-spectra in minerals and its possible application to soil monitoring. **Sensors**, v. 10, n. 4, p. 3868–3881, 2010. DOI: 10.3390/s100403868.

KOKALY, R. F. Investigating a physical basis for spectroscopic estimates of leaf nitrogen concentration. **Remote Sensing of Environment**, v. 75, p. 153 – 161. 2001.

KONEČNÝ, F.; BOHÁČEK, Z.; MÜLLER, P.; KOVÁŘOVÁ, M.; SEDLÁČKOVÁ, I. Contamination of soils and groundwater by petroleum hydrocarbons and volatile organic compounds - Case study: ELSLAV BRNO. **Bulletin of Geosciences**, v. 78, n. 3, p. 225–239, 2003. DOI: 10.3140/bull.geosci.2003.03.225.

KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, C.; RUBE, F. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorol. Meteorologische Zeitschrift* v. 15, n. 3, p. 259 – 263, 2006. DOI: 10.1127/0941-2948/2006/0130.

KRESS, W. H.; TEEPLE, A. P. **Two-Dimensional Resistivity Investigation of the North Cavalcade Street Site**. Houston, Texas: USGS/USEPA, 2005. 34 p. (Scientific Investigations Report 2005-5205).

KUEPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A.; LERNER, D. N. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Almondsbury: Bristol Environment Agency R&D Publication, 2003.

KÜNH, F.; OPPERMANN, K.; HÖRIG, B. Hydrocarbon Index – an algorithm for hyperspectral detection of hydrocarbons. **International Journal of Remote Sensing**, v. 25, n. 12, p. 2467-2473, 2004.

KURAS, O.; BEAMISH, D.; MELDRUM, P. I.; OGILVY, R. D. Fundamentals of the capacitive resistivity technique. **Geophysics**, v. 71, n. 3, p. G135–G152, 2006. DOI: 10.1190/1.2194892.

LAIRD, D. A.; SAWHNEY, B. L. Reactions of pesticides with soil minerals. *In: DIXON, J. B. et al. (ed.). Soil mineralogy with environmental applications*. Madison: SSSA, 2002. p. 766-794. DOI: 10.2136/sssabookser7.c26

LAL, R. Erodibility and erosivity. *In: LAL, R. et al. Soil erosion research methods*. Washington: **Soil and Water Conservation Society**, 1988.

LAMMOGLIA, T. **Sensoriamento remoto ótico & exploração petrolífera onshore e offshore**. 2010. 261 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

LANGMUIR, D. **Aqueous environmental geochemistry**. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1997. 600 p.

LEE, S. K.; CHO, S. J.; SONG, Y.; CHUNG, S. H. Capacitively-coupled Resistivity Method - Applicability and Limitation. **Korean Society of Earth and Exploration Geophysicists**, v. 5, n. 1, p. 23–32, 2002.

LERNER, D. N.; KUEPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A. An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface. **Environment Agency R&D Publication. 133**. EA, Bristol. 2003.

LI, X.; XU, H.; GAO, B.; YANG, Z.; SUN, Y.; SHI, X. Cotransport of *Herbaspirillum chlorophenicum* FA1 and heavy metals in saturated porous media: Effect of ion type and concentration. **Environmental Pollution**, v. 254, part A, p. 112940, Nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.108>.

LI, Y.; ABRIOLA, L. M.; PHELAN, T. J.; RAMSBURG, C. A.; PENNELL, K. D. Experimental and numerical validation of the total trapping number for prediction of DNAPL mobilization. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 23, p. 8135–8141, 2007. DOI: 10.1021/es070834i,

LI, Y.; ABRIOLA, L. M.; PHELAN, T. J.; RAMSBURG, C. A.; PENNELL, K. D. Experimental and Numerical Validation of the Total Trapping Number for Prediction of DNAPL Mobilization. **Environmental Science & Technology**, v. 41, 8135–8141, 2007.

LIU, J.; ZHAO, S.; ZHANG, R.; DAI, Y.; ZHANG, C.; JIA, H.; GUO, X. How important is abiotic dissipation in natural attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil?. **Science of The Total Environment**, v. 758, Mar. 2021a. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143687.

LIU, Y.; HU, H.; ZANAROLI, G.; XU, P.; TANG, H. A *Pseudomonas* sp. strain uniquely degrades PAHs and heterocyclic derivatives via lateral dioxygenation pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, 5 Feb. 2021b. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123956.

LIU, Z.; GAN, Z.; GU, J.; SU, H.; YU, H. Volatilization loss of 6 PAHs with 2–4 rings related to coal extracts. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 38, p. 457-463, 2018. Doi: 10.1080/10406638.2016.1244088.

LOIBNER, A.; JENSEN, J.; TER LAAK, T.; CELIS, R.; HARTNIK, T. Chapter 2 - Sorption and ageing of soil contamination. *In*: JENSEN, J.; MESMAN, M. (ed.). **Ecological risk assessment of contaminated land: decision support for site specific investigations**. Bilthoven: RIVM, 2006. Cap. 2, p. 19–29. (RIVM report number 711701047).

LOKE, M. H.; CHAMBERS, J. E.; RUCKER, D. F.; KURAS, O.; WILKINSON, P. B. Recent developments in the direct-current geoelectrical imaging method. **Journal of Applied Geophysics**, v. 95, p. 135–156, 2013.

LUCIUS, J. E.; OLHOEFT, G. R.; HILL, P. L.; DUKE, S. K. **Properties and hazards of 108 selected substances**. Santa Ana, CA: U.S. Geological Survey, 1992. 560 p.

LUZ, R. A.; RODRIGUES, C. Reconstituição geomorfológica de planícies fluviais urbanizadas: o caso do Rio Pinheiros, São Paulo-SP. **Revista Brasileira de Geomorfologia** v. 14, n. 1, 2013.

MAIGARI, A. U.; MAIGARI, M. U. Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 6, n. 4, 1449, Apr.-2015.

MARTIN, M. Cutadapt removes adapter sequences from high-throughput sequencing reads. **EMBNETjournal**, v. 17, n. 1, p. 10–12, 2 May 2011.

MARTIN-LAURENT, F.; PHILIPPOT L.; HALLET, S; CHAUSSOD, R.; GERMON, J. C.; SOULAS, G.; CATROUX, G. DNA extraction from soils: old bias for new microbial diversity analysis methods. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 5, p. 2354-9, May 2001. DOI: 10.1128/AEM.67.5.2354-2359.2001.

MAYER, A. S.; MILLER, C. T.; MAYER, A. S.; MILLER, C. T. The influence of porous medium characteristics and measurement scale on pore-scale distributions of residual nonaqueous-phase liquids. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 11, n. 3-4, p. 189-213, Nov. 1992.

MCCALL, W. ; CHRISTY, T. M.; PIPP, D.; TERKELSEN, M.; CHRISTENSEN, A.; WEBER, K.; ENGELSEN, P. Field application of the combined membrane-interface probe and hydraulic profiling tool (MiHpt). **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 34, n. 2, p. 85-95, 2014.

MCCALL, W.; CHRISTY, T. M.; EVALD, M. K. Applying the HPT-GWS for hydrostratigraphy, Water Quality and Aquifer Recharge Investigations. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 37, n. 1, p. 78–91, 2017. DOI: 10.1111/gwmr.12193,

MCNEILL, J. D. Rapid, accurate mapping of soil salinity by electromagnetic ground conductivity meters. *In: Advances in measurement of soil physical properties: bringing theory into practice.* Madison, WI: Soil Science Society of America, 1992. p. 209-229. (SSSA Spec Publ. 30).

MEHARG, A. A.; WRIGHT, J.; DYKE, H.; OSBORN, D. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. **Environmental Pollution**, v. 99, p. 29-36, 1998.

MEI, G. Summary on several key techniques in 3D geological modeling. **The Scientific World Journal**, v. 2014, ID 723832, 11 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/723832>.

MELBER, C.; KIELHORN, J.; MANGELSDORF, I. **Coal tar creosote**. Hanover, Germany: Fraunhofer Institute of Toxicology and Experimental Medicine, 2004. 140 p. (Concise International Chemical Assessment Document 62).

MELLO, D. C.; SAFANELLI, J. L.; POPPIEL, R. R.; VELOSO, G. V.; CABRERO, D. R. O.; GRESCHUK, L. T.; MELLO, F. A. O.; FRANCELINO, M. R.; KER, J. C.; LEITE, E. P.; FERNANDES-FILHO, E. I.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DEMATTÊ, J. A. M. Soil apparent electrical conductivity survey in different pedoenvironments by geophysical sensor EM38: a potential tool in pedology and pedometry studies. **Geocarto**

International, v. 37, n. 26, p. 13057-13078, 2022. DOI: 10.1080/10106049.2022.2076913.

MELO, M. S.; RICCOMINI, C.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F. F. M. Datações C14 em sedimentos Quaternários da Grande São Paulo. In: **Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário**, 1., 1987, Porto Alegre. Anais [...]. Viçosa: ABEQUA, 1987. p. 427–436.

MELO, V. F.; WYPYCH, F. Caulinita e Haloisita. In: ALLEONI, R. F.; MELO, V. F. (ed.). **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 7.

MERTENS, F. M.; PÄTZOLD, S.; WELP, G. Spatial heterogeneity of soil properties and its mapping with apparent electrical conductivity. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 2, p. 146–154, 2008. DOI: 10.1002/jpln.200625130.

MEWAFY, F. M.; ATEKWANA, E. A.; WERKEMA, D. D.; SLATER, D.; NTARLAGIANNIS, D.; REVIL, A.; SKOLD, M.; DELIN, G. N. Magnetic susceptibility as a proxy for investigating microbially mediated iron reduction. **Geophysical Research Letters**, v. 38, n. 21, 2011. DOI: 10.1029/2011GL049271.

MEWAFY, F.M.; WERKEMA, D. D.; ATEKWANA, E. A.; SLATER, L. D.; ABDEL AAL, G.; REVIL, A.; NTARLAGIANNIS, D. Evidence that bio-metallic mineral precipitation enhances the complex conductivity response at a hydrocarbon contaminated site. **Journal of Applied Geophysics**, v. 98, p. 113–123, 2013. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2013.08.011,

MEYER, S.; CARTELLIERI, S.; STEINHART, H. Simultaneous determination of PAHs, hetero-PAHs (N, S, O), and their degradation products in creosote-contaminated soils, Method development, validation, and application to hazardous waste sites. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 18, p. 4023–4029, 1999. DOI: 10.1021/ac990136j.

MINASNY, B.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; ODGERS, N.; McBRATNEY, A. B. Pedometrics. In: **Reference module in earth systems and environmental sciences [S.l.]**: Elsevier, 2014. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.09163-6.

MOHAPATRA B.; PHALE, P. S. Microbial degradation of naphthalene and substituted naphthalenes: metabolic diversity and genomic insight for bioremediation. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 9, p. 602445, 2021. DOI: 10.3389/fbioe.2021.602445

MONTEIRO, M. D.; GURGUEIRA, M. D.; ROCHA, H. C. Geologia da Região Metropolitana de São Paulo. In: **Twin Cities: solos das regiões metropolitanas de São Paulo e Curitiba**. São Paulo: D'Livros, 2012. 512 p.

MORAES, C. S.; USTRA, A. T.; BARBOSA, A. M.; IMBERNON, R. A. L.; TENGAN, C. M. U. Magnetic signatures of a creosote oil contaminated site: case study in São Paulo, Brazil. **Scientific Reports**, v. 12, n. 21853, 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-23493-2.

MOREL, J, L.; SCHWARTZ, C.; FLORENTIN, L. Urban soils. In: **Encyclopedia of Soils in the Environment**. Oxford, UK: Elsevier/Academic Press, 2005. p. 202–208.

MORYA, R.; SALVACHÚA, D.; THAKUR, I. S.; *Burkholderia*: An Untapped but Promising Bacterial Genus for the Conversion of Aromatic Compounds. **Trends in Biotechnology**, v. 38, n. 9, p. 963-975, Sept. 2020. DOI: 10.1016/j.tibtech.2020.02.008.

MOTLAGH, A. M.; BHATTACHARJEE, A. S.; COUTINHO, F. H.; DUTILH, B. E.; CASJENS, S. R.; GOEL, R. K. Insights of Phage-Host Interaction in Hypersaline Ecosystem through Metagenomics Analyses. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, art. 352, 2017.

MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F. Química dos solos ácidos. *In*: ALLEONI, R. F.; MELO, V. F. (ed.). **Química e Mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 17.

MOUAZEN, A. M.; SAEYS, W.; XING, J.; BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. Near infrared spectroscopy for agricultural materials: an instrument comparison. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.13, n. 2, p. 87-97. 2005.

MUELLER, J. G.; CHAPMAN, P. J.; PRITCHARD, P. H. Creosote-contaminated sites, Their potential for bioremediation. **Environmental Science & Technology**, v. 23, n. 10, p. 1197–1201, 1989. DOI: 10.1021/es00068a003.

MURPHY, B. L.; BROWN, J. Environmental forensics aspects of PAHs from wood treatment with creosote compounds. **Environmental Forensics**, v. 6, n. 2, p. 151–159, 2005. DOI: 10.1080/15275920590952829.

MURRAY, C. F. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 11, p. 1392, 1998. DOI: 10.1021/ed075p1392.

NANNI, M. R.; DEMATTÊ, J. A. M. Spectral reflectance methodology in comparison to traditional soil analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, p. 393–407, 2006.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Contaminants in the subsurface**: source zone assessment and remediation. Washington, D.C.: National Academies Press, 2004, DOI: 10.17226/11146.

NET, S.; EL-OSMANI, R.; PRYGIEL, E.; RABODONIRINA, S.; DUMOULIN, D.; OUDDANE, B. Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 148, p. 181–188, 2015. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.09.008.

NG, W.; MINASNY, B.; MALONE, B. P.; SARATHJITH, M. C.; DAS, B. S. Optimizing wavelength selection by using informative vectors for parsimonious infrared spectra modelling. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 158, p. 201–210, 2019.

NI, Z.; ZHANG, C.; WANG, Z.; ZHAO, S.; FAN, X.; JIA, H. Performance and potential mechanism of transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various iron oxides. **The Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123993.1–123993.8, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123993.

NI, Z.; ZHANG, C.; WANG, Z.; ZHAO, S.; FAN, X.; JIA, H. Performance and potential mechanism of transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various

iron oxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, art. 123993, Feb. 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123993.

NIELSEN, D. M. **Practical handbook of environmental site characterization and ground-water monitoring**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

NOGALES, J.; GARCÍA, J. L.; DÍAZ, E. Degradation of aromatic compounds in pseudomonas: a systems biology view. **Aerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils, and Lipids**. Cham: Springer, 2019. p. 639–687.

OKPARANMA, R. N.; COULON, F.; MOUAZEN, A. M. Department Analysis of petroleum-contaminated soils by diffuse reflectance spectroscopy and sequential ultrasonic solvent extraction-gas chromatography. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 298-305, 2014.

OKPARANMA, R. N.; MOUAZEN, A. M. Visible and near-infrared spectroscopy analysis of a polycyclic aromatic hydrocarbon in soils. **The Scientific World Journal**, v. 2013, art. 160360, 2013. DOI: 10.1155/2013/160360.

OLHOEFT, G. R. Clay-organic reactions measured with complex resistivity. *In: SEG TECHNICAL PROGRAM EXPANDED ABSTRACTS*, 1984, Atlanta. **Proceedings [...]**. Houston, Texas: Society of Exploration Geophysicists, 1984. p. 356–358. DOI: 10.1190/1.1894009.

OLIVEIRA, R. S.; REGINATO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. *In: ALLEONI, R. F.; MELO, V. F. (ed.). Química e Mineralogia do solo*. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. 15.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 16 jul. 2023.

PABÓN, R. E. C.; SOUZA FILHO, C. R.; OLIVEIRA, W. J. Reflectance and imaging spectroscopy applied to detection of petroleum hydrocarbon pollution in bare soils. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1224–1236, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.231.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2019.

PELLERIN, L.; GROOM, D.; JOHNSTON, J. **Characterization of an old diesel fuel spill? Results of a multireceiver OhmMapper survey**. Bunnik: European Association of Geoscientists & Engineers, 2003.

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

PERROTA, M. M.; SALVADOR, E. D.; LOPES, R. C.; D'AGOSTINO, L. Z.; CHIEREGATI, L. A.; PERUFFO, N.; GOMES, S. D.; SACHS, L. L. B.; MEIRA, V. T.; GARCIA, M. G. M.; LACERDA FILHO, J. V. **Geologia e recursos minerais do estado**

de São Paulo. CPRM, 2006. Disponível em <https://rigeo.sgb.gov.br/handle/doc/2966>. Acesso em: 20 outubro de 2022.

PETERS, C. A.; MUKHERJI, S.; KNIGHTES, D.; WEBER, W. J. Phase stability of multicomponent NAPLs containing PAHs. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 9, p. 2540–2546, 1997. DOI: 10.1021/es960948m.

POLLARD, S. T.; HRUDEY, S. E.; FEDORAK, P. M. Biorremediation of petroleum and creosote-contaminated soils: a review of constraints. **Waste Management & Research**, v. 12, p. 173-194, 1994.

POULSEN, M. M.; KUEPER, B. H. A Field Experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 889–895, 1992.

POWER, C.; GERHARD, J.; TSOURLOS, P. **Goelectrical monitoring of dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) remediation: numerical, experimental, and field studies**. Houston, Texas: Society of Exploration Geophysicists, 2021. p. 3155–3159. DOI: 10.1190/segam2021-3584111.1.

POWERS, S. E.; ABRIOLA, L. M.; DUNKIN, J. S.; WEBER, W. J. Phenomenological models for transient NAPL-water mass-transfer processes. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 16, p. 1–33, 1994. DOI: 10.1016/0169-7722(94)90070-1.

POWERS, S. E.; ABRIOLA, L. M.; WEBER, W. J. An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates. **Water Resources Research**, v. 28, n. 10, p. 2691–2705, 1992. DOI: 10.1029/92WR00984.

POWERS, S. E.; TAMBLIN, M. E. Wettability of porous media after exposure to synthetic gasolines. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 19, n. 2, p. 105-125, 1995. DOI: 10.1016/0169-7722(95)00008-J.

PREFEITURA MUNICIPAL DE SÃO PAULO. **Sobrevoos da cidade de São Paulo de 2004**. Disponível em: [http:// geosampa.prefeitura.sp.gov.br](http://geosampa.prefeitura.sp.gov.br). Acesso em: 20 outubro de 2022.

PURNOMO, A. S.; RIZQI, H. D.; HARMELIA L.; ANGGRAENI, S. D.; MELATI, R. E.; DAMAYANTI, Z. H.; SHAFWAH, O. M.; KUSUMA, F. C. Biodegradation of crude oil by *Ralstonia pickettii* under high salinity medium. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 15, n. 3, p. 377-380, 2019.

REEVES III, J. B. Near- versus mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for soil analysis emphasizing carbon and laboratory versus on-site analysis: where are we and what needs to be done?. **Geoderma**, v. 158, n. 1–2, p. 3–14, 2010.

REID, B. J.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment. **Environmental Pollution**, v. 108, n. 1, p. 103–112, 2000. DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00206-7.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. **Mineralogia de solos brasileiros - interpretação e aplicações**. Lavras: UFLA, 2011. 187 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; SILVA, S.H.G. **Da rocha ao solo: enfoque ambiental**. Lavras: UFLA, 2019.

REYNOLDS, J. M. **An introduction to applied and environmental geophysics**. 2nd ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2011. 696 p.

REYNOLDS, J. M. **An introduction to applied and environmental geophysics**. New Jersey: John Wiley & Sons, 1997. 778 p.

RICCOMINI, C. Arcabouço estrutural e aspectos do tectonismo gerador e deformador da Bacia Bauru no Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 27, p. 153-162. 1997.

RICCOMINI, C.; COIMBRA, A. M. Geologia da bacia sedimentar. *In*: FERREIRA, A. A.; ALONSO U. R.; LUZ, P. L. (ed). **Solos da cidade de São Paulo**. São Paulo: ABMS/ABEF, 1992. p. 37-94.

RIVARD, B.; LYDER, D.; FENG, J.; GALLIE, A.; CLOUTIS, E.; DOUGAN, P.; GONZALEZ, S.; COX, D.; LIPSETT, M. G. Bitumen content estimation of athabasca oil sand from broad band infrared reflectance spectra. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 88, n. 5, p. 830-838, Oct. 2010.

RIYIS, M. T.; DERRITE, R. M.; RIYIS, M. T. Uso de lâmpada de ultravioleta (UV) para varredura vertical de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. **InterfacEHS – Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 10, n. 1, 2015.

ROBINSON, K. G.; FARMER, W. S.; NOVAK, J. T. Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by acclimated bacteria. **Water Research**, v. 24, n. 3, p. 345–350, 1990. DOI: 10.1016/0043-1354(90)90011-T.

RODRIGUES, A. S. L.; NALINI JÚNIOR, H. A. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 2, p. 155–165, 2009. DOI: 10.1590/s0370-44672009000200006.

RODRIGUEZ, S. K. **Geologia Urbana da Região Metropolitana de São Paulo**. 1998. 171 f. Tese (Doutorado) - Programa de Geologia Sedimentar, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

ROGERS, S. W.; ONG, S. K.; KJARTANSON, B. H.; GOLCHIN, J.; STENBACK, G. A. Natural attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated sites: Review, Practice Periodical of Hazardous. **Toxic, and Radioactive Waste Management**, v. 6, n. 3, p. 141–155, 2002. DOI: 10.1061/(ASCE)1090-025X(2002)6:3(141).

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 30 p.

ROSIN, N. A.; DEMATTÊ, J. A. M.; POPPIEL, R. R.; SILVERO, N. E. Q.; RODRIGUEZ-ALBARRACIN, H. S.; ROSAS, J. T. F.; GRESCHUK, L. T.; BELLINASSO, H.; MINASNY, B.; GOMEZ, C.; MARQUES JÚNIOR, J.; FERNANDES, K. Mapping Brazilian soil

mineralogy using proximal and remote sensing data. **Geoderma**, v. 432, art. 116413, 2023.

RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: a comparison with Photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 497-508, 2015.

RUBIO-CLEMENTE, A.; TORRES-PALMA, R. A.; PEÑUELA, G. A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 201–225, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.126.

SAADA, A.; SIFFERT, B.; PAPIRER, E. Comparison of the Hydrophilicity/Hydrophobicity of Illites and Kaolinites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 174, n. 1. p. 185-190, 1995.

SAMOUËLIAN, A.; COUSIN, I.; TABBAGH, A.; BRUAND, A.; RICHARD, G. Electrical resistivity survey in soil science: a review. **Soil and Tillage Research**, v. 83, n. 2, p. 173–193, 2005. DOI: 10.1016/j.still.2004.10.004.

SAUCK, W. A. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments, **Journal of Applied Geophysics**, v. 44, n. 2–3, p. 151-165, 2000. DOI: 10.1016/S0926-9851(99)00021-X.

SCHÄFFER, A.; KÄSTNER, M.; TRAPP, S. A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. **Environmental Sciences Europe**, v. 30, art. 51, p. 30:51, 2018.

SCHMUTZ, M.; REVIL, A.; VAUDELET, P.; BATZLE, M.; VINAÑO, P. F.; WERKEMA, D. D. Influence of oil saturation upon spectral induced polarization of oil-bearing sands. **Geophysical Journal International**, v. 183, n. 1, Oct. 2010. DOI: 10.1111/j.1365-246X.2010.04751.x.

SCHÖN, J. H. Pore space properties. In: SCHÖN, J. H. (ed.). **Handbook of petroleum exploration and production: physical properties of rocks**. [S.l.]: Elsevier, 2011. v. 8, cap. 2, p. 17-73.

SCHUEISTER, M. K.; BUTLER, J. J.; FRANSEEN, E. K.; WYSOCKI, D. A.; DOOLITTLE, J. A. High-resolution stratigraphic characterization of unconsolidated deposits using direct-push electrical conductivity logging: a floodplain-margin example. In: BRIDGE, J.S.; HYNDMAN, D. W. (ed.). **Aquifer Characterization**. Oklahoma: Society for Sedimentary Geology, 2004. p. 67–78. DOI: 10.2110/pec.04.80.0067,

SCHULMEISTER, M. K.; BUTLER, J. J.; HEALEY, J. M.; ZHENG, L.; WYSOCKI, D. A.; MCCALL, G. W. Direct-push electrical conductivity logging for high-resolution hydrostratigraphic characterization. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 23, n. 3, p. 52–62, 2003.

SCHUMACHER, D. Hydrocarbon-Induced Alteration of Soils and Sediments, In: Hydrocarbon Migration and Its Near-Surface Expression. In: **Hydrocarbon Migration and Its Near-Surface Expression**. Tulsa: American Association of Petroleum

Geologists, 1996. DOI: 101306/M66606C6. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/books/book/1308/chapter/107169077>. Acesso em: 20 out. 2022.

SENTIANTO, A.; TRIANDINI, T. Comparison of kriging and inverse distance weighed (IDW) interpolation methods in lineament extraction and analysis. **Journal of Southeast Asian Applied Geology**, v. 5, n. 1, p. 21-29, 2013.

SEPEHRNIA, N.; HAJABBASI, M. A.; AFYUNI, M.; LICHNER, L. Soil water repellency changes with depth and relationship to physical properties within wettable and repellent soil profiles. **Journal of Hydrology and Hydromechanics**, v. 65, n. 1, p. 99–104, 2017. DOI: 10.1515/johh-2016-0055.

SHARAK, G. B. R.; TOWNSEND, G. T.; LANTZ, S. E.; MUELLER, J. G. Persistence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Components of Creosote Under Anaerobic Enrichment Conditions. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 32, n. 1, p. 99-105, 1997.

SHEFER, I.; SCHWARTZ, N.; FURMAN, A. The effect of free-phase NAPL on the spectral induced polarization signature of variably saturated soil. **Water Resources Research**, v. 49, n. 10, p. 6229–6237, 2013. DOI: 10.1002/wrcr.20502,

SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene. **Water Research**, v. 41, p. 853–61, 2007.

SILVA, A. H. H.; RIBEIRO, B. T.; GUERRA, M. B.B.; CARVALHO, H. W. P.; LOPOES, G.; CARVALHO, G. S.; GUILHERME, L. R. G.; RESENDE, MANCINI, M.; CURI, N.; RAFAEL, R. B. A.; CARDELLI, V.; COCCO, S.; CORTI, G.; CHAKRABORTI, S, BIN, L.; WEINDORF D. C. pXRF in tropical soils: methodology, applications, achievements and challenges. *In: Advances in Agronomy*. Cambridge, MA: Elsevier, 2021. v. 167, cap. 1, p. 1-62. DOI: 10.1016/bs.agron.2020.12.001

SILVERO, N. E. Q.; DEMATTEA, J. A. M.; MINASNY, B.; ROSIN, N. A.; NASCIMENTO, J. G.; ALBARRACÍNA, H. S. R.; BELLINASSO, H.; GÓMEZ, A. M. R. Sensing technologies for characterizing and monitoring soil functions: a review. **Advances in Agronomy**, v. 177, p. 125-168, Nov. 2022.

SLATER, L.; ATEKWANA, E. Geophysical Signatures of Subsurface Microbial Processes, EOS, transactions. **American Geophysical Union**, v. 94, n. 8, p. 77–78, 2013.

SMITH, K. L. **Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at a creosote-contaminated superfund site and the significance of increased methane production in an organophilic clay sediment cap**. 2010. Thesis (Ph.D. in Environmental Sciences and Resources) - Portland State University, Portland, 2010. DOI: 10.15760/etd.101. Disponível em: <http://archives.pdx.edu/ds/psu/6849>. Acesso em: 20 out. 2022.

SMUŁEK, W.; SYDOW, M.; ZABIELSKA-MATEJUK, J; KACZOREK, E. Bacteria involved in biodegradation of creosote PAH – A case study of long-term contaminated

industrial area. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 187, p. 109843, Jan. 2020. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.109843.

SNIEDER, R.; HUBBARD, S.; HANEY, M.; BAWDEN, G.; HATCHELL, P.; REVIL, A. Advanced noninvasive geophysical monitoring techniques. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 35, p. 653–683, 2007. DOI: 10.1146/annurev.earth.35.092006.145050.

SOARES, L. C. R. **Comportamento do contaminante creosoto em subsuperfície em área de usina desativada de tratamento de madeiras**. 2023. 236 f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

SOARES, L. C. R.; MENDES, G. P.; VIEGAS, R. M. A.; BARBOSA, A. M.; YOSHIKAWA, N. K.; NASCIMENTO, C. A. O. Study of creosote transport properties in sandy and clay soils. **Environ Monit Assess** (2023) 195:967. b.

SOGA, K.; PAGE, J. W. E.; ILLANGASEKARE, T. H. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, n. 1–3, p. 13–27, 2004. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.02.034.

SORIANO-DISLA, J. M.; JANIK, L. J.; ALLEN, D. J.; McLAUGHLIN, M. J. Evaluation of the performance of portable visible-infrared instruments for the prediction of soil properties. **Biosystems engineering**, v. 161, p. 24-36, 2017.

SORIANO-DISLA, J. M.; JANIK, L. J.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MacDONALD, L. M.; McLAUGHLIN, M. J. The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139-186, 2014.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MOUAZEN, A. M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 107, p. 163–215, 2010.

SUMMERS, D.; LEWIS, M.; OSTENDORF, B.; CHITTLEBOROUGH, D. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. **Ecological Indicators**, v. 11, n. 1, p. 123–131, 2011.

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. The New ROI: Return on Investigations by Utilizing Smart Characterization Methods. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 35, 2015.

TABBAGH, A.; COSENZA, P. H. Effect of microstructure on the electrical conductivity of clay-rich systems. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 32, p. 154–160, 2007. DOI:10.1016/j.pce.2006.02.045.

TEIXEIRA, L. C. C. A. **Fitorremediação como alternativa para recuperar solos contaminados com produto preservativo de madeira (arseniato de cobre cromatado – CCA): um estudo de caso**. 2005. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2005.

TEN CATEN, A.; DALMOLIN, R. S. D.; SILVA, E. B.; HEINEN, T. Z. H.; SAFANELLI, J. L. Avanços na observação e no conhecimento do solo via o sensoriamento próximo. *Agropecuária Catarinense*, Florianópolis, v.34, n.1, 72-78, jan./abr. 2021.

TERRA, F. S. **Espectroscopia de reflectância do visível ao infravermelho médio aplicada aos estudos qualitativos e quantitativos de solos**. 2011. 375 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; ROSSEL, R. A. V. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma*, v. 255–256, p. 81–93, 2015.

TIMOFEEV, V M. Experience in the use of high frequency electrical geophysical methods in geotechnical and geocryological field studies. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PERMAFROST*, 3., 1973. **Proceedings [...]**. [S.l.: s.n.], p. 238–247.

TRENTO, L. M.; TSOURLOS, P.; GERHARD, J. I. Time-lapse electrical resistivity tomography mapping of DNAPL remediation at a STAR field site. *Journal of Applied Geophysics*, v. 184, art. 104244, 2021.

UMAR, Z. D.; AZIZ, N. A. A.; ZULKIFLI, S. Z.; MUSTAFA, M. Effective phenanthrene and pyrene biodegradation using *Enterobacter* sp. MM087 (KT933254) isolated from used engine oil contaminated soil. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 27, p. 349–359, 2018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Priority Pollutant List**. Washington: USEPA, 2014. 2 p.

VEGA, M.; OSELLA, A.; LASCANO, E. Joint inversion of Wenner and dipole – dipole data to study a gasoline-contaminated soil. *Journal of Applied Geophysics*, v. 54, p. 97–109, 2003. DOI: 10.1016/j.jappgeo.2003.08.020.

VIGLIANTI, C.; HANNA, K.; BRAUER, C.; GERMAIN, P. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: experimental study. *Environmental Pollution*, v. 140, n. 3, p. 427-35, 2006. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.08.002.

VIÑAS, M.; SABATÉ, J.; ESPUNY, A. M. J.; SOLANAS, A. A. M. Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, n. 11, p. 7008–7018, 2005. DOI: 10.1128/AEM.71.11.7008-7018.2005.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, v. 131, p. 59–75, 2006.

VISCARRA-ROSSEL R. A.; CATTLE, S. R.; ORTEGA, A.; FOUAD, Y. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, v.150, p. 253–266, 2009.

WADOUX, A. M. J. C.; MALONE, B.; MINASNY, B.; FAJARDO, M.; MCBRATNEY, A. B. Introduction. *In: Progress in Soil Science*. Cham: Springer, 2021. DOI: 10.1007/978-3-030-64896-1_1.

WANG, M. C.; HUANG, P. M. Ring cleavage and oxidative transformation of pyrogallol catalyzed by Mn, Fe, Al, and Si oxides. *Soil Science*, v. 165, p. 934-942, 2000. Doi: 10.1097/00010694-200012000-00003.

WAXMAN, M. H.; SMITS, L. J. M. Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 8, p.107–122, 1968.

WEHRENS, R.; MEVIK, B. H. The pls package: principal component and partial least squares regression in R. *The Journal of Statistical Software*, v. 18, p. 1–24. 2007.

WEISSENFELS, W. D.; KLEWER, H.; LANGHOFF, J. Applied Microbiology Biotechnology Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. *Carbon*, p. 689–696, 1992.

WERTS, S. Factors of soil formation: soil biota and organic matter as a factor for soil formation and weathering processes. *In: Reference module in earth systems and environmental sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2022. DOI: 10.1016/B978-0-12-822974-3.00070-7.

WICK, A. F.; HAUS, N. W.; SUKKARIYAH, B. F.; HAERING, K. C.; DANIELS, W. L. Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: a Literature Review. *Environmental Soil Science, Wetland Restoration and Mined Land Reclamation*. [S.l.: s. n.], 2011.103 p.

WIEDEMEIER, T. H.; SWANSON, M. A.; MOUTOUX, D. E.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H.; HANSEN, J. E.; HAAS, P. Overview of the technical protocol for natural attenuation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in ground water under development for U.S. Air Force Center for environmental excellence. 37-61. *In: SYMPOSIUM ON NATURAL ATTENUATION OF CHLORINATED ORGANICS IN GROUND WATER, 1997, Washington DC. Proceedings [...]*. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1997.

WIEDEMEIER, T. H.; SWANSON, M. A.; MOUTOUX, D. E.; GORDON, E. K.; WILSON, J. T.; WILSON, B. H.; KAMPBELL, D. H.; HAAS, P. E.; MILLER, R. N.; HANSEN, J. E.; CHAPELLE, F. H. **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1998. (EPA/600/R-98/128).

WILSON, J. L.; CONRAD, S. H.; MASON, W. R.; PEPLINSKI, W.; HAGAN, E. Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks and the disposal of hazardous wastes in groundwater. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1990. (EPA/600/6-90/004).

WINKELMANN, K. H. **On the applicability of imaging spectrometry for the detection and investigation of contaminated sites with particular consideration given to the detection of fuel hydrocarbon contaminants in soil**. 2005. Thesis (PhD) - Brandenburg Technical University, 2005.

WOLD, S.; JOHANSSON, E.; COCCHI, M. PLS: partial least squares projections to latent structures. *In: 3D qsar in drug design: theory, methods and applications*. Dordrecht: Kluwer ESCOM Science, 1993. p. 523–550.

WONG, M.; WITWER, K.; OLIVER, Y.; ROBERTSON, M. Use of EM38 and Gamma Ray Spectrometry as Complementary Sensors for High-Resolution Soil Property Mapping. *In: VISCARRA ROSSEL, R., MCBRATNEY, A., MINASNY, B. (ed.). Proximal Soil Sensing - Progress in Soil Science*. Berlin: Springer, 2010. p. 343-349. DOI: 10.1007/978-90-481-8859-8_29

XUA, D.; ZHAO, R.; LI, S.; CHENB, S.; JIANGA, Q.; ZHOUA, L.; SHI, Z. Multi-sensor fusion for the determination of several soil properties in the Yangtze River Delta, China. **European Journal of Soil Science**, v. 70, p. 162–173, 2019.

YAMASHITA, Y.; GROOM D.; INAZAKI T., HAYASHI K. Rapid near surface resistivity survey using the capacitively-coupled resistivity system: OhmMapper. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF SOCIETY OF EXPLORATION GEOPHYSICISTS OF JAPAN (SEGJ)*, 7., 2004. Sendai, Japan. **Proceedings [...]**. [S.l.: s.n.], 2004. p. 292-295.

YASSUDA, C. T.; HORI, K.; ROCHA, H. C. C.; Água no subsolo. *In: FERREIRA, A. A.; ALONSO U. R.; LUZ, P. L. (ed). Solos da cidade de São Paulo*. São Paulo: ABMS/ABEF, 1992. p. 111-140.

YONG, R. N.; MULLIGAN, C. N. **Natural attenuation of contaminants in soils**. Boca Raton, FL.: CRC Press, 2003. 336 p.

YUAN, G.; CAO, Y.; SCHULZ, H.; HAO, F.; GLUYAS, J.; LIU, K.; YANG, T.; WANG, Y.; XI, K.; LI, F. A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: From shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs. **Earth-Science Reviews**, v. 191, p. 114-140, Apr. 2019.

ZHANG, X.; CHENG, S.; ZHU, C.; SUN, S. Microbial PAH-Degradation in Soil: Degradation Pathways and Contributing Factors. **Pedosphere**, v. 16, n. 5, p. 555-565, 2006.

ZHAO, D.; CHENG, X.; ZHANG, H.; NIU, Y.; QI, Y.; ZHANG, H. Evaluation of the ability of spectral indices of hydrocarbons and seawater for identifying oil slicks utilizing hyperspectral images. **Remote Sensors**, v. 10, n. 3, p. 1-23, 2018. doi:10.3390/rs10030421.