VIVIAN LEME SANCHES

**REMEDIAÇÃO DE SOLOS DA FORMAÇÃO SÃO PAULO
CONTAMINADOS POR VAPORES DE GASOLINA**

São Paulo

2009

VIVIAN LEME SANCHES

Remediação de Solos da Formação São Paulo
Contaminados por Vapores de Gasolina

2009

VIVIAN LEME SANCHES

**REMEDIAÇÃO DE SOLOS DA FORMAÇÃO SÃO PAULO
CONTAMINADOS POR VAPORES DE GASOLINA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo

2009

VIVIAN LEME SANCHES

**REMEDIAÇÃO DE SOLOS DA FORMAÇÃO SÃO PAULO
CONTAMINADOS POR VAPORES DE GASOLINA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Hidráulica, Saneamento
Básico

Orientador:
Prof. Dr. Rubem La Laina Porto

São Paulo

2009

DEDICATÓRIA

*Ao meu querido tio Ildo, que sempre
incentivou os meus estudos.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, aos meus queridos pais, Elio e Sueli, por todo esforço dedicado à minha formação acadêmica e pelo constante incentivo e carinho.

Ao meu marido Rê pelo amor incondicional, companherismo, paciência e incentivo. Agradeço também pelo apoio gráfico dado para execução das figuras desta dissertação.

À Bureau de Projetos e Consultoria, em especial ao Dr. Arsenio Negro, pela constante orientação profissional, pelo apoio para desenvolvimento desta pesquisa e pela possibilidade de abordar um caso real em minha dissertação. Aos amigos Bárbara e Vinicius pela amizade, compreensão e incentivo, e aos demais amigos da Bureau.

Ao professor Rubem La Laina e, em especial, à professora Maria Eugênia, meus orientadores, pelo apoio e conhecimentos transmitidos. Ao professor e amigo, Paulo Ivo, pela constante disposição em discutir novos assuntos em busca de respostas.

Ao engenheiro Ernesto Ghini, gerente de negócios para América Latina da *BW Technologies*, o qual atendeu prontamente todos os meus questionamentos em relação à utilização e funcionamento do equipamento *GasAlertMicro 5 PID*.

Aos técnicos do laboratório de Mecânica dos Solos, Antônio e Joaquim, pela orientação e auxílio na realização dos ensaios geológico-geotécnicos apresentados neste trabalho.

À bibliotecária, Maria de Fátima, pela revisão das referências bibliográficas.

A todos aqueles que não foram citados, mas que colaboraram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

*"Mestre não é quem sempre ensina, mas
quem de repente aprende."*

(Guimarães Rosa)

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo apresentar e discutir um caso de identificação e remediação emergencial de compostos orgânicos voláteis, oclusos em camada arenosa do Terciário da Formação São Paulo, em decorrência do vazamento de tanques de combustíveis de um posto de serviços. A técnica de remediação adotada para o caso consistiu na extração *in situ* dos vapores do solo e no tratamento dos mesmos por adsorção em filtros de carvão ativado (SVE - *soil vapor extraction*). Os processos de seleção, projeto, implantação, operação e descomissionamento da tecnologia SVE seguiram as metodologias indicadas pela literatura, adaptadas às condições locais. O acompanhamento da eficiência da remediação foi baseado na quantificação inicial dos hidrocarbonetos totais de petróleo leves presentes no subsolo, através das técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa, e na medição em campo das concentrações de voláteis e dos respectivos teores de explosividade. O resultado da campanha laboratorial apresentou fortes indícios de que a contaminação local fosse proveniente do combustível gasolina e indicou a ocorrência do composto benzeno em concentrações superiores aos limites adotados como referência. As leituras realizadas em campo mostraram rápido declínio das concentrações de voláteis e dos teores de explosividade com a operação da tecnologia SVE, indicando baixa ocorrência de fatores limitantes do transporte de massa no local. Corroborou com tal hipótese, o fato das metas de remediação terem sido atingidas com poucas trocas de ar, parâmetro retro-analisado a partir de dados de ensaios geológico-geotécnicos. Assim, concluiu-se que, para áreas com características semelhantes à estudada, a tecnologia SVE pode ser eficiente como medida de remediação de voláteis e redução dos riscos de explosividade.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos de Petróleo. Compostos Orgânicos Voláteis. Teor de Explosividade. Fluxo de Gases. Tecnologia de Extração de Vapores do Solo. Formação São Paulo. Permeabilidade Intrínseca ao Ar. Detectores por Fotoionização. Detectores por Oxidação Catalítica.

ABSTRACT

This work aims to present and to discuss a case study of identification and emergency remediation of volatile organic compounds, occluded in a sand layer of the São Paulo Tertiary Formation, as a result of the leakage of fuel tanks of a service station. The adopted remediation technique was in situ soil vapor extraction (SVE) and offgas treatment for adsorption in activated carbon filters. Selection, design, commissioning, operation and shutdown processes of SVE technology followed literature methodologies, which were adapted to local conditions. Remediation efficiency monitoring was based on the initial quantification of light total petroleum hydrocarbons in the subsoil, through gas chromatography and mass spectrometry techniques, and on measurement of the volatile concentrations and respective explosive contents in the field. The result of the laboratorial campaign presented strong indications that the local contamination proceeded from combustible gasoline and it indicated the occurrence of benzene in concentrations higher than the adopted reference. Field measurements showed fast decline of the volatile concentrations and explosive contents with the SVE technology operation, fact that indicated low occurrence of mass transfer limitations in the place. The fact that remediation goals were achieved with few air exchanges, parameter back-analyzed from geologic-geotechnical tests, contributed to reinforce such hypothesis. Thus, SVE technique can be considered efficient for volatile remediation and explosive risks reduction, for areas with characteristics similar to the studied one.

Key-words: Petroleum Hydrocarbons. Volatile Organic Compounds. Explosive Content. Gases Flow. Soil Vapor Extraction Technology. São Paulo Formation. Air Intrinsic Permeability. Photoionization Detectors. Catalytic bead detectors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Página
Figura 1 – Sinal do sensor vs. concentração do gás metano.....	26
Figura 2 – Distribuição das fases de hidrocarbonetos de petróleo no caso de vazamento de tanque subterrâneo.	28
Figura 3 – Sistema SVE típico.	34
Figura 4 – Variáveis em função da saturação: A - Relação entre permeabilidade relativa e saturação efetiva. B – Sucção mátrica de um solo genérico em função de sua saturação à água.....	42
Figura 5 – Configuração esquemática de um permeâmetro para ensaio com carga constante.....	44
Figura 6 – Configuração esquemática de um teste de bombeamento pneumático em campo.....	46
Figura 7 – Representação esquemática do volume de controle.	48
Figura 8 – Exemplos de cenários de fluxo de ar unidimensional: A – Fluxo linear; B – Fluxo radial.....	52
Figura 9 – Distribuição de contaminantes no subsolo e mecanismos de transporte na aplicação do SVE.....	56
Figura 10 – Variação temporal das concentrações de contaminantes removidos em um sistema SVE: A – Comportamentos típicos; B – Exemplo da ocorrência de rebound.....	57
Figura 11 – Obtenção gráfica do espaçamento de poços de extração através do raio de influência (RI).	60
Figura 12 – Exemplos de locação de poços de extração e injeção/ventilação.	61
Figura 13 – Modelo conceitual da contaminação.....	70
Figura 14 – Perfil geológico típico da área: AT – aterro; Solos da Formação São Paulo: TAg ₂ – argilas silto-arenosas, variegadas; TAr ₂ – areia fina a grossa pouco argilosa, variegada; TAg ₁ – argila siltosa rija, variegada.	72
Figura 15 – Curva de distribuição granulométrica.....	73

Figura 16 – Execução dos ensaios de determinação do coeficiente de permeabilidade com carga constante: A – Saturação da amostra 2, moldada no $e_{\min}$; B – Saturação da amostra 3, moldada no $e_{\min}$; C – Medição da vazão do permeâmetro da amostra 3.....	74
Figura 17 – Ilustração esquemática do sistema SVE adotado.....	79
Figura 18 – Localização esquemática dos poços de extração e ventilação.....	81
Figura 19 – Perfil típico de instalação dos poços de extração e ventilação.....	82
Figura 20 – Equipamento portátil modelo <i>GasAlertMicro 5 PID</i> da <i>BW Technologies</i> : A – detector com sensores de fotoionização e oxidação catalítica; B – kit com equipamento portátil, filtro externo e sonda de amostragem..	87
Figura 21 – Sensor por fotoionização: A – configuração típica de funcionamento. B – sensor do equipamento <i>GasAlertMicro 5 PID</i> da <i>BW Technologies</i>	88
Figura 22 – Sensor por oxidação catalítica: A – configuração típica de funcionamento. B – sensor do equipamento <i>GasAlertMicro 5 PID</i> da <i>BW Technologies</i>	89
Figura 23 – Gráfico ilustrando o conceito das concentrações TWA, STEL, C e IDLH.	91
Figura 24 – Delimitação de áreas críticas para exposição de operários da construção civil.	94
Figura 25 – Leituras de concentrações de VOC (ppm) e %LEL para os PEs 07, 12, 13 e 14.	97
Figura 26 – Leituras de concentrações de VOC (ppm) e %LEL para os PVs 06, 07, 10 e 11 (continua).....	98
Figura 26 – Leituras de concentrações de VOC (ppm) e %LEL para os PVs 12, 13 e 14 (conclusão).....	99
Figura 27 – Mapa de isoconcentrações de VOC: A – condição inicial (leitura de 29/05/07); B – condição final (leitura de 13/02/08).....	103
Figura 28 – Mapa de isoconcentrações de LEL: A – condição inicial (leitura de 29/05/07); B – condição final (leitura de 13/02/08).....	104

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1 –	Composição da gasolina brasileira.	22
Tabela 2 –	Valores de densidade específica, viscosidade e ponto de fluidez para alguns produtos derivados de petróleo.....	24
Tabela 3 –	Classificação dos principais produtos de petróleo quanto à persistência no meio ambiente e densidade.....	25
Tabela 4 –	Pressão de vapor (Pa) e constante da lei de Henry (kPa) para alguns constituintes do petróleo.	29
Tabela 5 –	Ponto de ebulição (°C) para os produtos de petróleo mais comuns.	30
Tabela 6 –	Principais características das tecnologias de tratamento de vapor.....	35
Tabela 7 –	Contaminantes removidos pelo SVE.	38
Tabela 8 –	Efetividade do SVE na remoção de grupos de contaminantes detectados no solo. a – efetividade demonstrada; b – potencial efetividade; c – efetividade não esperada; * alguns compostos do grupo demonstraram efetividade.....	39
Tabela 9 –	Soluções analíticas para equação geral do fluxo de ar induzido na zona não saturada do subsolo, considerando cenários simplificados.....	54
Tabela 10 –	Descrição das amostras e ensaios realizados.....	72
Tabela 11 –	Parâmetros obtidos, direta ou indiretamente, com os ensaios de determinação de massa específica, limites de Atterberg e índices de vazios mínimo e máximo.	73

Tabela 12 – Parâmetros obtidos, direta ou indiretamente, com o ensaio de determinação do coeficiente de permeabilidade à água com carga constante.....	75
Tabela 13 – Resultados do cálculo do parâmetro de permeabilidade ao ar pela equação de Massmann (1989).	76
Tabela 14 – Resultados do cálculo do parâmetro de permeabilidade ao ar pela equação de Corey (1994).	76
Tabela 15 – Cálculo da vazão de extração de vapor na camada arenosa (TA_{r2}).	83
Tabela 16 – Cálculo do tempo mínimo de remediação.....	84
Tabela 17 – Limites adotados para avaliação da toxicidade dos gases.	93
Tabela 18 – Resultados da análise por cromatografia gasosa.	93
Tabela 19 – Limites de explosividade para os compostos analisados.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS

A_c	área da seção transversal do corpo de prova (L^2)
b	espessura da camada permeável ou altura do bulbo drenante (L)
$C_{\text{água destilada},j}$	concentração de um composto j em água destilada ($M_j.L^{-3}_{\text{água}}$)
C_j	concentração do composto j na fase dissolvida ($M_j.L^{-3}_{\text{água}}$)
C_j^{sat}	solubilidade em água do composto j puro ($M_j.L^{-3}_{\text{água}}$)
$C_{\text{octanol},j}$	concentração em equilíbrio de um composto j em n-octanol ($M_j.L^{-3}_{\text{n-octanol}}$)
D_{15}	diâmetro abaixo do qual se situam 15% em peso das partículas (L)
e	índice de vazios
$e_{\text{máx}}$	índice de vazios máximo
$e_{\text{mín}}$	índice de vazios mínimo
f_{oc}	fração de matéria orgânica no solo
g	aceleração da gravidade ($L.T^{-2}$)
G_j	concentração do composto j na fase de vapor ($M_j.L^{-3}_{\text{vapor}}$)
H	carga total do fluido (L)
$i = \frac{\partial h}{\partial l}$	gradiente hidráulico
k_a	permeabilidade intrínseca do solo ao ar (L^2)
k_{ar}	permeabilidade do solo ao ar relativa
k_i	permeabilidade intrínseca do solo (L^2)
K	constante da Lei de Henry
K_d	coeficiente de partição entre as fases residual e dissolvidas do solo ($L^3_{\text{água}}.M^{-1}_{\text{solo}}$)
K_{oc}	coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo ($L^3_{\text{água}}.M^{-1}_{\text{solo}}$)
K_{ow}	coeficiente de partição octanol-água ($L^3_{\text{água}}.L^{-3}_{\text{n-octanol}}$)
K_w	condutividade hidráulica saturada ($L.T^{-1}$)
I_j	concentração do composto j na fase livre ($M_j.L^{-3}_{\text{fase livre}}$)
IP	índice de plasticidade (%)
l	distância entre as saídas dos manômetros (L)
L_{atm}	distância entre o ponto de aplicação da pressão e o ponto onde a pressão é igual à P_{atm} (L)
L_c	comprimento do corpo de prova (L)

LL	limite de liquidez (%)
LP	limite de plasticidade (%)
M	massa da amostra de solo seca ao ar (M)
M _s	massa de solo seca (M)
M _w	massa de água (M)
M _m	massa molecular (M mol ⁻¹)
$\vec{n}$	vetor unitário
n	porosidade
n _a	porosidade efetiva ao ar
n _{TA}	número de trocas de ar
P	pressão absoluta do fluido (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _{ar}	sucção de entrada de ar (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _{ap}	pressão absoluta aplicada (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _{atm}	pressão atmosférica (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _e	pressão absoluta de entrada do ar no ensaio (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _s	pressão absoluta de saída do ar no ensaio (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _{v,j}	pressão de vapor do constituinte j puro (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
P _{vp,j}	pressão de vapor parcial do constituinte j em uma mistura de compostos (M.L ⁻¹ .T ⁻²)
$\vec{q}$	vetor da velocidade de Darcy (L.T ⁻¹)
Q	vazão do fluxo de ar no subsolo ou taxa de extração de vapor (L ³ .T ⁻¹)
Q _{média}	vazão média da percolação de água (L ³ .T ⁻¹)
r _p	raio do poço de extração (L)
R	constante universal dos gases (8,21 x 10 ⁻⁵ m ³ .atm.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
R _i ou R _{atm}	raio de influência ou distância do poço de extração até o ponto onde a pressão de vácuo aplicada atinja valores de 25 Pa, 250 Pa ou 10% do valor inicial (L)
R _j	taxa de remoção do composto j (M _j .T ⁻¹)
S _e	grau de saturação efetivo à água
S _j	concentração do composto j na fase residual (M _j .M ⁻¹ _{solo})
S _{ro}	grau de saturação residual por NAPLs
S _{rw}	grau de saturação residual à água
S _w	grau de saturação à água
t _{TA}	tempo requerido por uma única troca de ar (T)
T	temperatura (K ou °C)
T _j	concentração volumétrica total do composto j (M _j .L ⁻³ _{solo})

v	velocidade do fluido ($L.T^{-1}$)
V_c	volume do corpo de prova (L^3)
V_s	volume de ar que flui através da área A_c no intervalo de tempo Δt , medido na saída do fluxo (L^3)
V_v	volume de vazios (L^3)
V_w	volume de água (L^3)
w	teor de umidade natural da amostra
$w_{seca\ ao\ ar}$	teor de umidade da amostra seca ao ar
X_j	fração molar do constituinte j em uma mistura de compostos
z	elevação do fluido (L)
Δt	intervalo de tempo durante o qual foi medido o fluxo (T)
ΔH	perda de carga entre as saídas de dois manômetros (L)
λ	coeficiente de distribuição do tamanho de poros do modelo de Brooks-Corey
μ_a	viscosidade dinâmica do ar ($M.L^{-1}.T^{-1}$)
μ_w	viscosidade dinâmica da água ($M.L^{-1}.T^{-1}$)
θ_a	fração volumétrica da fase de vapor ($L^3_{vapor}.L^{-3}_{solo}$)
θ_i	fração volumétrica da fase livre ($L^3_{fase\ livre}.L^{-3}_{solo}$)
θ_w	fração volumétrica da fase dissolvida ($L^3_{\acute{a}gua}.L^{-3}_{solo}$)
ρ	massa específica do fluido (ML^{-3})
ρ_a	massa específica do ar (ML^{-3})
ρ_d	massa específica aparente seca do solo ($M.L^{-3}$)
ρ_n	massa específica natural do solo ($M.L^{-3}$)
ρ_s	massa específica dos grãos do solo ($M.L^{-3}$)
ρ_w	massa específica da água ($M.L^{-3}$)
τ	tempo total de remediação (T)
Ψ	potencial de sucção mátrica ($M.L^{-1}.T^{-2}$)

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	17
1.2 Justificativa.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Contaminantes Originados do Petróleo	19
2.1.1 <i>Óleo Cru.....</i>	19
2.1.2 <i>Produtos Refinados do Petróleo</i>	21
2.1.3 <i>Propriedades Físico-Químicas.....</i>	23
2.1.4 <i>Partição Química dos Contaminantes Originados do Petróleo.....</i>	27
2.2 Tecnologia de Remediação por Extração de Vapores do Solo (SVE)	32
2.2.1 <i>Descrição dos Sistemas SVEs.....</i>	33
2.2.2 <i>Contaminantes Removidos pelo SVE</i>	37
2.2.3 <i>Propriedades do Solo Importantes para o SVE</i>	39
2.3 Fundamentos Teóricos Aplicados à Tecnologia SVE	46
2.3.1 <i>Fluxo de Gás na Zona Não Saturada.....</i>	47
2.3.2 <i>Limitantes do Transporte de Massa.....</i>	54
2.4 Metodologia para Seleção, Projeto e Instalação, Comissionamento, Operação e Descomissionamento de um Sistema SVE	57
2.4.1 <i>Seleção da Tecnologia e Fase Experimental.....</i>	58
2.4.2 <i>Fase de Projeto e Instalação</i>	59
2.4.3 <i>Fase de Comissionamento</i>	63
2.4.4 <i>Fases de Operação e de Descomissionamento</i>	65
3. ESTUDO DE CASO	67
3.1 Apresentação.....	67
3.2 Caracterização Geológica.....	70

3.3	Seleção, Projeto e Instalação, Comissionamento, Operação e Descomissionamento do Sistema SVE	77
3.3.1	<i>Seleção da Tecnologia e Fase Experimental.....</i>	<i>78</i>
3.3.2	<i>Fase de Projeto e Instalação</i>	<i>78</i>
3.3.3	<i>Fase de Comissionamento</i>	<i>84</i>
3.3.4	<i>Fases de Operação e Descomissionamento</i>	<i>84</i>
3.4	Metodologia Analítica	85
3.5	Resultados Analíticos	90
3.5.1	<i>Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC-MS).....</i>	<i>92</i>
3.5.2	<i>Resultados das Medições em Campo com Instrumento Portátil.....</i>	<i>96</i>
3.5.3	<i>Discussão dos Resultados.....</i>	<i>102</i>
4.	CONCLUSÕES	107
	REFERÊNCIAS.....	111
	ANEXO A – LEITURAS DAS CONCENTRAÇÕES VOC E PORCENTAGENS DE LEL	116

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo apresentar e discutir um caso de identificação e remediação emergencial de contaminação por compostos orgânicos voláteis, provenientes do combustível gasolina e oclusos em lente arenosa do Terciário de São Paulo. A tecnologia de remediação adotada para o caso foi a extração de vapores do solo e a sua retenção em filtros de carvão ativado (SVE – *soil vapor extraction*), a qual teve por objetivo minorar riscos de saúde associados à toxicidade dos compostos organo-voláteis e ao seu potencial de explosividade.

1.2 Justificativa

Atualmente, a questão das áreas contaminadas tem sido objeto de grande preocupação, principalmente nos grandes centros urbanos industriais, como a Região Metropolitana de São Paulo. A CETESB, responsável pelas ações de controle ambiental no Estado de São Paulo, vem divulgando desde maio de 2002 a lista de áreas contaminadas no Estado, a qual contabilizou 2.272 áreas em novembro de 2007 (CETESB, 2007).

Nos Estados Unidos, a agência ambiental federal USEPA registrou 1.650 áreas contaminadas na lista das áreas consideradas prioritárias para remediação - NPL¹ (USEPA, 2008-a), sendo que 12.679 áreas com riscos relativamente mais baixos permanecem no cadastro CERCLIS² aguardando uma ação (USEPA, 2009). Na Europa, citam-se os seguintes registros de áreas contaminadas: Holanda com 60.000 áreas, Alemanha com 55.000 áreas e França com 3.500 áreas (CETESB, 2007).

¹ NPL - *National Priorities List*.

² CERCLIS - *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability System*.

Comparando os dados paulistas com os de outros países, verifica-se que há uma tendência de crescimento no número de áreas contaminadas do Estado de São Paulo, considerando a continuidade das ações de fiscalização e licenciamento da CETESB. Nota-se ainda que das 2.272 áreas contaminadas, 77% do total (1.745 áreas) são atribuídas à ocupação pretérita por postos de combustíveis, sendo tal contribuição, em grande parte, resultado da ação rotineira de fiscalização e do desenvolvimento do programa de licenciamento de postos de combustíveis, iniciado em 2001 com a publicação da Resolução Conama n. 273 de 29/11/2000 (BRASIL, 2000).

Assim, tendo em vista o cenário atual, as tendências futuras e os prejuízos ocasionados pela contaminação do meio físico por produtos derivados de petróleo (riscos à saúde humana associados à toxicidade e à explosividade, restrições ao uso de propriedades e conseqüente desvalorização dos imóveis e danos ao meio ambiente), este trabalho buscou abordar o tema de remediação de áreas contaminadas por combustíveis.

Os solos da Formação São Paulo são destacados neste trabalho por constituírem o tipo de solo encontrado na área aqui abordada como estudo de caso. Apesar da casualidade da escolha, estes solos têm ocorrência significativa na cidade de São Paulo, sendo encontrados com alternância de horizontes argilosos e arenosos que, quando dispostos na região vadosa, geram condições de aprisionamento de voláteis em horizontes com granulometria mais grosseira. Por tais motivos, definiu-se que o título do presente trabalho seria: “Remediação de Solos da Formação São Paulo Contaminados por Vapores de Gasolina”.

Para melhor compreensão do assunto a ser abordado, inicialmente, é feita uma revisão bibliográfica a respeito das características dos contaminantes originados do petróleo, da tecnologia de remediação por extração de vapores (SVE), dos fundamentos teóricos importantes para o dimensionamento de sistemas SVEs e da metodologia de implantação, operação e descomissionamento de tais sistemas. Em seguida, é apresentado um estudo de caso de identificação e remediação emergencial de vapores de gasolina, decorrentes da ocupação pretérita de um posto de serviços, sendo destacados a metodologia e os resultados obtidos com a tecnologia SVE.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminantes Originados do Petróleo

O petróleo, ao ser extraído de sua jazida, é obtido na forma de óleo cru, o qual não tem aplicação direta. A sua utilização ocorre através de seus derivados que são obtidos pelo processo de destilação atmosférica ou a vácuo, conhecido como refino. Estes produtos podem ser reunidos nos seguintes grupos: combustíveis (gasolina, gás natural e GLP, óleo diesel, óleo combustível, querosene de aviação, combustível marítimo ou *bunker*); lubrificantes (óleo lubrificante mineral, óleo lubrificante graxo, óleo lubrificante sintético, composição betuminosa); insumos para a petroquímica (nafta e gasóleo); e especiais (solventes, parafinas, asfalto e coque). Em postos de serviços, destacam-se as atividades de manipulação e armazenamento de alguns combustíveis e lubrificantes.

2.1.1 Óleo Cru

O óleo cru consiste em uma mistura formada, principalmente, por átomos de carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e oxigênio (API, 1999). Há ainda concentrações traços de metais, tais como ferro, vanádio, níquel e cromo (USEPA, 2008-b). Estes elementos apresentam-se em várias combinações, sendo que tanto a composição química como o aspecto do óleo cru (viscosidade e tonalidade) variam entre as diferentes jazidas (PETROBRÁS, 2008-a).

De modo geral, os hidrocarbonetos (compostos formados apenas por átomos de carbono e hidrogênio) correspondem a mais de 85% da composição do óleo cru (API, 1999), sendo, por este motivo, utilizados como indicadores de poluição por produtos derivados de petróleo. De acordo com a composição molecular, a maioria destes constituintes é classificada como: alcanos, alcenos, cicloalcanos e aromáticos (API, 1999).

Os **alcanos** ($C_nH_{(2n+2)}$), também chamados de parafinas, são hidrocarbonetos alifáticos saturados, ou seja, possuem cadeias carbônicas acíclicas (abertas), lineares ou ramificadas, e ligações simples entre os átomos de carbono.

Os **alcenos** ($C_nH_{(2n-2)}$), também chamados de olefinas ou isoparafinas, são hidrocarbonetos alifáticos insaturados, por apresentarem alguma ligação dupla entre os átomos de carbono. Geralmente, não estão presentes no óleo cru, mas são comuns nos produtos refinados, tais como a gasolina.

Os **cicloalcanos** (C_nH_{2n}), também chamados de naftenos ou cicloparafinas, são hidrocarbonetos cíclicos saturados, caracterizados por cadeias carbônicas fechadas com ligações simples entre os átomos de carbono. Compreendem cerca de 50% da composição do óleo cru, sendo estáveis e relativamente insolúveis em água.

Os **aromáticos** são hidrocarbonetos caracterizados pela presença de anéis benzênicos (cadeia fechada formada por seis átomos de carbono). São considerados os compostos mais solúveis e mais tóxicos do óleo cru, sendo associados a efeitos tóxicos e carcinogênicos. Dentre os aromáticos com baixo peso molecular, destacam-se os compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Aromáticos com dois ou mais anéis são chamados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Considerando-se o peso molecular, pode-se dizer ainda que o óleo cru é formado por diversas combinações entre compostos de baixo, médio e alto peso molecular, os quais apresentam as seguintes características (API, 1999):

Os **compostos de baixo peso molecular** (C_1 a C_{10}) são formados por moléculas pequenas com poucos átomos de carbono em cada molécula. Apresentam alta volatilidade (compostos orgânicos voláteis – VOCs), evaporando e dissolvendo prontamente sem deixar resíduos. Por este motivo, são mais biodisponíveis, ou seja, têm grande propensão de serem absorvidos por organismos vivos, sendo o sistema respiratório a principal via de exposição. São potencialmente inflamáveis.

Os **compostos de médio peso molecular** (C_{11} a C_{22}) são formados por moléculas mais complexas com evaporação e dissolução mais lenta e resíduo remanescente (compostos orgânicos semivoláteis – SVOC). São menos biodisponíveis.

Os **compostos de alto peso molecular** ($\geq C_{23}$) são formados por moléculas grandes e, conseqüentemente, possuem baixa capacidade de evaporação e dissolução. Assim, possuem alto tempo de residência no ambiente, o que aumenta o risco de exposição, cuja via principal é o contato direto.

2.1.2 Produtos Refinados do Petróleo

Com relação aos produtos refinados do petróleo, estes apresentam características físicas e químicas que variam de acordo com o tipo de óleo cru e o processo de refino (USEPA, 2008-b).

A **gasolina**, por exemplo, é um combustível formado por uma mistura complexa de mais de 400 hidrocarbonetos de petróleo e, em menor quantidade, por produtos oxigenados, compostos metálicos, compostos de enxofre e de nitrogênio. Os hidrocarbonetos encontrados na gasolina possuem baixo peso molecular (C_4 a C_{10}), o que resulta em alta mobilidade, baixa viscosidade, alta volatilidade e moderada solubilidade em água (USEPA, 1996).

Em geral, possui altas porcentagens de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente os do grupo BTEX. Como estes compostos são altamente voláteis, solúveis e biodegradáveis, eles são os primeiros a serem degradados. No caso de vazamentos antigos de gasolina, as concentrações de BTEX são baixas, sendo o resíduo menos volátil, menos solúvel, menos biodegradável, mais viscoso e mais denso do que a gasolina nova (USEPA, 1996).

No Brasil, as características e especificações dos componentes da gasolina são regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Os tipos de gasolina existentes no país (tipo A, tipo C comum, tipo C aditivada, tipo C de alta octanagem³ e especiais) variam em função da octanagem, da presença de aditivos dispersantes, do teor de enxofre e da presença de corantes (PETROBRÁS, 2008-a).

Até 1989, o índice da octana podia ser regulado através de aditivos à base de chumbo, entretanto tais aditivos foram proibidos no Brasil devido a sua alta toxicidade (PETROBRÁS, 2008-b). Atualmente, ao invés de compostos à base de chumbo, utiliza-se o álcool etílico anidro combustível (AEAC), adicionado na gasolina tipo A para obtenção da gasolina tipo C, na proporção de 25%, conforme Portaria n. 143 de 27/06/2007 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007).

³ A octanagem é uma propriedade do combustível que representa sua capacidade de resistir à compressão sem entrar em auto-ignição. Um combustível com maior octanagem possui melhor poder de combustão e resiste a altas pressões no interior dos cilindros dos veículos sem sofrer detonação (TAKESHITA, 2006).

A **Tabela 1** apresenta a composição da gasolina comum utilizada no Brasil, conforme citado por Penner (2000).

Tabela 1 – Composição da gasolina brasileira.

Hidrocarbonetos	Nº de Carbonos	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade Aquosa [25°C] (mg/l)	Composição (Peso %)
ALCANOS				
Propano	3	44,09	62,4	1,0
i-Butano / n-Butano	4	58,14	61,4	14,1
i-Pentano / n-Pentano	5	72,15	39,0	17,5
i-Hexano / n-Hexano	6	86,17	9,5	3,0
i-Heptano / n-Heptano	7	100,20	2,9	8,7
i-Octano / n-Octano	8	114,23	0,66	1,2
Nonano	9	128,25	0,22	3,1
Decano	10	142,28	0,052	1,0
Soma de Alcanos				49,6
ALCENOS				
Penteno	5	70,13	148	0,3
Hexeno	6	84,17	50	0,3
Hepteno	7	98,19	14,1	2
Octeno	8	112,22	2,7	1,3
Noneno	9	126,24	0,63	0,2
Deceno	10	140,19	0,1	0,2
Soma de Alcenos				4,3
AROMÁTICOS				
Benzeno	6	78,11	1.780	1,0
Tolueno	7	92,10	534,8	3,0
o-, m-, p-xileno	8	106,17	157	5,7
Etilbenzeno	8	106,20	161,2	1,3
C9-Aromáticos	9	120,19	55	5,6
C10-Aromáticos	10	134,21	10	3,0
Soma de Aromáticos				19,6
OUTROS				
Etanol	2	46,10	c.m.	24,0*
Metanol	1	32,00	c.m.	2,4
MTBE	5	88,15	48.000	0,1
Soma de Outros				26,5
TOTAL				100,0

*Valor atualmente estipulado em 25% (BRASIL, 2007); c.m. – completamente miscível. Adaptado de: Penner (2000).

A adulteração da gasolina, entretanto, envolve a modificação de sua composição original através da adição, principalmente, de AEAC em porcentagem superior a estabelecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (TAKESHITA, 2006).

A **querosene**, o **óleo diesel**, o ***jet fuel*** e os **óleos combustíveis leves** são formados por cerca de 500 compostos individuais, sendo que, dentre estes, os hidrocarbonetos possuem em sua maioria cadeias com 9 a 20 átomos de carbono (C_9 a C_{20}). Estes produtos são mais densos, menos voláteis, menos solúveis e menos móveis do que as gasolinas, sendo que os hidrocarbonetos do grupo BTEX são encontrados apenas como impurezas (USEPA, 1996).

Os **óleos combustíveis pesados** e os **lubrificantes** são constituídos, principalmente, por hidrocarbonetos com mais de 14 átomos de carbono ($> C_{14}$), sendo que alguns possuem mais de 30 átomos de carbono. Os componentes com baixo peso molecular são encontrados apenas em concentrações traços. São relativamente viscosos e insolúveis na água subterrânea e, conseqüentemente, imóveis na subsuperfície.

2.1.3 *Propriedades Físico-Químicas*

As principais propriedades dos produtos de petróleo, tendo em vista as questões ambientais, são: densidade, viscosidade, tensão interfacial, ponto de fluidez e teores de asfalto, de cera e de constituintes traços.

A densidade determina a tendência de uma substância flutuar ou submergir em meio à água. Os derivados de petróleo mais comuns tendem a ficar sobrenadantes ao nível d'água devido à baixa densidade (USEPA, 1996), contudo, a exposição às intempéries tende a aumentar o valor de tal propriedade (API, 1999). A densidade pode ser definida em termos de densidade específica (densidade de um fluido em relação à densidade da água), sendo variável com a temperatura. Ressalta-se que, na subsuperfície, a temperatura e, conseqüentemente, a densidade tendem a permanecer relativamente constantes.

A viscosidade é uma medida da resistência do fluido em escoar, causada por forças internas de atrito entre as moléculas do fluido. Assim, a viscosidade é uma

propriedade que controla a mobilidade dos produtos de petróleo líquidos. Da mesma forma que a densidade, a viscosidade dos derivados de petróleo tende a aumentar com a exposição às intempéries, uma vez que compostos mais leves são evaporados e dissolvidos mais rapidamente (USEPA, 1996). A viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

A tensão interfacial consiste na tensão existente entre a interface de dois fluidos imiscíveis. Sua magnitude diminui com o aumento da temperatura, podendo ser afetada pelo pH e pela presença de surfactantes e gases na solução (USEPA, 1996). A tensão interfacial entre um líquido e seu próprio vapor é chamada de tensão superficial.

O ponto de fluidez consiste na menor temperatura na qual o óleo ou o produto refinado flui (API, 1999). Esta propriedade é mais importante em regiões de clima frio e em casos de derramamento de óleos combustíveis em águas superficiais.

A **Tabela 2** apresenta valores de densidade específica, viscosidade e ponto de fluidez para alguns produtos.

Tabela 2 – Valores de densidade específica, viscosidade e ponto de fluidez para alguns produtos derivados de petróleo.

Produtos	Densidade Específica	Viscosidade [20°C] (m ² /s)	Ponto de Fluidez (°C)
Gasolina	0,74 – 0,73	5×10^{-7}	NA (não aplicável)
Óleo tipo <i>Jet Fuel</i>	0,75 – 0,80	$9,4 \times 10^{-7}$	NA (não aplicável)
Querosene	0,80 – 0,88	$2,0 - 3,5 \times 10^{-6}$	-17,78
Diesel	0,88	$2,25 - 5,0 \times 10^{-6}$	-6,67
Óleos lubrificantes	0,87	$7,9 - 8,6 \times 10^{-5}$	-37,22
Óleo combustível tipo <i>Bunker</i>	0,96 - 0,97	$> 5,0 \times 10^{-4}$	15,56

Adaptado de: API (1999).

A presença de altos teores de asfaltenos e ceras nos óleos e produtos refinados implica na ocorrência de produtos mais pesados e persistentes. Além destes, a presença de constituintes traços tais como níquel, vanádio, ferro, alumínio, sódio, cálcio, cobre e outros também influi na degradação e, conseqüentemente, na persistência dos produtos de petróleo (API, 1999).

Os óleos persistentes são aqueles que não podem ser completamente removidos por degradação natural do meio ambiente ou por processos de remoção, ou seja,

algum resíduo permanecerá. Já os óleos não-persistentes são totalmente degradados pela ação de intempéries (API, 1999).

Tal propriedade está diretamente ligada à densidade, ou mais especificamente, à densidade específica do produto. De modo geral, quanto menos denso, menos persistente é o produto, e vice-versa.

A **Tabela 3** apresenta uma classificação dos principais produtos de petróleo quanto à persistência e densidade.

Tabela 3 – Classificação dos principais produtos de petróleo quanto à persistência no meio ambiente e densidade.

Categoria	Persistência	Densidade Específica	Exemplos Típicos
Grupo I	Não-persistente	NA (não aplicável)	Gasolina
Grupo II	Persistente	$<0,85$	Diesel e óleos cru leves
Grupo III	Persistente	$0,85 \leq 0,95$	Óleos cru médios e produtos intermediários
Grupo IV	Persistente	$0,95 \leq 1,00$	Oleos cru pesados e produtos residuais
Grupo V	Persistente	$> 1,00$	Produtos pesados

Adaptado de: API (1999).

Além das propriedades supracitadas, os produtos de petróleo podem apresentar ainda as características de inflamabilidade ou combustibilidade. Tanto os compostos inflamáveis como os combustíveis podem entrar em ignição, sendo que a diferença entre eles está no ponto de fulgor⁴. De acordo com o Centro Canadense de Saúde e Segurança Ocupacional (CCOHS, 2008), os líquidos inflamáveis apresentam ponto de fulgor inferior a 37,8°C, enquanto que os líquidos combustíveis apresentam ponto de fulgor entre 37,8 e 93,3°C. Ou seja, os compostos inflamáveis podem entrar em ignição em temperaturas normais de trabalho, enquanto que os combustíveis precisam ser aquecidos.

O líquido inflamável ou combustível não queima. A mistura de seus vapores com o ar atmosférico é que proporciona a queima. A gasolina, por exemplo, apresenta ponto de fulgor igual a -40°C, indicando que mesmo em baixas temperaturas este produto é capaz de formar uma mistura inflamável no ar (CCOHS, 2008).

⁴ Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual uma substância libera vapores em quantidades suficientes para que a mistura de vapor e ar logo acima de sua superfície propague uma chama, a partir do contato com uma fonte de ignição.

As concentrações de vapores inflamáveis ou combustíveis no ar, necessárias para ocasionar a ignição, correspondem a valores entre o limite inferior de explosividade (LEL – *Lower Explosive Limit*) e o limite superior de explosividade (UEL - *Upper Explosive Limit*). O primeiro indica a concentração mínima de gás ou vapor (em porcentagem de volume) misturado ao ar que causará a propagação de chamas, quando em contato com uma fonte de ignição. O segundo, ao contrário do LEL, indica a concentração máxima de gás ou vapor (em porcentagem de volume) misturado ao ar que ainda causará a propagação de chamas, quando em contato como uma fonte de ignição.

Em geral, o controle dos teores de explosividade de um local é feito em termos da porcentagem de LEL, uma vez que tal limite indica a probabilidade do início de chamas. Segundo Chou (1999), o limite LEL corresponde a cerca de metade da concentração estequiométrica de combustão de um gás, a qual é variável para cada tipo de gás. Para o metano, por exemplo, a reação teórica de combustão é dada por:

Desta forma, considerando a composição do ar atmosférico⁵, são necessários 10 moles de ar para cada mole de metano, o que resulta em uma concentração de 9,09% de metano em uma mistura de ar. Assim, o limite LEL do metano é estabelecido em 5% e, a esta concentração, a leitura da porcentagem de LEL seria de 100% (**Figura 1**).

Figura 1 – Sinal do sensor vs. concentração do gás metano. Adaptado de: Chou (1999).

⁵ O ar atmosférico é composto (em massa) por 78% de nitrogênio, 21% de oxigênio, 0,97% de gases nobres e 0,03% de gás carbônico.

2.1.4 Partição Química dos Contaminantes Originados do Petróleo

Os produtos derivados de petróleo quando em contato com a subsuperfície podem se distribuir em quatro fases: fase de vapor (difuso no ar intersticial do solo), fase residual (preso por capilaridade ou sorvido nas partículas de solo e, principalmente, na matéria orgânica), fase dissolvida (dissolvido na umidade da zona vadosa e na água subterrânea) e fase livre (presente como hidrocarboneto líquido).

De modo geral, quando ocorre um vazamento de produto derivado de petróleo no subsolo, este tende a descer pela influência da gravidade e das forças capilares, até atingir o nível d'água. Se o volume despejado na subsuperfície for pequeno em relação à capacidade de retenção do solo e a pluma de contaminação não tiver atingido o nível d'água, a massa de contaminantes tenderá a ficar imóvel, sorvida ou presa por capilaridade nas partículas de solo. Se o volume do vazamento superar a capacidade de retenção do solo, a frente da pluma de contaminação avançará até atingir o nível d'água e, dependendo da densidade do material despejado, a massa de contaminantes poderá ficar acumulada sobre o nível d'água ou descer até encontrar um estrato menos permeável, onde então ficará acumulada. Em geral, os hidrocarbonetos de petróleo tipicamente armazenados em tanques subterrâneos têm densidade menor do que a da água e, portanto, em caso de vazamentos, a massa de contaminantes tende a flutuar sobre o nível d'água (USEPA, 1996).

O acúmulo de compostos imiscíveis na subsuperfície na forma líquida é chamado de fase livre ou, em inglês, *Non-Aqueous Phase Liquid* (NAPL). Se o contaminante for menos denso do que a água, a fase livre é classificada como *Light Non-Aqueous Phase Liquid* (LNAPL) e, caso contrário, é classificada como *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* (DNAPL). Ressalta-se que a ocorrência de fase livre representa uma fonte secundária para geração de contaminação nas fases de vapor, dissolvida e residual.

A distribuição entre estas fases é determinada pela volatilização, dissolução e sorção dos contaminantes (USEPA, 1996). A **Figura 2** apresenta a distribuição destas fases no caso de um vazamento de tanque subterrâneo.

Figura 2 – Distribuição das fases de hidrocarbonetos de petróleo no caso de vazamento de tanque subterrâneo. Adaptado de: USEPA (1996).

A volatilização pode ser determinada a partir de três parâmetros: pressão de vapor, constante da Lei de Henry e ponto de ebulição. Pressão de vapor é definida como a pressão que um vapor exerce quando em equilíbrio com a sua forma líquida ou sólida, ou seja, é a tendência de um líquido ou sólido evaporar (USEPA, 1994). No caso dos produtos derivados de petróleo, que consistem em uma mistura de compostos, a Lei de Raoult fornece uma aproximação da pressão de vapor parcial de um determinado constituinte j da mistura (USACE, 2002):

$$P_{vp,j} = X_j \cdot P_{v,j} \quad (1)$$

Sendo:

$P_{vp,j}$ – pressão de vapor parcial do constituinte j na mistura ($M.L^{-1}T^{-2}$)

X_j – fração molar do constituinte j na mistura

$P_{v,j}$ – pressão de vapor do constituinte j puro ($M.L^{-1}T^{-2}$)

A constante da Lei de Henry descreve a tendência de distribuição de um composto entre a fase de vapor e a fase dissolvida. Matematicamente, esta constante, K, expressa a relação entre a concentração do composto j na fase de vapor G_j ($M_j.L^{-3}_{vapor}$) e a sua concentração na fase líquida C_j ($M_j.L^{-3}_{água}$) (USACE, 2002):

$$K = \frac{G_j}{C_j} \quad (2)$$

A **Tabela 4** apresenta valores de pressão de vapor e de constantes da Lei de Henry para alguns compostos encontrados nos produtos derivados de petróleo.

Tabela 4 – Pressão de vapor (Pa) e constante da lei de Henry (kPa) para alguns constituintes do petróleo.

Constituintes	Pressão de Vapor [20°C] (Pa)	Constante da Lei de Henry (kPa)
Benzeno	10.132	23.305
Tolueno	2.933	21.987
Etilbenzeno	933	36.376
Xilenos	800	26.952
Naftalenos	67	7.295
Dibromoetileno (etilenodibrometo; dibrometo de etileno; glicol dibrometo; 1,2-dibromoetano)	1466	3.445
Tetraetilchumbo (chumbo tetraetila)	27	476.227
Metil terc-butil éter (MTBE)	32.664	2.736

Adaptado de: USEPA (1994).

Ponto de ebulição indica a temperatura na qual a pressão de vapor do composto iguala com a pressão atmosférica (101,32kPa ao nível do mar), ou seja, é a temperatura em que uma substância passa do estado líquido para o estado gasoso. Tanto a pressão atmosférica como o ponto de ebulição diminuem com o aumento da altitude. No caso dos derivados de petróleo, por se tratarem de misturas complexas de vários compostos, a volatilidade de tais produtos pode ser grosseiramente

estimada através do ponto de ebulição (USEPA, 1994). A **Tabela 5** apresenta as faixas de ponto de ebulição para os produtos derivados de petróleo mais comuns.

Tabela 5 – Ponto de ebulição (°C) para os produtos de petróleo mais comuns.

Produtos	Ponto de Ebulição (°C)
Gasolina	40 a 225
Querosene	180 a 300
Diesel	200 a 338
Óleo combustível	>275
Óleos lubrificantes	Não volátil

Adaptado de: USEPA (1994).

A dissolução de um composto está diretamente relacionada com a sua solubilidade. A solubilidade determina o grau que um contaminante se dissolve na água subterrânea:

$$C_j = X_j \cdot C_j^{\text{sat}} \quad (3)$$

Sendo:

C_j^{sat} - solubilidade em água do composto j puro ($M_j \cdot L^{-3}_{\text{água}}$)

A sorção consiste em um mecanismo de retenção de contaminantes na matriz sólida do solo, tendo como subfenômenos a adsorção e a absorção (ou sorção hidrofóbica). Na adsorção, a substância adere à superfície da matriz sólida geralmente por atração elétrica entre íons e cargas elétricas desta superfície, enquanto que, na absorção, a substância se difunde dentro do próprio sólido da matriz porosa através da difusão (SILVA, 2005).

O coeficiente de partição (K_d) indica a tendência de um composto em solução sorver na superfície das partículas de solo ou na matéria orgânica. No caso de compostos orgânicos, como os produtos derivados de petróleo, o valor de K_d tende a aumentar linearmente com a fração de matéria orgânica no solo, sendo tal relação expressa pelo coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo (K_{oc}). Este coeficiente, por sua vez, é correlacionado empiricamente com o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que representa a relação de equilíbrio da concentração de um contaminante orgânico em n-octanol para a concentração do contaminante em água destilada (USACE, 2002). As equações abaixo explicitam tais considerações:

$$K_{d,j} = \frac{S_j}{C_j}, \text{ na qual:} \quad (4)$$

S_j - concentração de um composto j na fase residual ($M_j \cdot M^{-1}_{\text{solo}}$)

$$K_{oc,j} = \frac{K_{d,j}}{f_{oc}}, \text{ na qual:} \quad (5)$$

f_{oc} – fração de matéria orgânica no solo

$$K_{ow,j} = \frac{C_{n\text{-octanol},j}}{C_{\text{água destilada},j}}, \text{ na qual:} \quad (6)$$

$C_{\text{octanol},j}$ - concentração em equilíbrio de um composto j em n-octanol ($M_j \cdot L^{-3}_{n\text{-octanol}}$)

$C_{\text{água destilada},j}$ – concentração de um composto j em água destilada ($M_j \cdot L^{-3}_{\text{água}}$)

Para os compostos da gasolina, Karickhoff (1981) indica a seguinte correlação entre os coeficientes K_{oc} e K_{ow} :

$$K_{oc,j} = 0,63 K_{ow,j} \quad (7)$$

A partir da quantificação de cada fase do composto j , tem-se que a concentração volumétrica total deste composto T_j ($M_j \cdot L^{-3}_{\text{solo}}$) é dada por (JOHNSON, 1994):

$$T_j = \theta_a \cdot G_j + \theta_w \cdot C_j + \rho_d \cdot S_j + \theta_i \cdot I_j \quad (8)$$

Na qual θ_a , θ_w e θ_i indicam, respectivamente, a fração volumétrica ($L^{-3} \cdot L^{-3}_{\text{solo}}$) das fases de vapor, de água dissolvida e de fase livre. I_j é a concentração volumétrica do composto j na fase livre e ρ_d é a massa específica aparente seca do solo (ML^{-3}).

2.2 Tecnologia de Remediação por Extração de Vapores do Solo (SVE)

Diversas tecnologias de remediação podem ser empregadas para o tratamento de áreas contaminadas por produtos derivados de petróleo. Dentre as mais utilizadas, destacam-se as técnicas baseadas em: aeração mecânica do solo, extração de vapores, injeção de ar, bombeamento e tratamento da água subterrânea, extração multifásica, dessorção térmica, biorremediação e atenuação natural monitorada. Dependendo do caso, mais de uma técnica de tratamento pode ser aplicada, visando atingir com maior eficiência os possíveis meios afetados (ar intersticial do solo, solo e água subterrânea).

Este trabalho, em especial, pretende discutir sobre a extração de vapores do solo, ou, em inglês, *soil vapor extraction* (SVE), que consiste em uma tecnologia de remediação *in situ* utilizada para reduzir a concentração de compostos orgânicos voláteis presentes nos solos de zonas não saturadas. Outros nomes dados a esta tecnologia incluem: *soil venting*, *soil vacuum extraction*, *vacuum extraction*, *subsurface venting*, *soil gas vapor extraction*, *in situ venting*, *enhanced volatilization* e *vapor extraction*.

A USACE (2002) cita que o SVE tem sido utilizado para a extração de gases em aterros sanitários dos Estados Unidos, desde a década de 70. Já a USEPA (1994) divulgou que o SVE tem sido muito eficiente na remoção de compostos orgânicos voláteis e alguns semi-voláteis provenientes de produtos derivados de petróleo como a gasolina.

No Estado de São Paulo, a CETESB (2007) aponta o SVE como a tecnologia de remediação mais utilizada para o tratamento de solos contaminados. Tal situação também é verificada nos Estados Unidos, cujo relatório de acompanhamento das técnicas de remediação aplicadas nas áreas contaminadas prioritárias (USEPA, 2007) mostrou que o SVE é a tecnologia *in situ* mais utilizada para o controle de fontes de contaminação (solos, sedimentos e lodos contaminados, por exemplo).

Conhecido por ser um método com alto custo-benefício, o SVE apresenta as seguintes vantagens: simplicidade na instalação e operação, curto período de tratamento (entre 6 meses a 2 anos, em condições ótimas), custo competitivo,

facilidade de operar em paralelo com outras tecnologias e possibilidade de uso em edificações e outros locais que não podem ser escavados (USEPA, 1994).

Dentre suas limitações, citam-se: inabilidade para extrair a maior parte dos compostos orgânicos semi-voláteis, redução máxima das concentrações limitada em cerca de 90%, queda de eficiência quando aplicado em solos com baixa permeabilidade ou muito estratificados, alto custo para tratamento dos vapores extraídos e aplicação restrita às zonas não saturadas (USEPA, 1994).

2.2.1 Descrição dos Sistemas SVEs

Tipicamente, um sistema SVE é constituído por um ou mais poços de extração, uma bomba a vácuo e uma unidade de tratamento de vapores, conforme ilustrado na **Figura 3**.

A bomba a vácuo produz pressão negativa na zona vadosa, induzindo o ar do meio poroso a fluir em direção aos poços de extração (USEPA, 2004). O fluxo gerado aumenta a evaporação da fase líquida não aquosa (NAPL), a volatilização dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea e a dessorção dos contaminantes adsorvidos nas partículas de solo, arrastando os compostos voláteis e alguns semi-voláteis para superfície (USACE, 2002). O vapor extraído é então tratado para posterior descarte na atmosfera ou reinjeção no subsolo (USEPA, 1994).

Figura 3 – Sistema SVE típico. Adaptado de: USEPA (1994).

Por tratar-se de uma tecnologia de remediação da zona não saturada, o SVE é mais efetivo em áreas onde a profundidade do nível d'água é maior do que 3,0m (USEPA, 1994). Nestes casos, são instalados poços de extração, similares aos poços de monitoramento da água subterrânea, os quais são locados estrategicamente na região contaminada. Quando o nível d'água é raso, podem ser utilizadas trincheiras horizontais (FETTER, 1992) ou realizado o rebaixamento do nível d'água local (USACE, 2002).

Com relação aos tipos de tratamento de vapor existentes, citam-se: adsorção em carvão granular ativado, oxidação térmica e oxidação catalítica (USACE, 2002). A **Tabela 6** apresenta as principais características dos tipos de tratamento de vapor citados.

Tabela 6 – Principais características das tecnologias de tratamento de vapor.

Tecnologias	Faixa de Concentração Aplicável (ppm)	Faixa de Capacidade (L/s)	Eficiência de Remoção	Resíduos	Vantagens	Limitações
Adsorção em Carvão Ativado	0 - 5.000	47,2 - 28.300	90 – 98%	Carvão utilizado	Recuperação do produto pode superar os custos operacionais; Trabalha bem com processos cíclicos.	Umidade relativa dos vapores deve ser inferior a 50%; Acetonas e aldeídos não são eficientemente adsorvidos.
Oxidação Térmica	100 – 4.000	94 – 236.000	95 – 99+%	Produtos provenientes da combustão	Possibilidade de recuperação de 95% da energia gasta.	Compostos halogenados podem requerer equipamento de controle adicional a jusante do tratamento; Restrito a vapores com concentração inferior a 25% de LEL; Não é recomendado para operações em batelada.
Oxidação Catalítica	100 – 2.000	94 – 472.000	90 – 95%	Produtos provenientes da combustão	Possibilidade de recuperação de 70% da energia gasta.	O processo termal é prejudicado com as oscilações das condições operacionais; Compostos halogenados podem requerer equipamento de controle adicional a jusante do tratamento; Alguns compostos podem reduzir a vida útil do catalisador (chumbo, arsênio, cloro, enxofre e material particulado); Restrito a vapores com concentração inferior a 20% de LEL.

Adaptado de: USACE (2002).

O carvão ativado, em geral vegetal proveniente de fibra de coco, consiste em um elemento de alta porosidade, capaz de adsorver várias classes de compostos orgânicos, incluindo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e halogenados. Como a adsorção é normalmente um processo reversível, o carvão ativado pode ser reaproveitado através de sua regeneração por processos térmicos. A condição ideal de adsorção ocorre quando os vapores a serem tratados apresentam umidade relativa de 40% a 27°C, sendo que para umidades maiores a eficiência deste tipo de tratamento é reduzida (USACE, 2002).

Nos processos de oxidação térmica, o vapor a ser tratado é aquecido a temperaturas que garantam a combustão dos contaminantes, sendo necessário alto consumo de energia. Por outro lado, o calor liberado pela oxidação dos contaminantes, se aproveitado, pode recuperar grande parte da energia gasta. Em geral, este sistema é dimensionado para condições permanentes, sendo que variações nas concentrações dos contaminantes reduzem sua eficiência. Segundo USACE (2002), por motivos de segurança, este tipo de tratamento deve ser considerado apenas para vapores com concentrações inferiores a 25% do LEL.

A oxidação catalítica é um tipo de oxidação térmica, na qual a introdução de um catalisador (platina, por exemplo) permite que a oxidação dos contaminantes ocorram em temperaturas inferiores, garantindo importante economia de energia. Ressalta-se, entretanto, que alguns compostos (chumbo, arsênio, cloro, enxofre e material particulado) reduzem a vida útil do catalisador. Para a oxidação catalítica, a limitação em relação a %LEL é de 20% (USACE, 2002).

Quanto aos demais componentes de um SVE, sistemas mais sofisticados podem incluir ainda condensador, filtro de partículas e cobertura da superfície, além de sistemas de automatização e instrumentação (USACE, 2002). O condensador tem a função de remover a umidade e prevenir o acúmulo de líquidos em outros componentes, permitindo ainda o armazenamento de fluidos para posterior disposição de forma adequada. O filtro de partículas visa a remoção de sólidos que possam ocasionar problemas operacionais à bomba e ao sistema de tratamento de vapores. As coberturas de superfície têm como objetivo reduzir a infiltração da água de chuva e impedir a ocorrência de extração de ar da superfície.

Conforme mencionado anteriormente, a extração de vapores pode ser empregada em conjunto com outras tecnologias de remediação (USACE, 2002). Cita-se, por exemplo, a combinação do SVE com o *bioventing* (BV)⁶, na qual o SVE é implementado como fase inicial para remoção de compostos orgânico voláteis, seguido pelo *bioventing* para remoção dos compostos biodegradáveis de baixa volatilidade. Cita-se ainda a técnica de extração simultânea das fases livre, dissolvida e de vapor (*multi-phase extraction* - MPE) e a técnica de injeção de ar na zona saturada para volatilização dos contaminantes orgânicos existentes na água subterrânea (*air sparging* - AS). Outras tecnologias como, por exemplo, aquecimento *in situ* e injeção de vapor também podem ser adotadas em conjunto com o SVE.

2.2.2 Contaminantes Removidos pelo SVE

Os contaminantes removidos pela tecnologia de remediação SVE compreendem compostos orgânicos voláteis que incluem constituintes da gasolina, da querosene e do diesel, *freons* e solventes halogenados (USACE, 2002). A **Tabela 7** especifica tais compostos, enquanto que a **Tabela 8** apresenta a efetividade da remediação SVE para diversos grupos de contaminantes encontrados no solo.

Um dos fatores principais para efetividade do SVE é a volatilidade dos contaminantes de interesse (ver item 2.1.4). Segundo USEPA (1994), o SVE é mais efetivo quando os contaminantes alvos da remediação possuem pressão de vapor maior do que 67Pa, ponto de ebulição menor do que a faixa de 250 a 300°C e constante da Lei de Henry maior do que 10.132kPa.

⁶ Técnica de tratamento da zona não saturada, realizada através da injeção de baixas taxas de fluxo de oxigênio e eventualmente co-substratos no solo, a fim de aumentar a atividade microbológica local.

Tabela 7 – Contaminantes removidos pelo SVE. Obs.: Outros compostos com características física/química similares a dos compostos listados podem ser alvo de remediação pela tecnologia SVE.

Grupo de Contaminantes		Contaminantes
Orgânicos Voláteis Halogenados		Tetracloroeto de carbono (tetraclorometano ; perclorometano; necatorina; benzinaform)
		Clorobenzeno
		Cloroetano
		Clorofórmio
		1,1-Dicloroetano
		1,1-Dicloroetano (1,1-DCE)
		1,2-Diclorobenzeno
		1,2-Dicloroetano
		1,2-Dicloroetano (1,2-DCE)
		1,2-Dicloropropano
		1,4-Diclorobenzeno
		1,1,1-Tricloroetano
		1,1,2-Tricloroetano
		1,1,2,2-Tetracloroetano
		Dibromoetileno (etilenodibrometo; dibrometo de etileno; glicol dibrometo; 1,2-dibromoetano)
		Diclorometano (cloreto de metileno ; dicloreto de metileno)
		Tetracloroetano (PCE)
		Tricloroetano (TCE)
		Cloreto de vinila (VC)
Orgânicos Voláteis Não - Halogenados	Acetonas / Furanos	Acetona
		Metiletilcetona (2 - butanona; M E K ; etilmetilcetona)
		Metilisobutilcetona (hexona ; isobutilmetilcetona ; isopropilacetona ; 4-metil-2-pentanona ; MIBK)
	Aromáticos	Benzeno
		Etilbenzeno
		Estireno
		Tolueno
		m-Xileno
		o-Xileno
		p-Xileno

Adaptado de: USEPA (1993).

Tabela 8 – Efetividade do SVE na remoção de grupos de contaminantes detectados no solo. a – efetividade demonstrada; b – potencial efetividade; c – efetividade não esperada; * alguns compostos do grupo demonstraram efetividade.

Grupo de Contaminantes		Exemplo de Contaminantes	Efetividade
Orgânicos	VOCs halogenados	Tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE)	a
	SVOCs halogenados*	Para-diclorobenzeno	b
	VOCs não-halogenados	Gasolina	a
	SVOCs não-halogenados*	Diesel	a
	PCBs	Aroclor -1242	c
	Pesticidas	Chlordane	c
	Dioxinas / furanos	2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina	c
	Cianetos orgânicos		c
	Corrosivos orgânicos		c
	Explosivos	2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	c
Inorgânicos	Metais voláteis	Mercúrio, tetraetilchumbo (chumbo tetraetila)	c
	Metais não-voláteis	Níquel, cromo	c
	Asbestos		c
	Materiais radioativos		c
	Corrosivos inorgânicos		c
	Cianetos inorgânicos	Cianeto de sódio	c
Reativos	Oxidantes		c
	Redutores		b

Adaptado de: USACE (2002).

2.2.3 Propriedades do Solo Importantes para o SVE

Além da volatilidade dos contaminantes, a permeabilidade intrínseca do solo (k_i) é outro fator determinante para efetividade do SVE. Expresso na unidade L^2 , tal parâmetro é uma propriedade exclusiva do meio poroso⁷, que representa sua resistência ao fluxo de qualquer fluido através de seus poros. Segundo USEPA (1994), o SVE é geralmente efetivo para solos com permeabilidade intrínseca maior que $10^{-12}m^2$, não sendo efetivo para valores inferiores a $10^{-14}m^2$.

A determinação deste parâmetro para solos da zona vadosa pode ser feita através da condutividade hidráulica saturada (K_w), desde que os solos da zona não saturada sejam similares aos solos da zona saturada:

⁷ Atualmente, sabe-se que alguns tipos de fluidos apresentam propriedades que podem alterar a estrutura do meio poroso e, conseqüentemente, modificar seu valor de permeabilidade intrínseca.

$$k_i = \frac{K_w \cdot \mu_w}{\rho_w \cdot g} \quad (9)$$

sendo μ_w a viscosidade dinâmica da água ($1,0 \times 10^{-3} \text{ N.s/m}^2$, para água a 20°C), ρ_w a massa específica da água (1.000 kg/m^3 , para água a 20°C) e g a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$).

Outro parâmetro importante para a efetividade do SVE é a permeabilidade intrínseca do solo ao ar (k_a). Também expresso na unidade L^2 , este parâmetro representa a resistência do meio poroso ao fluxo de qualquer fluido através de seus poros preenchidos apenas com ar. A permeabilidade ao ar pode ser indicada como uma fração da permeabilidade intrínseca do solo (k_i), denominada de permeabilidade ao ar relativa (k_{ar}):

$$k_{ar} = \frac{k_a}{k_i} \quad (10)$$

A permeabilidade ao ar relativa, por sua vez, é função da porosidade efetiva ao ar e, conseqüentemente, da saturação. A saturação à água (S_w), relação entre volume de água (V_w) e volume de vazios (V_v), pode ser expressa em termos do teor de umidade (w), relação entre massa de água (M_w) e massa de solo seca (M_s), que trata-se de parâmetro comumente obtido nos ensaios de caracterização geológica:

$$S_w = \frac{w}{e} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (11)$$

onde e é o índice de vazios e ρ_s é a massa específica dos grãos do solo.

A umidade do solo reduz o volume de vazios disponíveis para o transporte de vapor e, portanto, quanto maior o teor de umidade ou grau de saturação, menor a permeabilidade ao ar e, conseqüentemente, maior a permeabilidade à água. A **Figura 4-A** ilustra tal comportamento.

Para um sistema de remediação SVE, destaca-se que apesar da umidade reduzir a permeabilidade ao ar, é desejável que o solo possua alguma umidade, uma vez que esta favorece a dessorção de contaminantes (USACE, 2002).

O grau de saturação do solo também tem influência na intensidade das suas forças capilares e, conseqüentemente, em seu potencial de sucção mátrica (Ψ), conforme indicado pela **Figura 4-B**. Nota-se que quanto menor o grau de saturação de um solo genérico, maior a energia necessária para remover a água remanescente. A fração de água imóvel, presa por forças capilares aos poros desconectados e que requer energia muito elevada para sua remoção, é denominada de saturação residual à água (S_{rw}). Já a sucção necessária para ocasionar a entrada de ar em um solo inicialmente saturado é denominada sucção de entrada de ar (P_{ar}) e consiste na pressão capilar do maior poro. Tais efeitos ocorrem, tendo em vista que em um sistema trifásico (ou em um sistema bifásico como o volume de vazios da zona vadosa), a água é considerada o fluido molhante⁸ e o ar é considerado o fluido não molhante para a maioria dos tipos de solos existentes.

Destaca-se que para um sistema SVE a ser implantado em solos com lentes ou zonas inicialmente saturadas, o valor de P_{ar} pode ser uma indicação da pressão de vácuo a ser aplicada pelo sistema (USACE, 2002).

Observando os comportamentos supracitados, Corey (1994) propôs a seguinte equação relacionando a permeabilidade ao ar relativa com o grau de saturação efetivo à água (S_e):

$$k_{ar} = (1 - S_e)^2 \cdot (1 - S_e)^\gamma \quad (12)$$

para a qual, γ é igual a $[(2 + \lambda) / \lambda]$ e λ corresponde ao coeficiente de distribuição do tamanho de poros do modelo de Brooks-Corey. Tipicamente, os meios porosos apresentam valor de λ igual a 2, atingindo valores entre 5 e 6 para depósitos naturais de areia bem compactada (COREY, 1994).

⁸ Molhabilidade consiste no espalhamento preferencial de um fluido em uma superfície sólida, resultante da tensão interfacial entre fluidos imiscíveis (API, 1999). Em um meio poroso contendo dois fluidos, a fase molhante consiste no fluido que ocupa posições mais próximas do contato entre as partículas sólidas, enquanto que a fase não molhante ocupa posições mais distantes do contato entre as partículas (USACE, 2002).

Figura 4 – Variáveis em função da saturação: A - Relação entre permeabilidade relativa e saturação efetiva. Adaptado de: USACE (2002); B – Sucção mátrica de um solo genérico em função de sua saturação à água.

A saturação efetiva à água (S_e) é dada por:

$$S_e = \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} \quad (13)$$

Em sistemas trifásicos como, por exemplo, os poros de meios não saturados contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, o NAPL é considerado como fase não molhante em relação a água e como fase molhante em relação ao ar. Neste caso, além da saturação residual à água, há ainda a saturação residual por NAPLs (S_{ro}). Isto porque os hidrocarbonetos de petróleo também contribuem para a redução do espaço de vazios disponíveis para o fluxo de ar induzido em um sistema SVE, aumentando a intensidade da pressão de vácuo necessária. Tal situação é crítica, quando a contaminação está concentrada na franja capilar. Neste caso, o SVE deve ser empregado em conjunto com outras tecnologias de remediação, tais como o bombeamento e tratamento da água subterrânea para rebaixamento do nível d'água

ou o *air sparging* para volatilização dos hidrocarbonetos existentes na franja capilar (USEPA, 2004).

Segundo Lambe e Whitman (1969), a composição e a estrutura também são importantes propriedades do meio poroso que afetam a permeabilidade do solo ao ar, principalmente, de solos finos como as argilas. A presença de íons, macroporos e lentes de areia, além da ocorrência de estruturas dispersas ou floculadas, afetam fortemente a permeabilidade dos solos, podendo comprometer a eficiência do SVE. A estimativa da permeabilidade do solo ao ar pode ser feita através de métodos indiretos, laboratoriais e de campo. Como método indireto, cita-se a estimativa grosseira da permeabilidade do solo ao ar através do tamanho das partículas de solo, obtido através de análise granulométrica. Neste caso, Massmann (1989) apresenta a equação abaixo para areias e pedregulhos:

$$k_a = 1,250 \cdot D_{15}^2 \quad (14)$$

Sendo:

k_a – permeabilidade do solo ao ar (em darcys⁹);

D_{15} – diâmetro abaixo do qual se situam 15% em peso das partículas (em mm)

Ainda como métodos indiretos, citam-se os testes de coluna como os permeâmetros para fluxo de água, ensaiados com carga variável para solos argilosos ou com carga constante para solos granulares. Para permeâmetros ensaiados com carga constante (**Figura 5**), obtém-se o valor da condutividade hidráulica saturada pela aplicação da Lei de Darcy e, posteriormente, calcula-se a permeabilidade ao ar pela equação abaixo, obtida a partir das relações aqui apresentadas:

$$k_a = (1 - S_e)^2 \cdot \left(1 - S_e^{\frac{2+\lambda}{\lambda}}\right) \cdot \left(\frac{K_w \cdot \mu_w}{\rho_w \cdot g}\right) \quad (15)$$

⁹ 1 darcy é igual a $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$.

Figura 5 – Configuração esquemática de um permeômetro para ensaio com carga constante.

Como método laboratorial, destaca-se a utilização de permeômetros, ensaiados diretamente com fluxo de ar. Para ensaios nesta condição, realizados com carga constante, Ignatius (1999) sugere a seguinte expressão:

$$k_a = \frac{2 \cdot \mu_a \cdot L_c \cdot P_s \cdot V_s}{A_c \cdot \Delta t \cdot (P_e^2 - P_s^2)} \quad (16)$$

Sendo:

μ_a – viscosidade dinâmica do ar na temperatura de ensaio ($M.L^{-1}.T^{-1}$)

L_c – comprimento do corpo de prova (L)

A_c – área da seção transversal do corpo de prova (L^2)

P_e – pressão absoluta de entrada do ar no ensaio ($M.L^{-1}.T^{-2}$)

P_s – pressão absoluta de saída do ar no ensaio ($M.L^{-1}.T^{-2}$)

V_s – volume de ar que flui através da área A_c no intervalo de tempo Δt , medido na saída do fluxo (L^3);

Δt – intervalo de tempo durante o qual foi medido o fluxo (T)

Ressalta-se, entretanto, que os resultados dos métodos indiretos, que consistem de correlações obtidas com outros parâmetros determinados por ensaios laboratoriais mais simples do que os de permeabilidade ao ar, assim como os resultados do próprio método laboratorial, devem ser utilizados com cuidado. Isto porque, em geral, as amostras testadas são representativas de uma condição muito localizada, revelando pouco sobre a estrutura do solo e sobre a ocorrência de possíveis heterogeneidades e interferências. A correlação do parâmetro de permeabilidade ao ar com o tamanho das partículas de solo, por exemplo, ignora a presença de feições estruturais como os macroporos e as fissuras (USACE, 2002). Quanto à adoção dos resultados obtidos por permeâmetros, segundo Johnson (1994), mesmo quando utilizadas amostras de solo indeformadas, é necessário considerar que a permeabilidade ao ar é obtida, em geral, para uma direção de fluxo (fluxo vertical) que não representa a direção principal verificada em campo (fluxo horizontal). Além disso, tanto para o método indireto como para o método laboratorial, o teor de umidade e a presença de NAPLs não são considerados adequadamente (USACE, 2002).

Tendo em vista tais considerações, indicam-se os métodos de campo por fornecerem estimativas mais realistas a respeito da permeabilidade do solo ao ar. Assim, da mesma forma que os testes de bombeamento para a água subterrânea, os testes de bombeamento pneumático são realizados a partir de um poço de extração com poços de monitoramento ou sondas instalados em suas adjacências, para coleta de dados de pressão em função da distância e do tempo (**Figura 6**). Para avaliar o efeito de heterogeneidades e anisotropias é importante que os poços de monitoramento ou sondas estejam espaçados tanto na horizontal como na vertical. USACE (2002) indica que os mesmos sejam locados em duas direções perpendiculares, espaçados entre si com distâncias crescentes com o logaritmo (ex. 0,2m, 2,0m, 20m, etc.).

Os testes de bombeamento pneumático podem ser realizados em condições de fluxo transiente e permanente, sendo apresentadas várias soluções analíticas em USACE (2002). Em geral, a condição de fluxo transiente é adotada para solos de baixa permeabilidade ou quando se deseja determinar a permeabilidade do solo ao ar sem a estabilização das alterações ocasionadas pela pressão de vácuo aplicada. Já a condição de fluxo permanente é adotada quando se deseja avaliar a condição de fluxo estabilizado.

Figura 6 – Configuração esquemática de um teste de bombeamento pneumático em campo. Adaptado de: Domenico e Schwartz (1997).

2.3 Fundamentos Teóricos Aplicados à Tecnologia SVE

Os principais fatores que governam a efetividade de um sistema de remediação por SVE consistem na partição química dos contaminantes para a fase de vapor, no estabelecimento de um fluxo de ar que intercepte a zona não saturada contaminada e nos fatores limitantes do transporte de massa. Estes três fatores associados determinam o transporte de contaminantes e, conseqüentemente, as taxas de remoção obtidas com a aplicação do SVE (JOHNSON, 1994).

Neste item, serão abordados os fundamentos teóricos do fluxo de gases induzido na zona não saturada e os principais fatores limitantes do transporte de massa, uma vez que a questão da partição química dos contaminantes originados do petróleo já foi abordada no item 2.1.4.

2.3.1 Fluxo de Gás na Zona Não Saturada

Em geral, as equações que regem o fluxo de gás na zona não saturada do subsolo são similares às equações de fluxo de água subterrâneo (JOHNSON, 1994). A diferença é que a modelagem do fluxo de um gás é mais complicada em virtude da sua compressibilidade, do efeito de Klinkenberg¹⁰ e das variações de densidade e viscosidade do gás em função da temperatura (BAEHR; HULT, 1991). Massmann (1989) indica que, para as condições típicas de operação de um sistema SVE, as equações diferenciais desenvolvidas para modelagem do fluxo de água subterrâneo proporcionam boas estimativas para o transporte de gases.

Assim, considerando-se a Lei da Conservação de Massa para o fluxo de água subterrâneo, tem-se que a taxa de variação temporal da massa de água no interior de um volume de controle é igual à variação espacial do fluxo de água através de sua superfície de controle (**Figura 7**).

$$\iiint_{VC} \frac{\partial(\rho \cdot n)}{\partial t} dV + \iint_{SC} \rho \cdot (\vec{q} \cdot \vec{n}) dA = 0 \quad (17)$$

Sendo:

ρ - massa específica do fluido ($M.L^{-3}$)

n - porosidade

$\vec{q}$ - vetor da velocidade de Darcy (LT^{-1})

$\vec{n}$ - vetor unitário

¹⁰ Consiste em um aumento da permeabilidade ao ar decorrente do deslizamento das moléculas de gás ao longo das extremidades dos poros (BAEHR; HULT, 1991). Em virtude deste efeito, a velocidade do gás no contato das paredes dos poros não pode ser assumida como zero, resultando em fluxos de maior magnitude do que os previstos pela Lei de Darcy. Tal fenômeno ocorre quando as dimensões dos poros aproximam-se das dimensões das moléculas de gás, sendo significativo em solos argilosos (MASSMANN, 1989).

Figura 7 – Representação esquemática do volume de controle.

Na direção x , por exemplo, a variação espacial do fluxo de água através da superfície de controle é igual a:

$$\rho \cdot q_x \cdot \Delta y \cdot \Delta z - \left(\rho \cdot q_x + \frac{\partial \rho \cdot q_x}{\partial x} \cdot \Delta x \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta z = - \frac{\partial \rho \cdot q_x}{\partial x} \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \quad (18)$$

Portanto, para as dimensões x , y e z , tem-se que:

$$\frac{\partial(\rho \cdot n)}{\partial t} \cdot \Delta V = \left(\frac{\partial \rho \cdot q_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho \cdot q_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho \cdot q_z}{\partial z} \right) \cdot \Delta V \quad (19)$$

$$\frac{\partial(\rho \cdot n)}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho \cdot q)$$

Substituindo a Lei de Darcy na eq. (19), resulta que:

$$q_x = K_x \cdot \frac{\partial h_x}{\partial x} \quad q_y = K_y \cdot \frac{\partial h_y}{\partial y} \quad q_z = K_z \cdot \frac{\partial h_z}{\partial z} \quad (20)$$

$$\frac{\partial(\rho \cdot n)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \cdot K_x \cdot \frac{\partial h_x}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \cdot K_y \cdot \frac{\partial h_y}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \cdot K_z \cdot \frac{\partial h_z}{\partial z} \right)$$

Sendo:

$\frac{\partial h}{\partial l}$ - gradiente hidráulico

Admitindo que a água é um fluido incompressível (ρ cte), que o meio é homogêneo e isotrópico ($K_x = K_y = K_z = K$) e que a condição de fluxo é permanente, obtém-se a equação para fluxo de água subterrâneo conhecida como a de Laplace:

$$\boxed{\frac{\partial^2 h_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 h_z}{\partial z^2} = 0} \quad (21)$$

O fluxo de gases ou vapores através de um meio poroso, entretanto, pode ser resultante de gradientes de pressão e/ou de concentração (MASSMANN, 1989). No caso em questão, o fluxo difusivo foi desconsiderado, tendo em vista o objetivo principal de prever o fluxo de ar na zona não saturada resultante das pressões de vácuo aplicadas por sistemas SVEs. Ainda assim, o fluxo de gases causado apenas por gradientes de pressão é composto por duas componentes: uma referente ao fluxo viscoso e outra referente ao efeito de deslizamento dos gases (MASSMANN, 1989). Considerando que este último efeito não é significativo para solos arenosos, que são os principais alvos de remediação dos sistemas SVEs, este efeito também foi desconsiderado.

Desta forma, partindo-se da Lei da Conservação de Massa (eq. 17), tem-se para o fluxo de ar que:

$$\frac{\partial(\rho_a \cdot n_a)}{\partial t} = \left(\frac{\partial \rho_a \cdot q_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho_a \cdot q_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho_a \cdot q_z}{\partial z} \right) = \nabla \cdot (\rho_a \cdot q) \quad (22)$$

Sendo:

ρ_a - massa específica do ar (ML^{-3})

n_a - porosidade efetiva ao ar

Reescrevendo a Lei de Darcy para fluxo laminar e considerando que para a carga total dos gases, definida pela equação de Bernoulli, as componentes gravitacional (z) e cinética ($v^2/2g$) podem ser desprezadas (USACE, 2002), tem-se que:

$$H = z + \frac{v^2}{2 \cdot g} + \int_{P_0}^P \frac{1}{\rho \cdot g} dP \quad (23)$$

Onde:

H - carga total do fluido (L)

z - elevação do fluido (L)

v - velocidade do fluido ($L \cdot T^{-1}$)

P - pressão absoluta do fluido ($M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$)

Portanto:

$$\nabla H = \frac{1}{\rho \cdot g} \cdot \nabla P$$

$$q_i = \frac{k_a \cdot \rho_a \cdot g}{\mu_a} \cdot \nabla H = \frac{k_a}{\mu_a} \cdot \nabla P \quad (24)$$

$$q_x = \frac{k_{ax}}{\mu_a} \cdot \frac{\partial P_x}{\partial x} \quad q_y = \frac{k_{ay}}{\mu_a} \cdot \frac{\partial P_y}{\partial y} \quad q_z = \frac{k_{az}}{\mu_a} \cdot \frac{\partial P_z}{\partial z}$$

Resultando em:

$$\frac{\partial(\rho_a \cdot n_a)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\rho_a \cdot \frac{k_{ai}}{\mu_a} \cdot \nabla P \right) \quad (25)$$

A massa específica do ar pode ser expressa ainda em termos de pressão, considerando-se a Lei do Gás Ideal:

$$\rho_a = \frac{M_m \cdot P}{R \cdot T} \quad (26)$$

Sendo:

M_m - massa molecular ($M \text{ mol}^{-1}$)

R - constante universal dos gases ($8,21 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T - temperatura absoluta (K)

Assim, tratando a viscosidade e a porosidade como constantes:

$$\frac{\partial(P \cdot n_a)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{k_a}{\mu_a} \cdot P \cdot \nabla P \right) \rightarrow n_a \cdot \mu_a \cdot \frac{\partial P}{\partial t} = \nabla \cdot \left[k_a \cdot \nabla \left(\frac{P^2}{2} \right) \right] \quad (27)$$

$$\boxed{2 \cdot n_a \cdot \mu_a \cdot \frac{\partial P}{\partial t} = \nabla \cdot [k_a \cdot \nabla (P^2)]}$$

Esta equação consiste em uma equação parcial diferencial não-linear com poucas soluções exatas. As fontes de não-linearidade devem-se à dependência da densidade e viscosidade de um gás a sua pressão, ao efeito de Klinkenberg e ao fluxo não laminar¹¹ (USACE, 2002). A seguir, tendo por base o trabalho de Johnson (1994), são apresentadas as soluções desta equação para dois cenários unidimensionais, considerando condição permanente de fluxo e meio homogêneo (**Figura 8**).

O primeiro cenário configura o fluxo entre duas placas planas semi-infinitas, podendo ser utilizado para modelar o fluxo entre trincheiras e o fluxo em ensaios laboratoriais de coluna. O segundo cenário configura um fluxo radial unidimensional, o qual é freqüentemente utilizado como uma aproximação para fluxo vertical em poços.

Assim, partindo-se da equação parcial diferencial (eq. 27), tem-se para o 1º cenário:

$$\nabla^2(P^2) = \frac{d^2 P^2}{dx^2} = 0 \quad (28)$$

¹¹ Em geral, o fluxo não laminar ocorre em meios com elevado gradiente de pressão.

Figura 8 – Exemplos de cenários de fluxo de ar unidimensional: **A** – Fluxo linear; **B** – Fluxo radial. Adaptado de: Johnson (1994).

Adotando a equação da reta ($P^2 = a \cdot x + b$), que atende tal condição, e considerando ainda as condições de contorno abaixo, tem-se que:

- Se $x = 0$, então $P = P_{ap}$ (pressão absoluta aplicada)
- Se $x = L_{atm}$, então $P = P_{atm}$ (pressão atmosférica)

$$P^2 = \left[\left(\frac{P_{atm}^2 - P_{ap}^2}{L_{atm}} \right) \cdot x + P_{ap}^2 \right] \quad (29)$$

A relação correspondente para taxa de extração de vapor por metro de trincheira é:

$$Q = 2 \cdot q \cdot b = 2 \cdot \left(\frac{k_a}{\mu_a} \cdot \frac{dP}{dx} \right) \cdot b \quad (30)$$

$$Q = b \cdot \frac{k_a}{\mu_a} \cdot \frac{(P_{atm}^2 - P_{ap}^2)}{P_{ap} \cdot L_{atm}}$$

Sendo:

b = espessura da camada permeável (L)

Igualmente para o 2º cenário, partindo-se da equação parcial diferencial (eq. 27):

$$\nabla^2(P^2) = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{dP^2}{dr} \right) = \frac{1}{r} \cdot \frac{dP^2}{dr} + \frac{d^2P^2}{dr^2} = 0 \quad (31)$$

Fazendo a substituição de variáveis $\left(\frac{dP^2}{dr} = y, \frac{d^2P^2}{dr^2} = \frac{dy}{dy} \right)$, indicada abaixo, e resolvendo a equação diferencial resultante:

$$\frac{1}{r} \cdot y + dy = 0 \Rightarrow \int \frac{1}{y} \cdot dy = - \int \frac{1}{r} \Rightarrow \ln y = \ln r^{-1} \Rightarrow y = \frac{1}{r}, dy = -\frac{1}{r^2}$$

$$P^2 = a \cdot \ln r + b \quad (32)$$

A partir das condições de contorno abaixo, determinam-se as constantes a e b, resultando em:

- Se $x = r_p$, então $P = P_{ap}$ (pressão absoluta aplicada)
- Se $x = R_{atm}$, então $P = P_{ap}$ (pressão atmosférica)

$$P^2 = P_{ap}^2 + (P_{atm}^2 - P_{ap}^2) \cdot \frac{\ln(r/r_p)}{\ln(R_{atm}/r_p)} \quad (33)$$

A relação correspondente para a taxa de extração de vapor é:

$$Q = q \cdot A = \left(\frac{k_a}{\mu_a} \cdot \frac{dP}{dr} \right) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_p \cdot b \quad (34)$$

$$Q = b \cdot \left(\pi \cdot \frac{k_a}{\mu_a} \right) \cdot P_{ap} \cdot \frac{(1 - (P_{atm}/P_{ap})^2)}{\ln(r_p/R_{atm})}$$

A **Tabela 9** apresenta um resumo das soluções analíticas aqui apresentadas. É importante ressaltar que tais soluções são bastante simplistas e que a sua utilização deve-se restringir à estimativa de faixas do possível comportamento do fluxo de ar em subsuperfície, bem como à identificação de parâmetros de interesse.

Caso haja interesse em modelar o meio físico com maior complexidade, sugere-se a utilização de modelos numéricos tridimensionais. Contudo, ressalta-se que a utilização adequada de tais modelos deve ser acompanhada do monitoramento intenso de um maior número de parâmetros.

Tabela 9 – Soluções analíticas para equação geral do fluxo de ar induzido na zona não saturada do subsolo, considerando cenários simplificados.

Dimensão	Hipóteses	Equações
Unidimensional (fluxo linear)	<ul style="list-style-type: none"> - Não são considerados o fluxo difusivo e o efeito de Klinkenberg; - Meio homogêneo e isotrópico; - Condição permanente de fluxo de ar. 	$P^2 = \left[\left(\frac{P_{atm}^2 - P_{ap}^2}{L_{atm}} \right) \cdot x + P_{ap}^2 \right]$ $Q = b \cdot \frac{k_a}{\mu_a} \cdot \frac{(P_{atm}^2 - P_{ap}^2)}{P_{ap} \cdot L_{atm}}$
Unidimensional (fluxo radial horizontal)	<ul style="list-style-type: none"> - Não são considerados o fluxo difusivo e o efeito de Klinkenberg; - Meio homogêneo e isotrópico; - Condição permanente de fluxo de ar. 	$P^2 = P_{ap}^2 + (P_{atm}^2 - P_{ap}^2) \cdot \frac{\ln(r/r_p)}{\ln(R_{atm}/r_p)}$ $Q = b \cdot \left(\pi \cdot \frac{k_a}{\mu_a} \right) \cdot P_{ap} \cdot \frac{(1 - (P_{atm}/P_{ap})^2)}{\ln(r_p/R_{atm})}$

2.3.2 Limitantes do Transporte de Massa

Em um cenário ideal de operação, o fluxo de vapor induzido por um sistema SVE passaria totalmente pela pluma de contaminação da zona não saturada, estando seus contaminantes completamente volatilizados e situados nos poros interconectados do meio poroso. Neste caso, os contaminantes existentes na fase de vapor seriam todos arrastados pelo fluxo de ar induzido no subsolo, por um processo conhecido como advecção. Desta forma, as taxas de remoção de contaminantes estariam limitadas apenas às taxas de advecção, o que significa dizer que incrementos na remoção seriam obtidos apenas pela elevação das taxas de fluxo de ar (USACE, 2002).

Na maioria dos casos, entretanto, limitações na partição dos contaminantes e heterogeneidades geológicas, por exemplo, resultam em taxas de remoção de contaminantes inferiores às previstas teoricamente. A este respeito, vários trabalhos (ex. JOHNSON, 1994 e YANG; GATES; EDWARDS, 1999) têm indicado a utilização de coeficientes de eficiência para adequar as estimativas obtidas às condições reais e evitar o superdimensionamento dos sistemas SVEs.

A partição dos contaminantes derivados de petróleo, conforme citado no item 2.1.4, permite que estes sejam encontrados na zona vadosa nas seguintes formas: volatilizados no ar intersticial do meio poroso, dissolvidos na umidade da zona não saturada, sorvidos ou presos por capilaridade às partículas de solo ou como hidrocarboneto líquido na fase de NAPL. Segundo Yang; Gates; Edwards (1999), quando a fase NAPL está presente, a volatilização é o processo de transferência de massa predominante e, portanto, não ocorrem limitações ao SVE. Caso contrário, o processo de difusão dos contaminantes dessorvidos das partículas de solo para a umidade da zona vadosa, antes de se volatilizarem, torna-se o fator limitante do transporte de massa.

Em relação às heterogeneidades geológicas, destaca-se que lentes de argila contendo NAPL em um solo arenoso, por exemplo, servirão como fontes contínuas de vapores orgânicos por muito tempo (USACE, 2002). Em um caso como este, a utilização do SVE, primeiramente, extrairia os voláteis da camada mais permeável por advecção e, à medida que a concentração dos contaminantes fosse reduzida, as lentes de argila contaminadas com NAPL reabasteceriam a camada arenosa com voláteis através da difusão. Este processo, entretanto, é bem mais lento do que a advecção, podendo limitar as taxas de remoção de contaminantes nas zonas menos permeáveis (USACE, 2002).

A **Figura 9** ilustra a distribuição dos contaminantes nas quatro possíveis fases, assim como os processos de advecção e difusão.

Figura 9 – Distribuição de contaminantes no subsolo e mecanismos de transporte na aplicação do SVE. Adaptado de: USACE (2002).

A ocorrência dos mecanismos de transporte de contaminantes aqui citados pode ser observada durante a operação de um sistema SVE. Johnson (1994) cita que, em geral, três comportamentos diferentes são observados: etapa de inundação, etapa de evaporação e etapa de difusão (**Figura 10-A**). Na primeira etapa, são verificadas altas concentrações de voláteis, decorrentes do longo período de equilíbrio entre a fase de vapor e demais fases. Durante a etapa de evaporação, nota-se um rápido declínio na concentração dos contaminantes, atribuída à remoção dos voláteis nas zonas mais permeáveis por advecção. Por último, verifica-se a etapa de difusão, na qual os contaminantes provenientes de zonas menos permeáveis são removidos lentamente à medida que estes se difundem para as zonas mais permeáveis.

Se um sistema SVE for desligado durante a fase de difusão, os voláteis continuarão a se difundir das zonas menos permeáveis para as zonas mais permeáveis, fazendo com que as concentrações de contaminantes nestes locais aumentem. Conseqüentemente, altas concentrações serão observadas, caso o sistema seja ligado novamente (JOHNSON, 1994). Este fenômeno é conhecido por *rebound* (USACE, 2002) e, dependendo da sua persistência, pode implicar na reavaliação

das metas de remediação através do sistema SVE. A **Figura 10-B** ilustra um exemplo de ocorrência de *rebound*.

Por este motivo, é recomendado que a decisão de descomissionamento de um sistema SVE não seja tomada exclusivamente a partir dos resultados de amostras de gases. É importante que tal decisão seja acompanhada da análise de amostras de solo e, eventualmente, de amostras de água subterrânea, a fim de verificar a ocorrência de contaminação residual. As amostras de gases, de qualquer forma, consistem em importantes ferramentas para avaliação das taxas de remoção e da massa total de contaminantes removidos.

Figura 10 – Variação temporal das concentrações de contaminantes removidos em um sistema SVE: **A** – Comportamentos típicos; **B** – Exemplo da ocorrência de rebound. Adaptado de: Johnson (1994).

2.4 Metodologia para Seleção, Projeto e Instalação, Comissionamento, Operação e Descomissionamento de um Sistema SVE

A metodologia usual para escolha e implantação de um sistema de remediação sugere a realização de atividades seqüenciais, em que a etapa anterior fornece subsídios para a etapa subsequente. De modo geral, as atividades necessárias para remediação de uma área por SVE podem ser divididas nas seguintes fases: Seleção da Tecnologia e Fase Experimental; Projeto, Instalação e Comissionamento; Operação e Descomissionamento.

2.4.1 Seleção da Tecnologia e Fase Experimental

A seleção da tecnologia deve ser baseada em um modelo conceitual de contaminação, concebido através da caracterização hidrogeológica e geotécnica da área e da avaliação da contaminação existente. O tipo e a quantidade de dados a serem coletados variam caso a caso. De qualquer forma, sempre que possível, a caracterização hidrogeológica e geotécnica deve incluir a verificação de estratigrafias e interferências, profundidade e variação sazonal do nível d'água, além do conhecimento ou estimativa de parâmetros físicos de cada estrato (ex. permeabilidade, teor de umidade e fração orgânica). No caso do SVE, em especial, é fundamental a determinação da permeabilidade ao ar (JOHNSON, 1994). Quanto à avaliação da contaminação, esta deve contemplar a análise da natureza e extensão dos contaminantes distribuídos nas diversas fases do meio poroso, assim como verificar a presença de NAPLs.

A princípio, apenas como primeira análise, pode-se considerar que solos com permeabilidade ao ar inferior a 10^{-14}m^2 e contaminantes com pressão de vapor inferior a 67Pa (a 20°C) não são alvos da tecnologia SVE (USACE, 2002).

Caso haja indícios de que a área e os contaminantes em estudo apresentem características susceptíveis para remediação por SVE, deve-se proceder à fase experimental para determinação da efetividade da tecnologia e obtenção de parâmetros de projeto. Nesta fase, é indicada a realização de testes de coluna em laboratório e/ou testes piloto em campo.

Em um teste de coluna, amostras do solo a ser tratado (deformadas ou indeformadas) são submetidas à passagem de fluxo de ar, para acompanhamento das vazões e pressões de ar e das concentrações de contaminantes resultantes. Além disso, os parâmetros de interesse nas amostras de solo também podem ser analisados de modo a caracterizar as condições inicial e final do ensaio. Os resultados usuais consistem em estimativas preliminares da permeabilidade ao ar e dos coeficientes de partição, avaliação do potencial máximo de remoção dos contaminantes, previsão do número de trocas de ar necessário para obtenção das metas de tratamento e estimativa do tempo total de remediação.

No campo, o teste piloto requer a utilização de pelo menos um poço de extração, demais equipamentos do SVE e no mínimo três poços de monitoramento, instalados

nas proximidades do poço de extração, em diferentes profundidades. A partir deste teste, pode-se determinar a permeabilidade do solo ao ar com maior acurácia, a distribuição de pressões, as concentrações de contaminantes na subsuperfície, a taxa de remoção dos contaminantes e a ocorrência de elevação do nível d'água.

Em geral, dois tipos de operação podem ser adotados durante a execução de um teste piloto: um com pressão variável e outro com pressão constante. No primeiro, são aplicadas várias magnitudes de pressão de vácuo e medidas as respectivas vazões de vapor, visando à obtenção da “curva do sistema” (vazão de vapor medida versus pressão de vácuo aplicada). Com base nesta curva, são selecionadas a pressão de vácuo de operação e a bomba de extração mais adequada ao caso. No segundo tipo, em geral realizado com a pressão de vácuo de operação, são medidas as pressões resultantes na subsuperfície através dos poços de monitoramento, visando à execução de mapas e seções que permitam a visualização tridimensional do campo de distribuição de pressões.

2.4.2 *Fase de Projeto e Instalação*

Após a obtenção dos parâmetros necessários na fase experimental, inicia-se a fase de projeto e instalação, cujo objetivo é a concepção de um sistema SVE que remova a maior quantidade de contaminantes no menor tempo possível, tendo em vista as restrições de custos e os limites de emissões.

Inicialmente, o projeto deve especificar a quantidade, a locação e os detalhes de construção dos poços de extração (material, diâmetro, profundidade e altura do bulbo drenante), a fim de garantir adequada transferência de ar na região contaminada. De modo geral, o espaçamento entre os poços é determinado a partir do raio de influência, que consiste na distância do poço de extração até o ponto onde a pressão de vácuo aplicada atinja valores de 25Pa, 250Pa ou 10% do valor inicial (JOHNSON, 1994).

De posse de tal parâmetro, obtido a partir dos dados do teste piloto, a locação dos poços é determinada graficamente, cobrindo toda a área da pluma de contaminação com círculos de raio de igual valor ao raio de influência (**Figura 11**).

Figura 11 – Obtenção gráfica do espaçamento de poços de extração através do raio de influência (RI). Adaptado de: Johnson (1994).

Atualmente, entretanto, este procedimento tem sido criticado, uma vez que pequenas magnitudes de pressão podem ser decorrentes de variações naturais de pressão e de nível d'água (USACE, 2002). Um parâmetro mais interessante para determinação do espaçamento entre poços seria a velocidade do ar¹². A magnitude desta velocidade deve ser baixa o suficiente para garantir a difusão dos contaminantes situados em regiões de baixa permeabilidade e alta o suficiente para evitar o acúmulo de gases e tempos excessivos de remediação. A USACE (2002) recomenda que a velocidade de ar mínima esteja entre 1×10^{-4} e 1×10^{-5} m/s, sendo que, para áreas com presença de NAPLs, o valor mínimo deve ser superior a $2,5 \times 10^{-3}$ m/s. Preferencialmente, testes de coluna e estudos de campo devem ser conduzidos para obtenção de valores específicos ao caso em estudo.

A escolha da velocidade mínima depende ainda de uma comparação econômica entre os custos de instalação e os custos de operação. Isto porque um aumento no número de poços reflete em custos de instalação mais elevados, porém implica na redução da magnitude da vazão de ar aplicada e, conseqüentemente, em menores custos de operação da bomba.

Como referência a USACE (2002) indica que distâncias entre 5 e 15m a partir dos poços de extração consistem em uma boa estimativa da área ao redor do poço em que há troca efetiva de ar. Já Domenico e Schwartz (1997) indicam que raios de influência usuais estão na faixa entre 9 e 30m.

¹² O monitoramento deste parâmetro pode ser feito pela aplicação da Lei de Darcy em leituras de pressões e permeabilidade do solo ao ar.

O projeto de um sistema SVE pode considerar também pontos de injeção de ar ou de ventilação passiva. A locação de tais poços pode ser feita entre os poços de extração para evitar a ocorrência de “zonas mortas” (ou seja, sem fluxo de ar) ou ao redor da área contaminada para minimizar possível contaminação de zonas limpas e/ou extração de eventuais contaminações cruzadas (**Figura 12**).

Figura 12 – Exemplos de locação de poços de extração e injeção/ventilação. Adaptado de: USACE (2002).

Os poços de injeção podem atuar também no impedimento da elevação do nível d'água e no aumento dos gradientes de pressão. Além disso, pode-se considerar a injeção de ar aquecido para aumentar a remoção de contaminantes menos voláteis, além de aumentar a difusão.

A partir do conhecimento do raio de influência (R_i), pode-se aplicar a fórmula de fluxo radial horizontal unidimensional (apresentada no item 2.3.1) para se ter uma idéia da ordem de grandeza da vazão ou taxa de extração de vapor no subsolo:

$$Q = b \cdot \left(\pi \cdot \frac{k_a}{\mu_a} \right) \cdot P_{ap} \frac{\left(1 - (P_{atm}/P_{ap})^2 \right)}{\ln(r_p/R_i)} \quad (35)$$

Sendo:

b - altura do bulbo drenante (L)

k_a – permeabilidade intrínseca do solo ao ar (L^2)

μ_a - viscosidade dinâmica do ar ($M.L^{-1}.T^{-1}$). Em condições normais de temperatura e pressão, o valor da viscosidade do ar é de $1,83 \times 10^{-5} \text{ N.s/m}^2$ (USACE, 2002)

P_{ap} - pressão absoluta aplicada ($M.L^{-1}.T^{-1}$)

P_{atm} - pressão atmosférica ($M.L^{-1}.T^{-1}$)

r_p - raio do poço de extração (L)

R_i - raio de influência (L)

De posse da taxa de extração de vapor no subsolo (Q), pode-se estimar ainda a taxa de remoção dos contaminantes (R_j) e o tempo total de remediação (τ). Para o cálculo de R_j , Johnson (1994) indica a seguinte relação:

$$R_j = Q \cdot G_j \quad (36)$$

Sendo:

R_j - taxa de remoção do composto j ($M_j.T^{-1}$)

G_j - concentração do composto j na fase de vapor ($M_j.L^{-3}_{vapor}$)

Para determinação do tempo total de remediação, é preciso saber o número de trocas de ar (n_{TA}) necessário para se obter as metas de remediação desejadas. Ainda não há um consenso quanto ao valor ideal de n_{TA} para remediação de uma área por SVE. Alguns especialistas recomendam valores baixos entre 200 a 400 trocas, enquanto outros indicam valores altos entre 2.000 e 5.000 trocas (USACE, 2002). Como referência, valores entre 1.000 e 1.500 trocas de ar são tidos como uma boa estimativa para a maioria dos casos de remediação por SVE (USACE, 2002). Contudo, idealmente, tal parâmetro deve ser obtido por testes de coluna com os tipos de contaminantes e solo, específicos do caso em estudo. Assim, o tempo total de remediação (τ) é igual a:

$$\tau = n_{TA} \cdot t_{TA} \quad (37)$$

na qual t_{TA} , tempo requerido por uma única troca de ar, é dado pela equação abaixo, que considera superfície revestida com cobertura impermeável (USACE, 2002):

$$t_{TA} = \frac{\pi \cdot R_l^2 \cdot b \cdot n_a}{Q} \quad (38)$$

b – espessura da camada permeável (L)

n_a – porosidade efetiva ao ar

Caso o tempo total de remediação tenha resultado em um período muito extenso, taxas de extração de vapor mais elevadas podem ser especificadas ou poços adicionais menos espaçados podem ser acrescentados ao sistema. Assim, o projeto deve ser revisto de modo a compatibilizar as metas de remediação com as restrições de custo impostas.

Ressalta-se, entretanto, que as estimativas aqui apresentadas são baseadas em um cenário hipotético bastante simplificado, o qual não leva em conta importantes fatores limitantes do transporte de massa (ver item 2.3.2). Por este motivo, a taxa de remoção de contaminantes supracitada deve ser entendida como um limite máximo de remoção, assim como o tempo total de remediação deve ser entendido como um limite mínimo. Modelos de previsão mais sofisticados podem ser utilizados, tanto no projeto como na operação de um sistema SVE, desde que haja um monitoramento intenso dos parâmetros de entrada do modelo.

O projeto deve orientar ainda o dimensionamento e instalação de todos os componentes do sistema SVE, tais como: poços de extração, de injeção e de monitoramento; tubulações e válvulas; condensador; filtro de partículas; bombas e sistemas de instrumentação; sistema elétrico e sistema de tratamento de gás. Além destes componentes, o projeto pode contemplar ainda estruturas secundárias como, por exemplo, abrigo para o sistema de bombeamento do SVE e eventual cobertura impermeável ou pouco permeável para superfície.

2.4.3 Fase de Comissionamento

Finalizado o projeto, inicia-se a fase de comissionamento do sistema SVE. Esta etapa tem por objetivos confirmar se o sistema foi construído de acordo com o

projeto, checar se os equipamentos operam conforme o especificado, coletar e avaliar os dados iniciais da operação. Além disso, caso os resultados não atinjam as expectativas, deve-se, ainda nesta fase, propor alterações para o sistema.

A checagem da instalação e desempenho de cada componente e do sistema completo deve ser a primeira atividade a ser realizada nesta etapa, sendo que eventuais problemas devem ser corrigidos. Após a garantia do perfeito funcionamento do sistema SVE, inicia-se a medição dos dados. Os principais parâmetros de medida são: profundidade do nível d'água, pressões de vácuo aplicadas e resultantes no subsolo, vazão do fluxo de ar e concentrações dos contaminantes (USACE, 2002).

As medidas de profundidade do nível d'água são necessárias para verificação de elevação do NA. Tal ocorrência pode submergir solos contaminados, impossibilitando sua remediação, e reduzir a espessura da zona não saturada, limitando o fluxo de ar. Este efeito pode ser minimizado com a redução da intensidade da pressão de vácuo aplicada, com a instalação de poços de injeção (passiva ou ativa) e através do rebaixamento do NA. A elevação do nível d'água pode ser medida através de transdutores de pressão ou estimada por medidores de nível d'água convencionais.

As pressões de vácuo devem ser obtidas por manômetros instalados em cada poço de extração com o intuito de avaliar a eficiência do sistema. Variações nas medidas de pressão com o tempo (em fluxo constante), por exemplo, podem indicar mudança na umidade do solo, ocasionada, por exemplo, em virtude da elevação do nível d'água e de infiltrações (JOHNSON, 1994).

A vazão do fluxo de ar deve ser obtida a jusante de cada poço e a montante do sistema de extração, visando obter o balanço do fluxo de ar entre os poços. As leituras de vazões de ar podem ser realizadas diretamente por medidores de vazão ou indiretamente por medidores de velocidade (tubos de Pitot e anemômetros). Rotômetros também são utilizados, porém a elevada perda de carga causada por tais equipamentos, muitas vezes, não é aceitável (USACE, 2002).

A concentração dos contaminantes no gás extraído é um dos parâmetros mais importantes. Gráficos de variação das concentrações e de massa acumulada de contaminante removido com o tempo facilitam a avaliação da eficiência do SVE e a tomada de decisão quanto ao descomissionamento do sistema. Para maior controle, as leituras devem ser realizadas em cada poço e a montante da bomba de extração,

com equipamentos portáteis de campo e através de análises laboratoriais por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). Ressalta-se que a maioria dos instrumentos de campo fornecem qualitativamente a concentração total de voláteis, enquanto que a análise por cromatografia gasosa fornece quantitativamente as concentrações individuais de cada composto.

No início do comissionamento, a condição de fluxo de ar é transiente e, portanto, as leituras devem ser tomadas com maior frequência. Após a obtenção da condição de fluxo permanente e a manutenção da operação do sistema, deve-se iniciar a fase de operação.

2.4.4 Fases de Operação e de Descomissionamento

Conforme dito anteriormente, a fase de operação inicia-se após a obtenção da condição de fluxo permanente. Há experiências, entretanto, em que o sistema SVE é operado de forma pulsada, ou seja, o fluxo de ar é desligado por um certo período de tempo e, posteriormente, é reativado. Este modo de operação tem as vantagens de permitir a extração e/ou injeção de ar em um número maior de poços a partir de uma única bomba e/ou compressor, permitir a verificação da ocorrência de *rebound* em solos limitados pela difusão, facilitar a degradação biológica e aumentar a eficiência dos sistemas de tratamento de gás.

Na fase de operação, deve-se manter o monitoramento freqüente dos parâmetros citados anteriormente, bem como o acompanhamento do funcionamento dos equipamentos e do sistema como um todo. A otimização do sistema também deve ser avaliada, a partir da consideração das seguintes medidas: desligamento de alguns poços ou instalação de novos poços, redução da umidade no carvão ativado, troca de bomba ou de compressor, implantação de cobertura impermeável na superfície, troca do sistema SVE por um sistema de bioventilação, entre outras.

Quando as metas de remediação são atingidas, inicia-se a fase de descomissionamento do sistema. Para assegurar o alcance de tais metas, deve-se proceder uma campanha de análises laboratoriais, contemplando a coleta de amostras de solo e de gás e, eventualmente, de água subterrânea. Os métodos de coleta e análise das amostras e os parâmetros a serem analisados devem ser

compatíveis com os utilizados na caracterização inicial da contaminação, de forma a permitir comparações. Além disso, devem ser realizados testes para verificação da ocorrência de *rebound*, os quais constituem em operação do sistema de forma pulsada.

Como metas de remediação, além do atendimento aos limites legislados de emissões, pode-se estipular a obtenção de concentrações residuais na zona vadosa que não ofereçam riscos de alteração do padrão de qualidade da água subterrânea e riscos de exposição humana. No caso de contaminação por derivados de petróleo, a contaminação residual, em geral, consiste em compostos menos voláteis, que muitas vezes devem ser remediados através de outras tecnologias (ex. facilitação da degradação microbiológica). Caso a água subterrânea já esteja contaminada, o ideal seria adotar medidas de intervenção que impeçam que a mesma funcione como nova fonte de contaminação para a área já remediada.

3. ESTUDO DE CASO

3.1 Apresentação

O presente estudo de caso trata de área na Região Metropolitana de São Paulo com ocorrência de contaminação por combustíveis. Sabe-se que operaram no imóvel em questão um posto de serviços, um lavador de autos, um estacionamento de veículos e uma oficina mecânica. Na data de início dos estudos (set./2006), os tanques subterrâneos de combustíveis do antigo posto de serviço já haviam sido retirados do local.

Tendo em vista a ocupação pretérita da área por tais atividades, suspeitou-se da contaminação do solo e da água subterrânea local por combustíveis, através das seguintes fontes: eventual vazamento de combustíveis proveniente dos tanques subterrâneos, infiltração no subsolo de efluentes contaminados pela lavagem de veículos e manejo de produtos derivados de petróleo na oficina mecânica.

O processo de identificação da provável contaminação foi baseado nas metodologias descritas no Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas para o Estado de São Paulo (CETESB, 1999), na Decisão de Diretoria CETESB n. 103 de 22/06/07 (SÃO PAULO, 2007) e nas normas internacionais ASTM E-1527 (ASTM, 1997-a) e ASTM E-1903 (ASTM, 1997-b).

Assim, foram realizadas Avaliações Ambientais Confirmatória e Detalhada, uma vez que as atividades de Avaliação Ambiental Preliminar (pesquisa documental sobre o histórico de ocupação e sobre o meio físico) já haviam sido realizadas. De acordo com as referências citadas, uma investigação confirmatória tem por objetivo principal confirmar ou não a existência de contaminação no local em estudo, enquanto que uma investigação detalhada visa delimitar a extensão da contaminação e determinar a natureza dos contaminantes e seus respectivos potenciais de toxicidade e carcinogenicidade, assim como os prováveis efeitos adversos à população e ao meio físico.

As atividades desenvolvidas durante estas avaliações consistiram em caracterização geológica do local, realização de sondagens ambientais¹³ para coleta de amostras ambientais de solo, instalação de poços de monitoramento para coleta de amostras de água subterrânea, medição de vapores orgânicos oriundos do subsolo e análise laboratorial das amostras coletadas.

A caracterização geológica, que será detalhada no item 3.2, demonstrou distribuição estratigráfica homogênea composta por uma camada arenosa com aproximadamente 4,0m de espessura, confinada por uma camada superficial de argila silto-arenosa e uma camada inferior de argila siltosa rija. O nível d'água está localizado no meio da camada arenosa, a cerca de 7,5m de profundidade.

Com relação às investigações ambientais, ao total, foram executadas 17 sondagens ambientais para coleta de 42 amostras de solo, em profundidades variadas (1,0 a 9,0m). Foram instalados ainda 17 poços de monitoramento, em pontos coincidentes aos das sondagens ambientais, para coleta de 17 amostras de água subterrânea. As amostras coletadas foram analisadas segundo os parâmetros de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs), compostos orgânicos semivoláteis do grupo hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e compostos orgânicos voláteis do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno).

Os equipamentos e os procedimentos para amostragem e preservação das amostras de solo foram os indicados por CETESB (1999). Para instalação dos poços de monitoramento, coleta e preservação das amostras de água subterrânea, foram adotadas as recomendações prescritas pela ABNT NBR 15495-1 (2007) e CETESB (1999).

Durante a execução de algumas das sondagens ambientais, foram realizadas medições em campo de vapores orgânicos com equipamento portátil tipo *Gastech*, modelo *Innova Soil Vapor* da *Thermo Electron Corporation*. As leituras de gases foram realizadas em amostras de solo, coletadas a cada metro perfurado, até a profundidade do nível d'água. Cada amostra foi colocada em um saco plástico novo e descartável e desagregada no próprio invólucro para posterior introdução da sonda do *Gastech* e medição da concentração de voláteis e potencial de explosividade.

¹³ Sondagens a trado, executadas com equipamento previamente limpo por água mineral e detergente especial (neutro, alcalino e isento de fosfatos) e sem a utilização de solventes ou graxas durante a perfuração.

Os resultados indicaram presença de compostos orgânicos voláteis em concentrações com alto risco de explosividade, concentrados principalmente na área dos antigos tanques, confinados na parte não saturada da camada arenosa. Neste local, em especial, foram detectadas concentrações de voláteis da ordem de 6.000ppm.

No solo e na água subterrânea, destacou-se a detecção de hidrocarbonetos de petróleo, do SVOC naftaleno e dos VOCs benzeno e xilenos, indicando fortes indícios de contaminação por gasolina. Em algumas amostras, a magnitude das concentrações detectadas chegou a ultrapassar os limites de prevenção para solos e os limites de intervenção para águas subterrâneas, ambos estabelecidos por São Paulo (2005). No solo, a contaminação encontrava-se concentrada, principalmente, na área dos antigos tanques, enquanto que, na água subterrânea, a contaminação apresentava-se espalhada por grande parte da área do terreno, não sendo observada presença de fase livre sobrenadante.

De posse de tais resultados, elaborou-se o modelo conceitual de contaminação da área, o qual é ilustrado pela **Figura 13**. De acordo com este modelo, a fonte primária de contaminação é representada pelo vazamento de um ou mais tanques de combustível (provavelmente, de gasolina). Acredita-se que a quantidade de combustível despejada na subsuperfície tenha superado a capacidade de retenção do solo e, por este motivo, a pluma de contaminante tenha migrado por gravidade até atingir o lençol freático local. Ao atingir o nível d'água, situado em uma camada altamente permeável, a pluma de contaminação da água subterrânea disseminou-se por grande parte da área do terreno.

Acredita-se que, tanto a fase residual no solo como a fase dissolvida na água subterrânea contribuíram para a concentração de vapores orgânicos na zona não saturada da camada arenosa, fato evidente na antiga área dos tanques de combustível. Tal situação foi ressaltada ainda mais pelo confinamento da camada arenosa entre duas camadas argilosas, bem menos permeáveis.

Assim, tendo em vista o confinamento de vapores orgânicos em concentrações com alto risco de explosividade, optou-se pela aplicação da técnica de extração de gases *in situ* SVE como medida emergencial para o local.

Figura 13 – Modelo conceitual da contaminação.

O presente capítulo tem por objetivo apresentar e discutir criticamente a metodologia de implantação, operação e descomissionamento do sistema de remediação adotado e os resultados obtidos com a referida técnica. Além disso, pretende-se retro-analisar alguns parâmetros de projeto, tendo em vista a posterior realização de ensaios geológico-geotécnicos.

3.2 Caracterização Geológica

O terreno em estudo encontra-se situado sobre sedimentos Terciárias da Formação São Paulo, unidade litoestratigráfica da Bacia Sedimentar de São Paulo, que por sua vez é parte integrante do *Rift* Continental do Sudeste do Brasil – RCSB.

Segundo Riccomini (1992), a Formação São Paulo é constituída por intercalações de camadas arenosas e argilosas, correspondentes a depósitos de sistema fluvial meandrante. Uma de suas litofáceis¹⁴ corresponde predominantemente a areias

¹⁴ Parte de um corpo sedimentar que se distingue das demais pelas suas propriedades litológicas definidas pelas condições ambientais (SUGUIO, 1998).

grossas, ocasionalmente conglomeráticas¹⁵, passando gradualmente a frações mais finas. A outra litofácies consiste em areias de granulometria média a grossa, que também passam gradualmente a siltes e argilas.

As cores dos depósitos da Formação São Paulo são variegadas, predominando o amarelado, bege e esbranquiçado nas areias, enquanto que nas camadas argilosas e siltosas são característicos os tons rosados, avermelhados, arroxeados, cinzentos, amarelados e esbranquiçados.

No caso em questão, a realização de 12 sondagens à percussão com determinação de SPT metro a metro e de 17 sondagens ambientais de simples reconhecimento indicaram a presença de um pacote de cerca de 20 m de sedimentos Terciários da Formação São Paulo, uniformemente distribuídos pelo terreno em três horizontes: camada superficial composta por argilas silto-arenosas variegadas com espessura de cerca de 6 m; camada intermediária composta por areias variegadas com granulação variada e aproximadamente 4 m de espessura; e camada inferior de argila siltosa de coloração também variegada. Sobreposto aos sedimentos Terciários, verificou-se camada centimétrica de aterro, coberta por piso de concreto bastante danificado. O lençol freático é encontrado na camada arenosa, a cerca de 7,5 m de profundidade. A **Figura 14** mostra uma representação esquemática do perfil geológico típico da área.

Para complementação da caracterização geológica dos estratos supracitados e estimativa do parâmetro de permeabilidade ao ar da camada arenosa, o presente trabalho contemplou a coleta de 4 amostras de solo, indicadas na Figura 14, para realização dos ensaios especificados na **Tabela 10**.

A preparação das amostras seguiu os procedimentos indicados pela norma da ABNT NBR 6457 (1986), sendo que, das quatro amostras coletadas, apenas a amostra n. 4 foi ensaiada sem secagem prévia ao ar. Os ensaios de análise granulométrica e determinação de massa específica, limites de Atterberg (limite de plasticidade e limite de liquidez), índices de vazios (mínimo e máximo) e coeficiente de permeabilidade à água com carga constante foram baseados, respectivamente, nas normas da ABNT NBR 7181 (1984), NBR 6508 (1984), NBR 7180 (1984), NBR 6459 (1984), MB-3388 (1991), MB-3324 (1990) e NBR 13292 (1995).

¹⁵ Referente a sedimentos com predominância de partículas maiores do que os grânulos - diâmetros superiores a 2mm (SUGUIO, 1998).

Figura 14 – Perfil geológico típico da área: AT – aterro; Solos da Formação São Paulo: TAG₂ – argilas silto-arenosas, variegadas; TAR₂ – areia fina a grossa pouco argilosa, variegada; TAG₁ – argila siltosa rija, variegada.

Tabela 10 – Descrição das amostras e ensaios realizados.

Amostras	Camada Coletada	Profundidade de Coleta	Ensaio
1	TAg ₂	5,5 a 6,0m	Análise Granulométrica (peneiramento e sedimentação) Massa Específica Limites de Atterberg
2	TAr ₂	6,0 a 6,5m	Análise Granulométrica (peneiramento) Massa Específica Índices de vazios mínimo e máximo Permeâmetros com carga constante para $e_{\min}$ e $e_{\max}$
3	TAr ₂	6,5 a 7,0m	Análise Granulométrica (peneiramento e sedimentação) Massa Específica Índices de vazios mínimo e máximo Permeâmetros com carga constante para $e_{\min}$ e $e_{\max}$
4	TAg ₁	10,0m	Análise Granulométrica (peneiramento e sedimentação) Massa Específica Limites de Atterberg

Na **Figura 15**, são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica resultantes do ensaio de granulometria. Nota-se que a camada superficial de argila silto-arenosa (TAG₂), na profundidade de transição para camada arenosa (amostra 1), apresentou-se com características de areia fina argilosa com pequena fração de

silte. As demais amostras apresentaram distribuição granulométrica condizente com a caracterização tátil visual dos boletins das sondagens realizadas.

Figura 15 – Curva de distribuição granulométrica.

Na **Tabela 11**, são apresentados os parâmetros obtidos, direta ou indiretamente, com os demais ensaios de caracterização. Os ensaios de $e_{\min}$ foram realizados com moldes de 200cm³ de volume. Já os ensaios de $e_{\max}$ foram realizados com molde de 1.000cm³ de volume, sendo que para a amostra 2 foi adotado o método A prescrito pela norma da ABNT (com funil) e para a amostra 3, devido à presença de pedregulhos, foi adotado o método B (com tubo rígido de parede delgada).

Tabela 11 – Parâmetros obtidos, direta ou indiretamente, com os ensaios de determinação de massa específica, limites de Atterberg e índices de vazios mínimo e máximo. ρ_s – massa específica dos grãos; LL – limite de liquidez; LP – limite de plasticidade; IP – índice de plasticidade; $e_{\min}$ – índice de vazios mínimo; $e_{\max}$ – índice de vazios máximo.

Parâmetros	Amostra 1 (TA _{g2})	Amostra 2 (TA _{r2})	Amostra 3 (TA _{r2})	Amostra 4 (TA _{g1})
ρ_s (g/cm ³)	2,579	2,655	2,618	2,656
LL (%)	32	-	-	91
LP (%)	19	-	-	35
IP (%)	13	-	-	56
$e_{\min}$	-	0,69	0,31	-
$e_{\max}$	-	1,14	0,84	-

Os ensaios de determinação do coeficiente de permeabilidade foram realizados em permeâmetro acrílico com dimensões de 8,2cm de diâmetro e 40,0cm de comprimento, composto por três saídas de leitura para manômetros. Para evitar a perda de material, durante a realização dos ensaios, o topo do corpo de prova foi revestido com pedrisco grosso, enquanto que a sua base foi revestida, seqüencialmente, por pedrisco fino, pedrisco grosso e geotêxtil de pequena espessura (**Figura 16**).

Figura 16 – Execução dos ensaios de determinação do coeficiente de permeabilidade com carga constante: **A** – Saturação da amostra 2, moldada no e_{min} ; **B** – Saturação da amostra 3, moldada no e_{min} ; **C** – Medição da vazão do permeâmetro da amostra 3.

As amostras 2 e 3 foram ensaiadas com água natural para compacidades próximas dos índices de vazios mínimo e máximo. Durante os ensaios, foram tomadas leituras de carga hidráulica em pelo menos dois pontos diferentes do corpo de prova. A **Tabela 12** apresenta um resumo dos dados obtidos.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos, direta ou indiretamente, com o ensaio de determinação do coeficiente de permeabilidade à água com carga constante. w – teor de umidade natural da amostra; $w_{\text{seca ao ar}}$ – teor de umidade da amostra seca ao ar; M – massa da amostra seca ao ar; A_c , L_c e V_c – área da seção, comprimento e volume do corpo de prova; ρ_n – massa específica natural; ρ_d – massa específica aparente seca; e – índice de vazios; ΔH – perda de carga entre as saídas de dois manômetros; l – distância entre as saídas dos manômetros; i – gradiente hidráulico; $Q_{\text{média}}$ – vazão média obtida a partir de três leituras; T – temperatura da água de percolação; v – velocidade de escoamento; K_w – condutividade hidráulica saturada.

Parâmetros		Amostra 2 (TAr ₂)		Amostra 3 (TAr ₂)	
		e_{min}	$e_{\text{máx}}$	e_{min}	$e_{\text{máx}}$
Dados da amostra	w (%)	4,65	4,65	6,33	6,33
	$w_{\text{seca ao ar}}$ (%)	0,13	0,13	0,35	0,35
	M (g)	2.208	2.208	2.272	2.272
	A_c (cm ²)	52,81	52,81	52,81	52,81
	L_c (cm)	31,25	33,25	24,5	28,75
	V_c (cm ³)	1.650,32	1.755,94	1.293,85	1.518,29
	ρ_n (g/cm ³)	1,34	1,26	1,76	1,50
	ρ_d (g/cm ³)	1,34	1,26	1,75	1,49
	e	0,99	1,11	0,50	0,76
Dados do ensaio	ΔH (cm)	61	71	63	77
	l (cm)	15	15	15	15
	i	4,07	4,73	4,20	5,13
	$Q_{\text{média}}$ (mL/s)	1,64	3,93	1,39	4,30
	T (°C)	26	26	25	24
	v_T (cm/s)	$3,1 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$8,1 \times 10^{-2}$
	$v_{20^\circ\text{C}}$ (cm/s)	$3,6 \times 10^{-2}$	$8,6 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-2}$
	$K_{w,20^\circ\text{C}}$ (cm/s)	$8,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$
	$K_{w,20^\circ\text{C}}$ (m/s)	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-4}$

De posse de tais resultados, partiu-se para a estimativa do coeficiente de permeabilidade ao ar através dos métodos indiretos citados no item 2.2.3. As **Tabelas 13 e 14** apresentam os resultados para o parâmetro de permeabilidade ao ar, calculados através das equações de Massman (1989) e Corey (1994), respectivamente.

Tabela 13 – Resultados do cálculo do parâmetro de permeabilidade ao ar pela equação de Massmann (1989).

Parâmetros	Amostra 2 (TAr ₂)	Amostra 3 (TAr ₂)
D ₁₅ (mm)	0,16	0,15
k _a (darcy)	0,032	0,028
k _a (m ²)	3,2 x 10 ⁻¹⁴	2,8 x 10 ⁻¹⁴

Tabela 14 – Resultados do cálculo do parâmetro de permeabilidade ao ar pela equação de Corey (1994).

Parâmetros	Amostra 2 (TAr ₂)		Amostra 3 (TAr ₂)	
	e _{min}	e _{máx}	e _{min}	e _{máx}
e	0,99	1,11	0,50	0,76
ρ _s (kg/m ³)	2.655	2.655	2.618	2.618
w (%)	4,65	4,65	6,33	6,33
w _{seca ao ar} (%)	0,13	0,13	0,35	0,35
ρ _w (kg/m ³)	1.000	1.000	1.000	1.000
μ _w (N.s/m ²)	1,0 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻³
S _w	0,124	0,110	0,332	0,218
S _{rw}	0,003	0,003	0,018	0,012
S _e	0,121	0,107	0,320	0,209
λ	5	2	5	2
g (m/s ²)	9,80	9,80	9,80	9,80
K _{w,20°C} (m/s)	8,8 x 10 ⁻⁵	1,8 x 10 ⁻⁴	7,1 x 10 ⁻⁵	1,7 x 10 ⁻⁴
k _a (m ²)	6,6 x 10 ⁻¹²	1,5 x 10 ⁻¹¹	2,7 x 10 ⁻¹²	1,1 x 10 ⁻¹¹

Na Tabela 13, os valores de D₁₅ foram tomados das curvas de distribuição granulométrica, apresentadas na Figura 15. Na Tabela 14, destaca-se que o valor da saturação residual à água (S_{rw}) foi estimado através do teor de umidade das amostras seca ao ar (w_{seca ao ar}). Na mesma tabela, o parâmetro de Brooks-Corey (λ) foi estimado como sendo 5 para as amostras moldadas no e_{min} e como sendo 2 para as amostras moldadas no e_{máx}.

Comparando os resultados obtidos para os dois tipos de amostras, nota-se que, apesar da diferente distribuição granulométrica (ver Figura 15), as duas amostras apresentaram resultados semelhantes, indicando que a permeabilidade ao ar da amostra 3 foi comandada pela presença de finos (10% na porcentagem em massa).

Comparando os resultados das duas tabelas, nota-se que a equação proposta por Massmann (1989) resultou em valores de permeabilidade ao ar inferiores aos obtidos pela equação de Corey (1994), aplicada com os resultados de condutividade hidráulica obtidos laboratorialmente por permeâmetros de carga constante. Assim, admitindo que o ensaio com permeâmetros resulte em valores mais realistas do que a correlação proposta por Massmann, considerou-se que o coeficiente de permeabilidade da camada arenosa (TAr_2) estaria entre a faixa de $2,7 \times 10^{-12} m^2$ e $1,5 \times 10^{-11} m^2$, dependendo do grau de compactidade natural da referida camada.

A este respeito, os valores de SPT indicados pelas sondagens à percussão podem ser uma boa estimativa do grau de compactidade natural da camada arenosa. Destaca-se que a parte não saturada da referida camada apresentou valores de SPT ente 20 e 30 golpes, indicando que a sua compactidade natural é compacta, conforme relação apresentada por Pinto (2002). Desta forma, estima-se que a permeabilidade ao ar de tal estrato seria da ordem de $10^{-12} m^2$. Contudo, na condição real podem ocorrer interferências e heterogeneidades localizadas que, se levadas em conta, devem aumentar o valor da estimativa supracitada.

3.3 Seleção, Projeto e Instalação, Comissionamento, Operação e Descomissionamento do Sistema SVE

De modo geral, os processos para seleção, projeto, implantação, operação e descomissionamento do sistema SVE na área em questão foram baseados na metodologia apresentada no item 2.4, a qual foi adaptada às condições, recursos e tempo disponíveis no caso em questão.

3.3.1 Seleção da Tecnologia e Fase Experimental

A seleção da tecnologia SVE foi baseada no modelo conceitual de contaminação do local, desenvolvido a partir dos resultados das Avaliações Ambientais Preliminar, Confirmatória e Detalhada. Destaca-se que o fator mais relevante para a escolha da tecnologia SVE consistiu na presença de compostos orgânicos voláteis do grupo BTEX, oriundos do combustível gasolina, concentrados em estratigrafia predominantemente arenosa.

A partir das considerações abordadas no item 2.1, sabe-se que os hidrocarbonetos encontrados na gasolina, principalmente os aromáticos, são altamente voláteis. O benzeno, por exemplo, detectado no solo e na água subterrânea local, possui pressão de vapor igual a 10.132Pa a 20°C (ver Tabela 4), valor muito superior ao mínimo indicado pela USEPA (1994) para garantir a efetividade de um sistema de remediação por SVE (67Pa).

Em relação às propriedades do solo, a existência de contaminação concentrada em solo arenoso não saturado consistiu em forte indício para o bom desempenho da tecnologia de extração de vapores. Corroborando com tal hipótese, o valor de permeabilidade ao ar estimado para a camada arenosa (na ordem de 10^{-12}m^2), valor que também é superior à permeabilidade intrínseca mínima indicada pela USEPA (1994) como efetiva para operação de um sistema SVE (10^{-14}m^2).

Os fortes indícios de efetividade da tecnologia SVE, aliados à escassez de tempo do caso em questão, dispensaram a realização dos testes de coluna em laboratório e dos testes piloto em campo como fase experimental. Tal fato prejudicou a obtenção de parâmetros importantes para a execução do projeto do sistema como, por exemplo, o raio de influência dos poços de extração.

3.3.2 Fase de Projeto e Instalação

Na fase de projeto e instalação, decidiu-se que a configuração do sistema SVE consistiria em poços de extração, poços de ventilação ou injeção passiva e uma

unidade de extração com sistema acoplado de tratamento de gás por adsorção em carvão ativado, conforme ilustrado esquematicamente na **Figura 17**.

Figura 17 – Ilustração esquemática do sistema SVE adotado. Adaptado de: USEPA (1994).

A unidade de extração de vapores consistiu em um sistema disponível no mercado composto por condensador e filtro primário, compressor radial (potência de 0,7 a 5,5kW, pressão negativa máxima de 44kPa, vazão de ar à pressão máxima de 0,105m³/s e rotação máxima de 3.500rpm) e célula de carvão ativado com capacidade de 100kg. O carvão utilizado para o tratamento de gases foi o carvão ativado de fibra de coco, tipo CD 500 com granulometria de 6 x 10mesh.

O tratamento do vapor por adsorção em carvão ativado foi escolhido em função das concentrações detectadas de compostos orgânicos voláteis (cerca de 6.000ppm) e, principalmente, do respectivo potencial de explosividade de tais compostos (muito superior a 25% de LEL).

Em relação aos poços, tendo em vista a não realização de testes piloto no local, definiu-se a quantidade necessária de pontos de extração com base nos valores mínimos de raio de influência de 5,0 e 9,0m, indicados por USACE (2002) e Domenico e Schwartz (1997). A área de atuação dos poços, uma porção do terreno com cerca de 800m², foi definida com o objetivo de cobrir a região dos antigos

tanques de combustíveis, a qual apresentou altas concentrações de compostos orgânicos voláteis durante as medições de campo.

Assim, inicialmente, foi prevista a instalação de 14 poços de extração (PEs), sendo que, devido à existência de interferências no local, foi possível a implantação de apenas 13 poços. Além destes, foram instalados mais 14 poços de ventilação (PVs), visando minimizar os efeitos de elevação do nível d'água, migração de vapores para fora da área de atuação da remediação e formação de “zonas mortas”.

Para otimizar a instalação das tubulações do sistema, os poços de extração e ventilação foram distribuídos em quatro linhas de tratamento (duas de extração e duas de ventilação), dispostas intercaladamente na área de interesse (ver **Figura 18**). Nesta configuração, o espaçamento entre os poços foi de 5,0m, resultando em raios de influência para os poços de extração de 2,5 a 5,0m (ou 3,75m em média).

As sondagens ambientais para instalação dos poços foram executadas por equipe técnica especializada, através de trados manuais com diâmetro de 4”. O revestimento interno dos poços foi executado com tubo rosqueável de PVC branco com diâmetro de 2”, sendo o bulbo drenante constituído por trecho perfurado de 0,5m de comprimento. A instalação dos poços atingiu 6,0m de profundidade com a base dos bulbos drenantes inserida cerca de 10cm na camada arenosa (**Figura 19**).

O preenchimento do filtro dos poços foi executado com areia tipo pérola de graduação média a grossa, até, no mínimo, 0,5m acima do bulbo drenante. Como pré-filtro, foram utilizadas telas de nylon. O selo sanitário dos poços foi confeccionado com mistura de solo cimento e bentonita tipo *pellets* hidratada. O preenchimento acima do selo sanitário até a superfície (cerca de 20cm) foi feito com concreto.

Figura 18 – Localização esquemática dos poços de extração e ventilação.

Para registrar a condição inicial da contaminação local, antes do comissionamento do sistema, foram coletadas cinco amostras de gás para quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo leves por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Três amostras foram coletadas no provável foco da contaminação (PE-13, PE-14 e PV-13) e duas amostras foram coletadas fora do foco (PE-05 e PE-10). Tanto a coleta como a análise destes parâmetros foram realizadas por laboratório especializado, sendo os resultados apresentados no item 3.5.1. Apenas como primeira indicação, destaca-se que, no foco da contaminação, obteve-se concentração do composto benzeno igual a 497,70mg/m³.

Conforme metodologia apresentada no item 2.4, ainda na fase de projeto, é importante estimar a vazão ou taxa de extração de vapor no subsolo, a taxa máxima de remoção de contaminantes e o tempo mínimo de remediação. Assim, para complementar os estudos realizados, tais estimativas são apresentadas a seguir.

Figura 19 – Perfil típico de instalação dos poços de extração e ventilação.

A **Tabela 15** apresenta o cálculo da estimativa da vazão de extração de vapor na camada arenosa (TAr_2). Como altura do bulbo drenante considerou-se apenas o comprimento de filtro inserido na camada arenosa (10cm). O coeficiente de permeabilidade ao ar adotado foi de $10^{-12}m^2$, valor estimado para a camada arenosa (TAr_2) no item 3.2. Como raio de influência, adotou-se o raio médio de 3,75m e, como pressão de vácuo aplicada, adotou-se o valor máximo de pressão da unidade

de extração (44kPa). A partir destas considerações, obteve-se fluxo de ar de $6,49 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ por poço de extração.

Tabela 15 – Cálculo da vazão de extração de vapor na camada arenosa (TAr_2).

Parâmetros	Valores	Unids.
Altura do bulbo drenante (b)	0,10	m
Coef. de permeabilidade ao ar (k_a)	$1,0 \times 10^{-12}$	m^2
Viscosidade dinâmica do ar (μ_a)	$1,83 \times 10^{-5}$	N.s/m^2
Pressão absoluta máxima aplicada (P_{ap})	44.000	N/m^2
Pressão atmosférica (P_{atm})	101.325	N/m^2
Raio interno do poço de extração (r_p)	0,025	m
Raio de influência (R_i)	3,75	m
Fluxo de ar por poço de extração (Q)	$6,49 \times 10^{-4}$	m^3/s

Para estimativa da taxa máxima de remoção de contaminantes, tomou-se como exemplo a concentração máxima de benzeno ($497,70 \text{ mg/m}^3$), detectada na amostra PV-13 pela análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Assim, desconsiderando os efeitos limitantes do transporte de massa, tem-se:

$$R_{\text{máx, benzeno}} = 0,000649.497,70 = 0,323 \text{ mg/s} \quad (39)$$

O tempo mínimo de remediação foi estimado para diversos valores de número de trocas de ar (200, 400, 1.000, 1.500, 2.000 e 5.000 trocas), indicados em USACE (2002). Para simulação, tomou-se como referência o topo da camada arenosa, sendo considerados os dados da amostra moldada no $e_{\text{mín}}$, por ser mais representativa da condição real. A **Tabela 16** apresenta os parâmetros adotados e os resultados obtidos.

Nota-se que os prazos obtidos são bastante variáveis (103 a 2.576 dias), fato que reforça a importância da realização de ensaios de coluna para definição do número adequado de trocas de ar. Ressalta-se ainda que os resultados apresentados na Tabela 16 foram obtidos, considerando operação contínua do sistema SVE em 24 horas e desconsiderando a ocorrência de efeitos limitantes do transporte de massa.

Tabela 16 – Cálculo do tempo mínimo de remediação.

Parâmetros	Valores						Unids.
Índice de vazios (e)	0,99						-
Saturação à água (S_w)	0,124						-
Porosidade (n)	0,497						-
Porosidade efetiva ao ar (n_a)	0,436						-
Raio de influência (R_i)	3,75						m
Espessura da camada vadosa (b)	1,50						m
Fluxo de ar por poço de extração (Q)	$6,49 \times 10^{-4}$						m ³ /s
Tempo para uma troca de ar (t_{TA})	44.520						s
Número de trocas de ar (n_{TA})	200	400	1.000	1.500	2.000	5.000	-
Tempo mínimo de remediação (τ)	103	206	515	773	1.031	2.576	dias

3.3.3 Fase de Comissionamento

Durante a fase de comissionamento, o sistema operou intermitentemente por cerca de 1 mês (24 dias, mais especificamente), sendo testadas várias rotações do compressor neste período.

Nesta fase, o funcionamento dos equipamentos e a vedação das conexões das tubulações foram avaliadas. Além disso, foram realizadas leituras dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) e da porcentagem de explosividade (%LEL) para cada poço de extração ou ventilação. Estas medições foram obtidas em campo através de equipamento portátil, modelo *GasAlertMicro 5 PID da BW Technologies*.

3.3.4 Fases de Operação e Descomissionamento

Na fase de operação, o sistema operou de forma contínua por cerca de 6 meses (174 dias, exatamente). Ao final do primeiro mês de operação, houve uma interrupção significativa de 2 meses, sendo que, por este motivo, a operação foi dividida em dois períodos (1ª e 2ª etapas).

Somando-se os dias de funcionamento do sistema nas fases de comissionamento e operação, obtem-se um total de 198 dias. Comparando este prazo, com os tempos mínimos de remediação obtidos no item 3.3.2, nota-se que, no caso em questão, o alcance das metas de remediação foi garantido com poucas trocas de ar (385, aproximadamente). Tal fato implica na baixa ocorrência de fatores limitantes do transporte de massa.

Durante a operação, procurou-se manter rotação média do compressor em 2.000 rpm, sendo que o monitoramento da eficiência do SVE continuou baseado na medição freqüente das concentrações de VOC e %LEL.

A decisão de descomissionamento do sistema foi baseada no acompanhamento do histórico de leituras de campo com o equipamento *GasAlertMicro 5 PID*, sendo considerada como meta de remediação a obtenção de concentrações de VOC e %LEL inferiores aos limites adotados como referência. No caso em questão, 300 ppm de VOC e 10% de porcentagem LEL (ver item 3.5).

3.4 Metodologia Analítica

Conforme citado anteriormente, o acompanhamento da eficiência da tecnologia SVE foi baseado em uma campanha inicial de quantificação laboratorial de hidrocarbonetos totais de petróleo leves e na medição em campo com medidor portátil das concentrações de compostos orgânicos voláteis e do teor de explosividade de gases combustíveis.

A determinação laboratorial foi realizada pelo laboratório TASQA Serviços Analíticos Ltda. Os laudos laboratoriais indicam que a análise foi realizada com base no método analítico NIOSH¹⁶ n. 2.549 (NIOSH,1996), que é aplicável para caracterização de ambientes contendo misturas de compostos orgânicos voláteis, tais como hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, cetonas, alcoóis, éteres de glicol, fenólicos, hidrocarbonetos clorados, aldeídos e acetatos.

A amostragem foi executada por meio de tubo de dessorção térmica, contendo carvão grafitizado e sorventes de carvão molecular. Em cada poço de

¹⁶ NIOSH (*National Institute for Occupational Safety Health*) – Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos EUA. Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/>.

extração/ventilação, foram coletados de 2 a 3 litros de gás, a uma taxa de fluxo de coleta entre 0,165 e 0,328 L/min. A técnica de análise consistiu em cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massa (GC-MS). O limite de quantificação dos compostos variou em 0,5 e 2,0 mg/m³.

Sabe-se que a cromatografia gasosa, acoplada a um sistema de espectrometria de massa, consiste em uma excelente técnica de separação, identificação e quantificação de gases ou substâncias voláteis (COLLINS, 1993).

A cromatografia por si só é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura pela interação destes com duas fases (estacionária e móvel). Denomina-se cromatografia gasosa, a técnica em que a fase móvel está no estado gasoso. O equipamento de análise (cromatógrafo) é constituído basicamente por um injetor, um sistema de separação e um detector. De maneira resumida, tem-se que, após a injeção da amostra no cromatógrafo, os compostos de interesse são retidos na fase estacionária do sistema de separação e quantificados através da análise do cromatograma emitido pelo detector.

A adequada identificação dos compostos, entretanto, é obtida através da espectrometria em massa. De modo geral, nesta técnica, as substâncias são bombardeadas por elétrons, sendo que os íons ou átomos formados são registrados pela respectiva carga ou número de massa atômica em um espectrômetro. O resultado obtido é comparado com os vários espectrômetros da biblioteca do equipamento e, por comparação, os compostos são identificados.

As leituras em campo foram realizadas por equipamento portátil modelo *GasAlertMicro 5 PID da BW Technologies*. Tal equipamento é composto por um detector com dois sensores (um sensor por fotoionização e outro sensor por oxidação catalítica), um filtro interno e uma bomba de sucção, além de um filtro externo e uma sonda de amostragem (**Figura 20**).

Figura 20 – Equipamento portátil modelo *GasAlertMicro 5 PID* da *BW Technologies*: **A** – detector com sensores de fotoionização e oxidação catalítica; **B** – kit com equipamento portátil, filtro externo e sonda de amostragem. Fonte: <http://www.jjstech.com/gasalmi5pid.html>.

O sensor por fotoionização (PID – *Photo Ionization Detector*) é responsável pela leitura das concentrações dos compostos orgânicos voláteis, enquanto que o sensor por oxidação catalítica mede a concentração de gases explosivos em relação ao limite inferior de explosividade. As concentrações de VOC são expressas em parte por milhão (ppm) e as concentrações de gases inflamáveis em relação ao limite LEL são expressas em porcentagem (%)¹⁷. De acordo com o manual do usuário da *BW Technologies* (2006), a faixa de detecção do VOC é de 0 a 1.000ppm (com incrementos de 1ppm) e a faixa de detecção da %LEL é de 0 a 100% (com incrementos de 1%).

O princípio de funcionamento do sensor PID consiste na ionização das moléculas de gás por luz ultravioleta, emitida por lâmpadas especiais (**Figura 21**). Os elétrons livres produzidos são coletados por eletrodos, gerando corrente elétrica cuja magnitude é diretamente proporcional à concentração de gás (CHOU, 1999). É importante ressaltar que a capacidade de detecção do equipamento depende do potencial de ionização da lâmpada utilizada. No caso em questão, a lâmpada

¹⁷ É importante destacar que as concentrações de gases geralmente são expressas pelas unidades adimensionais: porcentagem (%), parte por milhão (ppm) e parte por bilhão (ppb), as quais indicam a taxa volumétrica de gases em relação ao ar ambiente ($V_{\text{gás}} / V_{\text{gás+ar}}$). Assim, multiplicando a fração obtida por: 100%, tem-se o resultado em porcentagem; 10^6 ppm, tem-se o resultado em ppm; e 10^9 ppb, tem-se o resultado em ppb.

utilizada foi a de $10,6\text{eV}^{18}$ e, portanto, apenas os gases com potencial de ionização menor ou igual a $10,6\text{eV}$ foram detectados.

Como vantagem, os sensores PID oferecem rápida resposta para vários compostos orgânicos voláteis. Como desvantagens, destacam-se a não diferenciação dos diversos gases existentes em uma amostra, a necessidade de freqüente limpeza da lâmpada, assim como sua durabilidade limitada (6.000 horas para lâmpadas de $10,6\text{eV}$).

Figura 21 – Sensor por fotoionização: **A** – configuração típica de funcionamento. Fonte: Chou (1999); **B** – sensor do equipamento *GasAlertMicro 5 PID* da *BW Technologies*. Fonte: <http://www.gasmonitors.com>.

O sensor por oxidação catalítica consiste basicamente em um circuito elétrico formado por filamento de platina, que funciona como catalisador das reações de combustão, ou seja, proporciona a ignição de gases combustíveis a temperaturas mais baixas (**Figura 22**). Este circuito possui dois sensores, um ativo e outro de referência. Ao entrar em contato com o sensor ativo, as moléculas do gás da amostra são oxidadas, aumentando a temperatura e a resistência do sensor ativo. Como o sensor de referência permanece com a resistência constante, o circuito fica desbalanceado e a diferença de voltagem produzida é medida como um sinal (CHOU, 1999).

¹⁸ Segundo Chou (1999), a lâmpada de $10,6\text{eV}$ é a mais utilizada em instrumentos portáteis, uma vez que a sua radiação permite a detecção da maioria dos compostos orgânicos voláteis. Contudo, outras lâmpadas estão disponíveis no mercado, incluindo as de 10eV , $9,5\text{eV}$, $8,4\text{eV}$ e $11,7\text{eV}$.

A

B

Figura 22 – Sensor por oxidação catalítica: **A** – configuração típica de funcionamento. Fonte: Chou (1999); **B** – sensor do equipamento *GasAlertMicro 5 PID* da *BW Technologies*. Fonte: <http://www.gasmonitors.com>

Este tipo de sensor proporciona a rápida detecção de hidrocarbonetos combustíveis com cadeias carbônicas inferiores a 7 ou 8 átomos. Ou seja, para os sensores por oxidação catalítica tanto o tamanho da molécula como o tipo de gás interferem na capacidade de detecção. Além disso, possuem a desvantagem de serem afetados por substâncias químicas tais como: silicones, substâncias contendo enxofre, fosfatos e fósforo, metais pesados e hidrocarbonetos halogenados (CHOU, 1999).

Tanto o sensor por fotoionização como o sensor por oxidação catalítica são sensores não específicos, ou seja, detectam uma mistura de gases e fornecem uma leitura com base no gás de calibração. No aparelho utilizado, por exemplo, o sensor para VOC é calibrado com 100ppm de gás isobutileno e o sensor para %LEL é calibrado com 10 a 100% do gás metano. Por este motivo, para adequar a leitura obtida para o gás de interesse é necessário multiplicá-lo por um fator de correção. Estes fatores não são absolutos e, portanto, devem ser obtidos diretamente com o fornecedor do equipamento.

3.5 Resultados Analíticos

Para avaliação da toxicidade de gases, podem ser adotados como referência limites baseados na segurança e saúde ocupacional do trabalho e limites baseados na avaliação do risco que áreas contaminadas oferecem à saúde humana.

No primeiro caso, citam-se os limites de exposição recomendados pelo NIOSH (RELs – *Recommended Exposure Limits*), os limites de exposição permitida estabelecidos pela OSHA¹⁹ (PELs – *Permissible Exposure Limits*) e os valores limites estabelecidos pela ACGIH²⁰ (TLVs – *Threshold Limit Values*). Estes três limites são similares entre si, uma vez que todos eles são baseados no conceito de concentrações: TWA (*Time Weighted Average*), STEL (*Short-Term Exposure Limit*), C (*Ceiling*) e IDLH (*Immediately Dangerous to Life or Health*).

O valor TWA corresponde à concentração média de um contaminante durante uma período de tempo, à qual a maioria dos trabalhadores pode estar repetidamente exposta, sem sofrer efeitos adversos à saúde. De acordo com Chou (1999), os limites do NIOSH consideram que o tempo de exposição seja uma jornada de trabalho acima de 10 horas diárias e 40 horas semanais, enquanto os limites da OSHA consideram uma jornada de trabalho normal de 8 horas diárias e 40 horas semanais. A concentração STEL de um contaminante é aquela em que os trabalhadores podem estar expostos por um curto período de tempo (cerca de 15 minutos) e cuja exposição não pode ser repetida mais de quatro vezes ao dia, havendo pelo menos 60 minutos de intervalo entre os eventos de exposição. A concentração C, por sua vez, não pode ser excedida durante nenhum momento da exposição do trabalhador, enquanto que o valor IDLH corresponde à concentração máxima, acima da qual a exposição é permitida apenas com a utilização de equipamentos especiais de proteção individual, tendo em vista que tal concentração pode acarretar em problemas de saúde irreversíveis e na morte dos trabalhadores.

A **Figura 23** ilustra o conceito das concentrações supracitadas.

¹⁹ OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) – Administração de Segurança e Saúde Ocupacional dos EUA. Disponível em: <http://www.osha.gov/>.

²⁰ ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) – Trata-se de uma sociedade profissional e não de uma agência oficial do governo dos EUA. Disponível em: <http://www.acgih.org/home.htm>.

Figura 23 – Gráfico ilustrando o conceito das concentrações TWA, STEL, C e IDLH. Adaptado de: Chou (1999).

Dentre os limites baseados em avaliação de risco de áreas contaminadas, citam-se os valores orientadores sugeridos pela USEPA (SLs - *Screening Levels for Region 9*), os quais consistem em concentrações de contaminantes no ar, na água potável e no solo, cujo risco de câncer é inferior a 10^{-6} (um em um milhão) e o risco de efeitos adversos à saúde humana é inferior a 1 (ou 100%)²¹, considerando um cenário de exposição genérico. Para o ar, em especial, são apresentadas concentrações para os cenários industrial e residencial. Estes valores foram criados com o objetivo de orientar o gerenciamento de áreas contaminadas da Região 9 dos EUA, devendo ser utilizados apenas como referência para determinar se os níveis de contaminação existentes em uma área qualquer justificam a necessidade de novas investigações ambientais ou a adoção de medidas de intervenção.

Para avaliação do potencial de explosividade dos gases existentes no local, adotou-se como referência o valor do limite inferior de explosividade da mistura de gases mais representativa ao caso.

²¹ De acordo com CETESB (1999), para compostos não carcinogênicos, o quociente de risco é dado pelo ingresso diário de um contaminante no organismo exposto dividido pelo ingresso diário tolerável (TDI – *Total Daily Intake*).

3.5.1 Resultados da Análise por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC-MS)

Conforme citado anteriormente, antes do início da operação do sistema SVE (03/05/2007), para caracterizar a condição inicial da contaminação existente, foram coletadas cinco amostras de gases (PE-05, PE-10, PE-13, PE-14 e PV-13) para análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os resultados obtidos, comparados aos limites adotados (**Tabela 17**), são apresentados na **Tabela 18**.

No caso em questão, como limites baseados na segurança e saúde ocupacional do trabalho, foram adotados os valores recomendados pelo NIOSH. Isto porque o instituto americano aborda a maioria dos compostos analisados, apresentando limites, em geral, mais restritivos, os quais indicariam os níveis de toxicidade em que operários da construção civil responsáveis por eventual escavação da área estariam sujeitos. Com relação à toxicidade dos gases para futuros ocupantes, foram adotados os valores sugeridos pela USEPA, a fim de verificar a necessidade de adoção de medidas de intervenção para adequação da área ao uso futuro. Neste caso, foram consideradas as concentrações máximas estipuladas para o cenário residencial, por se tratar da condição mais restritiva.

Na Tabela 18, verifica-se que apenas o composto benzeno foi detectado em concentrações superiores aos limites de exposição TWA e STEL (recomendados pelo NIOSH) nas amostras dos poços PE-05, PE-14 e PV-13. Este resultado indica que, na condição atual, operários da construção civil encarregados por eventual escavação do local não poderão ficar expostos às áreas destacadas em cinza na **Figura 24**, por mais de 15 minutos, sem utilização de equipamento de proteção individual adequado.

A concentração do composto benzeno na amostra do poço PV-13 ultrapassou também o valor limite sugerido pela USEPA para ocorrência de risco de câncer inferior a 10^{-6} , confirmando a necessidade de adoção de medidas de intervenção para adequação da área ao uso futuro, no caso considerado como uso residencial.

Tabela 17 – Limites adotados para avaliação da toxicidade dos gases.

Compostos	Unid.	NIOSH RELs				EPA SLs Region 9	
		TWA	STEL	C	IDLH	Ar Residencial	
						Risco Efeitos Adversos	Risco Câncer
2-Metilpentano	mg/m ³	350	-	1.800	-	-	-
2,2,4-Trimetilpentano	mg/m ³	-	-	-	-	-	-
Benzeno	mg/m ³	0,319	3,19	-	1.595	31.000	310
Heptano	mg/m ³	350	-	1.800	3.075	-	-
Tolueno	mg/m ³	375	560	-	1.885	5.200.000	-
Etilbenzeno	mg/m ³	435	545	-	3.472	1.000.000	970
m+p-Xileno	mg/m ³	435 ⁽¹⁾	655 ⁽¹⁾	-	3.906 ⁽¹⁾	730.000	-
o-Xileno	mg/m ³	435	655	-	3.906	730.000	-
1,2,4-Trimetilbenzeno	mg/m ³	125	-	-	-	7.300	-
Octano	mg/m ³	350	-	1.800	4.670	-	-
Nonano	mg/m ³	1.050	-	-	-	-	-
Decano	mg/m ³	-	-	-	-	-	-
Undecano	mg/m ³	-	-	-	-	-	-
Dodecano	mg/m ³	-	-	-	-	-	-

(1) Valores indicados para compostos m-xileno e p-xileno, separadamente.

Fonte: NIOSH (2007) e USEPA (2008)²².

Tabela 18 – Resultados da análise por cromatografia gasosa.

Compostos	Unid.	PE-05	PE-10	PE-13	PE-14	PV-13
2-Metilpentano	mg/m ³	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,2,4-Trimetilpentano	mg/m ³	<LQ	11,70	<LQ	<LQ	<LQ
Benzeno	mg/m ³	34,10	<LQ	<LQ	87,20	497,70
Heptano	mg/m ³	<LQ	<LQ	<LQ	4,30	18,10
Tolueno	mg/m ³	8,90	<LQ	<LQ	98,10	266,50
Etilbenzeno	mg/m ³	18,80	<LQ	<LQ	34,10	183,00
m+p-Xileno	mg/m ³	17,70	<LQ	<LQ	48,40	258,40
o-Xileno	mg/m ³	18,60	<LQ	<LQ	32,40	200,40
1,2,4-Trimetilbenzeno	mg/m ³	9,20	<LQ	<LQ	9,90	96,70
Octano	mg/m ³	13,80	<LQ	<LQ	76,90	192,30
Nonano	mg/m ³	12,30	<LQ	<LQ	44,00	146,40
Decano	mg/m ³	6,30	<LQ	<LQ	16,00	59,50
Undecano	mg/m ³	3,10	<LQ	<LQ	1,60	11,00
Dodecano	mg/m ³	0,50	<LQ	<LQ	<LQ	1,80

²² Disponível em: <http://www.epa.gov/region09/superfund/prg/index.html>.

Figura 24 – Delimitação de áreas críticas para exposição de operários da construção civil.

Destaca-se que o benzeno, hidrocarboneto poliaromático do grupo BTEX, é classificado pela USEPA como carcinogênico para humanos (classe A)²³, podendo ocasionar o desenvolvimento de leucemia. Além disso, à exposição a concentrações deste composto, acima dos limites recomendados, pode resultar em efeitos adversos à saúde humana, tais como: irritação nos olhos, na pele e no sistema respiratório; vertigem; fraqueza; dor de cabeça; náusea; e anorexia (NIOSH, 2007).

²³ A USEPA classifica os compostos quanto a possibilidade destes causarem câncer em humanos segundo as classes **A** (carcinogênico para humanos), **B₁** (provável carcinogênicos para humanos com evidência limitada de carcinogenicidade em humanos), **B₂** (provável carcinogênico para humanos com evidência suficiente de carcinogenicidade em animais, mas inadequada ou insuficiente para humanos), **C** (possível carcinogênico para humanos, com evidência limitada de carcinogenicidade em animais e inadequada ou insuficiente para humanos), **D** (não classificável para carcinogenicidade humana, com evidência inadequada ou inexistente) ou **E** (sem evidência de carcinogenicidade para humanos em estudos adequados).

Em relação aos demais contaminantes, destaca-se que, mesmo em concentrações inferiores aos limites adotados como referência, quase todos os compostos analisados foram detectados nas amostras do PE-05, PE-14 e PV-13, apresentando concentrações mais elevadas na amostra do PV-13. Ressalta-se ainda que a maioria destes compostos estão presentes na composição da gasolina brasileira, apresentada por Penner (2000) no item 2.1.2. Tal fato corrobora com a hipótese de que a fonte primária de contaminação do local tenha sido ocasionada por vazamento de um ou mais tanques de gasolina do posto de combustível, anteriormente existente no terreno.

Nesta campanha de resultados, o potencial de explosividade das amostras de gás não foi quantificado. Por este motivo, a **Tabela 19** apresenta, apenas como referência, os limites de explosividade indicados para cada um dos compostos analisados. Nota-se que os valores de LEL são baixos, avaliados em torno de 1%, indicando tratar-se de compostos com alto potencial de explosividade.

Tabela 19 – Limites de explosividade para os compostos analisados.

Compostos	Fórmula	Limites de Explosividade	
		LEL (%)	UEL (%)
2-Metilpentano	C_6H_{14}	-	-
2,2,4-Trimetilpentano	C_8H_{18}	1,1	6,0
Benzeno	C_6H_6	1,2	7,8
Heptano	C_7H_{16}	1,05	6,7
Tolueno	C_7H_8	1,1	7,1
Etilbenzeno	C_8H_{10}	0,8	6,7
m+p-Xileno	C_8H_{10}	1,1 ⁽¹⁾	7,0 ⁽¹⁾
o-Xileno	C_8H_{10}	0,9	6,7
1,2,4-Trimetilbenzeno	C_9H_{12}	0,9	6,4
Octano	C_8H_{18}	1,0	6,5
Nonano	C_9H_{20}	0,8	2,9
Decano	$C_{10}H_{22}$	0,8	5,4
Undecano	$C_{11}H_{24}$	-	-
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	-	-

(1) Valores indicados para compostos m-xileno e p-xileno, separadamente.

Fonte: NIOSH (2007) e *Mallinckrodt Baker* (2007).

3.5.2 Resultados das Medições em Campo com Instrumento Portátil

Tanto na fase de comissionamento como na fase de operação, o monitoramento da eficiência do SVE foi baseado na medição freqüente das concentrações de VOC e %LEL, realizadas em campo através de equipamento portátil modelo *GasAlertMicro 5 PID da BW Technologies*.

Conforme citado no item 3.4, este tipo de equipamento possui dois tipos de sensores, um por fotoionização para medição das concentrações de VOC e outro por oxidação catalítica para medição de gases explosivos, os quais são calibrados com os gases isobutileno e metano, respectivamente. Desta forma, para adequar a leitura obtida ao gás ou à mistura de gases de interesse, é necessário corrigi-la com um fator de correção.

No caso em questão, os resultados por cromatografia gasosa indicaram que os vapores confinados no subsolo são decorrentes da volatilização do combustível gasolina. Por este motivo, para as leituras de VOC e %LEL, aplicaram-se os fatores de correção de 0,7 e 0,6, respectivamente, para converter tanto a base de isobutileno como de metano em vapores de gasolina. Ressalta-se que tais fatores foram obtidos juntamente com a *BW Technologies*.

As leituras das concentrações de VOC e %LEL para os poços PEs e PVs são apresentadas, na íntegra e nas bases originais (isobutileno e metano, respectivamente), no **ANEXO A**. Para melhor visualização dos resultados, a evolução temporal das leituras corrigidas dos PEs e PVs que apresentaram valores superiores aos limites de referência adotados (PE-07, PE-12, PE-13, PE-14, PV-06, PV-07, PV-10, PV-11, PV-12, PV-13 e PV-14) é ilustrada na forma de gráficos nas **Figuras 25 e 26**.

Figura 25 – Leituras de concentrações de VOC (ppm) e %LEL para os PEs 07, 12, 13 e 14.

Figura 26 – Leituras de concentrações de VOC (ppm) e %LEL para os PVs 06, 07, 10 e 11 (continua).

Figura 26 – Leituras de concentrações de VOC (ppm) e %LEL para os PVs 12, 13 e 14 (conclusão).

Em relação aos dados das concentrações de VOC, apresenta-se os resultados comparados aos valores limites (TLVs) da ACGIH. Estes limites indicam concentração TWA igual a 300ppm e concentração STEL igual a 500ppm para vapores de gasolina.

Ressalta-se que a OSHA não indica limites de exposição permitida (PELs) para gasolina e produtos derivados de petróleo, por considerar que a composição de tais materiais é muito variável e, portanto, um simples valor limite de exposição não seria aplicável. Para este caso, sugere que sejam adotados limites de exposição baseados no teor de hidrocarbonetos aromáticos, tais como o benzeno, ou de aditivos. O NIOSH, por sua vez, está reavaliando sua metodologia de determinação

de RELs para compostos com potencial de carcinogenicidade e, por considerar que a gasolina apresente este tipo de potencial, não recomenda limites de exposição. Da mesma forma, a USEPA também não sugere para a gasolina concentrações limites para risco de câncer igual a 10^{-6} e para ocorrência de efeitos adversos à saúde humana.

Os dados de %LEL, por sua vez, foram comparados aos valores recomendados pela OSHA: 10% de %LEL para indicar concentrações com baixo risco de explosividade e 20% de %LEL para indicar concentrações com alto risco de explosividade (BW TECHNOLOGIES, 2006). Ressalta-se que por se tratar da porcentagem do limite inferior de explosividade, os valores recomendados pela OSHA independem do gás de calibração, podendo ser utilizados para qualquer base.

A princípio, comparando qualitativamente as leituras iniciais de concentração de VOC e %LEL obtidas em campo com os resultados laboratoriais, verifica-se que há divergências para os dados das amostras dos poços PE-05 e PE-13. Isto porque, a partir dos resultados de GC-MS, esperava-se que as leituras de VOC e %LEL do PE-05 tivessem magnitude significativa, enquanto que as leituras do PE-13 fossem desprezíveis. As medições realizadas em campo, entretanto, contrariaram tais expectativas, mostrando que os testes realizados com o sistema SVE entre o dia 03/05/2007 (data da coleta das amostras para análise por GC-MS) e o dia 08/05/2007 (data da primeira leitura com o equipamento *GasAlertMicro 5 PID*) alteraram a distribuição dos contaminantes em subsuperfície, prejudicando a comparação dos resultados. De qualquer forma, as leituras iniciais de concentração de VOC e %LEL dos demais poços apresentaram magnitudes condizentes com os resultados laboratoriais.

Analisando a magnitude das leituras de concentração de VOC, destacadas nas Figuras 25 e 26, nota-se que os poços PE-14, PV-06, PV-07 e PV-14 apresentaram concentrações superiores ao limite STEL da ACGIH (500 ppm). Ressalta-se que, no caso do PE-14 e do PV-07, as concentrações podem ter sido superiores a 700 ppm, uma vez que as leituras foram limitadas pelo valor máximo de detecção do equipamento (1.000 ppm de isobutileno ou 700 ppm de vapores de gasolina). Além disso, as amostras dos poços PE-07, PE-12, PE-13 e PV-13 apresentaram concentrações de VOC entre o limite TWA da ACGIH (300 ppm) e o referido limite STEL.

Nas leituras de %LEL das figuras supracitadas, a maioria dos poços apresentou valores acima do considerado pela OSHA como de alto risco de explosividade (20% LEL). Neste caso, destacam-se os resultados obtidos nos poços PV-07, PV-11, PV-12, PV-13 e PV-14, cujas magnitudes podem ter sido superiores a 60%, tendo em vista a limitação de leitura do equipamento em virtude da calibração por metano (100% de LEL de metano é igual a 60% de LEL de vapores de gasolina). Além destes, os poços PE-12, PE-13 e PE-14 também apresentaram %LEL superior a 20%.

Em relação à variação da magnitude das leituras de VOC e %LEL com o tempo, verifica-se que, na maioria dos casos, os valores mais elevados foram obtidos apenas na fase de comissionamento e na 1ª etapa de operação. Nestas fases, pode-se observar também grande variação dos resultados, decorrente, provavelmente, do modo de operação intermitente do comissionamento e das interrupções ocorridas na 1ª etapa de operação. Durante a 2ª etapa da fase de operação, verifica-se comportamento mais constante, sendo que quase todas as concentrações de VOC e %LEL encontram-se em níveis aceitáveis de exposição e de risco de explosividade.

Contrariando tal tendência, o poço PE-14 apresentou resistência para o decréscimo de suas concentrações de VOC, sendo que apenas as últimas leituras apresentaram concentrações inferiores ao TWA da ACGIH. Tal fato, provavelmente, esteja associado à proximidade deste poço à fonte de contaminação. Isto porque a presença de contaminantes residuais no solo local pode ter funcionado como fonte secundária de contaminação, abastecendo a camada arenosa por vapores orgânicos, conforme estes eram extraídos pelo SVE.

Ressalta-se ainda que o mesmo comportamento não é tão evidente para os resultados de %LEL do poço PE-14. A explicação para a diferença nas leituras de concentração de VOC e %LEL estaria na diferença de detecção entre os sensores utilizados. Conforme citado anteriormente, o sensor de fotoionização detecta compostos com potencial de ionização igual ou inferior ao potencial da lâmpada utilizada, enquanto que o sensor por oxidação catalítica detecta gases combustíveis com cadeias carbônicas inferiores a 7 ou 8 átomos. Assim, no caso do poço PE-14, acredita-se que grande parte dos hidrocarbonetos leves já teriam sido removidos na fase final de operação do SVE, restando apenas os mais pesados e menos combustíveis ou inflamáveis, sendo que, por este motivo, as leituras de %LEL decaíram mais rapidamente do que as concentrações de VOC. Mesmo raciocínio

pode ser seguido para os demais poços com concentrações de VOC muito mais significativas do que a %LEL.

Já nos poços PV-11 e PV-12, as leituras de %LEL são elevadas, enquanto as concentrações de VOC são baixas. Tal fato deve estar associado à presença de gases combustíveis com potencial de ionização superior ao potencial da lâmpada do sensor PID. Nos demais poços, os dados de VOC e %LEL seguiram tendências similares.

De posse destes resultados, foram elaborados mapas de isoconcentrações de VOC e isoporcentagens de LEL (**Figuras 27 e 28**), comparando as condições encontradas no início (leituras de 29/05/07) e término (leituras de 13/02/08) da operação do SVE. A partir de tais mapas, verifica-se que a pluma inicial de contaminação por voláteis apresentava fonte mais concentrada do que o mapa inicial de isoporcentagens de LEL. Na fase de descomissionamento do sistema, entretanto, verificou-se que a técnica de remediação aplicada foi mais efetiva para a redução dos teores de explosividade do que para a remoção dos voláteis. Ainda assim, foram atingidas condições aceitáveis tanto de exposição humana como de risco de explosividade.

3.5.3 *Discussão dos Resultados*

A campanha de análise das amostras de gás por cromatografia gasosa e espectrometria de massa teve como objetivo caracterizar a condição inicial da contaminação existente no subsolo. A princípio, pretendia-se comparar os resultados desta campanha inicial com os resultados de uma segunda campanha de análise por GC-MS, a ser realizada no final da operação do sistema SVE. Como não foi possível realizar esta campanha final, a avaliação da eficácia da remediação foi baseada exclusivamente na análise das leituras de VOC e %LEL, obtidas em campo com equipamento portátil constituído por detectores de fotoionização e oxidação catalítica.

Figura 27 – Mapa de isoconcentrações de VOC: **A** – condição inicial (leitura de 29/05/07); **B** – condição final (leitura de 13/02/08).

Figura 28 – Mapa de isoconcentrações de LEL: **A** – condição inicial (leitura de 29/05/07); **B** – condição final (leitura de 13/02/08).

Ressalta-se que tal procedimento não é o mais indicado, tendo em vista que os resultados por GC-MS são muito mais confiáveis para a quantificação da contaminação. Penner (2000), por exemplo, em estudos laboratoriais realizados com solo contaminado por gasolina, chegou a conclusão que o detector por fotoionização é útil como primeira ferramenta na caracterização de áreas com contaminação recente (até 100 dias), sendo que, após este período, o equipamento é útil para detecção de alterações. Assim, o ideal seria que, durante o processo de remediação, fossem coletadas algumas amostras de gás para análise laboratorial, a fim de monitorar e calibrar os resultados obtidos em campo com o equipamento portátil.

A este respeito, destaca-se que a coleta das amostras para análise laboratorial e a leitura com equipamento portátil devem ser simultâneas para permitir a comparação dos resultados. No caso em questão, por exemplo, a coleta das amostras de gás 5 dias antes da leitura com o equipamento portátil, prejudicou a comparação dos resultados iniciais.

Em relação aos resultados da cromatografia gasosa e espectrometria de massa, estes foram importantes para caracterizar o tipo de contaminação existente no subsolo, a qual foi considerada como vapor de gasolina. Além disso, a quantificação individualizada de cada composto permitiu avaliar os níveis de toxicidade e de potencial carcinogênico aos quais a população em contato com a área estaria sujeita. No caso em questão, a detecção do composto benzeno em concentrações superiores à concentração STEL recomendada pelo NIOSH (3,19 mg/m³) e ao valor limite sugerido pela USEPA para risco de câncer inferior a 10⁻⁶ (310 mg/m³), indicaram que tanto operários da construção civil em caso de eventual obra como futuros ocupantes do terreno estariam sujeitos a níveis de contaminação prejudiciais à saúde humana, indicando a necessidade de adoção de medidas de intervenção no local. A partir de tais resultados, foi possível delimitar as prováveis áreas de risco.

Confirmando os resultados obtidos por GC-MS, as leituras de campo iniciais também apresentaram valores superiores aos limites adotados como referência. As leituras de VOC, por exemplo, chegaram a apresentar concentrações superiores à concentração STEL recomendada pela ACGIH (500 ppm), enquanto que as leituras de %LEL atingiram valores muito superiores ao nível recomendado pela OSHA como de alto risco de explosividade (20% LEL).

Estes níveis de concentrações, entretanto, foram verificados apenas no início da operação do sistema SVE, conforme previsto por Johnson (1994). A única exceção a

este comportamento foi o poço PE-14, o qual apresentou resistência para decréscimo das concentrações de VOC. Tendo em vista que este poço encontra-se muito próximo da fonte de contaminação, acredita-se que tal fato esteja associado à presença de contaminação residual da camada argilosa TAg₂, cuja remoção dos contaminantes estaria limitada por processos difusivos. Além disso, de acordo com o modelo conceitual de contaminação da área, nesta região, existiria ainda contaminação presa por capilaridade aos grãos de solo da camada arenosa.

Em relação à limitação do transporte de massa por processos difusivos, ressalta-se que após a interrupção da operação do sistema por cerca de 2 meses, nenhum poço apresentou aumento das concentrações dos voláteis como indicativo da ocorrência de *rebound*. Esta conclusão, entretanto, não pode ser tomada para os voláteis do poço PE-14, no qual o limite de detecção do equipamento de medição de campo prejudicou a observação de tal fenômeno.

A partir das leituras em campo, observou-se ainda que a distribuição espacial das leituras de VOC e %LEL não foram necessariamente correlacionáveis, tendo em vista a diferença de princípio dos detectores utilizados. Ou seja, o detector por fotoionização está relacionado com o potencial de ionização dos compostos, enquanto que o detector por oxidação catalítica está relacionado com o tamanho e o tipo dos compostos.

Após o alcance dos limites aceitáveis de exposição e de risco de explosividade, optou-se pelo descomissionamento da remediação. Ressalta-se, entretanto, que a decisão de descomissionamento de um sistema SVE não deve ser tomada exclusivamente pelo acompanhamento das leituras de campo com equipamento portátil. No caso em questão, por não haver indícios da ocorrência significativa de fatores limitantes do transporte de massa, deveria ter sido feita pelo menos uma última campanha de análise de amostras de gases por GC-MS.

As leituras finais de VOC e %LEL indicaram ainda que o SVE foi mais efetivo para a redução dos riscos de explosividade do que para a remediação dos voláteis.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve por objetivo apresentar e discutir um caso de aplicação da tecnologia SVE (*soil vapor extraction*) para remediação emergencial de vapores de gasolina, oclusos em camada arenosa do Terciário de São Paulo, visando minorar riscos de saúde associados à toxicidade e ao potencial de explosividade de tais compostos.

Para melhor compreensão do tema abordado, inicialmente, foi apresentada revisão bibliográfica a respeito dos produtos derivados de petróleo, da tecnologia por extração de vapores, dos fundamentos teóricos importantes para o dimensionamento de sistemas SVEs e da metodologia para implantação, operação e descomissionamento de tais sistemas.

Em relação aos produtos derivados de petróleo, destacou-se que a gasolina, mistura complexa de vários hidrocarbonetos de petróleo, apresenta alta mobilidade e volatilidade, moderada solubilidade em água e alto potencial inflamável. Além disso, estão presentes em sua composição compostos com alto grau de toxicidade e potencial carcinogênico, como os hidrocarbonetos aromáticos do grupo BTEX.

Ressaltou-se que a tecnologia de extração de vapores SVE é utilizada para reduzir concentrações de voláteis presentes em solos de zonas não saturadas, sendo sua efetividade restrita à remoção de compostos com pressão de vapor superior a 67Pa e à aplicação em solos com permeabilidade intrínseca superior a 10^{-14} m². Apresentaram-se métodos indiretos, laboratoriais e de campo para estimar a permeabilidade dos solos ao ar, concluindo-se que os métodos de campo são os mais indicados, por melhor representarem a condição real.

Os principais fatores que governam a remediação por um sistema SVE consistem na partição química dos contaminantes para a fase de vapor, no estabelecimento de um fluxo de ar que intercepte a zona não saturada contaminada e na ocorrência de fatores limitantes de transporte de massa. Destacou-se que o fluxo de gás na zona não saturada difere da teoria do fluxo d'água subterrâneo, principalmente, pela compressibilidade dos gases, pelo efeito Klinkenberg e pelas variações de densidade e viscosidade dos gases em função da temperatura. Com relação aos limitantes do transporte de massa, foi comentado que a ocorrência de efeitos

difusivos pode limitar as taxas de remoção de contaminantes nas zonas menos permeáveis e ocasionar efeitos de *rebound*.

A revisão bibliográfica finalmente abordou a metodologia indicada pela literatura para implantação e operação de sistemas SVEs. Além de procedimentos básicos de dimensionamento, foram indicados importantes parâmetros de projetos, tais como raios de influência entre 5 e 30m e faixas usuais para escolha do número de trocas de ar (200 a 400, 1.000 a 1.500, 2.000 a 5.000 trocas). Em relação à escolha do número de trocas de ar necessário, destacou-se ainda a importância da realização de ensaios de coluna específicos ao caso em estudo.

Tendo em vista tais considerações, foi apresentado um caso real de área da Região Metropolitana de São Paulo com contaminação do solo e água subterrânea local por gasolina, em virtude da ocupação pretérita por um posto de combustíveis. As avaliações ambientais realizadas para a área indicaram a ocorrência de compostos orgânicos voláteis em concentrações com alto risco de explosividade, demonstrando a necessidade de intervenção no local. Como medida emergencial, foi adotada a tecnologia SVE, considerando as condições favoráveis do caso como presença de contaminantes com alto grau de volatilidade, oclusos em porção de estrato arenoso não saturado.

A caracterização geológica do local demonstrou a ocorrência de intercalações de sedimentos Terciários arenosos e argilosos da Formação São Paulo, configuração que, quando disposta acima do lençol freático, favorece o acúmulo de voláteis em horizontes com granulometria mais grosseira. Além disso, ensaios geológico-geotécnicos, realizados após o término da remediação, propiciaram a estimativa indireta do coeficiente de permeabilidade ao ar da camada arenosa, através das equações propostas por Massmann (1989) e Corey (1994). Os resultados indicaram que a presença de finos, na porcentagem em massa de 10%, foi determinante para a permeabilidade ao ar do solo estudado e que a equação proposta por Massman forneceu valores inferiores aos obtidos pela equação de Corey. Considerando os resultados de Corey como mais representativos da condição real, por serem baseados em ensaios com permeâmetros, concluiu-se que a permeabilidade ao ar do estrato em análise seria da ordem de 10^{-12} m^2 , confirmando a hipótese de efetividade da técnica de remediação escolhida.

A configuração do sistema SVE consistiu em poços de extração intercalados por poços de ventilação e em uma unidade de extração com sistema acoplado de

tratamento de gás por adsorção em filtros de carvão ativado. Apesar do projeto do sistema não ter sido baseado em dados fornecidos por ensaios de coluna e testes piloto, o sistema apresentou-se eficiente, devido às condições favoráveis do meio e da contaminação.

Antes do comissionamento do sistema, foram coletadas cinco amostras de gases para análise por GC-MS e caracterização da condição inicial da contaminação. Os resultados deram fortes indícios de que a contaminação fosse proveniente de vazamento dos antigos tanques de gasolina, anteriormente existentes no local. Além disso, a detecção do benzeno em concentrações superiores às recomendadas pelo NIOSH e USEPA indicou riscos à saúde humana para operários de eventual obra no local e futuros ocupantes do terreno.

Durante a operação do sistema, a efetividade da remediação foi baseada em medições de campo de compostos orgânicos voláteis e de porcentagem de explosividade, realizadas com equipamento portátil. As leituras obtidas confirmaram os resultados laboratoriais, tendo em vista as detecções de voláteis em concentrações acima das indicadas pela ACGIH e de níveis de explosividade superiores aos indicados pela OSHA. Tais níveis de concentração, entretanto, foram verificados apenas no início da remediação, confirmando a previsão feita por Johnson (1994) de que as elevadas concentrações iniciais de voláteis são decorrentes do longo período de equilíbrio existente entre a fase de vapor e as demais fases.

Verificou-se ainda que as leituras de VOC e %LEL não são necessariamente correlacionáveis, tendo em vista a diferença de princípio de funcionamento dos detectores utilizados para cada parâmetro (fotoionização e oxidação catalítica, respectivamente). Ou seja, o sensor por fotoionização está relacionado com o potencial de ionização das moléculas dos gases por luz ultravioleta, enquanto que o sensor por oxidação catalítica está relacionado com o tamanho das moléculas e o tipo de gás analisado.

O alcance das metas de tratamento, após 198 dias de operação, demonstrou que a remediação do local em estudo demandou poucas trocas de ar do subsolo. Tal fato demonstrou a eficiência da remediação para o caso em questão e a baixa ocorrência no local de fatores significativos para limitação do transporte de massa. Corroborando tal hipótese, a não verificação do efeito de *rebound*, após parada na operação do sistema por 2 meses.

Os resultados obtidos com o estudo de caso apresentado demonstraram que a tecnologia por extração de vapores do solo pode ser eficiente como medida emergencial para redução dos riscos de explosividade e como medida de remediação. Destaca-se que no caso estudado, a efetividade do SVE foi superior para redução dos teores de explosividade. Acredita-se ainda que a tecnologia SVE tenha contribuído para a volatilização e biodegradação de contaminantes solubilizados na água subterrânea e adsorvidos em partículas de solo. No caso da água subterrânea, entretanto, é necessário a adoção de medidas específicas para sua remediação.

Como recomendações aos profissionais que venham a empregar a tecnologia SVE, destaca-se a importância de caracterização prévia detalhada do meio a ser remediado, assim como da contaminação existente no local, sendo fundamental a formulação e compreensão do modelo conceitual de contaminação da área. Destaca-se ainda a importância da realização de fase experimental com execução de ensaios de coluna e testes piloto para obtenção de parâmetros de projeto. No caso do monitoramento ser executado por detectores portáteis, indica-se ainda a realização freqüente de campanhas de análise de gases por cromatografia gasosa e espectrometria de massa para aferição e calibração das leituras obtidas em campo.

Como sugestões para futuras pesquisas sobre o tema aqui abordado, indica-se:

- estimativa do parâmetro de permeabilidade ao ar de compartimentos arenosos da Formação São Paulo pelos métodos indiretos de Massmann e Corey e pelos métodos diretos como os permeâmetros com fluxo de ar e os testes pneumáticos em campo, e posterior comparação dos resultados;
- avaliação da diferença de eficiência entre sistemas SVEs com espaçamentos de poços de extração determinados por distribuição de pressão e por distribuição de velocidades;
- realização de ensaios de coluna com solos arenosos da Formação São Paulo, contaminados por gasolina, para determinação de faixas de número de trocas de ar, aplicáveis para o caso de remediação por SVE;
- comparação das concentrações de voláteis de gasolina obtidas em campo por equipamento portátil com as concentrações obtidas em laboratório por análise de cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massa, e proposição de correlações.

REFERÊNCIAS

API - American Petroleum Institute. **Fate of spilled oil in marine waters: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it?** Washington, 1999. 43 p. (API Publication 4691).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1527**: standard guide for environmental site assessments: phase I - environmental site assessment process. West Conshohocken, 1997. 35 p.

_____. **ASTM E-1903**: standard guide for environmental site assessments: phase II - environmental site assessment process. West Conshohocken, 1997. 14 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB 3324**: solo – determinação do índice de vazios máximo de solos não coesivos. Rio de Janeiro, 1990. 6 p.

_____. **MB 3388**: solo – determinação do índice de vazios mínimo de solos não coesivos. Rio de Janeiro, 1991. 14 p.

_____. **NBR 6457**: amostras de solo – preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 1986. 9 p.

_____. **NBR 6459**: solo – determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984. 6p.

_____. **NBR 6508**: grãos de solo que passam na peneira de 4,8mm – determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 1984. 8 p.

_____. **NBR 7180**: solo – determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro, 1984. 3 p.

_____. **NBR 7181**: solo – análise granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

_____. **NBR 13292**: solo – determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante. Rio de Janeiro, 1995. 8 p.

_____. **NBR 15495 – 1: poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulares - parte 1: projeto e construção.** Rio de Janeiro, 2007. 25 p.

BAEHR, A.L; HULT, M.F. Evaluation of unsaturated zone air permeability through pneumatic tests. **Water Resources Research**, v. 27, n. 10, p. 2605 – 2617, 1991.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços.** Resolução n. 273, 29 de novembro de 2000. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 08 de jan. 2001. N. 05, p. 20 - 23.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Fixa em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina.** Portaria n. 143, 27 de junho de 2007. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 29 de jun. 2007. Seção 1, p. 9.

BW TECHNOLOGIES. **GasAlertMicro 5 and GasAlertMicro 5 PID – user manual.** Canada, 2006. 82 p.

CCOHS - Canadian Centre for Occupational Health and Safety. **Flammable and Combustible Liquids – Hazards.** Atualizado em: set. 2008. Disponível em: <<http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/flammable/flam.html>>. Acesso em: fev. 2009.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas.** 2. ed. São Paulo: CETESB/GTZ, 1999. Atualizado em 2001.

_____. **Relação de áreas contaminadas do Estado de São Paulo.** Atualizada em: nov. 2007. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp>. Acesso em: jan. 2008.

CHOU, J. **Hazardous gas monitors - a practical guide to selection, operation and applications.** New York: McGraw-Hill and SciTech Publishing, 1999. 258 p.

COLLINS, C.H. **Introdução a métodos cromatográficos.** 5 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1993. 263 p.

COREY, A.T. **Mechanics of immiscible fluids in porous media**. 3th ed. Colorado: Water Resources Publications, 1994. 247 p.

DOMENICO, P.A; SCHWARTZ, F.W. Remediation: overview and removal options. In: **Physical and chemical hydrogeology**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. Chapter 20, p. 417 – 441.

FETTER, C.W. Site remediation. In: **Contaminant hydrogeology**. New York: Macmillan Publishing Company, 1992. Chapter 9, p. 392 – 443.

IGNATIUS, S.G. **Fluxo unidirecional de gás através de um solo compactado – determinação laboratorial dos parâmetros**. 1999. 333 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

JOHNSON, P.C et. al. **Vacuum vapor extraction**. United States of America: WASTECH, 1994. 182 p. v. 8. (Series Innovative Site Remediation Technology).

KARICKHOFF, S.W. Semi-empirical evaluation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. **Chemosphere**, v. 10, n. 8, p. 833 – 846, 1981.

LAMBE, T.W.; WHITMAN, R.V. **Soil mechanics**. New York: John Wiley & Sons, 1969. 530 p.

MALLINCKRODT BAKER. **Material safety data sheet (MSDS)**. Atualizado em: abr. 2007. Disponível em: <<http://www.mallbaker.com>>. Acesso em: jan. 2009.

MASSMANN, J.W. Applying groundwater flow models in vapor extraction system design. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, n. 1, p. 129 – 149, 1989.

NIOSH. National Institute for Occupational Safety Health. Volatile organic compounds (screening): method 2.549. In: **NIOSH manual of analytical methods (NMAM)**. 4th ed. Washington: U.S. Government Printing Office, 1996. Issue 1.

_____. **NIOSH pocket guide to chemical hazards**. 3rd ed. Cincinnati, 2007. 454 p. (Publication nº. 2005-149).

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

PETROBRÁS. Petrobrás Distribuidora S/A. [2008-b]. Disponível em: <<http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf>>. Acesso em: jan. 2008.

_____. Petróleo Brasileiro S/A. [2008-a]. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/index.asp>>. Acesso em: jan. 2008.

PINTO, C.S. **Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas**. 2 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 355 p.

RICCOMINI, C.; COIMBRA, A.M. Geologia da bacia sedimentar. In: NEGRO, A. et al. **Solos da cidade de São Paulo**. São Paulo: Associação Brasileira de Mecânica dos Solos (ABMS) e Associação Brasileira de Engenharia de Fundações e Serviços Geotécnicos Especializados (ABEF), 1992. Capítulo 2, p. 37 – 94.

SÃO PAULO. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências**. Decisão de Diretoria n. 195, 23 de novembro de 2005. Diário Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, 03 de dez. 2005. Seção 1, p. 22.

_____. **Dispõe sobre o procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas**. Decisão de Diretoria n. 103, 22 de junho de 2007. Diário Oficial do Estado de São Paulo, São Paulo, 27 de jun. 2007. Seção 1, p. 34.

SILVA, B.C.P. **Elementos finitos para modelagem da sorção de contaminantes orgânicos na fração orgânica dos solos**. 2005. 100 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

SUGUIO, K. **Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998. 1.222 p.

TAKESHITA, E.V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físico-químicos**. 2006. 102 p. Dissertação (Mestrado) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

USACE - Army Corps of Engineers. **Engineering and design – soil vapor extraction and bioventing**. Washington, 2002. 424 p. (EM-1110-1-4001).

USEPA - Environmental Protection Agency. **Presumptive remedies site characterization and technology selection for CERCLA sites with volatile organic compounds in soils**. Washington, 1993. 26 p. (EPA-540-F-93-048).

_____. Soil vapor extraction. In: **How to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites – a guide for corrective action plan reviewers**. Washington, 1994. Chapter 2, p. II-1 – II-31. (EPA-510-R-04-002).

_____. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tanks sites – a guide for state regulators**. Washington, 1996. 165 p. (EPA-510-R-96-01)

_____. **Treatment technologies for site cleanup: annual status report**. 12nd ed. Washington, 2007. 66 p. (EPA-542-R-07-012).

_____. **List of all NPL sites**. Atualizado em: dez. 2008-a. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/supercpad/cursites/srchsites.cfm>. Acesso em: jan. 2009.

_____. **Petroleum oils**. [2008-b]. Disponível em: <http://www.epa.gov/emergencies/content/learning/oilprops.htm>. Acesso em: jan. 2008.

_____. **Inventory of CERCLIS and archived sites by state**. Atualizado em: jan. 2009. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/sites/products/archinv.htm>. Acesso em: jan. 2009.

YANG, Y.J.; GATES, T.M.; EDWARDS, S. SVE design: mass transfer limitation due to molecular diffusion. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, n. 9, p. 852 – 860, 1999.

ANEXO A – LEITURAS DAS CONCENTRAÇÕES VOC E
PORCENTAGENS DE LEL

Tabela 1. Concentrações de VOC (ppm) na base isobutileno e porcentagens LEL (%) na base metano para os PEs. Algumas leituras não foram realizadas em virtude da ocorrência de interferências (continua).

DATAS	PE-01		PE-02		PE-03		PE-04		PE-05		PE-07		PE-08		PE-09		PE-10		PE-11		PE-12		PE-13		PE-14		
	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	
08/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	456	15	279	19	
11/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	215	0	58	10	85	0	0	0	0	9	86	15	532	30	1.000	13	
14/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	120	0	0	0	0	0	0	0	9	62	13	367	13	1.000	9		
14/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	360	2	0	0	9	0	0	0	9	143	25	700	53	1.000	77		
16/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	77	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	314	6	1.000	5		
17/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	72	0	0	0	0	0	272	0	220	0	274	0	442	0	1.000	0	
18/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	77	0	0	0	0	0	0	0	0	107	5	164	3	1.000	7		
21/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	81	0	0	0	0	0	0	0	0	42	0	250	13	1.000	7		
21/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	74	0	290	11	1.000	8
22/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	53	0	0	0	0	0	27	0	29	0	66	0	239	11	874	5	
22/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95	0	0	0	0	0	0	0	52	0	52	0	307	12	83	0	
23/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	51	2	234	17	585	7	
23/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	404	6	0	0	0	0	0	0	1	0	156	25	662	32	1.000	47	
24/05/07	0	0	45	0	58	0	41	0	13	0	118	0	0	0	138	3	380	7	302	5	388	4	545	5	1.000	9	
24/05/07	0	0	0	0	2	0	5	0	0	0	174	3	0	0	5	0	9	0	8	0	582	4	680	4	1.000	15	
25/05/07	0	0	0	0	0	0	3	0	1	0	94	0	0	0	3	0	48	0	26	0	364	0	525	0	1.000	13	
25/05/07	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	59	0	0	0	11	0	3	0	3	0	287	3	455	4	1.000	10	
28/05/07	0	0	0	0	0	0	4	0	1	0	100	0	0	0	7	0	29	0	17	0	212	3	384	7	1.000	17	
28/05/07	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	68	0	0	0	2	0	10	1	13	0	73	12	320	13	1.000	15	
29/05/07	0	0	0	0	0	0	9	1	0	0	101	5	0	0	7	0	18	4	14	1	115	19	321	22	1.000	23	
29/05/07	0	0	0	0	0	0	9	2	0	0	107	1	0	0	5	0	5	1	0	0	8	3	196	17	984	14	
30/05/07	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	98	4	0	0	0	1	8	0	7	0	33	3	244	30	1.000	31	
30/05/07	0	0	0	0	0	0	17	0	0	0	89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	1	387	35	1.000	33	
31/05/07	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0	114	1	0	0	0	0	0	0	0	0	43	1	307	32	1.000	27	
31/05/07	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	117	1	0	0	0	0	0	0	0	0	42	3	221	17	1.000	26	
01/06/07	0	0	0	0	0	0	13	1	0	0	107	1	0	0	0	0	4	0	1	0	40	1	240	15	1.000	29	
01/06/07	0	0	0	0	0	0	4	1	0	0	-	-	0	0	50	2	0	1	0	1	94	10	215	10	930	61	
01/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	605	4	0	0	0	0	0	0	0	0	185	34	670	14	1.000	24	
02/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	590	3	0	0	0	0	0	0	0	0	48	0	438	8	1.000	6	
02/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	460	0	0	0	65	0	0	0	0	0	148	24	656	23	1.000	34	
03/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	277	0	0	0	0	0	0	0	0	0	133	24	611	20	1.000	15	
03/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	427	0	0	0	96	0	0	0	0	0	163	34	607	21	1.000	34	

Tabela 1. Concentrações de VOC (ppm) na base isobutileno e porcentagens LEL (%) na base metano para os PEs. Algumas leituras não foram realizadas em virtude da ocorrência de interferências (continuação).

DATAS	PE-01		PE-02		PE-03		PE-04		PE-05		PE-07		PE-08		PE-09		PE-10		PE-11		PE-12		PE-13		PE-14	
	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)
06/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	176	0	0	0	0	0	0	0	0	0	67	34	261	21	1.000	34
06/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	485	0	0	0	56	0	0	0	0	0	178	41	673	17	1.000	37
08/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	440	0	0	0	95	0	0	0	0	0	158	48	684	19	1.000	30
11/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	437	0	0	0	115	0	0	0	0	0	157	44	631	14	1.000	25
12/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	534	0	0	0	102	0	0	0	0	0	167	39	653	14	1.000	23
13/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	217	0	0	0	90	0	0	0	0	0	207	23	652	16	1.000	24
14/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	317	0	0	0	73	0	0	0	0	0	197	24	676	14	1.000	20
15/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	443	0	0	0	104	0	0	0	0	0	157	32	610	10	1.000	20
21/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	574	0	0	0	141	0	0	0	0	0	130	29	634	9	1.000	19
14/09/07	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	5	0	104	0	6	0	2	0	58	13	477	14	1.000	20
26/09/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	74	0	4	0	12	0	25	12	374	15	1.000	17
04/10/07	0	0	0	0	5	0	3	0	0	0	11	0	19	0	57	0	18	0	23	0	155	3	328	4	1.000	18
10/10/07	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	5	0	3	0	96	0	3	0	13	0	39	12	307	10	1.000	16
17/10/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	4	0	114	0	4	0	12	0	36	11	296	8	1.000	13
22/11/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	43	0	2	0	3	0	12	0	255	5	1.000	7
14/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	24	0	2	0	4	0	18	3	417	7	926	5
18/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37	0	0	0	0	0	23	12	502	9	995	5
20/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	0	0	0	0	0	7	0	439	12	147	2
26/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	11	7	391	10	1.000	5
27/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0	0	10	7	383	8	985	2
03/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0	0	0	11	9	374	7	928	0
04/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	23	0	0	0	0	0	12	10	428	6	1.000	6
11/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	21	0	0	0	0	0	12	8	424	6	1.000	5
18/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	5	0	355	7	597	0
01/02/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0	0	0	6	0	363	6	1.000	10
12/02/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	3	0	158	0	392	0
13/02/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	3	0	97	0	399	0

Tabela 2. Concentrações de VOC (ppm) na base isobutileno e porcentagens LEL (%) na base metano para os PVs. Algumas leituras não foram realizadas em virtude da ocorrência de interferências (continua).

DATAS	PV-01		PV-02		PV-03		PV-04		PV-05		PV-06		PV-07		PV-08		PV-09		PV-10		PV-11		PV-12		PV-13		PV-14	
	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)
21/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	138	0	445	6	0	0	0	0	0	0	6	0	35	89	65	315	58	
21/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	210	0	780	10	0	0	0	0	0	0	6	0	42	94	64	336	50	
22/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	83	0	175	0	0	0	0	0	0	0	7	0	19	84	50	378	42	
22/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	167	0	53	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	360	75	387	34	
23/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	147	4	163	10	0	0	0	0	0	0	5	0	15	290	83	560	50	
23/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	367	1	1.000	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	475	2	147	0	
24/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	370	0	1.000	20	0	0	0	0	0	1	0	102	18	422	7	175	0	
24/05/07	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	757	20	1.000	50	0	0	0	0	13	15	49	100	124	100	294	100	712	80
25/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	110	9	432	3	1.000	29	0	0	0	0	4	5	36	100	100	100	234	100	400	100
25/05/07	0	0	0	0	4	0	0	0	42	0	670	20	980	64	0	0	0	0	20	12	52	100	112	100	320	100	420	100
28/05/07	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0	430	6	1.000	27	0	0	0	0	3	5	40	100	130	100	205	100	847	100
28/05/07	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	52	0	1.000	84	0	0	0	0	59	14	67	100	172	100	470	100	757	100
29/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	110	7	874	59	0	0	0	0	14	11	58	100	144	100	373	100	772	100
29/05/07	0	0	0	0	7	0	0	0	18	0	687	24	1.000	100	0	0	0	0	32	16	63	100	117	100	480	100	645	100
30/05/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	430	24	1.000	47	0	0	0	0	14	7	47	100	98	100	304	100	507	100
30/05/07	0	0	0	0	7	0	0	0	14	0	615	33	900	78	0	0	0	0	24	7	56	100	115	100	272	100	467	100
31/05/07	0	0	0	0	8	0	0	0	17	0	302	14	987	60	0	0	0	0	23	5	60	100	56	18	575	100	840	100
31/05/07	0	0	0	0	6	0	0	0	21	0	574	23	998	79	0	0	0	0	32	8	68	100	75	20	620	100	780	100
01/06/07	0	0	0	0	3	0	0	0	0	1	340	16	1.000	45	0	0	0	0	17	4	52	100	107	97	197	100	507	43
01/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0	790	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	2	0	
01/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	112	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
02/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	40	16	364	45	0	0	0	0	0	4	0	100	0	97	412	100	51	43
02/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	265	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	74	0	0	0	
03/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	204	14	0	0	
03/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	
06/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	31	0	38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	36	0	0	0	
06/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
08/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	
11/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	
12/06/07	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
14/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tabela 2. Concentrações de VOC (ppm) na base isobutileno e porcentagens LEL (%) na base metano para os PVs. Algumas leituras não foram realizadas em virtude da ocorrência de interferências (continuação).

DATAS	PV-01		PV-02		PV-03		PV-04		PV-05		PV-06		PV-07		PV-08		PV-09		PV-10		PV-11		PV-12		PV-13		PV-14	
	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)	VOC (ppm)	LEL (%)
15/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21/06/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14/09/07	3	0	2	0	2	0	2	0	2	0	2	0	-	-	3	0	2	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26/09/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
04/10/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10/10/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17/10/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22/11/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
18/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27/12/07	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
03/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
04/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
18/01/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
01/02/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
12/02/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13/02/08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0