UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE VAPORES NO SOLO EM ANTIGA ÁREA INDUSTRIAL CONTAMINADA POR HIDROCARBONETOS: CONCENTRAÇÕES MEDIDAS E SIMULADAS

Roberto Soriano Junior

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Curso de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Área de Geociências e Meio Ambiente, para obtenção do Título de Mestre.

Rio Claro (SP)

2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

628.092 Soriano Junior, Roberto
S714a Avaliação da presença de vapores no solo em antiga área industrial contaminada por hidrocarbonetos: concentrações medidas e simuladas / Roberto Soriano Junior. - Rio Claro : [s.n.], 2009
101 f. : il., figs., tabs., mapas, bol.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: José Eduardo Zaine

1. Engenharia ambiental. 2. Amostragem de vapores. 3. Áreas contaminadas. 4. BTEX e organoclorados. 5. Compostos orgânicos voláteis. 6. Modelagem. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP

Campus de Rio Claro/SP

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. José Eduardo Zaine - Orientador

Dr. Scandar Gasperazzo Ignatius

Dr. Fábio Augusto Gomes Vieira Reis

Roberto Soriano Junior

Rio Claro, 09 de Junho de 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Roberto Soriano e Nanci Soriano, por todo o esforço que fizeram pela minha educação, sempre com apoio, carinho e, principalmente amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof Dr José Eduardo Zaine, pela orientação, confiança, compreensão, paciência amizade e conhecimentos transmitidos.

Aos participantes da banca Dr. Scandar Gasperazzo Ignatius e Dr. Fábio Augusto Gomes Vieira Reis Gomes pelas correções e sugestões sempre bem vindas.

A Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus Rio Claro, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e ao Instituto de Pós Graduação em Geociências e Ciências Exatas da UNESP de Rio Claro, pelas condições e oportunidade de aprimoramento científico.

Ao Geólogo César Moreira, pelo apoio e discussões técnicas sobre o trabalho, tendo em vista seu conhecimento sobre a área de estudo.

Ao Dr. José Francisco Heitzmann Jr pelo incentivo, sugestões e disponibilidade de equipamentos de campo.

A Geóloga Olga Venimar de Oliveira Gomes pelo seu apoio durante a realização da modelagem.

Aos companheiros de trabalho Ivandro Garcia, João Paulo, Gilberto Kaulfuss e Wagner Cleiton, pelo apoio e boas risadas durante as pausas para o café.

Ao Junior amigo e parceiro de escalada, por sempre estar presente e disposto a ajudar em qualquer que fosse a situação.

A minha querida e amada Eliane por todo o seu carinho, paciência, compreensão e amor.

A toda minha família, em especial aos meus pais Roberto e Nanci, a minha irmã Giseli e meu querido sobrinho João Victor por todo o apoio, incentivo e amor.

Enfim, meu agradecimento a todos que, apesar de não terem sido citados, foram muito importantes na concretização deste trabalho e na minha formação profissional.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS..... vii
ÍNDICE DE ANEXOS..... vii
ÍNDICE DE FIGURAS..... vii
RESUMO..... x
ABSTRACT..... xi
1. INTRODUÇÃO..... 1
2. OBJETIVOS 2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 3
3.1. Propriedades Físico-Químicas dos Contaminantes..... 4
3.2. Distribuição dos Contaminantes nos Meios Geológico e Hidrogeológico..... 7
3.3. Mecanismo de Transporte e Transformação dos Contaminantes..... 10
3.3.1. Advecção..... 10
3.3.2. Dispersão Hidrodinâmica..... 10
3.3.3. Sorção e Retardo..... 12
3.3.4. Biodegradação..... 13
3.4. Processo de Volatilização dos Contaminantes..... 19
3.5. Toxicologia dos Componentes do BTEX..... 22
3.6. Técnicas Utilizadas para Amostragem de Vapores no Solo..... 24
3.6.1. Detector Thermo Gastech, modelo Innova SV 26
3.7. Arcabouço Geológico..... 28
3.7.1. Geologia Regional..... 28
3.7.2. Hidrogeologia Regional..... 31
4. MATERIAIS E MÉTODOS..... 32
4.1. Localização..... 32
4.2. Histórico do Passivo Ambiental..... 32
4.3.1. Análise Multi-Temporal..... 36
4.4. Levantamento de Dados Existentes do Meio Físico local..... 38
4.5. Avaliação da Presença de Vapores no Solo (*Soil Gas Survey*)..... 38
4.6. Amostragem Água Subterrânea..... 46
4.7. Ensaios *Slug Test* – Condutividade Hidráulica..... 49
4.8. Análises Químicas..... 50
4.8.1. Controle de Qualidade..... 50
4.9. Simulação do Transporte Vertical de Vapores no Solo..... 51
4.9.1 Fator de Volatilização em Ambiente Externo..... 53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 54
5.1. Geologia e Hidrogeologia Local..... 54
5.2. Avaliação da Presença de Vapores no Solo (*Soil Gas Survey*)..... 61
5.3. Análises Químicas..... 64
5.4. Simulação do Transporte Vertical de Vapores no Solo..... 68
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES..... 70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Medidas do nível d'água indicadas pelas CEVs (Moreira, 2005).....	56
Tabela 2	Condutividades hidráulicas (k) obtidas a partir dos ensaios de *slug test* nos poços de monitoramento.....	57
Tabela 3	Classificação de solos em função da permeabilidade.....	58
Tabela 4	Leituras em (ppm) com o equipamento *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV*,nas profundidades de 1,00 e 4,00 m.....	62
Tabela 5	Características físico-químicas das amostras de água subterrânea, comparadas aos Valores Máximos Permitidos da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.....	64
Tabela 6	Concentrações nas amostras de água subterrânea nos PM-01 e PM-02 comparadas aos Valores Orientadores no Estado de São Paulo – Padrão CETESB (μg/L).....	65
Tabela 7	Concentrações dos compostos simuladas para o PM-01.....	68
Tabela 8	Concentrações de compostos simuladas para o PM-02.....	68

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1	Ficha Cadastral de Área Contaminada – CETESB
ANEXO 2	Boletins de Amostragem – Baixa Vazão
ANEXO 3	Laudos das Análises Químicas
ANEXO 4	Área impactada considerada, segundo levantamentos geofísicos realizados por Moreira (2003)
ANEXO 5	RBCA Tool Kit For Chemical Release – Memória de Cálculo – Dados de Entrada e Resultados

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Perfil esquemático de solo e água subterrânea impactados por injeção de efluente.....	8
Figura 2	Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (modificado de SUTHERSAN, 2001).....	15
Figura 3	Relação entre as reações de biodegradação e o potencial de oxi-redução (SORIANO, 2006).....	15
Figura 4	Modelo de migração dos vapores em locais contaminados por hidrocarbonetos (adaptado de API, 2005).....	20
Figura 5	Método ativo de amostragem.....	25
Figura 6	Método passivo de amostragem.....	25
Figura 7	Esquema do sensor de oxidação catalítico para leituras em ppm ou % LE (Fonte Clean Environment Brasil).....	27
Figura 8	Analisador *Thermo Gastech* modelo *Innova SV*.....	27

Figura 9	Mapa Geológico da região de Araras (Modificado de CPRM, 1985).....	30
Figura 10	Localização da área de estudo.....	35
Figura 11	Vista das pilhas de materiais recicláveis na área de estudo.....	33
Figura 12	Pilhas de materiais recicláveis.....	34
Figura 13	Caçambas utilizadas para transporte dos materiais recicláveis.....	34
Figura 14	Análise Multi-Temporal.....	37
Figura 15	Localização dos pontos de amostragem dos a 1.00 m.....	39
Figura 16	Localização dos pontos de amostragem dos vapores a 4.00 m.....	40
Figura 17	Perfuração do solo com martelete roto-percussivo.....	42
Figura 18	Detalhe da sonda amostradora.....	42
Figura 19	Purga do sistema utilizando bomba de vácuo manual marca *Mityvac*.....	43
Figura 20	Leituras dos vapores com analisador *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV*.....	43
Figura 21	Trado helicoidal de 2”utilizado para perfurar nas amostragem de 4,00 m.....	45
Figura 22	Ponteira amostradora retrátil.....	45
Figura 23	Técnica de baixa vazão para amostragem de água subterrânea.....	47
Figura 24	Estabilização dos parâmetros para coleta.....	47
Figura 25	Coleta da amostra de água subterrânea.....	48
Figura 26	Fator de volatilização do aqüífero (modelagem)	53
Figura 27	Perfis das sondagens e poços de monitoramento realizados na área.....	55
Figura 28	Mapa de fluxo da água subterrânea.....	60
Figura 29	Condutividade hidráulica no poço de monitoramento PM-01.....	59
Figura 30	Condutividade hidráulica no poço de monitoramento PM-02.....	59
Figura 31	Mapa de isoconcentrações de metano (CH_4) no solo na profundidade de 1,00 m.....	63
Figura 32	Localização dos poços de monitoramento e suas concentrações encontradas.....	67

RESUMO

A contaminação de solos e água subterrânea por hidrocarbonetos derivados de petróleo tende a liberar vapores que migram da subsuperfície para o ar, expondo, principalmente o ser humano à inalação de compostos que podem oferecer risco a sua saúde. Porém a volatilização destes compostos pode indicar as possíveis fontes de contaminação em subsuperfície. As agências de proteção ambiental, como a EPA (*Environmental Protection Agency*), nos Estados Unidos, e os órgãos ambientais no Brasil, como a CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, tem recomendado a avaliação dos Compostos Orgânicos Voláteis – VOC, por meio da técnica denominada *Soil Gas Survey*. Esta técnica vem sendo largamente utilizada por empresas de consultoria ambiental. Consiste na verificação de concentrações anômalas de VOC no solo *in-situ*, por meio de analisadores portáteis como FID, PID e Oxidação Catalítica, balizando os trabalhos de investigação e direcionando a quantidade de sondagens e poços de monitoramento para coletas de amostras de solo e água subterrânea para análises químicas. Desta forma o presente trabalho avaliou a presença de possíveis vapores em uma antiga área industrial abandonada contaminada por BTEX e Organoclorados. Esta avaliação foi feita por meio da técnica *Soil Gas Survey* com a utilização do analisador portátil de Oxidação Catalítica e simulou a volatilização dos contaminantes presentes na água subterrânea por meio do modelo matemático RBCA – *Risk-Based Corrective Action Tool Kit Version 2*. Os baixos resultados da modelagem da volatilização dos compostos confirmaram os resultados nulos na campanha de avaliação dos VOC no solo pela técnica *Soil Gas Survey*. Estes resultados sugerem à não capacidade destes compostos chegarem até a superfície.

Palavras-chave: Amostragem de Vapores, Áreas Contaminadas, BTEX e Organoclorados, Compostos Orgânicos Voláteis, Modelagem.

ABSTRACT

The contamination of soils and underground water by hydrocarbonates of petroleum derivatives tend to release vapors that migrate from the subsurface to the air, exposing, mainly the human being to the inhalation of compounds that can offer risk to their health. However this volatilization of this compounds can indicate possible sources of contamination in the subsurface. The agencies of environmental protection, like the EPA (Environmental Protection Agency), in the United States, and the environmental organizations in Brazil, like CETESB – Company of Technology of Environmental Sanitation, has recommended the evaluation of Volatile Organic Compounds – VOC, through the technique called *Soil Gas Survey*. This technique has been largely used by companies of environmental consulting. It consists on the verification of VOC anomalous concentration in the soil *in-situ*, by portable analyzers like FID, PID and Catalytic Oxidation, beaconing the investigation work directing the quantity of polls and monitoring wells to the collection of samples of soil and underground water to chemical analyses. This way the present work evaluated the presence of possible vapors in an old abandoned industrial area contaminated by BTEX and organochlorines. This evaluation was made through the *Soil Gas Survey* technique with the use of the portable analyzer of Catalytic Oxidation and simulated the volatilization of the contaminants presented in the underground water through the mathematical model RBCA – *Risk- Based Corrective Action Tool Kit Version 2*. The low results of the simulation of the compounds volatilization confirmed the null results in the evaluation campaign of the VOC in the soil through the technique *Soil Gas Survey*. This results suggest the non capacity of this compound reaching the surface

Keywords: Vapor Sample, Contaminated Sites, BTEX and Organic-Chlorine, Volatile Organic Compounds, Modelling.

1. INTRODUÇÃO

Em locais onde o solo ou a água subterrânea foram contaminados por substâncias químicas, como é o caso de contaminações provenientes dos hidrocarbonetos, há grande probabilidade dos contaminantes volatilizarem e migrarem da fonte de contaminação, na subsuperfície, em direção ao ar atmosférico ou confinado em locais como garagens, porões e edificações. Esse movimento migratório se dá, principalmente, devido ao processo difusivo de transporte dos vapores e gases entre os poros do solo. No caso dos hidrocarbonetos, os vapores formados, por serem mais densos que o ar, se espalhará ao longo da superfície atingida e poderão se acumular as concentrações que oferecem riscos em curto prazo tais como explosões ou efeitos agudos à saúde humana ou incômodos devido à geração de odores (JOHNSON, 2002).

A EPA, nos Estados Unidos e muitas outras agências ambientais pelo Brasil, como a CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, no Estado de São Paulo, recomenda uma avaliação da existência de Compostos Orgânicos Voláteis – VOC no solo por meio da técnica denominada *Soil Gas Survey*. Esta técnica vem sendo largamente utilizada por empresas de consultoria ambiental. Consiste na verificação de concentrações de VOC no solo *in-situ*, por meio de analisadores portáteis como FID, PID e Oxidação Catalítica, balizando os trabalhos de investigação, direcionando a quantidade de sondagens e poços de monitoramento para coletas de amostras de solo e água subterrânea para análises químicas.

Existe, porém uma significante incerteza associada a não detecção de vapores no solo em locais onde a água subterrânea apresenta elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis, comprovada através de analises químicas, sendo necessário uma análise mais detalhadas dos processos que afetam a volatilização destes compostos para a zona não saturada do solo.

Vários são os fatores que podem intererir na volatilização dos compostos dissolvidos na água subterrânea para o solo não saturado. Dentre eles os principais são suas características fisico-quimicas, como pressão de vapor e a constante da Lei de Henry e as características físico-químicas do solo.

Sabendo das exigências requisitadas pelos orgãos ambientais e das limitações ofercidas pela técnica *Soil Gas Survey* utilizada largamente nas investigações de passivo ambiental, avaliou-se a presença de vapores no solo em antiga área industrial abandonada contaminada por BTEX e solventes organoclorados, pela injeção de efluentes provinientes de processo industrial em poço de injeção, contaminado o aquífero local.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a presença de vapores no solo, por meio da técnica denominada *Soil Gas Survey* em área industrial abandonada contaminada por BTEX e solventes organoclorados dissolvidos na água subterrânea, provenientes da injeção de efluntes industriais diretamente no aquífero local.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades Físico-Químicas dos Contaminantes

Dentre os diferentes tipos de líquidos imiscíveis com a água, também denominados de NAPLs *Non Aqueous Phase Liquid,* diferenciam-se aqueles menos densos que a água, os LNAPLs *Light Non Aqueous Phase Liquid,* grupo em que se enquadram os hidrocarbonetos monoaromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) aqueles mais densos que a água, os DNAPLs *Dense Non Aqueous Phase Liquid,* grupo que abrange os hidrocarbonetos alifáticos clorados (Percloroeteno, Tricloroeteno e Dicloroeteno). A diferenciação entre leve e denso é dada pela densidade específica de cada composto em relação à água. Compostos com densidades maiores que água $\rho > 1 mg/cm^3$ são considerados leves (FETTER, 1999).

As propriedades físico-químicas e o particionamento dos hidrocarbonetos são influenciados pela pressão e temperatura do ambiente, e do tipo e quantidade de outras espécies de compostos. Para uma fase imiscível formada por um único composto, a solubilidade em água e as propriedades a 20-25 ^{o}C são normalmente apropriadas para fins de investigação ambiental e modelagem. Por outro lado, uma fase imiscível formada por vários compostos, adquire propriedades que refletem a contribuição agregada de todos os hidrocarbonetos existentes de acordo com a proporção de suas frações molares (OGIAHA, 2000).

Por exemplo, a gasolina é uma mistura de mais de 100 compostos com diferentes propriedades. As propriedades físicas de uma massa de LNAPL com vários compostos presentes no subsolo também evoluirá em função do tempo. Compostos mais solúveis, voláteis e biodegradáveis presentes na massa de LNAPL sofrerão diminuições mais rapidamente com o tempo que os compostos mais viscosos, sorviveis, não voláteis e pouco solúveis (GELLER *et al* 1990; HUNTER 1988; MERCER e COHEN 1990).

Solubilidade em Água

Quando um hidrocarboneto solúvel puro é continuamente adicionado a um volume de água, uma fase líquida orgânica aparecerá ao ser excedido o limite de solubilidade desse hidrocarboneto. Essa fase líquida orgânica constituirá a fase imiscível, também denominada fase livre, ou NAPL. Os constituintes de hidrocarbonetos que apresentam solubilidade maior são os aromáticos leves como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno (GUIGUER, 2000). A solubilidade é aproximadamente inversamente proporcional ao peso molecular do composto (COLE, 1994).

Um constituinte líquido orgânico pode se volatilizar e passar para a fase de vapor, neste caso a solubilidade é indicada pela pressão de vapor desse composto. Uma mistura do tipo gasolina, em fase líquida, irá apresentar uma proporção de volatilização que dependerá da pressão de vapor dos seus constituintes, assim quanto maior for a pressão de vapor, maior será a sua capacidade de volatilizar-se (FETTER, 1999). Os fatores que influenciam o movimento do vapor e variações na sua pressão abrangem a temperatura do produto, sua densidade, os variados gradientes de concentração, variações na pressão atmosférica e o movimento de infiltração da água (GUIGUER, 2000).

Densidade

Segundo Guiguer (2000), a densidade de um fluído é definida como a massa por unidade de volume. Essa propriedade varia com as interações entre as substâncias, a estrutura molecular e o peso molecular. A principal razão de se conhecer a densidade de uma substância é determinar se esta flutuará sobre a água (densidade < 1,0 mg/l) ou se mesclará com a água (densidade > 1,0 mg/l) (FERREIRA, ZUQUETTE, 1998).

Tensão Interfacial

A tensão interfacial corresponde à energia de contato entre um líquido e outra substância, que pode ser um sólido, um líquido imiscível ou gás. Tal energia, por exemplo, pode ser explicada pela diferença do grau de atração entre as moléculas de uma substância e a superfície em um determinado líquido, quando comparado com o grau de atração entre as moléculas da substância B e a superfície do mesmo líquido (FETTER, 1999).

Viscosidade Dinâmica

Viscosidade dinâmica é a medida da resistência de um fluído para escoar. Quanto mais viscoso for o produto, mais lentamente ele se deslocara em subsuperfície. É influenciada diretamente pela temperatura.

Pressão de Vapor

A pressão de vapor de um composto é a medida de sua tendência à evaporação, ou, mais precisamente, é a pressão que o vapor exerce quando em equilíbrio com suas formas puras, líquida ou sólida. De maneira geral, quanto maior a pressão de vapor de um composto, mais rapidamente ele particionará para a fase de vapor (SCHWARZENBACH, GSCHWEND, IMBODEM 1993). A pressão de vapor de um determinado composto é menor em misturas do que a do composto puro e pode ser representada pela Lei de Raoult:

$$P_i^{ef} = X_i P_i \quad (1)$$

onde: P_i^{ef}, pressão de vapor efetiva do composto *i* (atm); X_i, fração molar do composto *i* na mistura; P_i, pressão de vapor do composto puro *i* na temperatura t (atm).

Cole, (1994) explica que apenas os produtos derivados de petróleo com alta pressão de vapor apresentarão uma fase vapor, em caso em contato com os poros da zona vadosa ou aeração do solo.

Ponto de Ebulição

Este parâmetro fornece uma indicação da medida de um fluido em relação ao ponto de ebulição normal de água 100 ^oC, classificando-se em líquidos com baixo ponto de ebulição < 100 ^oC e alto ponto de ebulição > 100 ^oC. Para compostos orgânicos com a mesma estrutura básica, o ponto de ebulição será tanto maior quanto for o incremento do número de átomos de carbono, determinando um aumento no peso molecular (FETTER, 1999).

Constante Dielétrica

A constante dielétrica indica a capacidade de um fluido em conduzir a corrente elétrica. A maioria dos NAPLs apresenta baixa constante dielétrica e comportamento isolante, características importantes na interação com solos argilosos, provendo o aumento da condutividade hidráulica (OGIHARA, 2000).

Coeficiente de Partição

Octanol-Água (K_{ow}): quantifica a tendência de uma substância orgânica ser dissolvida em água ou em solventes orgânicos. Quanto maior o valor deste coeficiente, maior a tendência do contaminante ser dissolvido em líquidos orgânicos do que em água (GUSTAFSON, TELL, OREM 1997; FETTER, 1999). É expresso pela equação (2):

$$K_{ow} = C_0 / C \quad (2)$$

onde: C_0, concentração na fase octanol (mg/L); C, concentração na fase aquosa (mg/L)

Solo-Água (K_d): coeficiente que quantifica a tendência de um composto químico ser adsorvido pelo solo ou sedimento. É expresso pela equação (3):

$$K_d = C_s / C_w \quad (3)$$

onde: C_s, concentração no solo (mg/kg); C_w, concentração na fase aquosa (mg/L)

Carbono Orgânico (K_{oc}): coeficiente que quantifica a tendência de um composto orgânico ser adsorvido pela fração de carbono orgânico do solo (GUSTAFSON, TELL, OREM, 1997) É expressa pela equação (4):

$$K_{oc} = C_c / C_w \quad \text{ou} \quad K_{oc} = C_d / foc. \qquad (4)$$

onde: C_c, concentração adsorvido (mg/kg de carbono orgânico do solo); C_w, concentração na fase aquosa (mg/L); K_d, coeficiente de partição solo-água; foc, fração de carbono orgânico do solo.

3.2 Distribuição dos Contaminantes nos Meios Geológicos e Hidrogeológico

Após a contaminação do solo e água subterrânea por hidrocarbonetos de petróleo, em decorrência de vazamento de tanque de armazenamento subterrâneo (TAS), rompimento de dutos, poços de injeção ou outra forma que coloque estes contaminantes em contato com o meio ambiente, o comportamento destes compostos dependerá principalmente de suas características físico-químicas e da sua relação naqueles ambientes.

Ao serem injetados pelo poço de injeção de efluentes, os LNAPLs, representados no presente estudo pelos BTEX, migraram verticalmente pela zona vadosa sob influência das forças gravitacional e capilar, podendo haver também alguma expansão horizontal devido à atuação de forças capilares. Esta dispersão em subsuperfície não ocorre então de forma uniforme e homogênea, mais sim sob a forma de acumulações discretas que dependem das propriedades químicas e físicas do meio e do fluido percolante (FETTER, 1999).

Segundo Lindorff (1979, *apud* Spilborghs, 1997), as características geológicas e hidrogeológicas de um local impactado determinarão a extensão da área em subsuperfície afetada pelos contaminantes. Como exemplo cita que um potencial contaminação na área de recarga de um aqüífero poderá comprometer o reservatório, principalmente se a geologia presente apontar para sedimentos de granulometria maior ou fraturamento rochoso, elementos favoráveis à aceleração da migração dos contaminantes em subsuperfície.

Um aqüífero contaminado por LNAPL pode apresentar as seguintes fases: 1) gasosa ou vapor, com contaminantes sob forma de vapores; 2) fase aquosa ou dissolvida, na qual uma parte dos compostos orgânicos pode estar dissolvida na água, dependendo da sua solubilidade; 3) fase imiscível ou livre, quando os contaminantes estão presentes como fase imiscível; 4) fase sólida, adsorvida ou retida, quando as moléculas dos hidrocarbonetos aparecem adsorvidas na superfície dos sólidos (FERREIRA, ZUQUETTE, 1998).

Na zona não saturada a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo se distribuirá e poderá originar um sistema com quatro fases, compreendido pelas fases vapor. Portanto, neste meio existem somente duas fases, a adsorvida ou retida e a livre.

A seguir são apresentadas as principais características e comportamento de cada uma das quatro fases, vapor, retida ou adsorvida, dissolvida e livre. A Figura 1 apresenta um perfil esquemático de solo e água subterrânea impactado por injeção de contaminantes por poço de injeção, ilustrando a distribuição das fases.

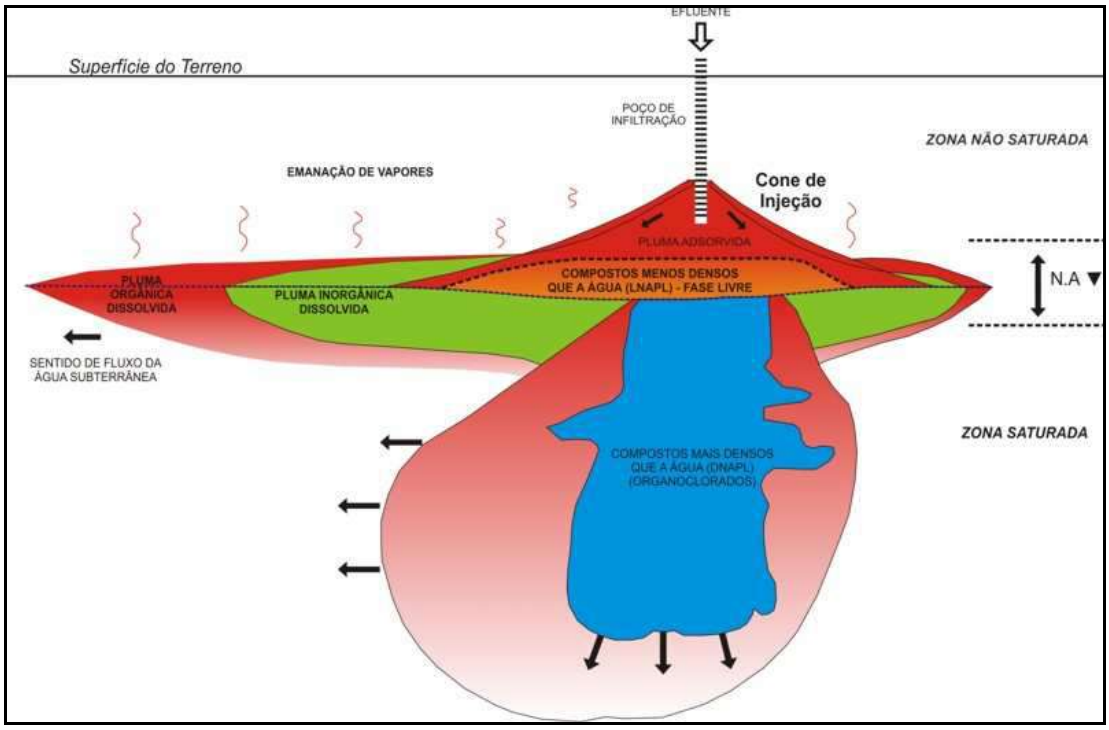


Figura 1 – Perfil esquemático de solo e água subterrânea impactados por injeção de efluente.

Fase Livre

Corresponde ao produto puro LNPL localizado nas porosidades da zona não saturada ou saturada, e sobrenadante à franja capilar, que não foi adsorvido pelas partículas do solo (OLIVEIRA, 1992).

Logo após a injeção do efluente líquido no solo este migrará descendentemente, até atingir o nível d'água, segundo forças capilares e gravitacionais. Nyer (1992) cita que durante esta migração do LNAPL poderá ocorrer: 1) a sua adsorção pelas partículas dos solos, 2) interrupção do movimento vertical, obrigando-o a caminhar lateralmente, seja pela presença de uma camada de solo mais impermeável ou barreiras ou encontro do produto com o nivel freático, caracterizando a fase livre.

Atingindo a zona saturada, os LNPLs irão formar uma pluma de contaminação de fase livre e migrar no sentido de fluxo d'água subterrânea. Esta pluma representa a extensão livre e migrar no sentido do fluxo d'água subterrâneo. Esta pluma representa a extensão lateral da contaminação e a velocidade de seu deslocamento dependerá da condutividade hidráulica do aqüífero impactado.

O espalhamento vertical dos LNPLs presentes na franja capilar sofrerá influência direta das flutuações do nível freático, movendo-se descendentemente caso o nível d' água abaixe e ascendentemente quando houver nova recarga do aqüífero.

Chapelle (1993) cita que a persistência do hidrocarboneto em fase livre na água subterrânea caracterizará uma fonte permanente de contaminação, uma vez que o produto será continuamente adsorvido pelos sedimentos e dissolvido na água subterrânea em decorrência de eventuais oscilações verticais e horizontais do nível freático devendo, portanto, ser imediatamente removido (COLE, 1994).

Fase Adsorvida ou Retida

Representa a fase em que o composto orgânico NAPL permanece retido na superfície dos grãos ou nos interstícios (poros) que compõem o solo, sedimento ou substrato rochoso situado nas zonas não saturada e saturada (FETTER, 1999). Esta forma de ocorrência é explicada por processos de adsorção química, adsorção e ligações fracas (pontes de hidrogênio e *Van der Walls*).

Fase Dissolvida

Ocorre no caso dos compostos orgânicos solubilizados na água das zonas não saturada e saturada, resultando, portanto do contato entre a água em subsuperfície e os hidrocarbonetos em fase líquida. Dentre as fases de hidrocarbonetos, a dissolvida representará a de maior volume em função da maior mobilidade dos compostos dissolvidos na água, em contrapartida a maior parte do composto se apresentará em fase livre e adsorvida ao solo (MAXIMIANO, 2001).

Segundo Oliveira (1992), a quantidade de compostos orgânicos que se dissolve na água subterrânea depende, principalmente, de sua solubilidade e do grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea. As concentrações dos hidrocarbonetos dissolvidos e a capacidade de transferência de compostos em fase livre para o lençol freático dependerá ainda da profundidade e flutuações do lençol, da condutividade hidráulica do solo, da pluviosidade, da velocidade do fluxo d'água subterrâneo e temperatura da água.

Fase Vapor

Correspondem aos hidrocarbonetos que são volatilizados a partir das fases livre, dissolvida e adsorvida e se alojam nos vazios existentes no solo (OLIVEIRA, 1992). No item 3.4 a fase vapor é tratada mais detalhadamente.

3.3 Mecanismo de Transporte e Transformação dos Contaminantes

A dinâmica dos contaminantes na água subterrânea costuma ser explicada através de complexos processos físicos e químicos. Entre os importantes mecanismos que devem ser considerados estão a advecção, dispersão, sorção, biodegradação e lixiviação.

3.3.1 Advecção

A advecção é um dos mecanismos de transporte de maior influência na migração de contaminantes (MACKAY, ROBERTS; CHERRY, 1985). Este mecanismo representa o movimento do contaminante pelo fluxo da água subterrânea segundo a velocidade intersticial do meio poroso, podendo ser definida analiticamente pela equação (5) (BEDIENT et al., 1994).

$$v_x = -\frac{K}{\eta_e} \cdot \frac{dh}{dL} \tag{5}$$

onde: ηe, porosidade efetiva; K, condutividade hidráulica; gradiente hidráulico dh/dL.

O componente unidimensional que representa a variação da concentração do soluto no tempo ($\partial C / \partial t$), considerando o transporte advectivo (vx) e a variação da concentração no espaço ($\partial C / \partial x$), é descrito pela equação (6).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \tag{6}$$

Esta equação leva em conta somente o transporte advectivo do soluto, e não deve ser utilizada individualmente na simulação da migração do soluto. Para obtenção de uma descrição matemática exata do transporte do soluto esta equação deve estar associada aos outros mecanismos de transporte, como: a dispersão, difusão, sorção e biodegradação (FREEZE, CHERRY, 1979).

3.3.2 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é outro importante mecanismo de transporte, resultado de dois processos básicos, a difusão molecular e a dispersão mecânica. É o processo onde ocorre

o espalhamento transversal e longitudinal à migração da pluma de contaminantes dissolvidos (MACKAY, ROBERTS; CHERRY, 1985).

A dispersão mecânica é a mistura ocasionada pelas variações locais da velocidade no meio poroso. Três processos são responsáveis pela dispersão mecânica: a variação da velocidade da água subterrânea, a tortuosidade e as forças de atrito. O primeiro processo é a variação da velocidade do fluxo através dos poros de vários tamanhos. À medida que a água subterrânea passa através de um meio poroso, flui mais lentamente através de poros grandes do que através de poros pequenos. O segundo processo refere-se à tortuosidade ou comprimento do caminho do fluxo. Conforme a água subterrânea flui no solo saturado, parte flui por caminhos mais tortuosos (mais longos) e outra parte por caminhos menos tortuosos (mais curtos). Quanto mais longo for o caminho do fluxo, menor será a velocidade média da mistura água/contaminante. O terceiro processo, que causa a dispersão mecânica, é a fricção variável dentro de um poro individual. A água subterrânea que flui perto do centro do poro sofre menos fricção, conseqüentemente move-se mais rapidamente. Estes três processos influenciam diretamente na velocidade linear média da água subterrânea e é esta variação que causa a dispersão do contaminante (FETTER, 1994).

A dispersão mecânica é expressa pelo produto entre a velocidade linear média (*vx*) e a dispersividade (αx), sendo definida pela equação (7). A dispersão mecânica pode ocorrer no sentido longitudinal ou transversal. A dispersão longitudinal é o espalhamento do soluto numa direção paralela ao fluxo da água subterrânea, e a transversal é o espalhamento em direções perpendiculares à da água subterrânea.

$$\text{Dispersão Mecânica} = vx \,.\, \alpha x \qquad (7)$$

A difusão molecular é o processo de transporte em que o soluto move-se de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração, mesmo na ausência do fluxo de água subterrânea.. A difusão molecular de um soluto através da água subterrânea é descrita pelas Leis de Fick. A 1ª Lei de Fick é aplicada para o fluxo unidimensional e em estado estacionário, e é descrita pelo fluxo de massa do soluto (*F*), equação (8).

$$F = -D \,.\frac{dC}{dx} \qquad (8)$$

onde: *D*, coeficiente de difusão; *C*, concentração do soluto; *dC/dx*, gradiente de concentração

Os processos de difusão molecular e de dispersão mecânica não podem ser separados no estudo da água subterrânea em movimento, sendo utilizado o coeficiente de dispersão hidrodinâmica que engloba os dois processos (FREEZE, CHERRY, 1979). Para um fluxo unidimensional, a dispersão hidrodinâmica é definida pela equação (9):

$$D_x = \alpha_x . v_x + D^* \quad (9)$$

onde: Dx, é calculada através da dispersividade longitudinal (αx), velocidade linear média (vx) e difusão molecular efetiva (D^*).

3.3.3. Sorção e Retardo

O destino dos contaminantes orgânicos na água subterrânea é diretamente afetado pelas interações de sorção com o solo, sedimentos e sólidos do aqüífero (BALL, ROBERTS, 1991). A sorção é o processo pelo qual os contaminantes dissolvidos particionam da água subterrânea e aderem às partículas da matriz do aqüífero (LYMAN, REIDY, LEVY, 1992). Alguns contaminantes dissolvidos podem interagir com os sólidos do aqüífero encontrados ao longo da rota de fluxo através da adsorção, particionamento, troca de íons e outros processos. Estas interações resultam na distribuição do contaminante entre a fase aquosa e os sólidos do aqüífero, diminuindo à concentração na fase aquosa, e retardando o movimento do contaminante em relação ao fluxo da água subterrânea. Quanto maior a fração de contaminante sorvida, maior será o retardo no transporte do contaminante (MACKAY, ROBERTS; CHERRY, 1985). A sorção sofre a influência de vários fatores, que incluem a concentração e as características dos contaminantes, as características dos sólidos do aqüífero, o pH da água subterrânea e a presença de outros constituintes dissolvidos (MACKAY, ROBERTS; CHERRY, 1985). A matéria orgânica e os minerais de argila são os componentes de um aqüífero que têm maior efeito na sorção (WIEDEMEIER, WILSON, KAMPBELL, 1999).

É possível determinar experimentalmente o valor da sorção quando um determinado contaminante dissolvido interage com os sólidos do aqüífero. O comportamento da sorção em solos e sedimentos sob condições de equilíbrio é freqüentemente estudado utilizando-se as isotermas de sorção, que são representações gráficas da distribuição dos compostos na fase líquida e sólida a temperatura constante (CARMO et al., 2000). Geralmente, os modelos de isoterma de Freundlich e linear são os mais empregados. O modelo de Freundlich é descrito pela equação (10) (BEDIENT, RIFAI, NEWELL, 1994).

$$S = -K_d \, . C^{\frac{1}{N}} \tag{10}$$

onde: *S*, concentração sorvida por unidade de peso de sólido seco (mg/kg); *C*, concentração de soluto dissolvida (mg/L); *Kd* , coeficiente de distribuição (L/kg); *N* é o coeficiente químico específico.

A isoterma linear indica que a sorção aumenta uniformemente com o aumento da concentração. Este modelo é mais adequado em casos onde há concentrações muito baixas de contaminantes e para sólidos com baixo potencial de sorção (WEBER et al., 1991). O principal efeito da sorção no transporte dos contaminantes com a água subterrânea é o retardo destes em relação à velocidade média do fluxo e a redução de suas concentrações em água. A sorção dos contaminantes pode ser definida através do coeficiente de retardo, usado para estimar a velocidade do deslocamento do contaminante. O coeficiente de retardo (*R*) para sorção linear é determinado a partir do coeficiente de distribuição (K_d), da densidade aparente do aqüífero (ρ_b) e da porosidade (η), segundo a equação (11) (FETTER, 1994).

$$R = 1 + \frac{\rho_b \, . K_d}{\eta} \tag{11}$$

A velocidade de retardo do transporte do contaminante é expressa pela equação (12).

$$v_c = \frac{v_x}{R} \tag{12}$$

onde, *vc;* velocidade de retardo do contaminante, *vx;* velocidade advectiva da água subterrânea e *R;* coeficiente de retardo.

3.3.4. Biodegradação

O termo biodegradação é freqüentemente utilizado para descrever uma variedade de processos biológicos que ocorrem nos ecossistemas naturais, onde os microorganismos transformam os contaminantes orgânicos em produtos metabólicos inócuos ou menos tóxicos (RISER-ROBERTS, 1992). A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos na água subterrânea resulta na redução da concentração do contaminante (e massa) e o retardo do contaminante em relação à velocidade de fluxo da água subterrânea (WIEDEMEIER, WILSON, KAMPBELL, 1999)

A biodegradação dependerá de fatores como: pH, temperatura, umidade, nutrientes, aeração, composição química do contaminante, concentração e toxicidade do contaminante, densidade microbiana, salinidade, presença de aceptores e capacidade metabólica dos microorganismos.

A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo é essencialmente uma reação de oxi-redução, em que o hidrocarboneto é oxidado (doa elétrons) e um receptor elétrico é reduzido (recebe elétrons) (MOREIRA, 2005).

Em condições aeróbicas, o oxigênio (O_2) atua como aceptor de elétrons, enquanto que em condições anaeróbicas, nitrato (NO_{-3}), manganês (Mn^{4+}), ferro (Fe^{3+}), sulfato (SO_4^{2-}) e dióxido de carbono (CO_2) atuam como aceptores. A biodegradação por via aeróbica pode ser apresentada pela seguinte reação:

Doador + receptor + microorganismos + nutrientes $\longrightarrow$ CO_2 + H_2O + microorganismos + produtos residuais ou intermediários

Segundo Duarte (2003), apesar das reações que utilizam oxigênio serem termodinamicamente mais favoráveis, as concentrações de oxigênio tendem a diminuir, podendo chegar à zero em função do aumento da população e, conseqüentemente, do aumento da taxa de respiração dos microorganismos. Quando isso acontece, iniciam-se as reações de degradação mediadas por microorganismos facultativos e anaeróbcos sob baixa tensão ou mesmo ausência de O_2. Em ambientes anóxicos, a seqüência de reações depende dos microorganismos presentes, do pH e do potencial redox. Termodinamicamente, a ordem de ocorrência é: redução de nitrato > redução de Mn^{4+} > redução de Fe^{3+} > redução de sulfato > metanogênese Figura 2.

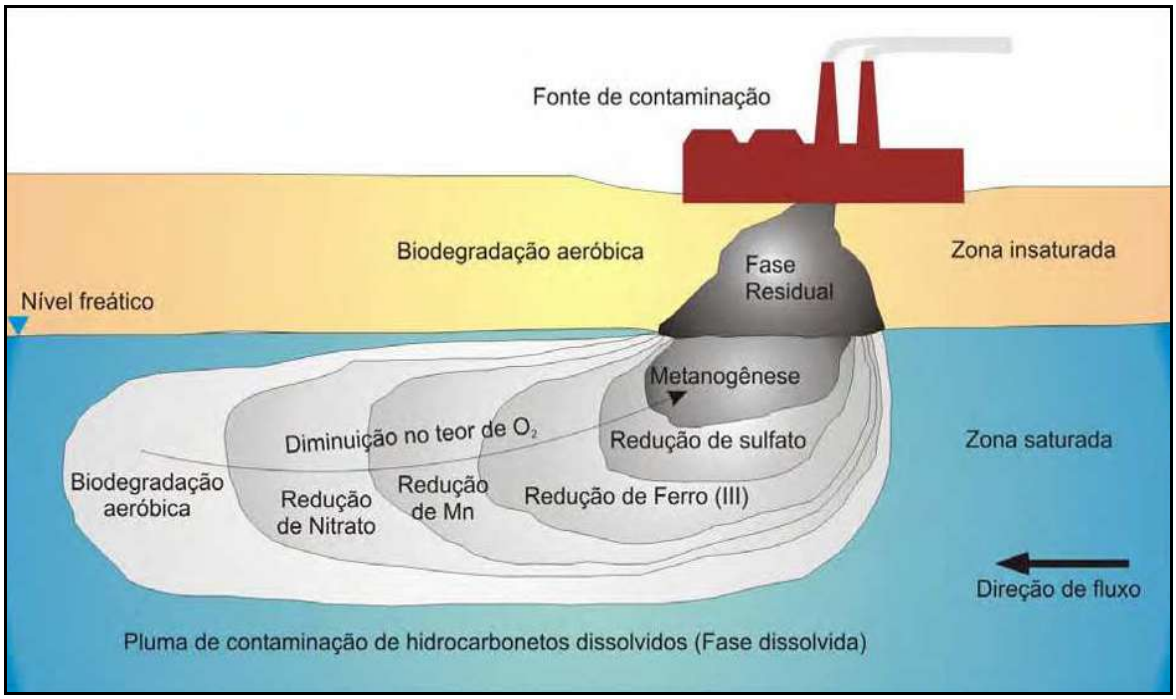


Figura 2 – Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (Modificado de SUTHERSAN, 2001).

Na Figura 3, são apresentadas as reações de biodegradação com os principais aceptores de elétrons e o potencial de oxi-redução de cada uma dessas reações.

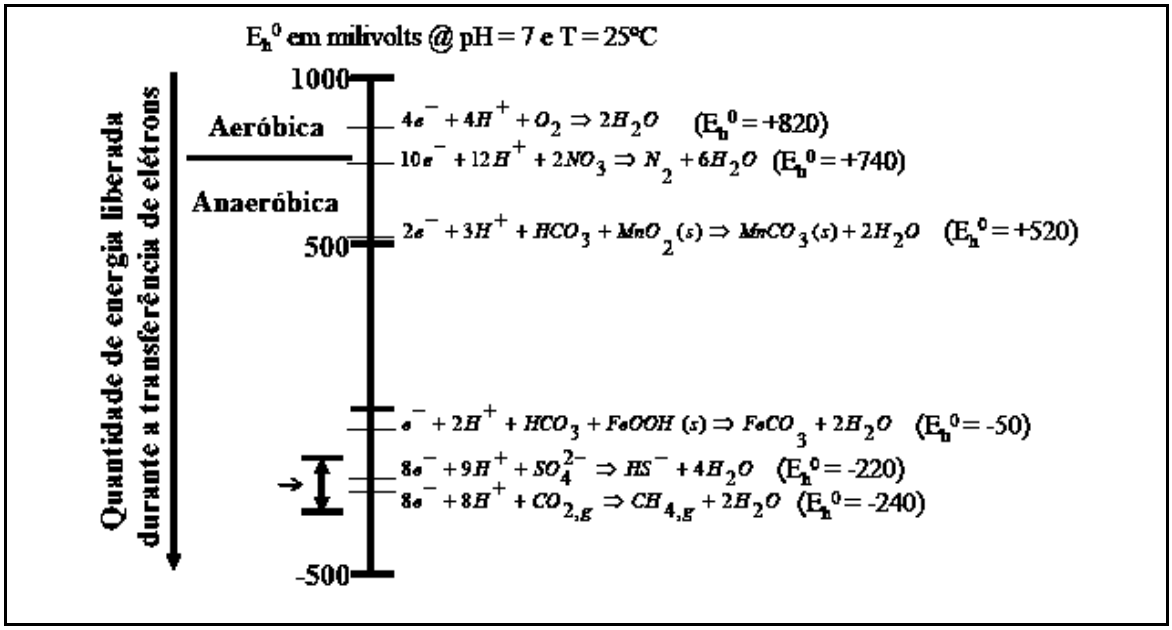


Figura 3 – Relação entre as reações de biodegradação e o potencial de oxi-redução (SORIANO, 2006).

Biodegradação Aeróbica

Na biodegradação aeróbica, os microorganismos utilizam o oxigênio para oxidar o composto orgânico a dióxido de carbono (CO_2) e água. O oxigênio é o aceptor de elétrons que fornece o maior rendimento energético e, quando presente, o metabolismo aeróbico irá predominar, não somente devido à termodinâmica favorável, mas também devido a sua toxicidade aos processos estritamente anaeróbicos (redução de nitrato, redução de ferro/manganês, redução de sulfato e metanogênese) e inibição à denitrificação (LEHMAN, DRAGICH, 2001).

A biodegradação pode ser limitada pela baixa solubilidade do oxigênio em água (10 mg/L^{-1} a 15ºC), comparado com o rápido consumo pelos processos bióticos e abióticos na zona saturada e a tendência de precipitação de óxidos, podendo reduzir assim a permeabilidade do aqüífero (WILSON, BOUWER, 1997).

Durante a biodegradação aeróbica, as bactérias oxidam os hidrocarbonetos aromáticos, quebrando suas cadeias, resultando na produção de ácidos pirúvico, succínio, fumárico, acético e aldeídos, todos utilizados por microorganismos na síntese de constituintes celulares e produção de energia (Ciclo de Krebs). Em conjunto, estas reações produzem dióxido de carbono e água como produto final (MOREIRA, 2005).

Metanogênese

O metano é um constituinte comumente encontrado nas camadas mais profundas das águas subterrâneas e em aqüíferos contaminados. Em ambientes anóxicos, contendo baixas concentrações de outros aceptores de elétrons, a produção de metano é favorecida, podendo persistir por longos períodos em subsuperfície. A produção de metano tem papel de destaque no processo final de decomposição da matéria orgânica, pois cerca de 80% do metano presente na atmosfera foi produzido por meio da degradação anaeróbica (WINEGARDNER, 1996).

O carbono no metano pode ser proveniente do dióxido de carbono (CO_2) ou da fermentação da matéria orgânica, uma vez que esses microorganismos vivem em subsuperfície em uma associação simbiótica (UFSC, PETROBRAS, 2006).

A bactéria fermentativa degrada a matéria orgânica e os produtos desta fermentação (hidrogênio, monóxido de carbono, acetato), que ainda dispõem de energia, são utilizados pelos microorganismos por meio do acoplamento das reações de oxidação dos produtos da fermentação e redução dos aceptores de elétrons (CHAPELLE, 2001).

Duas rotas distintas de metanogênese podem ocorrer. A primeira deve-se às bactérias acetotróficas, que promovem a redução do acetato, também conhecida como fermentação do acetato; a segunda deve-se à redução do dióxido de carbono pelas bactérias hidrogenotróficas.

As bactérias metanogênicas são as únicas conhecidas capazes de produzir metano. Entretanto, esses microorganismos apresentam baixa taxa de crescimento e são mais suscetíveis a alterações ambientais, como choques de temperatura, oscilações do pH, altas concentrações de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio reacional.

Redução de Sulfato

O sulfato é comumente encontrado na água subterrânea, especialmente em aqüíferos influenciados por condições geoquímicas marinhas. A ocorrência simultânea de sulfato e sulfeto na água subterrânea constitui uma clara indicação de que a redução de sulfato está ocorrendo (SMITH, 1997).

A redução de sulfato é um processo predominantemente anaeróbico, no qual o sulfato é reduzido a sulfeto, na forma de H_2S.

A redução de sulfato é um dos principais processos ligados à degradação da matéria orgânica natural e contaminante orgânicos em ambientes anóxicos quando o sulfato é o aceptor terminal de elétrons (ROYCHOUDHURY, MERRET, 2006; ULRICH *et al*., 2003).

Em aqüíferos impactados, o sulfato pode ser fornecido por diferentes fontes: oxidação do sulfeto próximo da superfície do lençol freático; dissolução da barita ($BASO_4$) em profundidades intermediárias; e transporte na água subterrânea (ULRICH *et al*., 2003).

Entretanto, apesar das bactérias redutoras de sulfato serem efetivas na degradação dos compostos BTEX, a redução de sulfato em um aqüífero será menos favorecida do que a redução de nitrato ou ferro em condições anaeróbicas na competição pelos substratos (UFSC, PETROBRAS, 2006).

A redução de sulfato produz H_2S e, devido a sua baixa solubilidade, este poderá precipitar como minerais de sulfeto de ferro (COZZARELLI, 2006).

Redução de Mn (IV) e Fe (III)

A utilização dos íons Fe (III) e Mn (IV) como aceptores de elétrons nos processos metabólicos têm como objetivo a obtenção de energia a partir da oxidação de compostos orgânicos, tendo como produto final desta reação Fe (II) e Mn (II), respectivamente, além de compostos como o CO_2.

Os óxidos e hidróxidos de Fe (III) estão presentes amplamente nos sistemas hidrogeológicos, e a redução destes compostos, acoplada à oxidação de matéria orgânica, são as principais causas das elevadas concentrações de ferro dissolvido na água subterrânea.

Em diversos estudos em aqüíferos contaminados por compostos orgânicos (BENNETT *et al*.,1993; BAEDECKER *et al*., 1993; BEKINS *et al*., 2001; COZZARELLI *et al.*, 2001) foram identificadas elevadas concentrações de Fe (II) e Mn (II) à jusante das áreas contaminadas.

Em determinadas condições de pH e Eh, pode ocorrer precipitação de óxidos de ferro e manganês, principalmente à jusante da pluma de contaminação. Formações de magnetita aparecem associadas com a biodegração de hidrocarbonetos em locais sob restritas condições anaeróbicas e produção contínua de CO_2, com redução de Fe^{3+}.

Redução de Nitrato

Dentre os aceptores de elétrons das reações anaeróbicas, o nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais, ocorrendo geralmente em baixos teores nas águas superficiais, mas podendo atingir altas concentrações em águas subterrâneas (BORDEN *et al*., 1995).

O nitrato pode ser utilizado como aceptor de elétrons em casos onde a taxa de solubilidade do oxigênio seja baixa, como em intervalos contaminados. Devido a sua alta solubilidade, a restauração de aqüíferos sob condições denitrificadoras pode, em alguns casos, ser tão rápida quanto a degradação sob condições aeróbicas (MOREIRA, 2005).

Algumas das mais importantes reações mediadas por bactérias em solos são as que envolvem os compostos de nitrogênio. Essas reações incluem fixação do nitrogênio como N orgânico; nitrificação, quando a amônia (NH_3) é oxidada a nitrato (NO_3^-); redução de nitrato, quando o $NO3^-$ é reduzido para formar compostos que apresentam nitrogênio em estado de oxidação mais baixo; e denitrificação, quando o NO_3^- e o NO_2^- são reduzidos a nitrogênio molecular, que libera N_2 para a atmosfera (WINEGARDNER, 1996).

3.4 Processo de Volatilização dos Contaminantes

O modelo conceitual de migração dos gases do solo em locais contaminados por hidrocarbonetos pode ser visualizado na Figura 4. Os vapores orgânicos volatilizam do solo ou água contaminados e migram, destas regiões de altas concentrações, para regiões com menores concentrações dessas substâncias, como a atmosfera, canais e porões. Essa migração ao longo da zona não saturada, principalmente em locais próximos à fonte, é resultante do processo difusivo de transporte. No entanto, as flutuações da pressão atmosférica também podem contribuir para o espalhamento do vapor dependendo da espessura e da composição da zona vadosa. Próximo às edificações, ou outros espaços, um significante fluxo advectivo de transporte do vapor pode existir devido às diferenças de pressão resultantes da variação da temperatura e das interações com o vento (API, 2005).

A volatilização é o primeiro mecanismo direto de partição dos contaminantes da fase líquida para a fase vapor no solo. Uma vez volatilizados, os NAPL se moverão através da zona não saturada por processos de difusão e advecção (KIM, CORAPCIOGLU, 2003). Compostos que estão dissolvidos na água subterrânea também podem volatilizar para o ar do solo, mas alguns fatores dificultam esse processo, tais como o gradiente hidráulico descendente no nível d' água (RIVETT, 1995) e o lento transporte de vapor através da franja capilar (MCCARTHY, JOHNSON, 1992). Chiang *et al* (1989) demonstraram que menos de 5% da massa de BTEX dissolvida é perdida para a fase gasosa do solo na zona saturada. Po causa disto, o impacto da volatilização na redução do contaminante dissolvido pode ser, geralmente desprezado (WIEDEMEIER et al., 1999).

O modelo conceitual de migração dos gases do solo em locais contaminados por hidrocarbonetos pode ser visualizado na Figura 4. Os vapores orgânicos volatilizam do solo ou água contaminados e migram, destas regiões de altas concentrações, para regiões com menores concentrações dessas substâncias, como a atmosfera, canais e porões. Essa migração ao longo da zona não saturada, principalmente em locais próximos à fonte, é resultante do processo difusivo de transporte. No entanto, as flutuações da pressão atmosférica também podem contribuir para o espalhamento do vapor dependendo da espessura e da composição da zona vadosa. Próximo às edificações, ou outros espaços, um significante fluxo advectivo de transporte do vapor pode existir devido às diferenças de pressão resultantes da variação da temperatura e das interações com o vento (API, 2005).

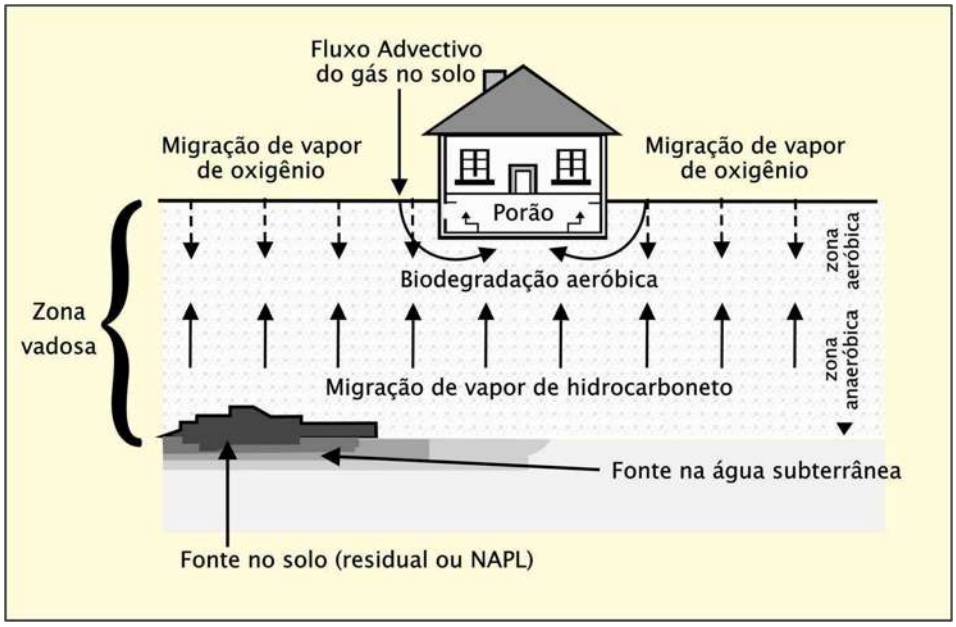


Figura 4 – Modelo de migração dos vapores em locais contaminados por hidrocarbonetos (adaptado de API, 2005).

Os processos que causam o transporte dos vapores de hidrocarbonetos também podem trazer oxigênio da atmosfera para subsuperfície. Desta forma, assim como os hidrocarbonetos no solo ou na água, os vapores também podem ser atenuados via biodegradação aeróbia ou anaeróbia. Em regiões de biodegradação aeróbia ativa como mostra a Figura 4, o oxigênio que se move da atmosfera para a subsuperfície será consumido parcialmente ou completamente quando encontrar os vapores orgânicos que estão "subindo" da região da fonte, formando dióxido de carbono (CO_2). Em alguns casos, esse encontro pode gerar zonas anaeróbias na subsuperfície próxima ou imediatamente acima da fonte (API, 2005, *apud* CHIARANDA, 2006).

Desta forma, de acordo como modelo conceitual discutido, espera-se que:

- As maiores concentrações de vapores dos compostos de interesse sejam encontradas próximas da fonte;
- Tais concentrações diminuem com a distância da fonte, tanto vertical quanto lateralmente. Entretanto, sabe-se que os vapores de hidrocarbonetos podem ficar aprisionados abaixo de camadas de solos finos ou camadas muito úmidas, o que afetaria suas distribuições;
- A composição dos vapores na fonte reflita a composição do contaminante puro e as propriedades químicas de seus componentes.

Os parâmetros que controlam a volatilização dos contaminantes através da zona não saturada são, principalmente, as propriedades físicas e químicas do contaminante. Sabendo que cada um dos contaminantes BTEX, apresenta diferentes graus de volatilidade, é necessário, primeiramente, avaliar o potencial de cada um na fase vapor

A primeira propriedade físico-química a ser avaliada e a pressão de vapor P^0. Esta é uma das mais importantes características que determinam se um contaminante orgânico pode ser detectado como um gás na região da fonte ou não (USEPA, 1997).

Outra propriedade físico-química a ser avaliada é a constante da *Lei de Henry*, K_H, que mede a tendência de partição de um composto dissolvido em água para a fase de vapor. Esta constante pode ser usada para estimar a probabilidade de um constituinte dissolvido na umidade do solo ou na água subterrânea em particionar para o ar presente nos poros do solo (USEPA, 1997). Esta constante é obtida dividindo-se a pressão parcial de equilíbrio de um composto no ar pela concentração de equilíbrio do mesmo composto na água, conforme mostra a equação (17), (SCHWARZENBACH *et al*., 1993).

$$K_H = \frac{\text{pressão parcial no ar } [atm]}{\text{concentração na água } [mol.^{-3}]} \qquad (13)$$

A constante da Lei de Henry é geralmente expressa de forma adimensional. Para isto, basta dividir pela constante universal dos gases, R (R = $8{,}2 \times 10^{-5}$ $atm.m^3.mol^{-1}.K^{-1}$), e pela temperatura, T (em graus Kelvin):

$$K_{H\ [adimensional]} = \frac{K_{H\ [atm.m^3.mol^{-1}]}}{R\ [atm.m^3.mol^{-1}.K^{-1}].T\ [K]} \qquad (14)$$

A USEPA (1996) define como compostos orgânicos voláteis aqueles cujas constantes da Lei de Henry possuam valores maiores que 10^{-5} $atm.m^3.mol^{-1}$ (ou $K_H > 4{,}1 \times 10^{-4}$ a 25°C) e cujas massas moleculares sejam menores que 200 $g.mol^{-1}$. Ainda segundo esta agência, compostos com tendências à volatilização são aqueles que possuem pressão de vapor maior ou igual a 10^{-7} mm Hg (ou $\geq 1{,}32 \times 10^{-10}$ atm). Os compostos com maior tendência à volatilizarem são os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX, pois são os que apresentam menores massas moleculares, maiores pressões de vapor constantes da Lei de Henry. Dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, o naftaleno seria o único que talvez merecesse atenção por apresentar propriedades parecidas com as dos BTEX, capazes de favorecer seu particionamento para a fase gasosa.

Além destes fatores, a geologia do local e os processos biológicos são parâmetros que controlam o movimento dos contaminantes através da zona não saturada. O fator geológico mais importante é a permeabilidade do solo. Esta é uma medida da facilidade relativa com o qual o solo permite a passagem de gases ou líquidos e está intrinsecamente relacionada com o tamanho dos grãos e à umidade presente no solo: solos com grãos pequenos são menos permeáveis, o mesmo acontece com a presença de altos teores de umidade, uma vez que a umidade contida nos poros do solo pode inibir ou até mesmo bloquear a passagem do vapor. Além destes, caminhos preferenciais, existências de camadas impermeáveis ao longo da zona vadosa e altas porcentagens de matéria orgânica são fatores que também influenciam a migração dos vapores do solo. Já o fator biodegradação pode reduzir a detecção dos contaminantes nos vapores do solo (USEPA, 1997).

3.5. Toxicologia dos Componentes do BTEX

Os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são compostos monoaromáticos caracterizados por possuírem uma única estrutura cíclica insaturada. Cada um dos compostos deste grupo é classificado como compostos orgânicos voláteis VOCs, apresentam fácil absorção, são comumente metabolizados e não persistem no corpo por longos períodos de tempo (ATSDR, 2001). Estes compostos têm maior potencial de contaminação da água subterrânea devido à alta solubilidade em água em relação aos demais hidrocarbonetos do petróleo, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático. Os compostos BTEX também podem oferecer risco de contaminação do ar por serem muito voláteis e particionarem-se rapidamente para a fase gasosa em função da alta pressão de vapor (CORSEUIL, FERNANDES, 1999).

Benzeno

Segundo a USEPA, (2004), o benzeno é classificado como sendo do Grupo A, carcinogênico humano. Uma exposição aguda por inalação pode interferir no sistema neurológico causando sonolência, tontura, dores de cabeça e inconsciência. Se ingerido em grandes quantidades pode causar vômitos, tonturas e convulsões. Exposição ao líquido ou vapor pode irritar olhos, pele e aparelho respiratório. Diversos estudos sugerem que o benzeno pode prejudicar a fertilidade de mulheres expostas a altas doses e causar efeitos adversos em fetos, como atraso na formação óssea e danos na medula óssea. Uma exposição crônica ao benzeno causa aberrações cromossômicas numéricas e estruturais em humanos (U.S.EPA, 2004). O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX, podendo causar leucemia (câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue), se ingerida, mesmo em

baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. E uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) a esta substância, quer seja por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (SILVA et al, 2002).

Etilbenzeno

O etilbenzeno é classificado como sendo do Grupo D, não apresentando evidências decarcinogenicidade em humanos. Uma exposição aguda por inalação pode afetar o sistema respiratório causando irritação na garganta e contrações no peito, irritação nos olhos e afetar o sistema neurológico causando tonturas. Exposições crônicas por inalação em humanos têm mostrado resultados conflitantes em relação ao efeito do etilbenzeno no sangue; enquanto que estudos em animais indicaram efeitos no sangue, fígado e rim (USEPA, 2004).

Tolueno

O sistema nervoso central (SNC) é o órgão alvo da toxicidade do tolueno em humanos e animais devido a exposições agudas ou crônicas. Disfunções no SNC (em muitos casos reversíveis) e narcoses são freqüentemente observadas em exposição aguda por inalação, causando fadiga, sonolência, dores de cabeça e enjôos. Altos níveis de exposição podem causar depressão do SNC e até mesmo a morte de um indivíduo. Uma exposição aguda também pode causar arritmia cardíaca. Altos níveis de exposição crônica afetam o SNC, causando sonolência, ataxia, tremores, atrofia cerebral, nistagmos e danos na fala, audição e visão. A inalação crônica causa irritação no aparelho respiratório e olhos, dor de garganta, tontura, dor de cabeça e insônia. Apesar da alta toxicidade do tolueno não há evidências de carcinogenicidade em humanos, classificado como sendo do Grupo D (USEPA, 2004).

Xilenos

Os xilenos são facilmente absorvidos por inalação e ingestão, e metabolizados inicialmente pelo fígado. Quando em contato com o organismo, os xilenos apresentam maior afinidade com tecidos ricos em lipídio, como os tecidos adiposos e o cérebro. Exposições crônicas por inalação indicam danos neurológicos, enquanto que exposições agudas causam danos neurológicos reversíveis e irritação nos olhos e garganta. (USEPA, 2004).

3.6. Técnicas Utilizadas para Amostragem de Vapores no Solo

Para a medição das concentrações de vapores no campo existem dois tipos básicos de levantamento de dados comumente utilizados, principalmente durante avaliações em locais impactados por compostos orgânicos voláteis – VOCs: o primeiro tipo é o *ativo* no qual um volume de vapor é bombeado da zona vadosa para um dispositivo de coleta de amostra para análise laboratorial ou *in situ* por analisadores portáteis. O segundo tipo é o levantamento *passivo*, no qual um material sortivo é introduzido no solo por meio de furos de pequenos diâmetros, de forma que os vapores dos contaminantes possam ser adsorvidos com o passar do tempo, usando o fluxo ambiente do solo (USEPA, 1997). Enquanto as amostras coletadas pelo método ativo podem ser diretamente analisadas em campo ou armazenadas em coletores para análise em laboratório, a amostragem passiva demanda a exposição do sorvente por períodos mais longos de tempo, normalmente algumas semanas. Os dois métodos de amostragem: ativo e passivo são apresentados nas Figuras 5 e 6.

Uma das maiores vantagens do método ativo é que os dados podem ser coletados em diferentes profundidades, fornecendo um perfil vertical das concentrações dos contaminantes na zona não saturada. Desta forma, as profundidades e a localização dos pontos de amostragem dependem do nível do lençol freático e da estratigrafia do local.

De maneira geral, a periodicidade de amostragem ativa possibilita não só o conhecimento de como os contaminantes gasosos estão distribuídos, mas também de como eles estão migrando através da zona não saturada do solo. A existência de barreiras subsuperfíciais e caminhos preferenciais podem fazer com que a distribuição dos vapores seja significativamente diferente da distribuição dos contaminantes no solo ou na água subterrânea (USEPA, 1997).

Já o método de amostragem passivo é empregado, normalmente, em áreas bastante extensas onde as informações são limitadas e as fontes de contaminação ainda não foram identificadas. Além disso, por utilizar mais tempo que a amostragem ativa, este método é recomendado para os casos em que o solo impede o fluxo de ar necessário para a amostragem ativa, os compostos são numerosos e desconhecidos, os compostos de interesse são semi-voláteis ou de baixa volatilidade, ou ainda, como ferramenta para determinar onde amostras de solo ou água subterrânea devem ser coletadas durante avaliação de um local impactado (USEPA, 1997).

Outra limitação da amostragem passiva é a dificuldade em determinar a distribuição vertical dos contaminantes, já que eles são coletados em uma única profundidade e embora a amostragem passiva seja mais sensível à detecção dos contaminastes, as heterogeneidades do solo, como camadas de argila e infiltrações de água, também afetam seus resultados (USEPA, 1997). Compostos com pressões de vapor maiores que 0,5 mm Hg ou $6{,}58 \times 10^{-4}$ e constantes da *Lei de Henry* maiores que 0,1 (neste caso, se dissolvidos na umidade do solo ou na água subterrânea) são considerados detectáveis com métodos de amostragem ativa.

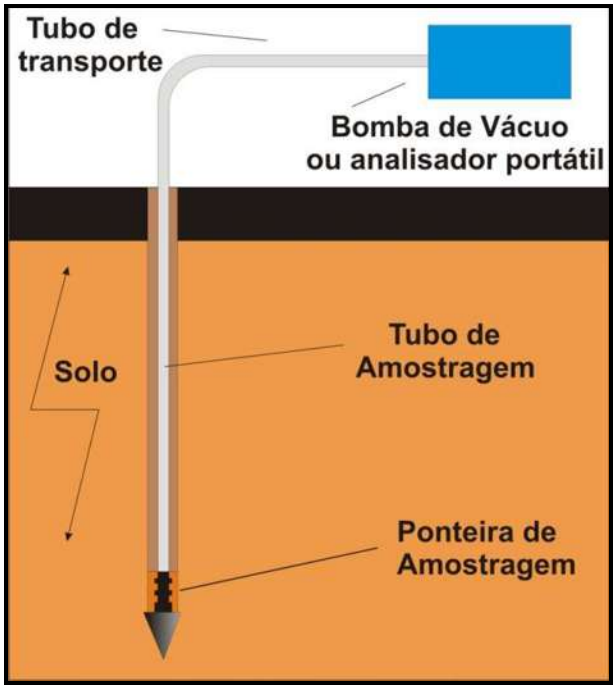


Figura 5 – Método ativo de amostragem.

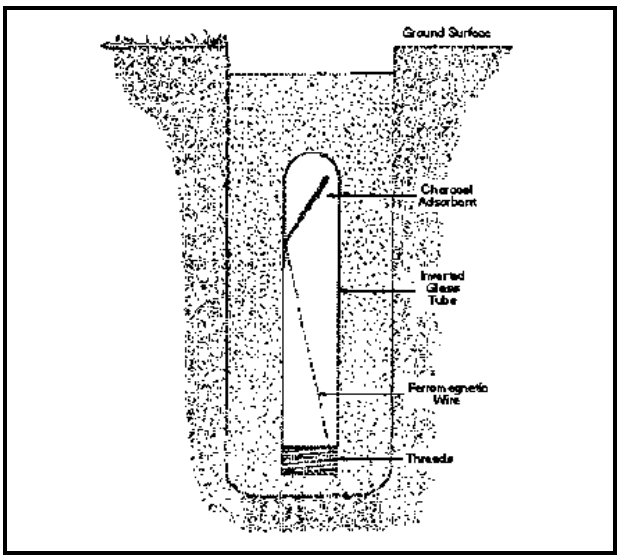


Figura 6 – Método passivo de amostragem.

3.6.1. Detector Thermo Gastech, *modelo* Innova SV

O Thermo Gastech é um instrumento portátil de oxidação catalítica que determina a soma de concentrações de uma série de compostos orgânicos voláteis. O equipamento permite operar em modo de eliminação do gás metano (CH_4), proporcionando leituras precisas das concentrações de vapores orgânicos voláteis sem a interferência de gás metano (CH_4) provenientes de redes de esgoto ou decomposição de matéria orgânica (Figura 7).

O equipamento possui internamente um filamento de platina aquecido eletricamente, sendo as amostras submetidas através da bomba de sucção interna. Os compostos orgânicos presentes na amostra são então oxidados pelo filamento ativo causando um aumento na temperatura do mesmo, que é diretamente proporcional à quantidade de VOCs na amostra (Figura 8). A elevação da temperatura gera um aumento na resistência do filamento ativo à passagem de corrente elétrica, o qual é usado pelo aparelho para medir a concentração de VOCs. Um segundo filamento, idêntico, porém não exposto à amostra, é utilizado como referência na compensação de diversas condições operacionais, como temperatura e pressão ambiente. Cabe ressaltar que ambos os filamentos são mantidos e operam em um compartimento intrinsecamente seguro, no interior do aparelho. A leitura é feita em duas unidades, ppm (partes por milhão) sendo o seu range de 0 a 10.000 ou porcentagem LEL (*low explosivity level*). As leituras em % LEL indica o limite inferior de explosividade, ou seja, é a mínima concentração da gás que, misturado ao ar atmosférico, é capaz de provocar a combustão do produto, a partir do contato com uma fonte de ignição.

Figura 7 – Analisador *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV*.

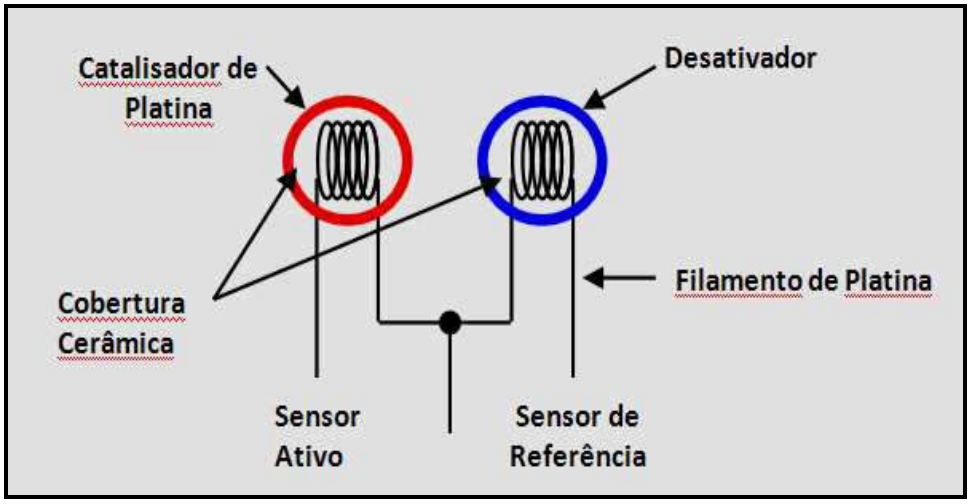


Figura 8 – Esquema do sensor de oxidação catalitico para leituras em ppm ou % LE (Fonte Clean Environment Brasil).

3.7. ARCABOUÇO GEOLÓGICO

3.7.1.Geologia Regional

A área de estudo está localizada na parte nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná, situada na porção centro-leste da Plataforma Sul-Americana (ALMEIDA *et al.*, 1977). Composta por rochas Paleozóicas (Grupo Itararé, Formações Tatuí, Irati e Corumbataí), Mesozóicas (Formações Pirambóia) e Cenozóicas (Formação Rio Claro e depósitos atuais) constituídas por sedimentos, derrames e intrusões básicas Figura 9.

O Grupo Itararé é uma seqüência depositada no Permo-Carbonífero, sendo a base da coluna estratigráfica na região de Araras. Em conjunto com a Formação Tatuí, constituem o Supergrupo Tubarão.

Este grupo é constituído por sedimentos arenosos, com granulometria desde muito fina a conglomerática, contém grandes pacotes de diamectitos, siltitos, folhelhos e ritmitos e, por vezes, seixos e blocos aleatórios. Camadas delgadas de carvão ocorrem de forma subordinada (FRANÇA, POTTER, 1988).

Seus registros representam processos glaciais, com sedimentos de caráter continental, ambiente marinho de fácies pelíticas e lobos deltaícos, com turbiditos e fluxos de massa associados (FRANÇA, POTTER, 1988).

A Formação Tatuí possui contato basal sob a forma de discordância erosiva com o Grupo Itararé, depositado durante o Permiano. Corresponde às Formações Rio Bonito e Palermo, pertencentes ao Grupo Guatá, nos estados do sul da Bacia do Paraná. É constituída por siltitos e lamitos de cor verde, creme e marrom, maciços e bioturbados. De forma subordinada, ocorrem camadas de calcário ou sílex, arenitos sílticos ou argilosos com estratificação plano-paralela, e conglomerados.

As evidências indicam que o ambiente de formação destas rochas foi de plataforma marinha, em um sistema costeiro com leques deltáicos localizados.

A Formação Iratí apresenta contato basal discordante com a Formação Tatuí, marcado por um nível conglomerático que corresponde à Fácies Ibicatu (SOUZA, 1997), depositado durante o Permiano superior. Em conjunto com a Formação Corumbataí, constituí o Grupo Passa Dois, no estado de São Paulo (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

Esta formação é dividida em dois membros: seqüência inferior, denominada Membro Taquaral, constituída de folhelhos cinza-claro a cinza-escuro e siltitos de cor cinza; seqüência superior, denominada Membro Assistência, constituído de folhelhos cinza-escuros a pretos, pirobetuminosos, associados a calcários, em geral dolomíticos.

A deposição do Membro Taquaral ocorreu em ambiente marinho de águas calmas, abaixo do nível de ação das ondas, enquanto que o Membro Assistência teve deposição em ambiente marinho de águas rasas, preferencialmente áreas de plataforma (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

A Formação Corumbataí apresenta contato basal direto com a Formação Iratí, depositada durante o Permiano superior (DAEMON, QUADRO 1970).

Esta formação é constituída por espessos pacotes de argilitios, siltitos e folhelhos marrom-avermelhados a roxos, por vezes, esverdeados, com grande continuidade lateral, intercalados por arenitos, leitos carbonáticos e coquinas.

As feições descritas nesta formação indicam ambiente deposicional em planície de maré, interposto, por vezes, com depósitos de mar aberto, com evidências de condições mais continentais para o topo (GAMA JR, 1979).

A Formação Pirambóia possui contato discordante com a Formação Corumbataí e contato direto com a Formação Botucatu. Sua deposição teria ocorrido entre o Triássico médio e o Jurássico inferior (LANDIM *et al.*, 1980).

É constituída por arenitos brancos a amarelo avermelhados, granulometria fina a média e grãos arredondados, sob a forma de corpos espessos. Apresenta níveis pouco de argilitos e siltitos e localmente níveis conglomeráticos. Caracterizada por estratificações de médio a grande porte (SCHNEIDER *et al.*, 1974).

Segundo Brighetti (1994), o ambiente deposicional seria desértico, sob a forma de dunas eólicas, com predomínio deste ambiente em direção ao topo da Formação. Soares (1973) atribui sedimentação em sistemas fluviais para os níveis conglomeráticos.

As intrusivas básicas são atribuídas ao evento vulcânico responsável pelos derrames da Formação Serra Geral, de idade Cretácica (NARDY, 1995). Ocorrem sob a forma de “sills”, diques, soleiras, lacótilos entre outras, presentes tanto na área de estudo como em toda extensão da Bacia do Paraná.

A Formação Rio Claro apresenta contato basal discordante, cuja deposição teria ocorrido durante o Plioceno/Pleistoceno. Presente na porção centro-leste paulista, em superfícies de relevo suave a aplainado (ZAINE, 1994). Composta por sedimentos arenosos, esbranquiçados, amarelados e róseos, mal consolidados. Também são comuns intercalações de lentes argilosas e níveis conglomeráticos.

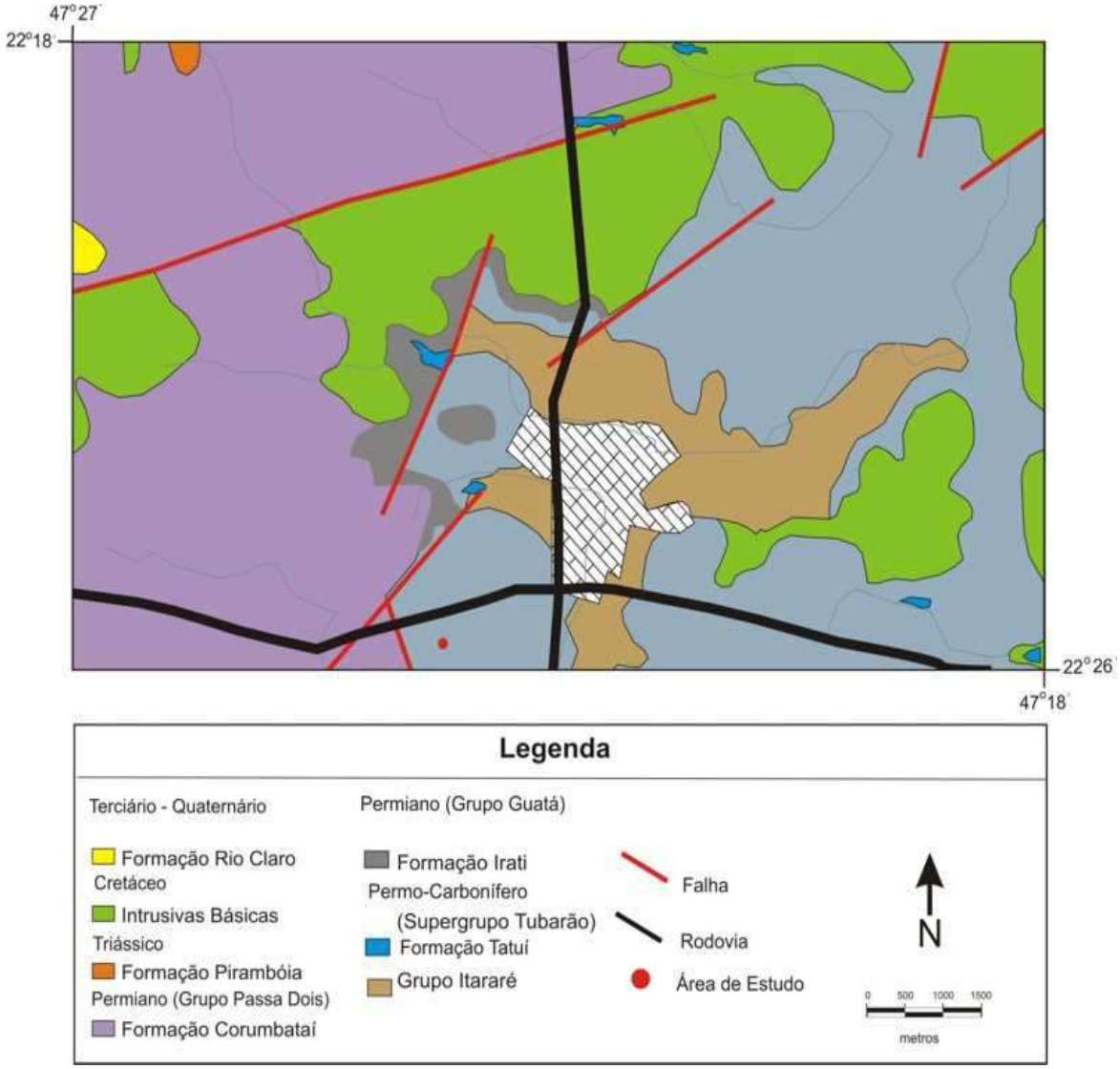


Figura 9 – Mapa Geológico da região de Araras (Modificado de CPRM, 1985).

3.7.2. Hidrogeologia Regional

A área de estudos está localizada sobre o Sistema Aqüífero Tubarão. Este aqüífero é descontínuo em escala regional, devido à presença de intrusões de diabásio. Está assentado em rochas do embasamento cristalino e, em grande parte, é recoberto por sedimentos cenozóicos de espessura variada. No sentido oeste do estado, passa a ser confinado por seqüências sedimentares do Grupo Passa Dois (DAEE, 1981). Possui espessura saturada variável, com progressivo aumento no sentido oeste do estado e espessura máxima de 1300m. Nas proximidades da área de estudos, apresenta espessura superior à 400m (TONETTO, 2001).

A circulação e o armazenamento de água ocorrem nos interstícios de arenitos, conglomerados e diamectitos. Níveis constituídos por siltitos e folhelhos dificultam o escoamento vertical da água subterrânea, pois atuam como camadas impermeabilizantes que, pontualmente, possui caráter fissurado (DAAE, 1981). Apresenta vazões médias entre 3 a 30 m3/h (CETESB, 1997).

A oeste da área, este aqüífero é recoberto pelo Grupo Passa Dois, considerado um aqüiclude que separa os Aqüíferos Tubarão e Botucatu. Devido à presença de litotipos como lamitos, folhelhos e calcários, apresenta dificuldade para a migração vertical da água (TONETTO, 2001).

De forma localizada, possui características de aqüífero fissurado nas proximidades de lineamentos estruturais. Em presença de pacotes ou lentes de arenitos carbonatados, possui caráter de aqüífero sedimentar, com circulação das águas segundo movimentação intersticial (DAAE, 1981). As vazões médias deste aqüífero estão entre 3 a 10 m3/h (CETESB, 1997).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Localização

A área de estudos está localizada no município de Araras, Estado de São Paulo, distante 177 km a noroeste da capital Figura 10. O local pode ser acessado no Km 51,2 da rodovia SP 191, que liga as cidades de Araras e Rio Claro. A partir da cidade de São Paulo, o acesso pode ser feito pela rodovia SP 330, até o cruzamento com a rodovia SP 191, o local de estudos está distante cerca de 1400 m sentido Rio Claro.

A área investigada pertence à bacia hidrográfica do Rio Mogi Guaçu e o corpo d' água superficial de maior importância próximo da indústria 1.400 m é a Represa Hermínio Ometto. Esta represa é manancial de abastecimento parcial da cidade de Araras (CETESB, 1997).

4.2. Histórico do Passivo Ambiental

O local foi inicialmente ocupado pela Redistil Indústria Química Ltda, no ano de 1981. Os produtos fabricados eram piridina anidra, dieloxalato, acetato de etila, 4- amino-N-2-tiozolil-benzeno-sulfonamida e solventes regenerados por destilação (CETESB, 1997).

No ano de 1985, a indústria química Sulfabrás S/A foi instalada no mesmo local. Passou a produzir acetopiruvato de metila, 5-metil-3-carboxiamidoxazol (carboxiamido), 3-amino-5-metil-isoxazol (3-amino) e dentre os solventes utilizados durante o processo, estão o 1,2 dicloroetano e o tolueno (AQUINO, 2000).

Os solventes utilizados por ambas as indústrias eram reutilizados após passarem por colunas de destilação. As águas residuais deste processo passavam por um tacho de evaporação com objetivo de concentrar os efluentes. Em seguida, os efluentes gerados eram infiltrados em dois poços presentes no local (CETESB, 1997).

Em novembro de 1985 foram detectados odores em poços de abastecimento nos arredores da área de infiltração. Análises químicas realizadas em amostras coletadas em poços próximos a indústria indicaram contaminação da água subterrânea. Posteriormente, foram efetuadas análises químicas nos resíduos infiltrados com vistas à caracterização de sua composição química, cujos resultados permitiram a correlação com as substâncias contaminante presentes nas águas subterrâneas (CETESB, 1997).

Em fevereiro de 1988, foi encerrado o processo de infiltração de resíduos por meio de poços de infiltração. O saldo deste processo foi a contaminação das águas subterrâneas tanto nas dependências da empresa quanto nos arredores e do solo no entorno dos poços de infiltração (CETESB, 1997).

Além dos poços de injeção, outros dois fatores podem ter sido relevantes para a contaminação do solo e da água subterrânea: a estocagem inadequada dos resíduos, pois verificou-se que os tambores utilizados para a armazenagem estavam dispostos em local aberto e sem base impermeabilizada e o manuseio incorreto dos mesmos (CETESB, 1997).

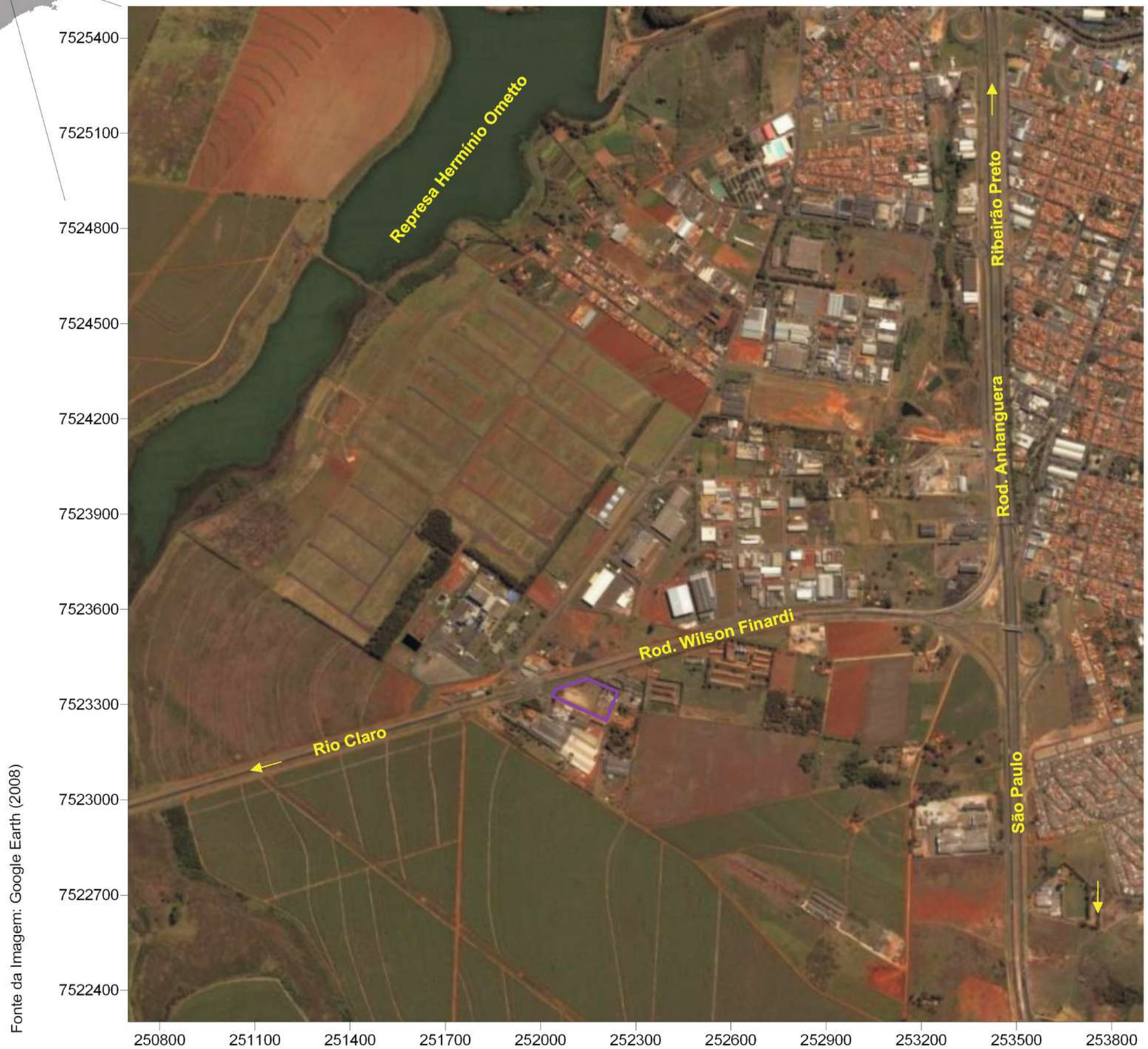
Após constatação de abandono da área por parte dos responsáveis, em junho de 1990, a CETESB passou a estudar a área por meio de análises químicas de amostras coletadas em poços de monitoramento instalados pela Sulfabrás e medições do nível da água subterrânea. Neste período foram iniciados levantamentos de campo por meio de métodos geofísicos, posteriormente retomados em 1998 para nova avaliação da área (AQUINO, 2000). A área encontra-se inserida no Cadastro de Áreas Contaminadas – Atualização Novembro de/2008 da CETESB (Anexo 1).

Atualmente, as edificações em condições de uso estão sendo habitados por famílias, que armazenam e comercializam sucatas e materiais recicláveis na área (Figuras 11, 12 e 13).

Figura 11 – Vista das pilhas de materiais recicláveis na área de estudo.

Figura 12 – Pilhas de materiais recicláveis nota-se grande quantidade de sucata de metais.

Figura 13 – Caçambas utilizadas para transporte dos materiais recicláveis.



Fonte da Imagem: Google Earth (2008)

N
W E
S

Escala - 1: 4.000

0 500 1000 1500

(metros)

LEGENDA

Área de Estudo

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine
Data: Março/2009
Figura: 10

4.3. Análise Multi-Temporal

Nas fotografias aéreas foram lançados os limites e feições interpretadas, bem como informações obtidas através de reconhecimento de campo realizado durante a campanha de investigação executada na área. Foram levantadas fotografias aéreas da área dos anos de 1972, 1986 e 2008, para avaliação da evolução comparativa da evolução histórica.

As imagens foram restituídas no mesmo *datum* SAD-69, permitindo a visualização da evolução do uso do solo no entorno da indústria química Sulfabrás S/A. As imagens encontram-se apresentadas na Figura 14. Através deste levantamento multi-temporal pôde-se observar que:

- **1972 –** Nesta fotografia aérea de cerca de 37 anos mostra que as atividades industrias da Redistil Indústria Química Ltda, não haviam sido iniciadas nesta época, destaca-se nesta fotografia um remanescente de mata nativa, onde posteriormente foi implantado a indústria. A densidade populacional no entorno da área ainda é baixa;
- **1988 –** Fotografia aérea tirada um ano depois da instalação da indústria química Sulfabrás S/A no mesmo local. Pode-se observar a presença desta atividade, inclusive com o reconhecimento de pequenas edificações atuais. As instalações demonstram-se ser precárias, onde boa parte da área fabril encontra-se desprovida de cobertura. A ocupação do entorno da área era muito pouco adensado, destacando-se a presença de lotes sem ocupação, algumas propriedades rurais e dos galpões da Rivera Móveis Indústria e Comercio Ltda.e da Metalúrgica Fuganholi Ltda;
- **2008 –** Nesta fotografia percebe-se uma mudança no uso da área, sendo na porção Oeste utilizada para estacionamento da casa de show localizada a Sudoeste da área. Na porção central da área nota-se a existência de pilhas de sucata e material reciclável comercializados por famílias que vivem na área. A ocupação do entorno apresenta aumento significativo por atividades agrícola (cana-de-açúcar), serviços e indústria, (aumento das instalações das indústrias Rivera e Metalúrgica Fuganholi). Na porção Norte-Nordeste da área de estudo nota-se o distrito industrial do município de Araras.

1972

1986

Atual

LEGENDA

Área de Estudo

Escala - 1: 5.500

0 100 200 300

(metros)

Nota:
Fotografias aéreas executadas pela BASE Aerofotogrametria e Projetos S.A.,
1972 - Vôo T-189, Escala 1: 25.000;
1986 - Vôo 584, Escala 1: 4.000;
Atual - Fonte Google Earth (2008);
Imagens referenciadas utilizando-se o datum SAD- 69

unesp CAMPUS DE RIO CLARO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine
Data: Março/2009
Figura: 14

4.4. Levantamento de Dados Existentes do Meio Físico Local

A partir do Relatório n° 312900 Levantamento Geofísico para Diagnóstico para Contaminação na Área da Indústria Sulfabrás (CETESB, 1997) e da solicitação de vistas e copias aos processos da indústria química Sulfabrás S/A foi obtido mapa topográfico da área com a locações das sondagens e poços de monitoramento, poços de abastecimento (cacimba e profundo), poços de monitoramento, perfis de descrição geológica das sondagens realizadas pela Tecsolo-Sulfabrás, perfis de descrição geológica dos poços de monitoramento executadas pela Sondosolo-Sulfabrás, ensaios geotécnicos executados pela Sondosolo-Sulfabrás e analises químicas do solo e da água subterrânea realizadas pela CETESB-Pirassununga.

4.5 Avaliação da Presença de Vapores no Solo (*Soil Gas Survey*)

Para a avaliação da presença ou não de concentrações de vapores orgânicos presentes nos poros do solo, provenientes da volatilização dos compostos orgânicos adsorvidos no solo ou em fase livre sobrenadante ao nível freático, utilizou-se a técnica de investigação denominada *Soil Gas Survey*.

A avaliação foi realizada num total de 72 pontos a 1,00 m de profundidade distribuída ao longo de toda área da antiga fábrica. Como esta avaliação teve como base as primícias do sub-anexo 02 do anexo IV da decisão da diretoria 010/2006 (CETESB), adotados como referência nesta investigação ambiental, as ações legais necessárias para a identificação de passivos ambientais em estabelecimentos com sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC), não foi possível estabelecer uma malha regular de 10 x 10 m, em função da existência de pilhas de sucatas obstruindo os pontos de amostragem, apenas na porção a Oeste da área foi possível adotar este procedimento, nos demais pontos foram locados aleatoriamente de acordo com a possibilidade. Complementando a avaliação foi realizada uma nova campanha de amostragem num total de 23 pontos na profundidade de 4,00 m locados aleatoriamente, objetivando o conhecimento em profundidade. As Figuras 15 e 16 apresentam os pontos com as referidas malhas de amostragem.

Fonte da Imagem: Google Earth (2008)

N
W E
S

Escala - 1: 3.500

0 20 40 60

(metros)

LEGENDA

Área de Estudo

1 Ponto de Amostragem 1,0 m profundidade

Poço de Injeção de Efluentes

unesp CAMPUS DE RIO CLARO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine
Data: Março/2009
Figura: 15

Fonte da Imagem: Google Earth (2008)

N
W E
S

Escala - 1: 3.500

0 20 40 60

(metros)

LEGENDA

Área de Estudo

1 Ponto de Amostragem 4,0 m profundidade

Poço de Injeção de Efluente

unesp CAMPUS DE RIO CLARO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine
Data: Março/2009
Figura: 16

Para a avaliação de 1,00 m de profundidade foram realizados os seguintes procedimentos:

- Inicialmente perfurou o solo (0,60 m) com martele roto-percussivo (sem utilização de água) com broca de ½" de diâmetro até 0,60 m de profundidade (Figura 17).
- Após a perfuração introduziu-se uma sonda amostradora até a base do furo. Esta sonda é constituída por um tubo de aço carbono com cerca de 1,20 m de comprimento por $^{5}/_{8}$" de diâmetro, dotada na sua parte inferior de 24 aberturas nas laterais do tubo com 4 mm de diâmetro cada uma, distribuídas num trecho de 120 mm, na extremidade superior da sonda amostradora, encontra-se um bico para conexão da mangueira (Figura 18).
- Em seguida a sonda amostradora é cravada até 1,00 m de profundidade, por cravação dinâmica no solo, por golpes de marreta de 4 kg em um batedor acoplado na extremidade superior da sonda.
- Após este procedimento conectou-se uma bomba manual de vácuo da marca *Mityvac* na mangueira (Figura 19). Esta bomba manual de vácuo dispõe de um manômetro para medida da pressão de vácuo gerado, provido de uma escala de volume, de 0 no valor mínimo de vácuo na linha ate o valor máximo de 30" Hg/585-635 mm hg. Este procedimento garanti que o volume de ar existente na mangueira seja todo purgado e que garanta a entrada dos gases e vapores existentes próximo a área de amostragem entrem pela ponteira amostradadora.
- Em seguida conectou-se no bico de saída da sonda amostradora uma mangueira de polietileno de 4 mm de diâmetro o aparelho analisador portátil *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV* para realização das leituras (Figura 20). Assim que terminou este procedimento descrito acima, repetiram-se nos demais pontos.

Figura 17 – Perfuração do solo com martelete roto-percussivo.

Figura 18 – Detalhe da sonda amostradora.

Figura 19 – Purga do sistema utilizando bomba de vácuo manual marca *Mityvac.*

Figura 20 – Leituras dos vapores com analisador *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV*.

Para a avaliação de 4,00 m de profundidade foram realizados os seguintes procedimentos:

- Para a perfuração do solo utilizou-se um trado manual helicoidal de 2" de diâmetro, conectado por hastes prolongadoras de 3/4" de diâmetro por 1,5 m de comprimento (Figura 21).
- Após a perfuração introduziu até a base do furo (3,70 m) conjunto de hastes providas na extremidade inferior por ponteira amostradora retrátil. Esta ponteira é constituída por duas partes, corpo e ponteira retrátil (Figura 22). O corpo é constituído por um cilindro em aço inoxidável de 1" de diâmetro externo, por 140 mm de comprimento onde é conectado as hastes de 3/4" de diâmetro. A ponteira retrátil possui uma ponta cônica, provida, na extremidade superior de quatro linhas com seis furos (diâmetro 4 mm) cada uma ao longo de um trecho de 60 mm de comprimento, na extremidade superior da ponteira retrátil, encontra-se um bico para conexão de uma mangueira de polietileno de 4 mm de diâmetro que encaminha os gases e vapores por dentro das hastes ate a superfície para leitura com equipamento.
- Em seguida o conjunto ponteita retrátil e hastes é cravada até 4,00 m de profundidade, por cravação dinâmica no solo, por golpes de marreta de 4 kg em um batedor acoplado na extremidade superior das hastes.
- A seguir, as hastes são puxadas para cima liberando a área de amostragem da ponteira retrátil, estando assim liberado o trecho de amostragem. Desta forma, a área de amostragem da ponteira retrátil não fica em contato direto com o solo durante a cravação ou mesmo durante a amostragem evitando que os furos por onde os gases e vapores serão bombeados entopem.
- Após este procedimento conectou-se uma bomba manual de vácuo da marca *Mityvac* na mangueira (Figura 19). Esta bomba manual de vácuo dispõe de um manômetro para medida da pressão de vácuo gerado, provido de uma escala de volume, de 0 no valor mínimo de vácuo na linha ate o valor máximo de 30" Hg/585-635 mm hg. Este procedimento garanti que o volume de ar existente na mangueira seja todo purgado e que garanta a entrada dos gases e vapores existentes próximo a área de amostragem entrem pela ponteira amostradadora.

- Em seguida conectou-se no bico de saída da sonda amostradora uma mangueira de polietileno de 4 mm de diâmetro o aparelho analisador portátil *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV* para realização das leituras (Foto 20). Assim que terminou este procedimento descrito acima, repetiram-se nos demais pontos.

Figura 21 – Trado Helicoidal de 2” utilizado para perfurar nas amostragem de 4,00 m.

Figura 22 – Ponteira amostradora retrátil.

4.6 Amostragem Água Subterrânea

Para a coleta de amostras de água subterrânea nos 2 poços de monitoramento (PM-01 e (PM-02) instalados na área pela CETESB (Figura 23), utilizou-se a técnica de amostragem em baixa vazão, com o uso de bomba de bexiga, painel controlador eletrônico e célula de fluxo, todos da marca Brasbailer.

Os procedimentos utilizados foram os seguintes:

- Inicialmente fez-se uma leitura do nível de água subterrânea presente no poço de monitoramento. Esta leitura foi realizada com um medidor elétrico de fases líquidas (*interface meter*);
- Instalou-se a bomba de bexiga na profundidade desejada, iniciando-se o bombeamento;
- Com uma célula de fluxo (Figura 24), por onde inicialmente circulou a água bombeada, avaliou-se o comportamento físico-químico do meio, com leituras dos parâmetros pH, potencial de óxido-redução (Eh), condutividade elétrica e temperatura, até que os mesmos se estabilizassem (tempo de estabilização médio aproximado – 25 min);
- Com a estabilização dos parâmetros, iniciou-se a efetiva coleta da amostra, preenchendo-se os frascos segundo a ordem decrescente de susceptibilidade à volatilização (Figura 25). O Anexo 3 apresenta os boletins de amostragem em baixa vazão para todos os poços de monitoramento coletados. As amostras foram colocadas em frascos previamente condicionados pelo laboratório, que adicionou os preservantes adequados para cada parâmetro a ser analisado;
- O medidor elétrico de fases acompanhou a profundidade do nível de água subterrânea, de modo a se aferir que não houvesse rebaixamento superior a 0,10 m da coluna d’água ao longo da coleta, conforme procedimento descrito pela USEPA (1996);
- Os frascos foram, então, acondicionados em *cooler* (caixas com isolamento térmico) e mantidos refrigerados, sendo posteriormente encaminhadas ao laboratório para análise química.

Figura 23 – Técnica de baixa vazão para amostragem de água subterrânea.

Figura 24 – Estabilização dos parâmetros para coleta.

Figura 25 – Coleta da amostra de água subterrânea.

No sentido de evitar contaminações pelo processo de coleta e/ou leituras do nível de água subterrânea, os equipamentos não descartáveis utilizados para a execução destes procedimentos foram submetidos a uma descontaminação entre cada poço de monitoramento a ser amostrado.

- Para a bomba de bexiga, seguiu-se o seguinte procedimento no próprio local antes de cada amostragem:
- A bomba era desmontada e as peças foram lavadas com uma solução de água da rede de abastecimento com detergente inerte, biodegradável, para procedimentos laboratoriais marca *Extran*;
- A seguir, as peças da bomba receberam um enxágüe com água da rede de abastecimento;
- Por fim, executou-se um enxágüe final com água deionizada/destilada.

Os tubos utilizados no equipamento de amostragem que entraram em contato com a amostra coletada (saída da bomba), foram descartados a cada ponto coletado.

O medidor elétrico de fases líquidas passou por processo de descontaminação semelhante:

- A sonda de leitura (*probe*) foi lavada com solução de água da rede de abastecimento com o detergente inerte, biodegradável, para procedimentos laboratoriais marca *Extran*;
- A seguir, o equipamento recebeu um enxágüe de água da rede de abastecimento;

Em todas as etapas dos procedimentos de campo, envolvendo manuseio de material amostrado (coleta, acondicionamento, transporte, etc.) ou de equipamentos (medidor de nível de água, recipientes de descontaminação, etc.), foram utilizadas luvas novas descartáveis de látex, trocadas a cada procedimento efetuado.

4.7. Ensaios *Slug Test* – Condutividade Hidráulica

Nos poços de monitoramento PM-01 e PM-02 instalados na área de estudo foram realizados ensaios de *slug test*. Este tipo de ensaio permite estabelecer o parâmetro físico condutividade hidráulica do aqüífero raso local, variável importante na definição da velocidade de fluxo da água subterrânea local e, conseqüentemente, do deslocamento das plumas de contaminação.

O ensaio consiste na introdução e/ou retirada de um volume (cilindro inerte com densidade superior à da água de maneira a promover uma alteração, elevação e/ou rebaixamento da superfície piezométrica (nível de água subterrânea) existente no poço de monitoramento. Medem-se os níveis de água enquanto vai se restabelecendo o equilíbrio hidráulico no poço de monitoramento, ao longo do tempo.

Para a execução dos ensaios foi utilizado um transdutor de pressão marca Solinst, modelo Levelogger 3001 – LT F30/M10.

Após cada ensaio executado, o cilindro de deslocamento do nível de água, bem como a sonda do transdutor de pressão, foram submetidos a um procedimento de descontaminação, que consistiu em:

- Lavagem com detergente para procedimentos de laboratório, inerte, biodegradável, marca *Extran*;
- A seguir, o equipamento recebe um enxágüe de água da rede de abastecimento;
- Por fim, um enxágüe final com água desionizada/destilada.

4.8 Análises Químicas

Parâmetros Químicos

Com base nos estudos anteriores e pelos resultados das análises da água subterrânea dos dois poços de monitoramento instalados na área foram coletadas amostras de água subterrânea nos poços de monitoramento (PM-01 e PM-02) para análise dos parâmetros BTEX (Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, m,p-Xilenos e o-Xileno) e compostos organo-clorados (Clorofórmio, 1,2 Dicloroetano, Tetracloroeteno, Tetracloreto de Carbono e Tricloroeteno).

4.8.1. Controle de Qualidade

O laboratório BIOAGRI AMBIENTAL utiliza três métodos de controle de qualidade de suas análises: branco de análise, padrões de controle e a análise de traçador (*surrogate*).

O branco de análise consiste na execução das análises em padrões internos do próprio laboratório, isentos dos compostos e elementos de interesse. A eventual ocorrência de algum composto indicaria a existência de contaminação nos procedimentos analíticos.

O método padrões de controle é uma forma de avaliar a precisão do método analítico, determinando-se a percentagem de recuperação dos compostos que estão sendo analisados, a partir de soluções elaboradas no laboratório com concentrações conhecidas.

O método da análise de traçador (*surrogate*) consiste na adição de uma quantidade conhecida de uma substância com comportamento cromatográfico semelhante aos compostos em análise, mas não presente na amostra em processamento. Sua determinação é feita em conjunto com os demais parâmetros e o resultado é expresso em porcentagem de recuperação. O valor é uma indicação da quantidade do composto que está sendo determinada pela análise em relação ao total existente.

4.9 Simulação do Transporte Vertical de Vapores no Solo

O modelo *RBCA Tool Kit for Chemical Releases version – 2* é um modelo analítico e unidimensional desenvolvido para sistema operacional Windows. Foi desenvolvido para contemplar as necessidades da norma norte-americana em relação à metodologia de avaliação de risco ASTM E – 1739 – Standard Guide for Risk-Based Corrective Action (GROUNDWATER SERVICES, Inc., 1995). Este modelo é utilizado para simular o destino de transporte dos contaminantes na zona vadosa e saturada do solo, estimar o potencial de impactos adversos à saúde humana (carcinogênico e não-carcinogênico) pelos modelos de exposição ao contaminante, estimar os níveis desejados de remoção dos contaminantes baseados no risco e avaliar os impactos ambientais.

Através destes modelos matemáticos é possível estimar a evolução natural do contaminante no site, observando níveis de redução ao longo do tempo. Logo, o entendimento dos fatores de atenuação natural de áreas impactadas por compostos orgânicos é crucial, permitindo a avaliação do tempo de permanência do contaminante em subsuperfície e os mecanismos que proporcionam seu transporte para outros meios.

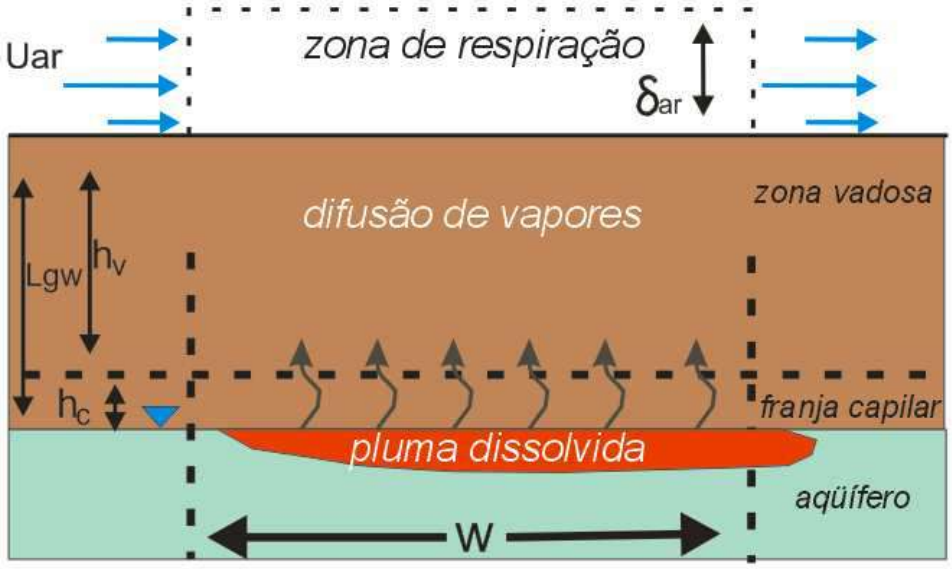
O modelo *RBCA Tool Kit* foi utilizado, especialmente para simular o transporte dos vapores de BTEX e 1,2 Dicloroetano através da zona vadosa do solo e calcular as concentrações simuladas até dois pontos receptores 1,00 e 4,00 m de profundidade. O modelo simulou a partir das concentrações encontradas nas amostras químicas de água subterrânea dos poços (PM-01) e (PM-02), nas profundidades investigadas 1,00 e 4,00 m. Estas profundidades foram escolhidas por estarem situadas acima da fonte de contaminação, pois o modelo não simula o deslocamento lateral do vapores. Assim estes pontos de amostragem estão situados abaixo da superfície e, para que ocorra a detecção dos contaminantes por meio da técnica *soil gas survey* e conseqüentemente, risco à saúde, os vapores destas regiões precisam atingir a superfície, possibilitando a inalação dos compostos, seja em ambiente aberto ou fechado. Desta forma, o modelo conceitual para a volatilização de contaminantes provenientes do aqüífero elaborado para a área de estudo, considerando a equação 13 apresentada no item 4.9.1, foi concretizada a partir do software *RBCA Tool Kit for Chemical Release – version 02*. Os parâmetros considerados para o meio físico (zona satura da insaturada) foram estimados a partir das descrições in situ e de parâmetros físicos conservadores sugeridos pela CETESB (2006) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*):

- **Zona Insaturada**
  - ✓ A porosidade total **θt = 54,0%,** utilizada neste estudo correspondeu ao valor recomendado por CETESB (2006).
  - ✓ Para a densidade do solo, o valor utilizado foi de ρs = **1,19 g/cm^3** (CETESB, 2006);
  - ✓ Para o conteúdo volumétrico de água no solo foi considerado o valor de **Θws = 21 %** para a zona vadosa e **Θws = 48 %** estimado para a franja capilar, de acordo com metodologia da CETESB (2006);
  - ✓ Para o conteúdo volumétrico de ar no solo (θas = θt - θws) que corresponde aos espaços porosos do solo que podem estar ocupados por ar, o valor utilizado foi de **θas = 33 %** para a zona vadosa e **θas = 6 %** para a franja capilar de acordo com metodologia da CETESB (2006);
  - ✓ Quanto à fração de carbono orgânico para o solo, o valor utilizado no modelo correspondeu **foc = 0,01.**
  - ✓ O valor de permeabilidade vertical utilizado foi **3155,76 m/ano,** que corresponde a permeabilidade vertical default do *RBCA Tool Kit for Chemical Release version – 02* (ASTM E-2081). Da mesma forma, a permeabilidade do vapor utilizado na modelagem foi **1,00 x 10^{-12} m^2**.
  - ✓ Para o parâmetro espessura da franja capilar (H_{cap}) foi adotado um valor **0,05 m (**CETESB, 2006);
  - ✓ O pH do solo superficial utilizado foi de **7,02**, considerando média entre os poços PM-01 e PM-02.
- **Zona Saturada**
  - ✓ Foi considerado uma área total impactada em torno de 10.403 m^2, segundo levantamentos geofísicos realizados por Moreira (2003) que permitiram estimar a largura e comprimento da pluma de contaminação (101 X 103 m) Anexo

4.9.1. Fator de Volatilização em Ambiente Externo

O fator de volatilização para ambiente externo (VF) de um dado contaminante é um atributo determinante das concentrações dos contaminantes no ar oriundos de meios como solo e/ou aqüífero. Tais concentrações disponíveis no ar são dependentes principalmente da concentração na fonte de contaminação.

O fator de volatilização dependerá da caracterização do modelo utilizado e, no caso de volatilização de contaminantes provenientes do aqüífero, comumente se utiliza a equação 19 da Figura 26, que consiste num modelo utilizado para emissões de voláteis a partir da água subterrânea em ambientes abertos.



$$VF_{wamb}\left[\frac{(mg/m^3\text{-}ar)}{(mg/L\text{-}água)}\right] = \frac{H}{\left[\frac{U_{ar}\,\delta_{ar}\,L_{GW}}{D^{eff}_{ws}\,W}\right]} \times 10^3 \qquad (13)$$

onde: VF wamb, fator de volatilização; H, constante da Lei de Henry; Uar, velocidade do vento na zona de mistura; δ_{ar}, altura da zona de mistura do ar; LGW, profundidade do aqüífero; D, coeficiente de difusão; W, largura da fonte.

Figura 26 – Perfil esquemático e equação 01: Fator de volatilização do aqüífero (Fonte: Manual do RBCA – *Risk-Based Corrective Action Tool Kit Version 2*)

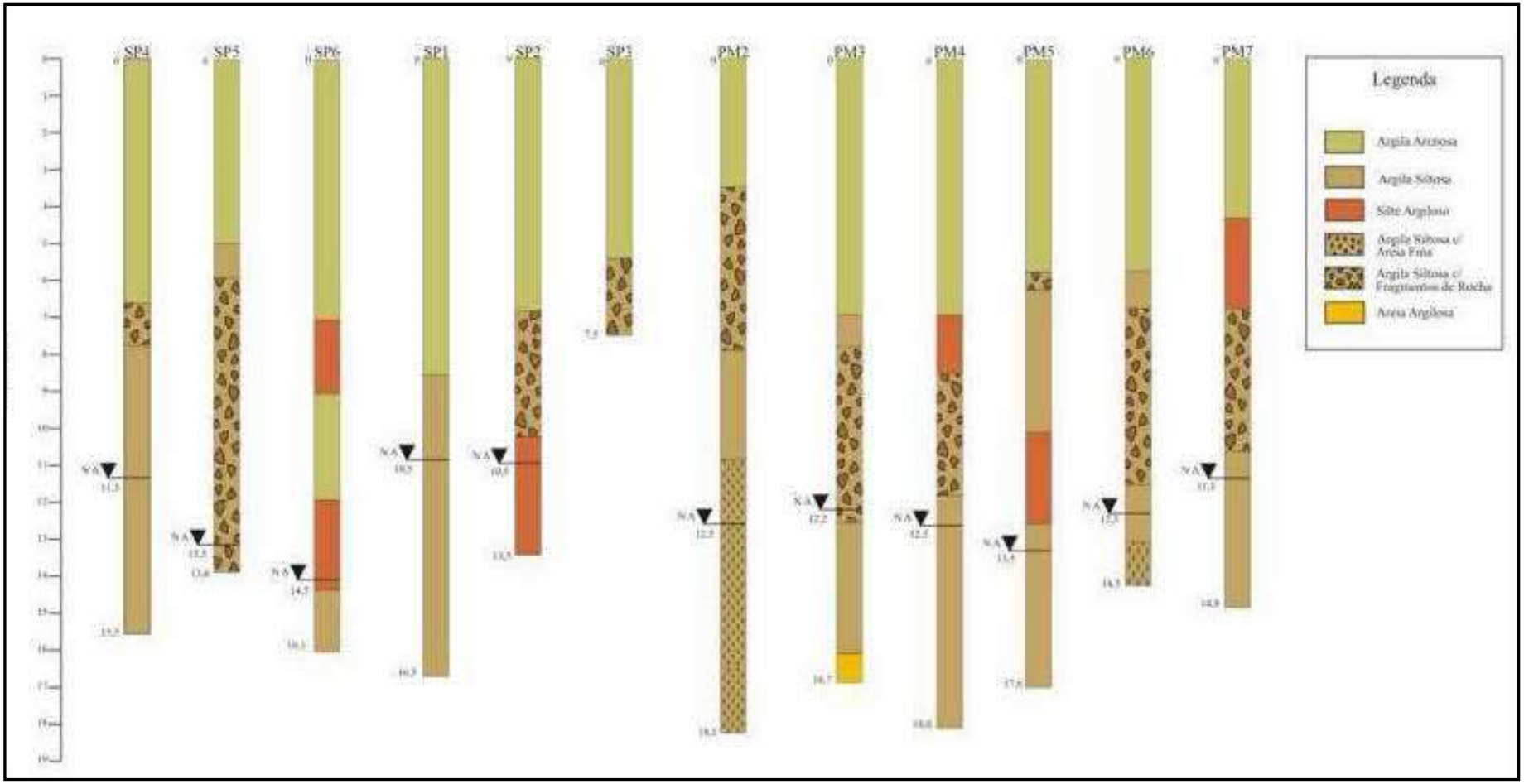
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Geologia e Hidrogeologia Local

A partir dos perfis das 6 sondagens a percussão (Tecsolo-Sulfabrás) e dos 6 poços de monitoramento (Sondolo-Sulfabrás) existentes no entorno da área (Figura 27) pode-se conhecer as unidades geológicas:

- Pacote superior com espessura que variou entre 5,0 m (SP-5) a 8,6 m (SP-1), composta essencialmente por argila arenosa;
- Sotoposta a este pacote encontrou-se intercalações de pacotes de silte argiloso e argila siltosa com espessura que variou entre 1,1 m (PM-4) a 9,6 m (PM-2). Observa-se nestes pacotes presença de fragmentos de rocha e areia. Em todas as sondagens e poços de monitoramento nota-se a presença do nível dágua nestes materiais indicando o superficie piezométrica do aquífero raso local.

Figura 27 – Perfis das sondagens e poços de monitoramento executados no entorno da área de estudo.



Sentido de Fluxo do Aqüífero Raso

Valendo-se de todos os dados disponíveis para confecção do mapa de fluxo do lençol freático, utilizou-se dados de SEVs – (Sondagens Elétricas Verticais), realizadas na área por Moreira (2005). Vale ressaltar que na área existem apenas dois poços de monitoramento impossibilitando a utilização dos mesmos para confecção do mapa de fluxo.

A campanha de SEVs foi realizada em período de estiagem, apresentando nível d'água profundo, sendo que as medidas de nível d'água nos poços de monitoramento para o estudo foram realizadas em período de recarga do aqüífero, apresentando elevação do nível freático. Em função destas situações optou-se em não utilizar as medidas dos poços para confecção do mapa de fluxo do lenço freático A Tabela 1 mostra as medidas do nível d'água indicadas pelas SEVs, realizadas por Moreira (2005).

Tabela 1 – Medidas do nível d'água indicadas pelas CEVs (Moreira, 2005).

Ponto	**Coordenadas UTM (m)**		**Cota (m)**	**Nível de Água Subterrânea**	
	Norte	**Leste**		**Profundidade (m)**	**Cota/Carga Hidráulica (m)**
SEV-1	7523348	252244	698,6	11,3	687,3
SEV-2	7523304	252231	694,8	9,4	685,4
SEV-3	7523343	252147	695,5	10,0	685,5
SEV-4	7523343	252121	695,8	10,4	685,4
SEV-5	7523366	252088	694,4	10,7	683,7
SEV-6	7523392	252175	696,8	10,9	685,9
SEV-7	7523315	252070	693,3	10,4	682,9
SEV-10	7523254	252211	692,8	8,0	684,8

As águas subterrâneas do aqüífero raso local apresentam sentido de fluxo de direção Nordeste-Sudoeste acompanhando o aspecto da superfície topográfica, descarregando suas águas na drenagem existente na base do forte declive na porção Sudoeste. A Figura 28 apresenta o fluxo de água subterrânea existente na área de estudo

Ensaios *Slug Test* – Condutividade Hidráulica (K)

Nos poços de monitoramento PM-01 e PM-02 instalados na área de estudo foram realizados ensaios de *slug test*. Este tipo de ensaio permite estabelecer o parâmetro físico condutividade hidráulica do aqüífero raso local, variável importante na definição da velocidade de fluxo da água subterrânea local e conseqüentemente do deslocamento das plumas de contaminação.

A determinação das condutividades hidráulicas (k), atentando-se para as seguintes ressalvas:

- Não existem os boletins dos poços de monitoramento contendo o aspecto construtivo de cada um deles. Dessa forma, a medida da seção filtrante (comprimento do filtro) utilizada, necessária para os cálculos, foi assumida como sendo todo o comprimento da coluna de água presente no poço, ou seja, que o nível de água está contido dentro da seção filtrante, e não acima dele;
- Não existem dados referentes aos estratos geológicos atravessados (estratigrafia e litologias encontradas) nos poços ensaiados, de modo a balizar em quais meios a água subterrânea está se deslocando, possibilitando uma avaliação mais consistente nos valores obtidos.

A Tabela 2 apresenta as condutividades hidráulicas obtidas para os dois poços de monitoramento ensaiados. Os gráficos e condutividades hidráulicas resultantes dos ensaios podem ser vistos nas Figuras 29e 30.

Tabela 2 – Condutividades hidráulicas (k) obtidas a partir dos ensaios de *slug test* nos poços de monitoramento.

Tipo de Ensaio	Ponto de Execução	Condutividade Hidráulica (cm/s)
Slug Test (in Situ)	PM-01	$4{,}97 \times 10^{-5}$
	PM-02	$5{,}96 \times 10^{-5}$

Os dados de condutividade hidráulica obtidos a partir dos *slug test* realizados nos poços instalados mostraram valores de 10^{-5}cm/s. Comparando-se estes valores de condutividade hidráulica com a Tabela 3 de classificação do tipo de solo.

Tabela 3 – Classificação de solos em função da permeabilidade.

Coeficiente de Permeabilidade (cm/s)	**Grau de Permeabilidade TERZAGHI & PECK (1967)**	**Tipo de Solo MELLO & TEIXEIRA (1967)**
10^{9} a 1	Alta	Pedregulhos
1 a 10^{-1}		Areias
10^{-1} a 10^{-3}	Média	
10^{-3} a 10^{-5}	**Baixa**	**Areias finas siltosas e argilosas, siltes argilosos**
10^{-5} a 10^{-7}	Muito Baixa	
$< 10^{-7}$	Praticamente Impermeável	Argilas

Pode se concluir que os estratos encontrados têm grau de permeabilidade baixo segundo a classificação de TERZAGHI & PECK, caracterizados por argila siltosa siltes, compatível com as descrições dos materiais encontrados na área.

Considerando-se os testes de condutividade hidráulica feitos *in situ* nos poços de monitoramento, o valor médio da condutividade hidráulica considerado para a área de estudo é de 5,46 x 10^{-5} cm/s.

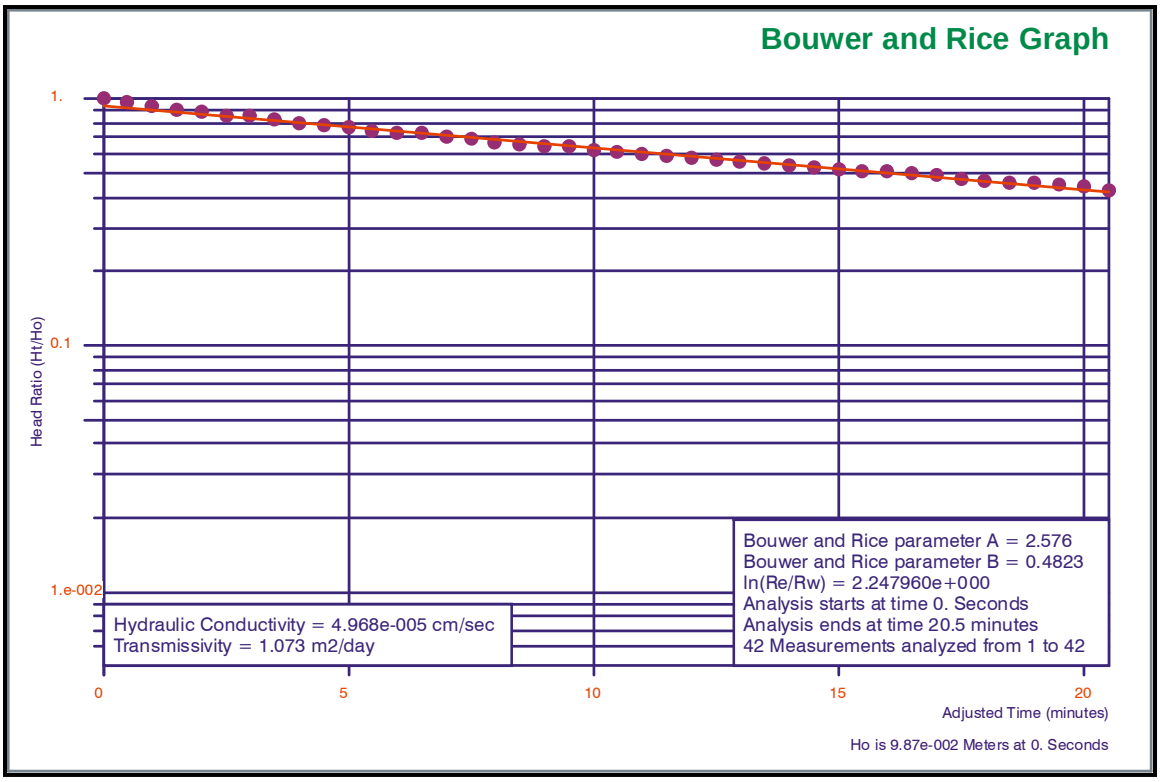


Figura 29 – Condutividade hidráulica no poço de monitoramento PM-01.

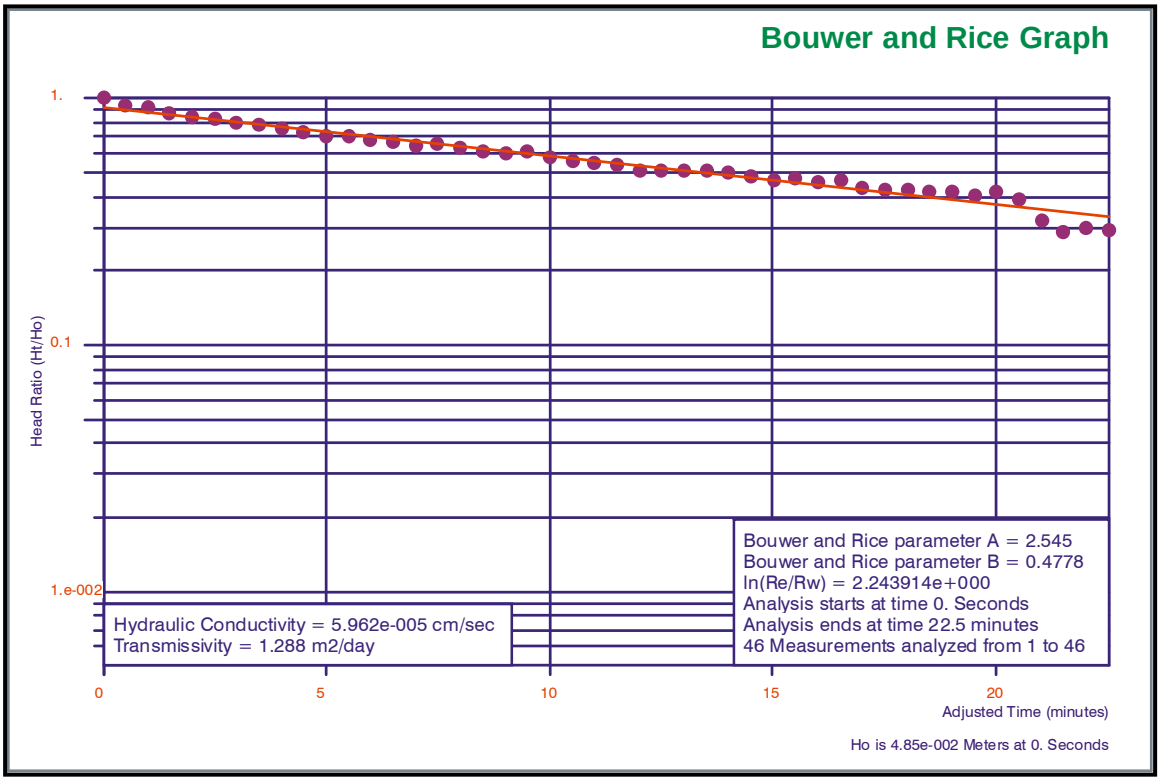


Figura 30 – Condutividade hidráulica no poço de monitoramento PM-02.

Fonte da Imagem: Google Earth (2008)

N
W E
S

Escala - 1: 4.000

0 20 40 60

(metros)

LEGENDA

Área de Estudo

SEV-1 Sondagem Elétrica Vertical

Poço de Injeção de Efluente

Curvas Equipotenciais/ Cargas Hidráulicas (cotas em metros)

Sentido de Fluxo do Aquífero Raso

unesp CAMPUS DE RIO CLARO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine
Data: Março/2009
Figura: 28

5.3. Avaliação da Presença de Vapores no Solo (*Soil Gas Survey*)

As leituras com o equipamento *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV* foram feitas com inclusão e retirada de metano (CH_4) oriunda da decomposição de matéria orgânica presente no solo.

Após cada medição efetuada, aguardava-se a obtenção de leitura zero para o ar ambiente, antes de se proceder à leitura da amostra seguinte. Acrescida a esta espera, entre leituras de amostras de pontos diferentes ou aleatoriamente durante o processo, fez-se à calibração para leitura zero, denominada *fresh air calibration*. Esta calibração é um procedimento do próprio equipamento, que consiste numa aferição da medida zero (*background*) por meio de uma leitura em área isenta da influência dos supostos compostos investigados, de modo a estabelecer o limite inferior zero (padrão de base).

A espera da leitura zero e a *fresh air calibration* foram efetuados visando a não interferência entre medições de diferentes pontos, de modo a serem evitados que a impregnação residual de supostos compostos voláteis nos tubos e filtros da câmara de absorção comprometesse a leitura seguinte.

A Tabela 4 apresenta as leituras realizadas em campo referente à investigação do solo em 1,00 e 4,00 m de profundidade. A Figura 31 apresenta o mapa de isoconcentrações de metano (CH_4) no solo na profundidade de 1,00 m.

Observando-se os valores das leituras *in situ*, destaca-se:

- Nas leituras de VOC´s excluído o metano (CH_4), nas profundidades de 1,00 e 4,00 m não obteve-se respostas do equipamento: todas as leituras resultaram em concentração zero;
- Na profundidade 1,00 m foi detectado a presença de metano (CH_4) em 8 sondagens, apresentando concentrações baixas que variaram entre 30 a 120 ppm. Na profundidade de 4,00 m não foi detectado nenhuma leitura para metano (CH_4).

Um paralelo entre as leituras obtidas e os estratos definidos permite estabelecer que:

- Com relação ao metano (CH_4), as leituras mostraram-se pontual sendo, valor máximo de 120 ppm´s a 1,00 m de profundidade. Estas concentrações encontrada podem ser associadas a presença matéria orgânica no solo em avançado estado de decomposição.

Tabela 4 – Leituras em (ppm) com o equipamento *Thermo Gastech*, modelo *Innova SV*, nas profundidades de 1,00 e 4,00 m.

Ponto	VOC c/ metano		VOC s/ metano		Ponto	VOC c/ metano		VOC s/ metano	
	1,0 m	4,0 m	1,0 m	4,0 m		1,0 m	4,0 m	1,0 m	4,0 m
1	0	0	0	0	38	0		0	
2	0	0	0	0	39	0		0	
3	0	0	0	0	40	0		0	
4	0	0	0	0	41	0		0	
5	0	0	0	0	42	0		0	
6	0	0	0	0	43	0		0	
7	0	0	0	0	44	0		0	
8	0	0	0	0	45	0		0	
9	0	0	0	0	46	0		0	
10	0	0	0	0	47	0		0	
11	0	0	0	0	48	0		0	
12	0	0	0	0	49	0		0	
13	0	0	0	0	50	0		0	
14	30	0	0	0	51	0		0	
15	80	0	0	0	52	0		0	
16	0	0	0	0	53	0		0	
17	0	0	0	0	54	0		0	
18	120	0	0	0	55	0		0	
19	80	0	0	0	56	0		0	
20	0	0	0	0	57	0		0	
21	0	0	0	0	58	0		0	
22	0	0	0	0	59	0		0	
23	40	0	0		60	0		0	
24	0	0	0		61	0		0	
25	30	0	0		62	0		0	
26	60	0	0		63	0		0	
27	0	0	0		64	0		0	
28	0	0	0		65	0		0	
29	70	0	0		66	0		0	
30	0	0	0		67	0		0	
31	0	0	0		68	0		0	
32	0	0	0		69	0		0	
33	0	0	0		70	0		0	
34	0	0	0		71	0		0	
35	0	0	0		72	0		0	
36	0	0	0						
37	0	0	0						

Fonte da Imagem: Google Earth (2008)

N
W E
S

Escala - 1: 3.500

0 20 40 60

(metros)

LEGENDA

Área de Estudo

1 Ponto de Amostragem 1,0 m profundidade

Poço de Injeção de Efluentes

Metano CH4 (ppm)

110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
5

unesp CAMPUS DE RIO CLARO
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine

Data: Março/2009 | Figura: 31

5.4 Análises Químicas

Como critérios comparativos das concentrações dos compostos analisados nas amostras, foram utilizadas a *Decisão de Diretoria Nº. 195-2005-E de 23/11/2005* da COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, que substituiu a Tabela de Valores Orientadores do *"Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo"* (CETESB, 2001), o qual é adotado como padrão para avaliação do grau de contaminação no meio ambiente pelo referido órgão ambiental.

Os laudos analíticos emitidos pelo laboratório com os resultados de cada parâmetro analisado para cada amostra coletada encontram-se no Anexo 4 – Laudos das Análises Químicas.

Água Subterrânea

Na Tabela 5 podem ser observados os resultados das leituras dos parâmetros físico-químicos efetuadas em campo, comparados aos Valores Máximos Permitidos da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

Tabela 5 – Características físico-químicas das amostras de água subterrânea, comparadas aos Valores Máximos Permitidos da Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

Amostras	pH	Condutividade elétrica (µS/cm)	Temperatura (°C)	Potencial Redox (mV)
PM-01	6,63	947,1	24,0	19,7
PM-02	7,41	1275	23,6	23,1
Portaria 518/04	6,0-9,0			

Os resultados das análises dos compostos orgânicos nas amostras de água subterrânea, comparados aos valores de intervenção da CETESB (2005), são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações nas amostras de água subterrânea nos PM-01 e PM-02 comparadas aos Valores Orientadores no Estado de São Paulo – Padrão CETESB (µg/L).

Substância	Amostras (µg/L)		Padrão CETESB/05 Intervenção (µg/L)
	PM-01	PM-02	
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis			
Benzeno	**60**	**5790**	5
Etilbenzeno	**1,0**	**4,4**	300
m,p-Xilenos	< 2	**11**	500
o-Xileno	< 1	**5,3**	
Tolueno	**7,0**	**21300**	700
Etanos clorados			
1,2-Dicloroetano	< 1	**87**	10
Etenos clorados			
Tricloroeteno - TCE	< 1	< 1	70
Tetracloroeteno - PCE	< 1	< 1	40
Metanos clorados			
Clorofórmio	< 1	< 1	200
Tetracloreto de carbono	< 1	< 1	2

Observações:

Valor: Concentração do elemento/parâmetro na amostra;

Valor: Concentração acima do Valor de Intervenção – Padrão CETESB (2005).

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que:

- Clorofórmio, Tetracloroeteno-PCE, Tetracloreto de carbono, Tricloroeteno-TCE não foram detectados em nenhuma amostra analisada;
- Benzeno foi detectado nas duas amostras analisadas, com concentrações de 60 µg/L (PM-01) e 5790 µg/L (PM-02). Nas duas amostras as concentrações apresentaram-se bem superiores ao valor de intervenção da CETESB, entre cerca de 12 (PM-01) e 1158 vezes (PM-02);
- Etilbenzeno foi detectado nas duas amostras analisadas, 1,0 µg/L (PM-01) e 4,4 µg/L (PM-02) sem ultrapassar o valor de intervenção da CETESB;
- O m,p-Xilenos e o o-Xileno foram detectados apenas no PM-02 com concentrações de 11 µg/L e 5,3 µg/L, não ultrapassando o valor de intervenção da CETESB;

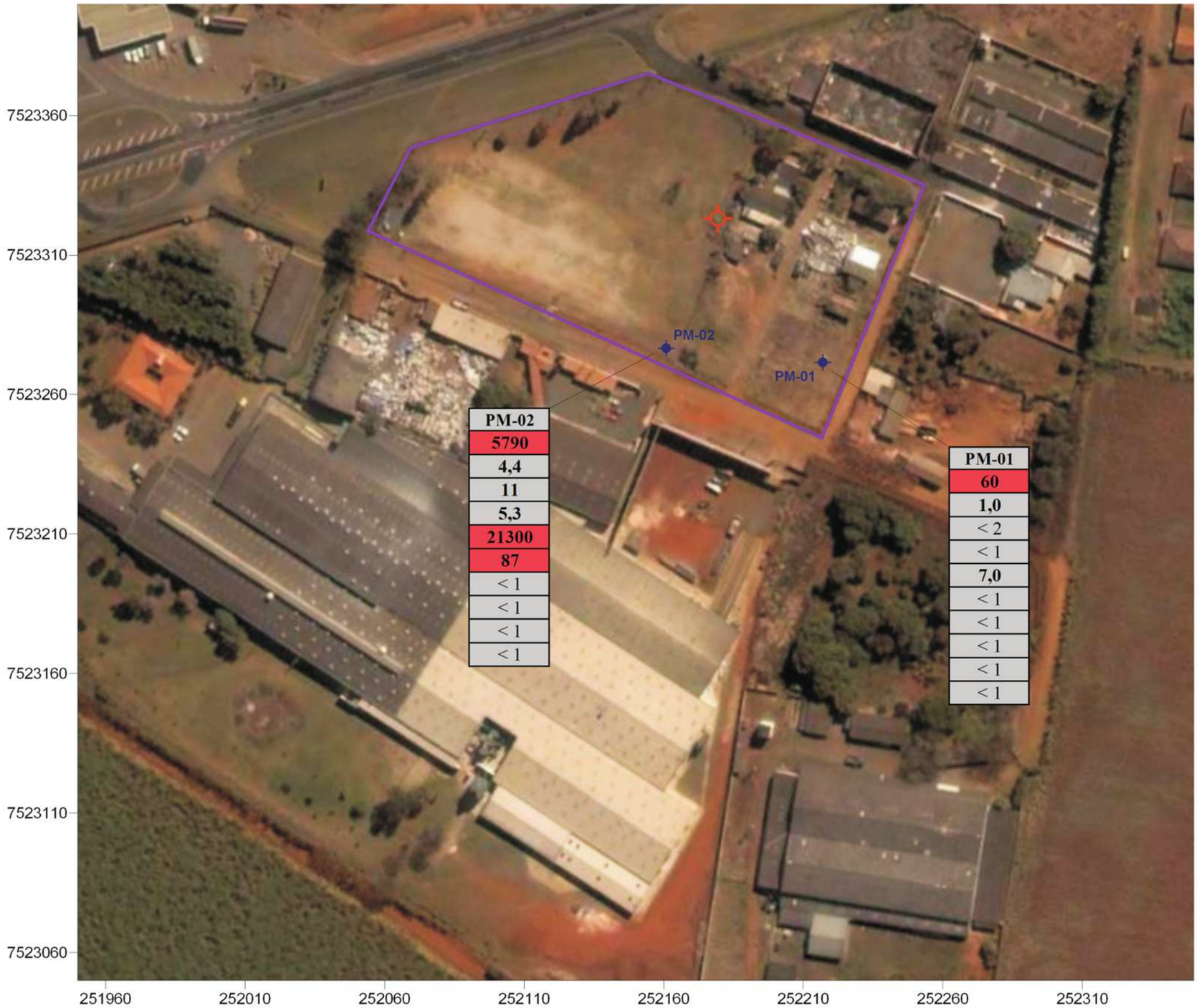
- O Tolueno foi detectados nas duas amostras analisadas 7,0 µg/L (PM-01) e 21300 µg/L (PM-02). Na amostra do PM-02 a concentração foi bem acima do valor de intervenção da CETESB, cerca de 30,42 vezes.
- O 1,2-Dicloroetano foi detectado na amostra do PM-02 (87 µg/L), apresentando concentração cerca de 8,7 vezes acima ao valor intervenção da CETESB.

Os resultados das análises das amostras de água subterrânea indicam para o poço de monitoramento PM-02 níveis elevados de Benzeno, Tolueno e 1,2 Dicloroetano. A partir deste poço percebe-se uma nítida diminuição no sentido Sudeste em direção ao poço de monitoramento PM-01.

O padrão observado, referente à alta concentração de Benzeno e Tolueno no poço de monitoramento PM-02 mais próximo ao poço de injeção de efluente localizado a jusante do referido poço de injeção, sugere que a contaminação por estes dois compostos (pluma orgânica dissolvida) podem ter atingido pontos mais distantes da área da indústria, de acordo com o sentido de fluxo da água subterrânea, em direção a Nordeste-Sudoeste.

O 1,2 Dicloroetano foi detectado apenas no poço de monitoramento PM-02, podendo ter sido solubilizado na pluma dissolvida e acompanhado o fluxo de água subterrâneo em direção ao PM-02 próximo do poço de injeção de efluentes. Porém, o fato deste contaminante não ter sido detectado no PM-01 não descarta a possibilidade dele ter ultrapassado o limite da área, por ser um DNAPL pode ter migrado para posições mais profunda do aquífero e assim não foi detectado no PM-01.

Porém, vale resaltar que os dois poços de monitoramento existentes na área são insufisientes para o monitoramento, havendo a necessidade de mais poços para uma melhor representabilidade da condição espacial e temporal da pluma. Na Figura 32 é apresentado a localização dos poços de monitoramento e suas concentrações encontradas.



Fonte da Imagem: Google Earth (2008)

N
W E
S

Escala - 1: 3.500

(metros)

LEGENDA

Área de Estudo

PM-01 Poços de Monitoramento

Poço de Injeção de Efluente

Concentrações dos compostos detectados (µg/L)

Parâmetro	CETESB (2005)
Benzeno	5
Etilbenzeno	300
m,p-Xilenos	500
o-Xileno	
Tolueno	700
1,2-Dicloroetano	10
Tricloroeteno - TCE	70
Tetracloroeteno - PCE	40
Clorofórmio	200
Tetracloreto de carbono	2

Nota: marcadas em vermelho as concentrações superiores aos valores de intervenção da CETESB (2005)

unesp CAMPUS DE RIO CLARO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
Departamento de Geologia Aplicada

Avaliação da Presença de Vapores no Solo em Antiga Área Industrial Contaminada por Hidrocarbonetos: Concentrações Medidas e Simuladas

Aluno: Roberto Soriano Junior
Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Zaine
Data: Março/2009
Figura: 32

5.5 Simulação do Transporte Vertical de Vapores no Solo

Os fatores de volatilização foram calculados para as duas sondagens correspondes aos poços PM-01 e PM-02, nas profundidades de 1,00 e 4,00 m. De acordo com as concentrações dos compostos encontradas na água subterrânea utilizada para a modelagem da volatilização destes compostos pela zona vadosa do solo.

A simulação das concentrações dos compostos considerou uma coluna de solo insaturado de 6,5 para a profundidade de investigação a 1,00 m, para profundidade de 4,00 m considerou uma coluna de solo insaturado de 3,5 m. Estas colunas de solos definidas para as simulações foram com base nas medidas do nível d'água durante a campanha de amostragem de água subterrânea (Anexo 2 – Boletins de Amostragem-Baixa Vazão).

As Tabelas 7 e 8 resume os resultados das simulações para o cenário considerado. A memória de cálculo dos dados de entrada e das saídas do RBCA *Tool Kit for Chemical Release* são apresentados no (Anexo 5).

Tabela 7 – Concentrações dos compostos simuladas para o PM-01.

Composto	PM-01			
	Concentrações			
	1,00 m		4,00 m	
	mg/m^{-3}	ppm	mg/m^{-3}	ppm
Benzeno	1,4 E^{-5}	4,4 E^{-6}	1,7 E^{-5}	5,3 E^{-6}
Etilbenzeno	2,7 E^{-7}	6,2 E^{-8}	3,3 E^{-7}	7,6 E^{-8}
m,p-Xilenos	4,9 E^{-7}	1,1 E^{-7}	6,0 E^{-7}	1,4 E^{-7}
o-Xileno	1,9 E^{-9}	4,4 E^{-10}	3,6 E^{-9}	8,3 E^{-10}
Tolueno	1,9 E^{-6}	5,0 E^{-7}	2,3 E^{-6}	6,1 E^{-7}
1,2-Dicloroetano	9,1 E^{-8}	2,3 E^{-8}	1,2 E^{-7}	2,9 E^{-8}

Tabela 8 – Concentrações de compostos simuladas para o PM-02.

Composto	PM-02			
	Concentrações			
	1,00 m		4,00 m	
	mg/m^{-3}	ppm	mg/m^{-3}	ppm
Benzeno	1,4 E^{-3}	4,4 E^{-4}	1,4 E^{-3}	3,2 E^{-7}
Etilbenzeno	1,2 E^{-6}	2,8 E^{-7}	1,4 E^{-6}	3,2 E^{-7}
m,p-Xilenos	2,7 E^{-6}	6,2 E^{-10}	3,3 E^{-6}	7,6 E^{-7}
o-Xileno	1,0 E^{-8}	2,3 E^{-12}	1,9 E^{-8}	4,4 E^{-9}
Tolueno	5,7 E^{-3}	1,5 E^{-3}	6,9 E^{-3}	1,8 E^{-3}
1,2-Dicloroetano	7,9 E^{-6}	1,9 E^{-6}	1,1 E^{-5}	2,7 E^{-6}

Os valores simulados para as concentrações dos BTEX e 1,2 Dicloroetano em concentrações de mg/m^{-3} apresentaram ordens de grandeza que variaram entre 10^{-3} a 10^{-9}. Os valores simulados apresentaram uma similaridade nas duas profundidades investigadas.

A comparação dos resultados simulados para cada composto convertido para unidade de medida em (ppm), medida está lida pelo equipamento *Thermo Gastech*, mostra uma diferença de 1 ordens de grandeza Tabelas 7 e 8. Corroborando com as concentrações encontradas nas simulações de transporte dos compostos dissolvidos na água subterrânea.

Analisando os baixos valores encontrados na simulação com os valores nulos encontrados em campo nas duas profundidades investigadas, percebe-se que não há concentrações passiveis de vapores a serem detectadas na zona vadosa do solo pelo equipamento *Thermo Gastech*, provenientes dos BTEX e do 1,2 Dicloroetano dissolvidos na água subterrânea local, comprovados pelas análises químicas realizadas nos poços de monitoramento (PM-01 e PM-02).

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Ponderando-se os resultados obtidos e suas avaliações pertinentes, pode-se concluir que:

- A área apresenta contaminação na águas subterrâneas por BTEX e solventes organoclorados, com concentrações para Benzeno e Tolueno muito acima aos valores de intervenção estabelecidos pela CETESB. As maiores concentrações para os dois compostos foram no PM-02 indicando que as maiores concentrações para os contaminantes estão próximas ao poço de injeção de efluentes;
- O fluxo de água subterrânea do lençol freático para a área investigada indica direção Nordeste-Sudoeste, acompanhando a superficie topagrafica do terreno, descarregando suas águas na drenagem existente na base do forte declive na porção Sudoeste. Provavelmente a contaminção deve ter ultrapassado o limite da área de estudo;
- Os ensaios de *slug test* mostraram a condutividade hidraulica da área de estudo é de $5,46 \times 10^{-5}$ tipico de aquiferos argilosos;
- A geologia presente nos estratos encontratos mostra litologias da Formação Tatui, cuja condutividade hidráulica determinada através de ensaios de *slug test* foi de $5,46 \times 10^{-5}$ cm/s. Um pacote superficial composto por argila arenosa, assentada sobre pacotes de silte argiloso e argila siltosa com presença de areia e fragmentos de rocha, apresentando a superficie piezométrica do aquífero raso local;
- As medições de compostos orgânicos voláteis por meio da técnica *Soil Gas Suervey*, nas profundidades de 1,00 e 4,00 m não apontaram quaisquer valores existentes na zona vadosa do solo. Detectou-se em 8 sondagens a presença de metano (CH_4) em concentrações baixas. O metano (CH_4) podem ser associados a presença de matéria orgânica no solo em avançado estado de decomposição;
- As simulações para transporte vertical dos vapores pelo solo, realizadas pelo modelo *RBCA Tool Kit for Chemical Releases version – 2*, para as profundidades investigadas, demonstraram resultados bastante satisfatórios que confirmaram a não detecção dos compostos pela técnica *Soil Gas Survey*.

- A não detecção dos vapores através da zona vadosa do solo podem estar associadas a vários fatores que contribuiram para a sua não detecção. As variações que os vapores podem sofrer ao longo do tempo devido a processos importantes como a profundidade do lençol freático e a sua variação, a redução das concentrações dos contaminates na fonte, além daqueles que contribuem para diminuição dos compostos na fase vapor no solo, como a biodegradação, a diluição dos vapores como as camadas impermeaveis ou barreiras geológicas.
- Desta forma a técnica de investigação de vapores no solo *Soil Gas Survey* demonstrou-se eficiente, tanto na detecção de metano (CH_4) como na não detecção dos vapores nas profundidade investigadas, corroborando com a modelagem de transporte dos vapores oriundos dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea. Porém vale ressaltar que esta técnica é recomenda apenas para avaliação preliminar da área, uma vez que outros métodos de investigação devem ser aplicados na área de estudo.

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

- Realização de coleta em amostra indeformada do solo, para conhecimento das caracteristicas fisico-químicas do substrato estudado;
- Realização de coleta e análises da água subterrânea nos poços de monitoramento (PM-01 e PM-02) para os parâmetros: Oxigênio Dissolvido (OD), Carbono Orgânico, Sulfato, Nitrato, Ferro e Manganês, indicadores da biodegração dos compostos dissolvidos na água subterrânea;
- A continuidade de estudo mais aprofundado para os fatores que interferem na volatilização dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea para zona vadosa do solo;
- Instalação de número maior de poços de monitoramento na área da fabrica como no entorno para real conhecimento espacial e temporal da pluma de contaminates

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. F. M. de; HASUI, Y.; NEVES, B. B. de B.; FUCK, R. A. - **Províncias Estruturais e Brasileiras**. Atas do 8º Simp. Geol. Nordeste, Campina Grande-PB, p. 363-391, 1977.

AQUINO, W. F. **Métodos Geofísicos Eletromagnéticos aplicados ao diagnóstico da contaminação de Solo e das Águas Subterrâneas em área de Infiltração de Resíduos Industriais**. 2000. 121 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo.

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Collecting and Interpreting Soil Gas Samples from the Vadose Zone**. A Practial Strategy for Assessing the Subsurface Vapor-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Sites, Regulatory Analysis and Scientific Affaris. Publication No.4741. Washington D.C, 2005.

ASTM E-2081-00: American Society for Testing and Materials, 2004, "**Standard Guide for Risk-Based Corrective Action**,",Philadelphia, PA.

ASTM E-1739-95: American Society for Testing Materials, 2002, "**Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites**"–, West Conshohocken, 44p.

BALL, W.P.; ROBERTS, P.V. Long-Term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by

Aquifer Material – Intraparticle Diffusion. **Environmental Science and Technology,** v. 25, n. 7, p. 1237-1249. 1991.

BAEDECKER, M. J. et al. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer: III Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. **Applied Geochemistry**, 8, 1993, p. 569 – 586.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Groundwater Contamination – Transport and Remediation.** New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 542p.

BEKINS, B.A. et al. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site. II. Controls on spatial distributions of microbial populations. **Journal of Contaminant Hydrology**, 53, 2001, p. 387-406.

BORDEN, R. C.; GOMEZ, C. A.; BECKER, M. T**. Geochemical Indicators of Intrinsic Bioremediation**. Ground Water, vol. 33, nº2, 1995.

BRIGHETTI, J. M. P. **Faciologia dos sedimentos da Formação Pirambóia na região de Rio Claro (SP)**. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista. 1994. 124 f.

CARMO, A.M.; LAKHWINDER, S.H.; MICHAEL, L.T. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients. **Environmental Science and Technology**, v.34, n. 20, p. 4363-4369. 2000.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório do levantamento geofísico para diagnóstico da contaminação da indústria Sulfabrás**, São Paulo: CETESB, 91p. 1997.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Relação das áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. São Paulo. nov. 2008.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo. 4p. 2005.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos** – Procedimentos – Anexo VII, 2006.

CERNIGLIA, C. E. **Microbial metabismc polycyclic aromatic hydrocarbons**, IN: Advances in Applied Microbiology, A. Laskin (ed.), New York: Academic Press, p. 31 – 71, 1984.

CHAPELLE, F.H. **Groundwater Microbiology and Geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993. 424 p.

CHIARANDA, H.S. **Volatilização dos Compostos BTEX em Ambientes Subsuperfíciais Contaminados com Gasolina e Etanol: Comparação entre Concentrações Medidas e Simuladas** . 2006. 95 f. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianopolis.

COLE, G.M. **Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.

CONCAWE, S. **Protection of Groundwater from Oil Pollution**. NTIS PB82-174608, 1979.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 4, n. 1 e 2, p. 71-75. 1999.

COZZARELLI, I. M. **Impact of organic contaminants on the evolution of aquifer geochemistry.** Disponível em: http://water.usgs.gov/ogw/pubs/ofr0289/imc_organic.htm>. Acesso em 12 nov.2008.

DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. Diretoria de Planejamento e Controle. **Estudo das águas Subterrâneas – Região Administrativa 5 – Campinas**, São Paulo, 444 p, 1981.

DAEMON, R. F. & QUADROS, L. P.. **Bioestratigrafia do Neo-Paleozóico da Bacia do Paraná**. 1970. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34º. 1970. Anais, Brasília: Brasileiro de Geologia, Núcleo Brasília, v. 2, p. 335-412.

DIETZ, D. N. **Pollution of Permeable Strada by Oil Components**: Water Pollution by Oil. New York. Institute of Petroleum, 1970.

DUARTE, K.S. **Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no Distrito Federal**. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil. Distrito Federal. 259p. 2003.

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L.V. **Considerações Sobre as Interações entre Contaminantes Constituídos de Hidrocarbonetos e os Compostos do Meio Físico**. Geociências, São Paulo, v.17. n.2. p.527-557. 1998.

FETTER, C.W. **Applied Hydrogeology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 691 p.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. 2 end ed, New Jersey: Pretice-Hall, 1999.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. **Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1).** Boletim de Geociências da PETROBRÁS. 1988. (2): 147-191.

FREEZE, A. L.; CHERRY, J.A. **Groundwater**. Englewood Cliffs; Prentice Hall, 1979.

GAMA JR., E. G.. **A sedimentação do Grupo Passa Dois (inclusive Formação Irati) um modelo geomórfico.** Revista Brasileira de Geociências. 9(2): 1-16, 1979.

GUIGUER, N. **Poluição das águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamentos em Postos e Abastecimento**. Ontário Waterloo Hydrogeology, 2000.

GUSTAFSON, J. B.; TELL, J.G,; OREM, D. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate e Transport Considerations. **Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Grounp** Series. Massachusetts: Amherst Scientific Publishers, 1997. V.3.

JOHNSON, P. C. **Identication of Critical Parameters for the Johnson and Ettinger (1991) Vapor Intrusion Model.** American Petroleum Institute Bulletin No. 17 May. 2002.

JOHNSON, P. C. ETTINGER, R. A Heuristic Model for Predicting the Intrusion Rate of Contaminant Vapor into Buildings. **Environ. Sci. Technol**. 25(8). 1445-1452. 1991.

LANDIM, P. M. B., SOARES, P. C., GAMA Jr., E. **Estratigrafia do nordeste da Bacia do Paraná**. 1980. Rio Claro: IPT-UNESP. 45p. (Curso de Especialização).

LEHMAN, S. E; DRAGICH, B. E. **A novel approach to quantify natural attenuation via electron acceptor measurement**. Dissertação (Mestrado) – California Polytechnic State University, San Luis Obispo, California, 2001. 168 f.

LYMAN, W.J.; REIDY, P.J.; LEVY, B. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments.** Michigan: C.K. Smoley, 1992. 395 p.

KIM, J.; CORAPCIOGLU. M. Y. Modeling Dissolution and Volatilization of NAPL Sources Migrating on the Groundwater Table. **Journal of Contaminant Hydrology**, Texas, v.65. p.137-158. 2003.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. Transport of organic contaminants in groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 384-392. 1985. MINISTRY FOR THE ENVIRONMENT. **Guidelines for Assessing and Managing Petroleum Hydrocarbon Contaminated Sites in New Zealand.** New Zealand: Ministry for the Environment, 1999.

MAXIMIANO. A.M.S. **Determinação de níveis aceitáveis no ambiente para hidrocarbonetos utilizando procedimento de ações corretivas baseados no risco (BBCA), Aplicação para cidade de São Paulo. São Paulo**. 2001. 121 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

McCARTHY, K, A.; JOHNSON, R. L. Transport of Volatile Organic Compounds Across the Capillary Fringe, **Water Resour. Res**. V.29. p.1675-1683. 1992.

MERCER J.; COHEN R. A Review of Immiscible Fluids in the Subsurface: Properties, Models, Characterization and Remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, EUA. V.6. p 107-163, 1990.

MOREIRA, C.A. **Análise temporal e espacial de pluma de contaminação por meio de métodos geofísicos**. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 2003. 107 f.

MOREIRA, C.A. **Aplicação do método eletromagnético transiente em área contaminada sob atenuação natural**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 2005. 161 f.

NARDY, A. J. R**. Geologia e Petrologia do Vulcanismo Básico Mesozóico da Região Central da Bacia do Paraná**. 1995. 316 f. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista.

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

OGIHARA, S. H. **Avaliação de investigação ambiental e de tecnologias de intervenção aplicados em uma área industrial com elevadas concentrações de hidrocarbonetos**. São Paulo.2000. 126f. Dissertação Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA. E. **Contaminação de aqüíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamento de tanques de armazenamento subterrâneo**. São Paulo. 1992. 112 f Dissertação de (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

RISER-ROBERTS, E. **Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites**. Boca Raton: C. K. Smoley, 1992. 408 p.

Risk-Based Corrective Action Tool Kit Version 2. John A. Connor, Richard L. Bowers, Thomas E. McHugh, and AnnMarie H. Spexet. GSI Environmental Inc. Copyright © 2007. 55pg.

ROYCHOUDHURY, A. AND MERRET, G. Redox pathways in a petroleum contaminated shallow sandy aquifer: Iron and sulfate reductions. **Science of the Total Environmental**, 366 (1), 2006, p. 262-274.

SCHNEIDER, R. L., MÜHLMANN, H., TOMMASI, E., MEDEIROS, R. A., DAEMON, R. F., NOGUEIRA, A. A. **Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná**. In:: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28º. 1974. Anais, Porto Alegre, Sociedade Brasileiro de Geologia, Núcleo Rio Grande do Sul, v. 1, p. 41-64.

SOUZA, M. O. L. **Caracterização estrutural do Domo de Pitanga-SP**. 1997. 121 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEM, D. M. **Environmental Organic Chemestry**. 1ª Ed. Jonh Wilwy & Sons, Inc. NY. 1993, 681p.

SILVA, L.R.B. et al. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Caderno de Saúde Pública.** v.18, n.6, p.1599-1607, novembro-dezembro/2002.

SMITH, R. L. Determining the terminal electron-accepting reaction in the saturated subsurface. In: HURST, C. J. *et al*. **Manual environmental microbiology**. Washinton: ASM Press, 1997

SORIANO, A.U. Áreas Impactadas – Parte II. In: Curso de Formação de Biólogos, 2006, Rio de Janeiro,RJ. **[Palestra apresentada no Curso de Formação de Biólogos da Petrobras]** Rio de Janeiro: Universidade PETROBRAS, 2006. CD-ROW.

SUTHERSAN, S.S. **Natural and enhanced remediation system**. Boca Raton, CRC Press LLC, 2001. 419p. Disponível em: http://www.environetbase.com/books/75/cr1282fm.pdf. Acesso em: 02 mar. 2007.

TONETTO, E. M. **Hidroquímica em aqüíferos de Rio Claro (SP) e adjacências**. 2001. 108 p. Tese (Doutorado) Pós-Graduação em Geociências Instututo de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2001.

UFSC-UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA. PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. (PETROBRAS). **Avaliação de tecnologias *in-situ* para a remediação de hidrocarbonetos de petróleo na Fazenda Experimental da Ressacada**. Relatório Final. Florianópolis, SC. 2006, 386p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air – Detrmination of Volatile Organic Compounds In Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorvent Tubes**. Method TO-17.2nd edition, Cincinnati, 1999, 49p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers**. Washington DC. 1995

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Expedited Site Asseeement Tools For Undergrond Storage Tank Sites** – A Guide for Regulators, Washington, 1997.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document.** EPA/540/R-95/128. Washington, DC. 1996.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Use of Airbone, Surface, and Borehole Geophysical Techniques at Contaminated Sites.** Washington. 1993.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and Underground Storage Tank sites.** 1999a**.**

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of contaminants in the Subsurface.** Oklahoma. 1999b.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water.** Washington DC. 1998.**Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk**

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. et al. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater**. San Antonio, Texas: Brooks AFB, 1999. v.1.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/ 540/1-89/003. Washington, D.C. December 1989

WILSON, L. P. & BOUWER, E. J**. Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying condictions: a review.** Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology: Society for Industrial Microbiology, vol. 18 , p. 116 – 130 , 1997.

WINEGARDNER, D. L. **An Introduction to soils for environmental professionals**. New

York: CRC Press, 1996. 270 p.

ZAINE, J. E. **Geologia de Formação Rio Claro na folha de Rio Claro (SP)**. 1994. 134 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista.

TPHCWG – TOTAL PETROLEUM HYDROCARBON CRITERIA WORKING GROUP. **Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations**. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. V 3. Amherst Scientific Publishes. 1997.

ULRICH, G. A. *et al*. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. **Environmental Science and Technology**, 37(6), 2003, p. 1093–1099.

ANEXOS

ANEXO 1

Ficha do Cadastro de Áreas Contaminadas - CETESB

Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo

SULFABRAS S.A IND QUIMICA

ROD SP 191 S/N KM 51,2 - DISTR. INDUSTRIAL - ARARAS

Atividade ☑ indústria ☐ comércio ☐ posto de combustível ☐ resíduo ☐ acidentes ☐ agricultura ☐ desconhecida

Coordenadas (m): fuso 23 **DATUM** Córrego Alegre **UTM_E** 252.173,00 **UTM_N** 7.523.245,00

Classificação contaminada sob investigação ☐ reutilização

Etapas do gerenciamento

- ☐ avaliação da ocorrência
- ☐ medidas para eliminação de vazamento
- ☐ investigação confirmatória
- ☐ investigação detalhada e plano de intervenção
- ☐ remediação com monitoramento da eficiência e eficácia
- ☐ monitoramento para encerramento

- ☐ avaliação preliminar
- ☑ investigação confirmatória
- ☑ investigação detalhada
- ☐ avaliação de risco/ gerenciamento do risco
- ☐ concepção da remediação
- ☐ projeto de remediação
- ☐ remediação com monitoramento da eficiência e eficácia
- ☐ monitoramento para encerramento

Fonte de contaminação

☑ armazenagem ☑ produção ☐ manutenção ☐ emissões atmosféricas ☐ tratamento de efluentes

☑ descarte disposição ☑ infiltração ☐ acidentes ☐ desconhecida

Meios impactados

Meio impactado	Propriedade	
	Dentro	Fora
solo superficial	☑	☐
subsolo	☑	☐
águas superficiais	☐	☐
águas subterrâneas	☑	☑
sedimentos	☐	☐
ar	☐	☐
biota	☐	☐

- ☐ existência de fase livre
- ☐ existência de POPs

Contaminantes

- ☐ combustíveis líquidos
- ☐ metais
- ☑ outros inorgânicos
- ☑ solventes halogenados
- ☑ solventes aromáticos
- ☐ solventes aromáticos halogenados
- ☐ PAHs
- ☐ PCBs
- ☐ metano/outrosvapores/gases
- ☐ fenóis
- ☐ biocidas
- ☐ ftalatos
- ☐ dioxinas e furanos
- ☐ anilinas
- ☐ radionuclídeos
- ☐ microbiológicos
- ☐ outros

Medidas emergenciais

- ☐ isolamento da área (proibição de acesso à área)
- ☐ ventilação/exaustão de espaços confinados
- ☐ monitoramento do índice de explosividade
- ☐ monitoramento ambiental
- ☑ remoção de materiais (produtos, resíduos, etc.)
- ☐ fechamento/interdição de poços de abastecimento
- ☐ interdição edificações
- ☐ proibição de escavações
- ☐ proibição de consumo de alimentos

Medidas de controle institucional

restrição	proposta na avaliação de risco ou no plano de intervenção	comunicada ao órgão responsável	implantada
uso de solo	☐	☐	☐
uso água subterrânea	☐	☐	☑
uso água superficial	☐	☐	☐
consumo alimentos	☐	☐	☑
uso de edificações	☐	☐	☐
trabalhadores de obras	☐	☐	☐

Medidas de remediação

- ☐ bombeamento e tratamento
- ☐ extração de vapores do solo (SVE)
- ☐ air sparging
- ☐ biosparging
- ☐ bioventing
- ☐ extração multifásica
- ☐ declorinação redutiva
- ☐ oxidação/redução química
- ☐ barreiras reativas
- ☐ lavagem de solo
- ☐ remoção de solo/resíduo
- ☐ recuperação fase livre
- ☐ encapsulamento geotécnico
- ☐ cobertura de resíduo/solo contaminado
- ☐ barreira física
- ☐ barreira hidráulica
- ☐ biorremediação
- ☐ fitorremediação
- ☐ biopilha
- ☐ atenuação natural monitorada
- ☐ outros

Medidas de controle de engenharia

ANEXO 2

Boletins de Amostragem – Baixa Vazão

Amostragem à Baixa Vazão
(*Low Flow Sampling*)

Poço: PM-01

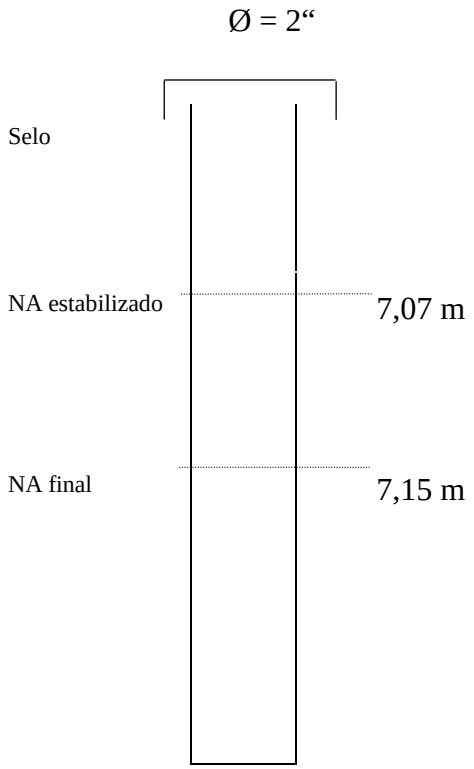
Local: Indústria Sulfabras
Araras - SP

Estabilização de Parâmetros Físico-Químicos

Critérios para Estabilização (EPA, 1996): pH ± 0,1; Condutividade ± 3%; eH (mV) ± 10 (para as 3 últimas medidas)

Data: 18/01/09 **Hora:** 12:10

Hora	pH	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)	eH (mV)
12:25	6,54	24,2	876,2	23,4
12:30	6,61	24,2	882,3	21,8
12:35	6,63	23,6	918,2	21,6
12:40	666	24,3	941,3	22,5
12:45	664	24,3	951,4	19,8
12:50	6,63	24,3	951,4	19,7



Profundidade Total: 8,07 m

Parâmetros de Campo

pH: 6,63

Condutividade (µS/cm): 951,4

Eh (mV): 19,7

Temperatura (ºC): 24,3

Equipamentos

Parâmetros de Campo: Peagâmetro APA 200P e Condutivímetro ACA 150P (ambos da marca ALPAX)

Coleta: Bomba-bexiga BRASBAILER

Dados de Coleta

Data e Hora: 18/01/09 – 11:00 h

Volume coletado: 1,1 L

Parâmetros a serem analisados: BTEX e Organoclorados.

Observações

Tempo para estabilização dos parâmetros físico-químicos foi de aproximadamente 30 min. Bomba-bexiga foi posicionada na profundidade de 7,12 m.

Coletado por: Eng. Ambiental. Roberto Soriano Junior

Amostragem à Baixa Vazão
(*Low Flow Sampling*)

Poço: PM-02

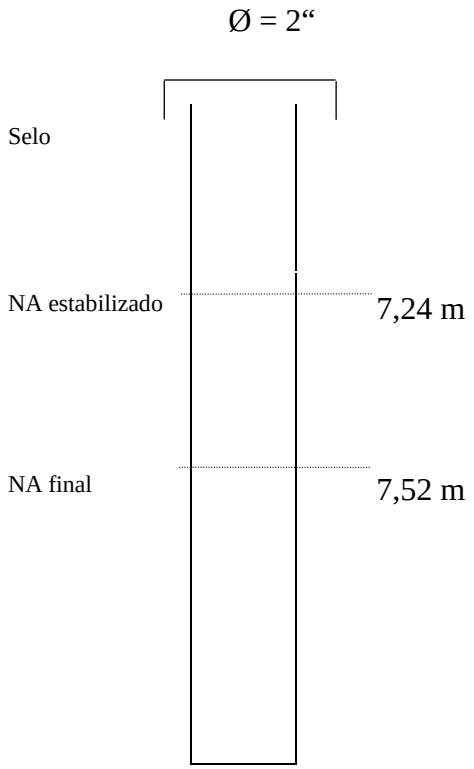
Local: Indústria Sulfabras
Araras - SP

Estabilização de Parâmetros Físico-Químicos

Critérios para Estabilização (EPA, 1996): pH ± 0,1; Condutividade ± 3%; eH (mV) ± 10 (para as 3 últimas medidas)

Data: 18/01/09 **Hora:** 10:20

Hora	pH	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)	eH (mV)
10:20	7,76	23,4	1281	-40,2
10:25	7,64	23,3	1272	-35.4
10:30	7,53	23,4	1267	-31,0
10:35	7,49	23,5	1250	-29,4
10:40	7,46	23,3	1253	-26,1
10:45	7,41	23,3	1263	-23.7
10:50	7,41	23,3	1275	-23.1



Profundidade Total: 8,74 m

Parâmetros de Campo

pH: 7,41

Condutividade (µS/cm): 1275

Eh (mV): 23,1

Temperatura (ºC): 23,6

Equipamentos

Parâmetros de Campo: Peagâmetro APA 200P e Condutivímetro ACA 150P (ambos da marca ALPAX)

Coleta: Bomba-bexiga BRASBAILER

Dados de Coleta

Data e Hora: 18/01/09 – 11:00 h

Volume coletado: 1,1 L

Parâmetros a serem analisados: BTEX e Organoclorados.

Observações

Tempo para estabilização dos parâmetros físico-químicos foi de aproximadamente 30 min. Bomba-bexiga foi posicionada na profundidade de 7,28 m.

Coletado por: Eng. Ambiental. Roberto Soriano Junior

ANEXO 3

Laudos das Análises Químicas

BOLETIM DE ANÁLISE N° 7352/2009-0

Processo Comercial N° 812/2009-2

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
Empresa solicitante:	Instituto de Geociência e Ciências Exatas / Departamento de Geologia Aplicada.
Endereço:	Rua 10, 2527 - - - Rio Claro-SP - CEP: 13500230 .
Nome do Solicitante:	Roberto Soriano Júnior

DADOS REFERENTES A AMOSTRA			
Identificação do Cliente:	PM - 01		
Amostra Rotulada como:	Água Projeto ME-01		
Coletor:	Interessado	***Data da coleta:***	18/1/2009 10:50:00
Data da entrada no laboratório:	22/01/2009 13:57:00	***Data de Elaboração do BA:***	26/01/2009

RESULTADOS ANALÍTICOS DA AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
1,2-Dicloroetano	µg/L	1	< 1
Benzeno	µg/L	1	60
Clorofórmio	µg/L	1	< 1
Etilbenzeno	µg/L	1	1,0
m,p-Xilenos	µg/L	2	< 2
o-Xileno	µg/L	1	< 1
Tetracloreto de Carbono	µg/L	1	< 1
Tetracloroeteno	µg/L	1	< 1
Tolueno	µg/L	1	7,0
Tricloroeteno	µg/L	1	< 1

CONTROLE DE QUALIDADE DO LABORATÓRIO

Controle de Qualidade - VOC - Água

8697/2009-0 - Branco de Análise - VOC - Água

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
1,2-Dicloroetano	µg/L	1	< 1
Benzeno	µg/L	1	< 1
Clorofórmio	µg/L	1	< 1
Etilbenzeno	µg/L	1	< 1
m,p-Xilenos	µg/L	2	< 2
o-Xileno	µg/L	1	< 1
Tetracloreto de Carbono	µg/L	1	< 1
Tetracloroeteno	µg/L	1	< 1
Tolueno	µg/L	1	< 1
Tricloroeteno	µg/L	1	< 1

Ensaios de Recuperação

Parâmetros	Quantidade Adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação (%)	Faixa Aceitável de Recuperação (%)
8698/2009-0 - LCS - VOC - Água				
1,1-Dicloroeteno	50	µg/L	101	60 -140
Benzeno	50	µg/L	93	60 -140
Tricloroeteno	50	µg/L	89	60 -140
Tolueno	50	µg/L	90	60 -140
Clorobenzeno	50	µg/L	89	60 -140
Surrogates				
8697/2009-0 - Branco de Análise - VOC - Água				
p-Bromofluorbenzeno	50	%	101	60 -140
Dibromofluorometano	50	%	100	60 -140
8698/2009-0 - LCS - VOC - Água				
p-Bromofluorbenzeno	50	%	92	60 -140
Dibromofluorometano	50	%	92	60 -140
7352/2009-0 - PM - 01				
Dibromofluorometano	50	%	97	60 -140
p-Bromofluorbenzeno	50	%	98	60 -140

Bioagri Ambiental - Piracicaba - SP. Rua Aljovil Martini, 201 - Dois Córregos - Piracicaba - SP - CEP: 13420-750 - Fone: (19) 3417.4700 - Fax: (19) 3417.4711 - vendas@bioagriambiental.com.br

Notas
LQ = Limite de Quantificação.
Abrangência
O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).
Este Boletim de Análise só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Data de realização das análises
A Bioagri Ambiental garante que todas as análises foram executadas dentro do prazo de validade de cada parâmetro segundo o Guia de Coleta e Preservação de Amostra da Bioagri Ambiental, quando todo o trâmite analítico (coleta e análise) é de responsabilidade da Bioagri Ambiental. Quando a coleta é de responsabilidade do interessado, caso haja algum desvio, o cliente é previamente consultado sobre a disposição das amostras e a continuidade do processo analítico.
Todas estas datas constam nos dados brutos das análises e estão à disposição para serem solicitadas a qualquer momento pelo interessado.
Plano de Amostragem
Plano de amostragem de responsabilidade do interessado.

Não conformidades, desvios e observações
Data de análise 26/01/2009
Referências Metodológicas
VOC´s: EPA SW 846 - 8260B Volatile Organic Compounds by GC/MS (mod) / EPA 846 - 5021A Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis (mod.)
Revisores
Luci Carla Gheleri Andrietta

Dra. Eliane G. Castilho
Coordenadora de Projeto
CRF 23716

Bioagri Ambiental - Piracicaba - SP. Rua Aljovil Martini, 201 - Dois Córregos - Piracicaba - SP - CEP: 13420-750 - Fone: (19) 3417.4700 - Fax: (19) 3417.4711 - vendas@bioagriambiental.com.br

BOLETIM DE ANÁLISE N° 7353/2009-0

Processo Comercial N° 812/2009-2

DADOS REFERENTES AO CLIENTE	
Empresa solicitante:	Instituto de Geociência e Ciências Exatas / Departamento de Geologia Aplicada.
Endereço:	Rua 10, 2527 - - - Rio Claro-SP - CEP: 13500230 .
Nome do Solicitante:	Roberto Soriano Júnior

DADOS REFERENTES A AMOSTRA			
Identificação do Cliente:	PM - 02		
Amostra Rotulada como:	Água Projeto ME-01		
Coletor:	Interessado	***Data da coleta:***	18/1/2009 13:00:00
Data da entrada no laboratório:	22/01/2009 13:58:00	***Data de Elaboração do BA:***	28/01/2009

RESULTADOS ANALÍTICOS DA AMOSTRA

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
1,2-Dicloroetano	µg/L	10	87
Benzeno	µg/L	100	5790
Clorofórmio	µg/L	1	< 1
Etilbenzeno	µg/L	1	4,4
m,p-Xilenos	µg/L	2	11
o-Xileno	µg/L	1	5,3
Tetracloreto de Carbono	µg/L	1	< 1
Tetracloroeteno	µg/L	1	< 1
Tolueno	µg/L	1000	21300
Tricloroeteno	µg/L	1	< 1

CONTROLE DE QUALIDADE DO LABORATÓRIO

Controle de Qualidade - VOC - Água

8697/2009-0 - Branco de Análise - VOC - Água

Parâmetros	Unidade	LQ	Resultados analíticos
1,2-Dicloroetano	µg/L	1	< 1
Benzeno	µg/L	1	< 1
Clorofórmio	µg/L	1	< 1
Etilbenzeno	µg/L	1	< 1
m,p-Xilenos	µg/L	2	< 2
o-Xileno	µg/L	1	< 1
Tetracloreto de Carbono	µg/L	1	< 1
Tetracloroeteno	µg/L	1	< 1
Tolueno	µg/L	1	< 1
Tricloroeteno	µg/L	1	< 1

Ensaios de Recuperação

Parâmetros	Quantidade Adicionada	Unidade	Resultado da Recuperação (%)	Faixa Aceitável de Recuperação (%)
8698/2009-0 - LCS - VOC - Água				
1,1-Dicloroeteno	50	µg/L	101	60 -140
Benzeno	50	µg/L	93	60 -140
Tricloroeteno	50	µg/L	89	60 -140
Tolueno	50	µg/L	90	60 -140
Clorobenzeno	50	µg/L	89	60 -140
Surrogates				
8697/2009-0 - Branco de Análise - VOC - Água				
p-Bromofluorbenzeno	50	%	101	60 -140
Dibromofluorometano	50	%	100	60 -140
8698/2009-0 - LCS - VOC - Água				
p-Bromofluorbenzeno	50	%	92	60 -140
Dibromofluorometano	50	%	92	60 -140
7353/2009-0 - PM - 02				
Dibromofluorometano	50	%	100	60 -140
p-Bromofluorbenzeno	50	%	98	60 -140

Bioagri Ambiental - Piracicaba - SP. Rua Aljovil Martini, 201 - Dois Córregos - Piracicaba - SP - CEP: 13420-750 - Fone: (19) 3417.4700 - Fax: (19) 3417.4711 - vendas@bioagriambiental.com.br

Notas
LQ = Limite de Quantificação.
Abrangência
O(s) resultado(s) referem-se somente à(s) amostra(s) analisada(s).
Este Boletim de Análise só pode ser reproduzido por inteiro e sem nenhuma alteração.

Data de realização das análises
A Bioagri Ambiental garante que todas as análises foram executadas dentro do prazo de validade de cada parâmetro segundo o Guia de Coleta e Preservação de Amostra da Bioagri Ambiental, quando todo o trâmite analítico (coleta e análise) é de responsabilidade da Bioagri Ambiental. Quando a coleta é de responsabilidade do interessado, caso haja algum desvio, o cliente é previamente consultado sobre a disposição das amostras e a continuidade do processo analítico.
Todas estas datas constam nos dados brutos das análises e estão à disposição para serem solicitadas a qualquer momento pelo interessado.
Plano de Amostragem
Plano de amostragem de responsabilidade do interessado.

Não conformidades, desvios e observações
Data de análise 28/01/2009
Referências Metodológicas
VOC´s: EPA SW 846 - 8260B Volatile Organic Compounds by GC/MS (mod) / EPA 846 - 5021A Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis (mod.)
Revisores
Luci Carla Gheleri Andrietta

Dra. Eliane G. Castilho
Coordenadora de Projeto
CRF 23716

Bioagri Ambiental - Piracicaba - SP. Rua Aljovil Martini, 201 - Dois Córregos - Piracicaba - SP - CEP: 13420-750 - Fone: (19) 3417.4700 - Fax: (19) 3417.4711 - vendas@bioagriambiental.com.br

BIOAGRI AMBIENTAL
AJUDANDO VOCÊ A PRESERVAR O FUTURO

Cadeia de Custódia - CC

Nº

Cliente BIOAGRI Ambiental:

Ref. Proposta: 812 / 2009

Matriz Piracicaba: Rua Aujovil Martini, 201 - Bairro Dois Córregos - Piracicaba - SP - Fone: (19) 3417-4700
Filial São Paulo: Rua Alexandre Dumas, 437/451 - Chácara Santo Antônio - São Paulo - SP - Fone: (11) 5184-1480

Responsavel pela Coleta: Roberto Soriano Junior

Responsavel pelo Projeto: Roberto Soriano Jr e-mail: robertosoriano@ig.com.br

Identificação do Projeto: ME-01

Data	Hora	Identificação da Amostra	Matriz	Número de Frascos	BETX	Clorofórmio	1,2 Dicloroetano	Tetracloreto de carbono	Tricloroetileno	Tetracloroetileno					Observações
18/01/09	10:50	PM-01	água	2											
18/01/09	15:00	PM-02	água	2											

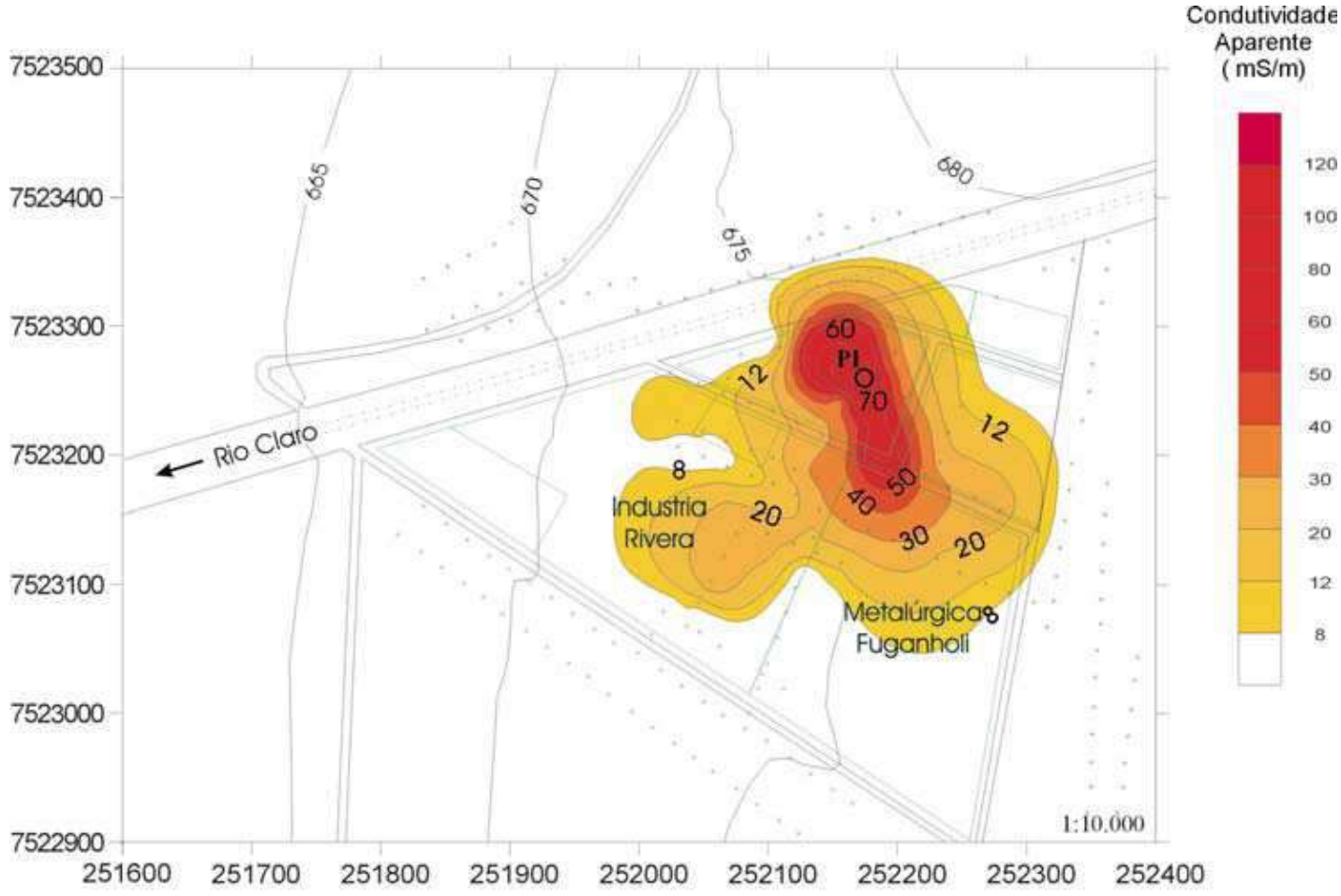
Enviado por:	Data	Hora	Recebido por:	Data	Hora	Observações
Roberto Soriano Jr	20/01/09	9:00	[illegible] Santos	20/01/09	9:00	

Tipo de Transporte: (X) Cliente - ( ) Outros: .....

Temperatura do Cooler no recebimento 4 °C

ANEXO 4

Área Impactada Considerada, Segundo Levantamentos Geofísicos Realizados por Moreira (2003)



Área impactada considerada, segundo levantamentos geofísicos realizados por Moreira (2003)

ANEXO 5

RBCA *Tool Kit Chemical Release*
Memória de Cálculo – Dados de Entrada e Resultados

Site Name: PM01 - 1,0 m | Job ID: recp_res_01 | Commands and Options
Location: SP | Date: 1-Jan-09 | Main Screen | Print Sheet | Help
Compl. By:

Source Media Constituents of Concern (COCs)

Apply Raoult's Law

Selected COCs

COC Select: Add/Insert, Delete
Sort List: Top, MoveUp, Bottom, MoveDown

Representative COC Concentration

	Groundwater Source Zone (Enter Directly / Enter Site Data)		Soil Source Zone (Enter Directly / Enter Site Data)		Mole Fraction in Source Material
	(mg/L)	note	(mg/kg)	note	(-)
Benzene	6,0E-2	PM-01			
Ethyl benzene	1,0E-3	PM-01			
Xylenes (mixed isomers)	2,0E-3	PM-01			
Xylene, o-	1,0E-3	PM-01			
Toluene	7,0E-3	PM-01			
Dichloroethane, 1,2-	1,0E-3	PM-01			

View Chemical Parameters

RBCA Tool Kit for Chemical Releases

Site-Specific Soil Parameters

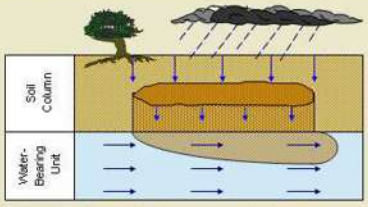
1. Soil Source Zone Characteristics

Hydrogeology

Depth to water-bearing unit	6,5	(m)
Capillary zone thickness	0,05	(m)
Soil column thickness	6,45	(m)

Affected Soil Zone

	Res/Com	Construction	
Depth to top of affected soils			(m)
Depth to base of affected soils			(m)
Length of affected soil parallel to assumed GW flow direction	45		(m)
Affected soil area	2025		(m^2)
Length of affected soil parallel to assumed wind direction	45	45	(m)



Site Name: PM01 - 1,0 m | Job ID: recp_res_01
Location: SP | Date: 1-Jan-09
Compl. By:

2. Surface Soil Column

Predominant USCS Soil Type (Enter Directly)

	Vadose Zone	Capillary Fringe	
Volumetric water content	0,21	0,48	(-)
Volumetric air content	0,33	0,06	(-)
Total porosity	0,54		(-)
Dry bulk density	1,19		(kg/L)
Vertical hydraulic conductivity	3155,76		(m/yr)
Vapor permeability	1,00E-12		(m^2)
Capillary zone thickness	0,05		(m)

Net Rainfall Infiltration

Net infiltration estimate (Enter Directly)	50	(cm/yr)
or	or	
Average annual precipitation	0	(cm/yr)

Partitioning Parameters

Fraction organic carbon - entire soil column	0,01	(-)
Fraction organic carbon - root zone	0,0109	(-)
Soil/water pH	7,02	(-)

3. Commands and Options

Main Screen | Use/Set Default Values | Print Sheet
Set Units | Help

TIER 2 EXPOSURE CONCENTRATION AND INTAKE CALCULATION

OUTDOOR AIR EXPOSURE PATHWAYS ■ **(Checked if Pathway is Complete)**

GROUNDWATER: VAPOR INHALATION

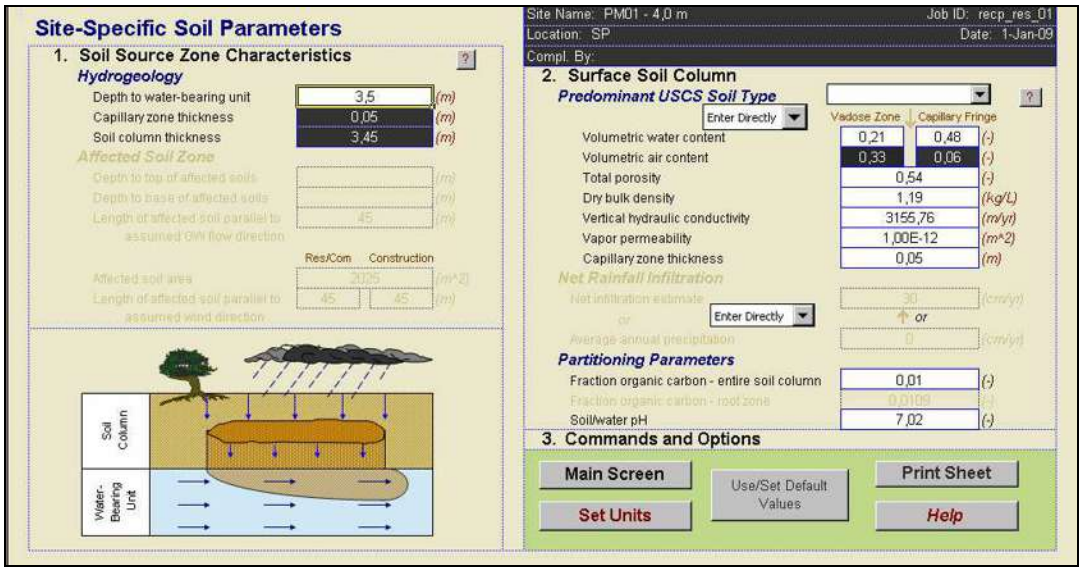
Exposure Concentration

Constituents of Concern	1) Source Medium	2) NAF Value (m^3/L) Receptor			3) Exposure Medium Outdoor Air: POE Conc. (mg/m^3) (1) / (2)		
	Groundwater Conc. (mg/L)	On-site (0 m) Residential	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None	On-site (0 m)	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None
Benzene	6,0E-2	4,2E+3			1,4E-5		
Ethyl benzene	1,0E-3	3,7E+3			2,7E-7		
Xylenes (mixed isomers)	2,0E-3	4,1E+3			4,9E-7		
Xylene, o-	1,0E-3	5,2E+5			1,9E-9		
Toluene	7,0E-3	3,7E+3			1,9E-6		
Dichloroethane, 1,2-	1,0E-3	1,1E+4			9,1E-8		

NOTE: NAF = Natural attenuation factor POE = Point of exposure

Site Name: PM01 - 1,0 m
Site Location: SP
Completed By:

Date Completed: 1-Jan-09
Job ID: recp_res_01



TIER 2 EXPOSURE CONCENTRATION AND INTAKE CALCULATION

OUTDOOR AIR EXPOSURE PATHWAYS ■ **(Checked if Pathway is Complete)**

GROUNDWATER: VAPOR INHALATION

Exposure Concentration

Constituents of Concern	1) Source Medium: Groundwater Conc. (mg/L)	2) NAF Value (m^3/L) Receptor: On-site (0 m) Residential	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None	3) Exposure Medium Outdoor Air: POE Conc. (mg/m^3) (1) / (2): On-site (0 m)	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None
Benzene	6,0E-2	3,4E+3			1,7E-5		
Ethyl benzene	1,0E-3	3,1E+3			3,3E-7		
Xylenes (mixed isomers)	2,0E-3	3,3E+3			6,0E-7		
Xylene, o-	1,0E-3	2,8E+5			3,6E-9		
Toluene	7,0E-3	3,1E+3			2,3E-6		
Dichloroethane, 1,2-	1,0E-3	8,1E+3			1,2E-7		

NOTE: NAF = Natural attenuation factor POE = Point of exposure

Site Name: PM01 - 4,0 m
Site Location: SP
Completed By:

Date Completed: 1-Jan-09
Job ID: recp_res_01

Site Name: PM02 - 1,0 m Job ID: recp_res_01
Location: SP Date: 1-Jan-09
Compl. By:

Commands and Options

Main Screen | Print Sheet | Help

Source Media Constituents of Concern (COCs)

☐ Apply Raoult's Law ?

Selected COCs ?

COC Select: Add/Insert, Delete
Sort List: Top, MoveUp, Bottom, MoveDown

Representative COC Concentration ?

Selected COCs	Groundwater Source Zone (Enter Directly / Enter Site Data) (mg/L)	note	Soil Source Zone (Enter Directly / Enter Site Data) (mg/kg)	note	Mole Fraction in Source Material (-)
Benzene	5,8E+0	PM-02			
Ethyl benzene	4,4E-3	PM-02			
Xylenes (mixed isomers)	1,1E-2	PM-02			
Xylene, o-	5,3E-3	PM-02			
Toluene	2,1E+1	PM-02			
Dichloroethane, 1,2-	8,7E-2	PM-02			

View Chemical Parameters

TIER 2 EXPOSURE CONCENTRATION AND INTAKE CALCULATION

OUTDOOR AIR EXPOSURE PATHWAYS ■ **(Checked if Pathway is Complete)**

GROUNDWATER: VAPOR INHALATION

Exposure Concentration

Constituents of Concern	1) Source Medium	2) NAF Value (m^3/L) Receptor			3) Exposure Medium Outdoor Air: POE Conc. (mg/m^3) (1) / (2)		
	Groundwater Conc. (mg/L)	On-site (0 m) Residential	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None	On-site (0 m)	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None
Benzene	5,8E+0	4,2E+3			1,4E-3		
Ethyl benzene	4,4E-3	3,7E+3			1,2E-6		
Xylenes (mixed isomers)	1,1E-2	4,1E+3			2,7E-6		
Xylene, o-	5,3E-3	5,2E+5			1,0E-8		
Toluene	2,1E+1	3,7E+3			5,7E-3		
Dichloroethane, 1,2-	8,7E-2	1,1E+4			7,9E-6		

NOTE: NAF = Natural attenuation factor POE = Point of exposure

Site Name: PM02 - 1,0 m
Site Location: SP
Completed By:

Date Completed: 1-Jan-09
Job ID: recp_res_01

TIER 2 EXPOSURE CONCENTRATION AND INTAKE CALCULATION

OUTDOOR AIR EXPOSURE PATHWAYS ■ **(Checked if Pathway is Complete)**

GROUNDWATER: VAPOR INHALATION

Exposure Concentration

Constituents of Concern	1) Source Medium	2) NAF Value (m^3/L) Receptor			3) Exposure Medium Outdoor Air: POE Conc. (mg/m^3) (1) / (2)		
	Groundwater Conc. (mg/L)	On-site (0 m) Residential	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None	On-site (0 m)	Off-site 1 (0 m) None	Off-site 2 (0 m) None
Benzene	5,8E+0	3,4E+3			1,7E-3		
Ethyl benzene	4,4E-3	3,1E+3			1,4E-6		
Xylenes (mixed isomers)	1,1E-2	3,3E+3			3,3E-6		
Xylene, o-	5,3E-3	2,8E+5			1,9E-8		
Toluene	2,1E+1	3,1E+3			6,9E-3		
Dichloroethane, 1,2-	8,7E-2	8,1E+3			1,1E-5		

NOTE: NAF = Natural attenuation factor POE = Point of exposure

Site Name: PM02 - 4,0 m
Site Location: SP
Completed By:

Date Completed: 1-Jan-09
Job ID: recp_res_01

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo