UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900007363

AMOSTRADORES DE VAPORES DO SOLO (AVS): DESENVOLVIMENTO DE UMA TÉCNICA PARA A DETECÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS CONTAMINADAS POR SOLVENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS. ESTUDO DE CASO DE PORTO FELIZ - SÃO PAULO

Ricardo César Aoki Hirata

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T.1692 e.3
U. S. P.

Orientador: Prof. Dr. Robert William Cleary

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome	ass.
Presidente:	Dr. Robert W.Cleary	R. Cleary
Examinadores:	Dr. Samuel M.Branco	S. Branco
	Dr. Alberto Pacheco	Alberto Pacheco

São Paulo
1990

"Eu não sei o que você quer dizer por 'glória' ", disse Alice.

Humpty Dumpty sorriu com desdém. "É claro que não, até que eu lhe diga. Significa: 'há um belo argumento decisivo para você.' "

"Mas 'glória' não significa 'um belo argumento decisivo' ", objetou Alice.

"Quando *EU* uso uma palavra", disse Humpty Dumpty, num tom de deboche, "ela significa apenas aquilo que eu quero que ela signifique, nem mais, nem menos."

"A questão é", disse Alice, "se você pode fazer com que as palavras signifiquem tantas coisas diferentes."

"A questão é", disse Humpty Dumpty, "quem é o senhor — isto é tudo." (L. Carroll, *Alice's Adventures in Wonderland — Through the Looking Glasse*, p. 247).

À
Rosinha Beatriz Gouvea da Silva

AGRADECIMENTOS

Agradecer só é pouco.

Realmente tive muita ajuda para realização deste trabalho.

Fico contente com o término da empreitada e principalmente por ter podido contar com antigos amigos e vários outros que fiz no transcurso desta dissertação.

Dentre todos, agradeço com especial reconhecimento e gratidão:

- Ao Professor Robert William Cleary, Bob, meu orientador, pelas discussões dos trabalhos de pesquisa, ajudando no desenvolvimento da idéia do método de Amostragem de Vapores do Solo e acesso a ampla bibliografia utilizada.

- Ao Engenheiro Caraí Ribeiro de Assis Bastos, da CETESB, pela ajuda na concepção e elaboração dos equipamentos utilizados, pela participação nos trabalhos de campo, pela leitura e sugestões do texto desta dissertação e sobretudo por sua amizade.

- Ao Geólogo Gerôncio de Albuquerque Rocha, da Prefeitura Municipal de São Paulo, pelo incentivo e amizade, proporcionando e criando espaços no DAEE, para que eu pudesse realizar este projeto.

- À Química Cacilda Jiunko Aiba, da CETESB, por ter permitido a realização das análises químicas, incentivando a realização deste projeto de pesquisa, ajudando no desenvolvimento e adaptação das análises químicas laboratoriais e orientação, de forma amiga, das diversas etapas deste trabalho.

- Aos Engnheiros Antônio Carlos Tesini e Adimir Umberto Santili e ao Tecnólogo Armando Tobias de Aguiar, do DAEE pela intensa participação nos trabalhos de campo, ajuda na confecção de relatórios e apoio, sobretudo quando da minha ausência do país.

- À Engenheira Jesler Peixoto de Melo e aos químicos Carlos Donizeti Cordeiro e Veralice Coti Xavier da CETESB, pela realização das análises químicas, que sem o empenho, paciência e dedicação, este trabalho de certo não se realizaria.

- Às amigas geólogas do Instituto Geológico, Sueli Yoshinaga, Mara Akie Iritani, Amélia João Fernandes, pelo incentivo constante nesta pesquisa e na minha vida profissional, pela leitura crítica dos manuscritos e apoio para que este trabalho chegasse a bom termo.

- Ao Engenheiro Rodrigo César de Araújo Cunha pelas sugestões, leitura deste texto e pela ajuda nos experimentos de lixiviação em laboratório.

- À Sandra Moni, do Instituto Geológico, pela excelente datilografia e paciência na execução dos trabalhos.

- À Professora Claudia Coelho de Segadas Vianna pela leitura deste texto, incentivo na realização desta pesquisa e companheirismo durante este mestrado.

- Ao Engenheiro Marcelo Cabral Jahnel, amigo de vários anos, pela leitura dos manuscritos da dissertação e pelas "barras" que me ajudou a atravessar nestes últimos anos.

- Ao Engenheiro Paulo Choei Hokama da CETESB, pelas análises em cromatógrafo de gas/espctômetro de massa de amostras de vapores do solo e águas subterrâneas.

- Ao Geólogo e amigo Daniel Carmineiro Gomes, pelo incentivo e acompanhamento dos trabalhos de campo.

- Ao Professor José Milton Benetti Mendes, do CEPAS/IGUSP pela leitura e sugestões ao texto.

- À amiga e Jornalista Angélica Ricco Gomes pela correção do português dos originais.

- Ao Instituto Geológico da Secretaria do Meio Ambiente, órgão que trabalho, na pessoa do Geólogo Julian Garcia Alves de Almeida, pela disposição da infraestrutura da instituição e liberação para a realização deste projeto de pesquisa.

- Ao Departamento de Água e Energia Elétrica - DAEE, órgão que trabalhei, que permitiu a realização dos trabalhos de campo e custeio das análises químicas.

- À Companhia de Teconologia de Saneamento Ambiental - CETESB, pela possibilidade de utilizar suas instalações.

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo auxílio financeiro para realização desta tese, através do processo nº 86/2257-0.

- Aos amigos Geólogo Seiju Hassuda, Geóloga Márcia Maria Nogueira Pressinotti, Geógrafa Silvana Aparecida Peres de Castro, Geólogo Geraldo Hideo Oda e ao Tecnólogo Roque Nogueira dos Santos pela "força".

RESUMO

A Amostragem de Vapores do Solo (AVS) é uma técnica introduzida recentemente e usada para detecção, de forma indireta, da contaminação das águas subterrâneas por solventes orgânicos-voláteis, incluindo entre estes, os chamados DNAPL. O rápido desenvolvimento desta técnica foi motivado pela dificuldade e elevados custos que estão envolvidos os métodos tradicionais na avaliação do impacto de um acidente com substâncias organo-sintéticas. Tais métodos implicam na perfuração de numerosos poços de monitoração associados a um programa de coleta de água e análise.

Dadas as características destes produtos químicos de não apresentarem contrastes elétricos e possuirem baixa solubilidade em água, métodos geofísicos comumente usados (eletroresistividade e eletromagnéticos) não têm se mostrado eficazes.

A técnica AVS envolve a extração de uma pequena quantidade de gases succionado do solo a pouca profundidade e sua análise em campo ou laboratório, identificando os compostos presentes e correlacionando as composições dos vapores e das águas subterrâneas. O princípio de detecção relaciona-se com o estabelecimento de um gradiente de concentração química na zona não saturada, resultando um fluxo difusivo ascendente do contaminante nas áreas onde as águas subterrâneas se acham poluídas.

O presente trabalho desenvolve a técnica AVS inovando na forma de aprisionamento de vapores, quando se sugere o uso de colunas adsorventes duplas de carvão ativado, e adapta procedimentos de laboratório, com uso de cromatografia gasosa, para análise de colunas e identificação dos poluentes.

Esta dissertação apresenta os resultados do uso da técnica AVS desenvolvida neste estudo, quando da aplicação pioneira no Brasil, acidente ambiental ocorrido em Porto Feliz (SP), onde o vazamento de um tanque de solventes orgânicos causou a contaminação de expressiva porção do aquífero.

O AVS permitiu avaliar com sucesso a extensão do acidente de poluição no aquífero e em subsuperfície e o formato da pluma contaminante. O mapeamento com AVS definiu três zonas com diferentes concentrações de vapores: altas, médias e baixas e mostrou que a pluma está se deslocando no sentido SE para NW atingindo, no momento, uma área de 113.000 m^2. A coleta de vapores do solo a diferentes profundidades possibilitou o estabelecimento das taxas de volatilização, quantificando o fluxo vertical de tetracloreto de carbono em $1,0 \times 10^{-5} \pm 6,9 \times 10^{-7}$ $\mu g/m^2/s$ e clorofórmio em $6,4 \times 10^{-5} \pm 1,7 \times 10^{-5}$ $\mu g/m^2/s$. Os resultados das amostras de água subterrânea e vapores do solo permitiram estabelecer correlações bastante expressivas de 0,9 e 0,8 para o clorofórmio e tetracloreto de carbono. Com o intuito de medir o tempo de trânsito e volatilização dos compostos halogenados de interesse em meio não saturado, foram preparados experimentos envolvendo colunas de areia em laboratório. Os testes permitiram avaliar as perdas por volatilização do clorofórmio e tetracloreto de carbono numa razão de 20 e 30%,

após 30 horas de experimento. Esta dissertação analisa também, de forma crítica, trabalhos publicados por outros pesquisadores, permitindo avaliar a técnica aqui proposta comparativamente a outras.

A pesquisa em quase 100 documentos possibilitou estabelecer alcances e restrições do método, dando ênfase na influência do meio e dos compostos no sucesso do uso do AVS, tema ainda pouco explorado por pesquisadores desta técnica. Este estudo sugere ainda uma classificação em 6 grupos do método AVS, segundo sua configuração e forma de aprisionamento e análise dos contaminantes.

ABSTRACT

Soil-gas sampling is a recently introduced technique for the indirect detection of groundwater contamination by volatile organics, including dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs), such as those involved in the Porto Feliz accident. The rapid development of this technique was prompted by the difficulties and high costs that are involved in the evaluation of the impact of an accident with synthetic organic substances using traditional methods. The traditional approach involves the drilling of many monitoring wells to be used subsequently in a groundwater sampling and laboratory analysis program. In the Porto Feliz case, the chemical compounds involved showed negligible electrical contrast and low solubility in water, making commonly used geophysical methods, such as electrical resistivity and electromagnetic induction logging, inapplicable.

The soil gas sampling technique involves the extraction of a small amount of soil gas from a shallow depth with subsequent analysis in the field or laboratory, identifying the compounds present and correlating the vapor composition with the composition of the underlying groundwater. The principle behind the technique is related to the establishment of a chemical concentration gradient in the unsaturated zone which causes an upward diffusive flux of contaminants in areas where the underlying groundwater is contaminated with volatile organics.

The present research developed a soil gas sampling technique which is innovative in both the manner gases are captured, through the use of a double activated carbon column apparatus, and in the laboratory procedures used to analyze the columns and identify the pollutants with gas chromatography. The dissertation presents the results of the application of the soil gas sampling technique developed in this study to the environmental accident which occured in Porto Feliz when a large solvent tank leaked and contaminated a significant portion of the underlying aquifer. It is the first application of the soil gas sampling technique in Brasil. The technique allowed the successful evaluation of the extent of aquifer contamination and the shape of the groundwater plume. Plume mapping using soil gas concentrations defined three zones with different vapor concentration levels: high, medium and low. It also showed the plume moving in a SE to NW direction, contaminating 113,000 m^2 at the present time.

The extraction of vapors at different depths allowed the calculation of soil gas emission flux rates of $1{,}0 \times 10^{-5} \pm 6{,}9 \times 10^{-7}$ and $6{,}4 \times 10^{-5} \pm 1{,}7 \times 10^{-5}$ $\mu g/m^2/s$ for chloroform and carbon tetrachloride respectively. The results of groundwater and vapor sampling showed excellent correlation coefficients of 0,9 and 0,8 for chloroform and carbon tetrachloride respectively.

With the idea of measuring the travel time and volatilization of halogenated organics of interest in the unsaturated zone, experiments involving sand columns were prepared in the laboratory. The tests allowed the evaluation of volatilization losses of

chloroform and carbon tetrachloride on the order of 20 and 30% respectively after 30 hours of flow.

The dissertation constructively analyzes studies published by other researchers, allowing a comparative evaluation of their techniques with the technique developed in this study. A review of more than 100 published documents on the subject allowed the establishment of restrictive limits on the method, highlighting the influence of the medium and the physico-chemical properties of the chemical compounds on the success of the soil gas sampling technique. The literature review also resulted in classifying soil gas sampling into 6 groups according to the physical method used, the manner of gas capturing and the method of analyzing the gases.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS iii
LISTA DE QUADROS iv
LISTA DE FIGURAS v
1 - INTRODUÇÃO 1
1.1 - Considerações Gerais 1
1.2 - Objetivos 3
2 - O MOVIMENTO E COMPORTAMENTO DE GASES/VAPORES NA ZONA NÃO-SATURADA 4
2.1 - Transferência do Contaminante da Fase Líquida para a Fase Gasosa 4
2.2 - Movimento de Gases/Vapores na Zona Não-Saturada 7
2.3 - Perdas para a Atmosfera 12
3 - OS AMOSTRADORES DE VAPORES DO SOLO (AVS): UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
3.1 - Evolução do Conhecimento dos Amostradores de Vapores do solo 15
3.2 - Os Métodos de Amostragem de Vapores do Solo (AVS) 17
3.3 - Características Físico-Químicas do Meio e do Contaminante e a sua Detecção pelos AVS 21
3.4 - Análise de Casos com Uso de AVS 26
4 - APLICAÇÃO DO MÉTODO DE AMOSTRAGEM DE VAPORES DO SOLO NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS POR SOLVENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS: O ESTUDO DE CASO DE PORTO FELIZ 35
4.1 - Histórico do Acidente 35
4.2 - Descrição da Área 38
4.3 - Aspectos Fisioclimatológicos 38
4.4 - Geologia Local 39
4.5 - Hidrogeologia 43
5 - MATERIAIS E MÉTODOS 47
5.1 - Amostradores de Vapores do Solo 47
Carvão ativado e as colunas de adsorção 47
5.2 - Procedimentos de Amostragem dos AVS 49
5.3 - Amostragem de Águas Subterrâneas 51

5.4 - Ensaios de Laboratório: Colunas de Areia e o Transporte em Meio Não-Saturado 53
5.5 - Procedimentos Analíticos 55
6 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 56
6.1 - Detecção de Vapores na Zona Não-Saturada 56
6.2 - O Fluxo Vertical dos Vapores e Perdas à Atmosfera 56
6.3 - O Mapeamento Horizontal 67
6.4 - As Águas Subterrâneas 71
6.5 - A Correlação dos Resultados dos AVS e das Águas Subterrâneas 78
6.6 - Resultado dos Testes em Coluna de Areia 83
7 - CONCLUSõES 89
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91
9 - BIBLIOGRAFIA 98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Tempo teórico de difusão através do solo, em dias, para percorrer 1,0m, para vários compostos, considerando a fórmula 9 13

TABELA 2 - Ponto de coleta de água, características do tipo de captação e forma de coleta 52

TABELA 3 - Resultado das amostragens de vapores do solo 57

TABELA 4 - Características físico-químicas dos contaminantes e concentrações nas águas subterrâneas e em vapores do solo obtidas no poço da chácara Ilha Bela e USA Chemical Ltda 61

TABELA 5 - Concentrações nas águas subterrâneas e em vapores do solo de diversos pontos e datas 62

TABELA 6 - Cálculo de fluxo vertical dos vapores em 3 pontos a partir das concentrações em 2 profundidades 64

TABELA 7 - Concentrações em pontos de água 72

TABELA 8 - Resultado da lixiviação de coluna de areia, com injeção de solução de cloreto, em regime saturado 84

TABELA 9 - Lixiviação e volatilização da coluna de areia, com injeção de solução de tetracloreto de carbono e clorofórmio, em regime não saturado com simulação de 4 períodos de chuva 86

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Principais relações para a definição do coeficiente de difusividade no ar (D) e no solo (D') 9

QUADRO 2 - Métodos de Amostragem de Vapores do Solo (AVS) e principais características 18

QUADRO 3 - Características dos poluentes e do meio e influências no método AVS 23

QUADRO 4 - Resumo de estudos de caso com uso de AVS 28

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Diagrama ilustrando o princípio do método de Amostragem de Vapores do Solo 2

FIGURA 2 - Efeito da quantidade de carbono orgânico total (foc) e da evaporação (E) no fluxo de volatilização, para compostos químicos 11

FIGURA 3 - Equipamentos de Amostragem de Vapores do Solo 19

FIGURA 4 - Classificação de compostos químicos segundo a adequabilidade para detecção pelo método AVS 24

FIGURA 5 - Fatores que influenciam o movimento de vapores/gases em subsuperfície 25

FIGURA 6 - Comparações entre mapas de isoconcentração de benzeno e tolueno em águas subterrâneas e vapores do solo 31

FIGURA 7 - Efeito do tempo de exposição na definição da pluma contaminante com uso de AVS - concentradores passivos 34

FIGURA 8 - Localização da fonte de poluição de solventes orgânicos em Porto Feliz - SP 36

FIGURA 9 - Área de estudo e arredores 37

FIGURA 10 - Seção geológica a partir de sondagens elétricas verticais (SEV) realizadas pelo DAEE (1982) 40

FIGURA 11 - Seção geológica elaborada neste trabalho a partir de poços tubulares perfurados pelo Instituto Geológico 41

FIGURA 12 - Traçado das linhas isopotenciométrica na área de estudo 45

FIGURA 13 - Esquema do instrumental de Amostragem de Vapores do Solo (AVS) 48

FIGURA 14 - Localização dos pontos de Amostragem de Vapores do Solo (AVS) 50

FIGURA 15 - Coluna de sedimentos para testes de lixiviação 54

FIGURA 16 - Defasagem entre o avanço da pluma poluente e a ascenção dos vapores à superfície 60

FIGURA 17 - Relação entre o peso molecular e o coeficiente de difusividade em meio aquoso e aéreo. (O'CONNOR et al. 1987) 66

FIGURA 18 - Concentrações relativas de vapores de clorofórmio com uso de AVS 69

FIGURA 19 - Concentrações relativas de tetracloreto de carbono com uso de AVS 70

FIGURA 20 - Concentrações de clorofórmio, tetracloreto de carbono no poço tubular da chácara Ilha Bela em relação à pluviosidade da área 76

FIGURA 21 - Concentrações de clorofórmio, tetracloreto de carbono e tricloroetileno no poço tubular da chácara Ilha Bela (B) a partir de datas próximas ao acidente 77

FIGURA 22 - Correlação entre AVS amostras de águas subterrâneas para dois contaminantes 79

FIGURA 23 - Influência da espessura da zona não-saturada no tempo de chegada e na concentração de gase/vapores 80

FIGURA 24 - Interpretação do comportamento de curvas de correlação entre concentrações de água subterrânea e vapores do solo 82

FIGURA 25 - Lixiviação de cloreto em coluna de areia em regime saturado 85

FIGURA 26 - Lixiviação de tetracloreto de carbono e clorofórmio em coluna de areia, em regime não-saturado 87

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

Quando um aquífero é contaminado por solventes organo-clorados, os métodos tradicionais usados, para avaliar o impacto de tal acidente, normalmente envolvem a perfuração de numerosos poços de observação, coleta e análise das águas, seguida de monitoração, durante um dado período. Este procedimento, além de oneroso, é demorado e tem mostrado baixa resolução.

Solventes orgânicos sintéticos são substâncias apolares ou fracamente polares que não apresentam contrastes elétricos quando dissolvidos em água. Caracterizados também por possuirem baixa solubilidade neste meio, faz com que os métodos geoelétricos, comumente usados em estudos de poluição de aquíferos (eletrorresistividade, eletromagnético), não se mostrem eficazes (CHERRY 1985, GREENHOUSE 1986).

A Amostragem de Vapores do Solo (AVS) é uma técnica introduzida recentemente e usada para a detecção, de forma indireta, da contaminação das águas subterrâneas por solventes orgânicos-voláteis.

O princípio de detecção relaciona-se com o estabelecimento de um gradiente de concentração química na zona não-saturada, resultando um fluxo difusivo ascendente do contaminante nas áreas onde as águas subterrâneas se acham poluídas (FIGURA 1). A técnica envolve a extração de pequena quantidade de vapores/gases do solo a pouca profundidade, análise e identificação dos produtos.

O presente trabalho desenvolve a técnica de Amostragem de Vapores de Solo inovando na forma de aprisionamento de vapores, quando sugere o uso de colunas duplas de carvão ativado, e adapta procedimentos de laboratório, com uso de cromatografia gasosa, para análise das colunas e identificação dos poluentes.

Com o intuito de aplicar pioneiramente a técnica de AVS no Brasil, o caso de poluição de aquífero de Porto Feliz (SP) foi estudado. A cidade foi palco de um acidente ambiental de grandes proporções, quando o vazamento de um tanque de armazenamento de solventes orgânicos sintéticos, causou a contaminação, na área industrial, de várias nascentes e porção do aquífero, inutilizando diversos poços tubulares e poços cacimba.

O uso da técnica AVS permitiu, de maneira rápida e com baixo custo de instalação e operação, o mapeamento da pluma contaminante, caracterizando-a quanto a seu formato e extensão horizontal (largura e comprimento).

Um capítulo desta dissertação é dedicado a analisar, de forma crítica, o uso desta técnica por outros pesquisadores, enfocando estudos de caso, procedimentos de coleta e de identificação de poluentes, alcances e restrições do método em quase 100 trabalhos. Tal pesquisa bibliográfica permitiu classificar em 6 grupos as técnicas de AVS, segundo sua configuração na tomada da amostra de gases. Da mesma forma, foram

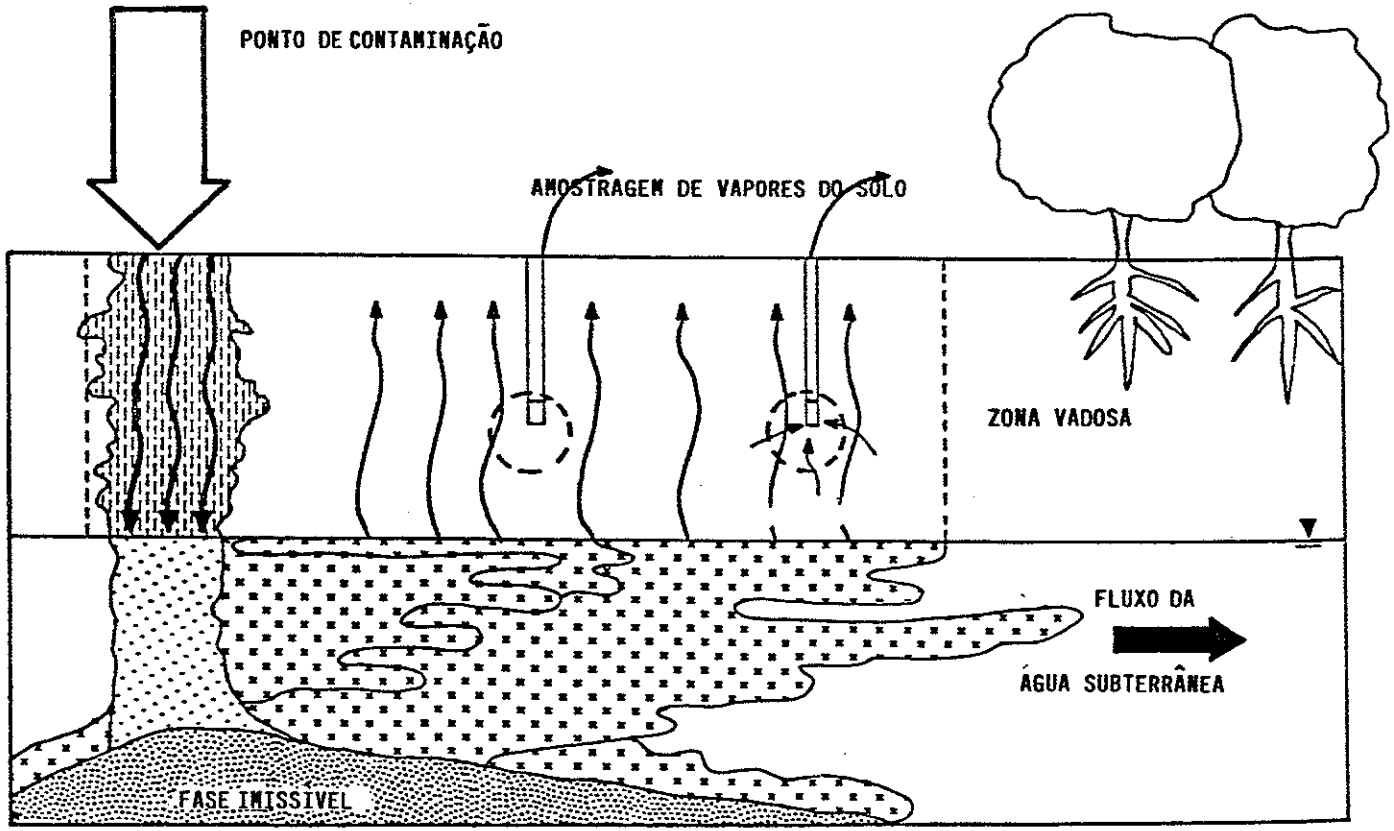


FIGURA 1. Diagrama ilustrando o princípio do método de amostragem de vapores do solo (AVS).

estudadas as características físico-químicas do meio e do contaminante, permitindo estabelecer os principais fatores que influenciam a detecção do método.

Este estudo apresenta também alguns ensaios em laboratório de colunas de sedimentos, afim de analisar o comportamento na zona não-saturada do clorofórmio e tetracloreto de carbono. As colunas, onde foram simuladas "chuvas pluvianuais", auxiliaram na definição das taxas de volatilização e no tempo de retenção relativa entre compostos.

1.2 - Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- desenvolvimento de uma técnica capaz de detectar de forma indireta, a contaminação em subsuperfície (zona não-saturada e aquífero) por solventes orgânicos sintéticos voláteis, onde métodos geofísicos tradicionais não são eficazes e onde poços de monitoração são altamente custosos;

- demonstrar a aplicabilidade do método desenvolvido em estudo de contaminação em Porto Feliz, definindo a extensão horizontal e longitudinal da "pluma" de poluentes (solventes orgânicos) no subsolo;

- levantamento e análise crítica de trabalhos que versam sobre a técnica de Amostragem de Vapores do Solo, identificando os métodos usados e alcances obtidos.

2 - O MOVIMENTO E COMPORTAMENTO DE GASES/VAPORES NA ZONA NÃO SATURADA

O princípio do método de Amostragem de Vapores do Solo está baseado no fenômeno de fluxo vertical de compostos orgânicos voláteis a partir das águas subterrâneas contaminadas à superfície (FIGURA 1), através da zona não-saturada.

O entendimento do funcionamento, alcance e restrição do método passa necessariamente pelo estudo dos princípios que regem o comportamento e o movimento de gases/vapores em subsuperfície. Este capítulo, analisa aspectos básicos dos processos de transferência de compostos voláteis da fase líquida à fase gasosa, o movimento de gases/vapores na zona não-saturada e a perda à atmosfera.

2.1 - Transferência do Contaminante da Fase Líquida para a Fase Gasosa

A volatilização é um fenômeno físico-químico, onde um determinado composto se perde à atmosfera na forma de gases. Os mecanismos que envolvem a volatilização de uma substância são uma complexa interação de fatores, função das propriedades do contaminante e do meio. A taxa de volatilização, de compostos orgânicos, no sistema solo é afetada pelos seguintes fatores (GUENZI & BEARD 1974):

- pressão de vapor do contaminante;
- concentração do contaminante;
- características de sorção do solo;
- solubilidade do contaminante na água do solo;
- afinidade do contaminante pela matéria orgânica do solo e argila;
- temperatura, conteúdo de água, conteúdo de matéria orgânica, argila, porosidade e densidade do solo e
- movimento do ar atmosférico.

Segundo CRITES (1985), a volatilização de um composto no perfil de solo é função de três reações:

- transferência do contaminante do sítio de sorção para a solução do solo;
- movimento do contaminante da solução para a fase gasosa do solo e
- difusão do contaminante da fase gasosa do solo para a atmosfera.

A estas três reações associam-se três dependentes, respectivamente: a solubilidade do contaminante, o gradiente de concentração e a proximidade da superfície do solo.

O coeficiente de partição (Kw) entre a água e o ar de um certo composto químico orgânico em baixas concentrações permite caracterizar a volatilização do contaminante em um determinado meio. Este coeficiente pode ser definido como sendo a relação entre a concentração de equílibrio de um determinado composto na água e sua correspondente concentração no ar, a uma temperatura determinada. Dado a disponibilidade reduzida de valores de Kw, LASKOWSKI et al. (1982) sugerem que os mesmos possam ser estimados a partir do inverso da constante da lei de Henry e pela relação entre a solubilidade em água e concentração de saturação na fase gasosa. Assim, assumindo a lei dos gases perfeitos, o Kw pode ser expresso:

$$Kw = \frac{S \,.\, 0{,}062366\,(273{,}15 + T)}{V_t M} \qquad (1)$$

onde o S é a solubilidade em água do composto (ug/ml)(*1) , T a temperatura (°C), V_t a pressão saturada de vapor (mmHg) e M, o peso molecular do composto.

Compostos orgânicos halogenados, de baixo peso molecular e formadores de cadeias simples, geralmente são possuidores de baixa solubilidade relativa em água e elevada pressão saturada de vapor, o que conduz a uma rápida volatilização. Para substâncias de alto peso molecular é necessária a determinação experimental de Kw, uma vez que a relação entre aumento no peso molecular e a diminuição na pressão saturada de vapor e de solubilidade deixa de ter precisão, nestes casos (CHANG & PAGE 1984).

Cabe aqui analisar variações que podem ocorrer com a constante da lei de Henry devido a mudanças na temperatura e concentração do contaminante. MUNZ & ROBERTS (1987), estudando a constante de Henry para compostos orgânicos halogenados, incluindo clorofórmio e tetracloreto de carbono, observam aumentos na razão de 1,6 na constante para cada 10°C na temperatura, entretanto não notam variações

(*1) Optou-se pelo uso do S.I. (Sistema Internacional) para a representação das unidades, exceto em fórmulas ou notações consagradas e fórmulas empíricas tradicionais como neste caso.

significativas advindas de efeitos de concentração ou mesmo da participação de cosolventes. Da mesma forma, SPENCER & CLIATH (1970) advogam a validade da relação de Henry em variadas concentrações.

Segundo HARTLEY (1969 apud DUPONT & REINEMAN 1986), quando um contaminante evapora de uma superfície não adsorvente à atmosfera, a pressão de vapor e a difusão do contaminante serão os principais mecanismos de controle para a definição da taxa de volatilização. Desta forma, o autor define uma relação entre a massa transferida, com respeito à pressão de vapor, e a taxa de volatilização para um composto modelo, sob uma dada condição:

$$Fb = \frac{Pb\,(Mb)^{1/2}.\,Fa}{Pa\,(Ma)^{1/2}} \qquad (2)$$

onde F é a taxa de fluxo de vapor ($M/L^2/T$), P é a pressão de vapor (M/L^2), M é o peso molecular (M) e a, b indicam o composto modelo e composto volatilizado, respectivamente.

Fenômenos de adsorção na superfície da porção de sólidos dos solos reduzem a capacidade de um composto em volatilizar-se, uma vez que diminuem a sua pressão de vapor. Nestas condições a volatilização é dependente de (TRIBODEAUX 1979):

- desorção do composto da camada de líquidos que envolve os grãos;
- difusão, através dos espaços porosos, em subsuperfície até a interface solo/atmosfera e
- difusão da superfície do solo à atmosfera.

Segundo CHANG & PAGE (1984), o fenômeno de volatilização não é somente função da partição que sofre o contaminante entre a água e o ar, mas está também intimamente associado ao movimento que a substância possui na zona não-saturada e à dispersão na atmosfera. Portanto o cálculo real de perdas por volatilização deverá levar em conta tais fatores.

LASKOWSKI et al. (1982), assumindo que a taxa de volatilização é proporcional à quantidade do contaminante disponível na fase gasosa do sistema solo, propõem a seguinte relação de potencial de volatilização relativa (Vo):

$$Vo = \frac{Vp}{(S_{25} \cdot Koc)} \qquad (3)$$

onde Vp é a pressão saturada de vapor (M/L^2); S_{25} a solubilidade a 25°C (M/L^3) e Koc (L^0) o coeficiente de partição do solo/água, associado ao conteúdo de carbono orgânico.

2.2 - Movimento de Gases/Vapores na Zona Não-Saturada

A zona não-saturada, incluindo a camada de solo, é um termo que define, em oposição a aquífero, a porção do perfil do terreno em que a água não preenche todos os espaços vazios. Esta zona é constituída de três fases: sólida (matéria mineral e orgânica), líquida (solução de sais minerais e componentes orgânicos) e gasosa (gases com diversas composições). Tais fases foram uma trama onde ocorrem variadas reações físico-químicas.

A distribuição do tamanho das partículas varia amplamente e define diferentes texturas, com distintas características hidráulicas, relacionadas intimamente com os espaços vazios inter-grãos. Dois tipos de poros individuais podem ocorrer: os macro e microporos. Os primeiros permitem movimentos rápidos de fluídos, também denominados de fluxo não-darciniano, e os segundos, o movimento de gases é dificultado e o da água é restrito, primariamente, a movimentos capilares. É certo também, que o preenchimento dos espaços intergranulares pela água reduz a passagem de gases no material.

Segundo MASON & EVANS (1969) citando GRAHAM (1883, 1846 e 1863), em um meio poroso, são três os principais tipos de transporte de gases, onde se estabelece uma situação de ausência de fluxo turbulento e definidas condições isotérmicas:

- **Efusão ou Fluxo de Knudsen** ou **de Moléculas-Livre** - situação em que a pressão é tão baixa que a colisão entre moléculas pode ser ignorada, comparativamente a colisões das moléculas com as paredes do meio poroso;

- **Transpiração** ou **Fluxo Viscoso Laminar** - caso em que o gás está sujeito a um fluxo contínuo dirigido por um gradiente de pressão. Este é algumas vezes chamado de *fluxo convectivo*. Neste caso a pressão é alta o bastante para que as colisões molécula-molécula dominem as colisões molécula-parede;

- **Difusão** - situação em que diferentes espécies de uma mistura se movem por influência de um gradiente de concentração. Este é ainda um fenômeno contínuo onde é notável o predomínio das colisões molécula-molécula comparativamente a molécula-parede".

LAPPALA & THOMPSON (1984) sugerem que em área onde não haja recarga e não exista redistribuição de umidade no solo, os mecanismos dominantes de transporte na zona vadosa serão atribuídos a fenômenos associados à partição líquido-gás e difusão de gases. REICHARDT (1985) acredita que mesmo havendo correntes de convecção provocadas por diferenças de temperatura e que estabeleçam diferenças de pressão, o processo de difusão será o principal fator na transferência de gases no solo. Portanto existirá um fluxo ascendente razoável se existir um gradiente de concentração no solo.

A difusão molecular, caracterizada pela ausência de gradientes de pressão e fluxo líquido (net flux), pode ser descrita pela 1ª lei de Fick, que no caso de uma mistura binária é assim expressa:

$$q = D'_{AB} \frac{\partial C}{\partial Z} \qquad (4)$$

onde C é a concentração do contaminante (M/L^3), Z a distância entre pontos considerados (L) e D' é o coeficiente de difusão efetiva de gases (L^2/T), envolvendo dois gases A e B ; sendo que D'_{AB} pode ser definido em relação ao coeficiente de difusão de Knudsen, da forma:

$$D'_{AB} = \frac{D_{AB}}{(\epsilon/q)} \qquad (5)$$

onde ϵ/q é o fator de porosidade-tortuosidade (L^0) e D_{AB} a difusividade em meio livre (L^2/T).

A relação de Fick parte do pressuposto que se estabeleça um equilíbrio imediato entre as fases de vapor, líquida e sólida do solo e que a fase líquida se distribua homogeneamente, "umedecendo totalmente" a fase sólida (KREAMER 1982 apud MARRIN 1984).

O coeficiente de difusão efetiva é uma adaptação do coeficiente de difusão do ar, ou difusividade, às condições do meio poroso, levando em consideração a porosidade efetiva à passagem de gases e à tortuosidade do meio. O quadro 1 apresenta diversas

QUADRO 1. Principais relações para a definição do coeficiente de difusividade no ar (D) e no solo (D').

referênc.	equações de fluxos de gases-não saturado	expressões de difusividade no ar	relações empiricas	observações
MARRIN (1984)	1ª lei de Fick $q = D' \frac{dC}{dZ}$ (1) q-fluxo contaminante em 1 dimensão (M/TL^2) D' difusão efetiva $\frac{dC}{dZ}$ gradiente concentraç. ($M/L^3/L$) KREAMER (1982)	$D = \frac{10^3 \sqrt{Mr}\ (T^{1,75})}{P(Va^{1/3} + Vc^{1/3})}$ (2) D coef. difusão no ar (cm^2/s) T temperatura do ar (°C) Mr (MWa+MWc)/MWa MWc MWa peso molecular do ar (28,97g/mol) MWc peso molecular do contaminante P pressão atmosférica (atm) Va volume molec. do ar (20,1) Vc volume molec do contaminante na fase gasosa (cm^3/mol) FULLER (1966)	$D' = D.0,66\ \theta a$ (3) D'. coef difusão solo D . coef difusão ar (L^2/T) θ . pososidade a passagem de gases em meio poroso PENMAN (1940)	1.não polar ou fracam/e polar 2.difusão por estrutura química 3.diâmetro colisão estimado por difusão efetiva 4. steady-state 5.fluxo independente da umidade, estrutura e adsorção.
DEVITT (1987)	(1)	D=4300 (cm^2/d) (4) JURY et al (1983)	$D' = \frac{a^{10/3}}{\theta a}$ MILLINGTON-QUIRK	
KERFOOT (1988)	$\frac{dm}{dt} = -Ds\theta a \frac{dC}{dZ}$ (6) $\frac{dm}{dt}$ fluxo de massa θa correlação porosid. (1ª lei de ick modif.)	$Cz = Co \frac{sen\ (qZ)}{sen\ (qL)}$ (7) $q = (\frac{\mu}{DE})^{1/2}$ (8) L - profundidade águas subterran.	D' = D tortuosidade fator = Kθa (9) 0,61 θa (10) $\theta a^{3/2}$ (11) $(\theta a/\theta t)^2 \theta a^{4/3}$ 0,9 θa-0,1 (13) ENCYCLOPEDIA OF SOIL PHYS.	
WEEK (s/d)		$Dab = \frac{(PcaPcb)^{1/3}(TcTcb)^{5/12}}{P} \cdot \frac{(1/MA + 1/MB)^{1/3}}{P} \left[\frac{T}{(TcATcB)^{1/2}}\right]^6$ A B gás A B Pc pressão crítica (atm) Tc temperatura crítica (°K) M peso molecular P pressão do sistema (atm) T temperatura do sistema (°K) a= 2,745 x 10^{-4} b= 1,823 (14) SLATTERY & BIRD (1958)	$D'AB = \tau\ DAB$ (15) PENMAN (1946)	(*)inclui efeitos reação com fase líquida e solida do meio
SILKA (1988)	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}$ (16) C concent do gás no ar Z distância		$D' = D \frac{\theta a}{\theta t}^{7/3}$ (17) θt porosidade total $De = \frac{D'}{[\frac{(bKd)}{K_H} + \frac{W}{K_H} + \theta a]}$ De coef difusão no solo corr. a partição b densidade do solo seco Kd coef partição do solo K_H cte lei Henry W umidade do solo (18) θt=Wt+θa	De=0,42 m^2/d (19) De=0,74 e 0,78 m^2/d benzeno BRUELL
O'CONNORS et al (1987)		$D_{AB} = 1,9\ M^{-2/3}$		
LAPPALA & THOMPSON	(1)	(14)	(15)	

relações empíricas, para a definição da difusão efetiva ao ar livre, bem como equações de fluxo de gases em meio poroso.

O transporte de gases em um meio poroso é um processo extremamente complexo onde interagem diversos fatores ainda não completamente entendidos. Condições teóricas ideais e de laboratório propõem desenvolver modelos onde se tenta isolar difusões fickianas de fluxos knudseanos. É claro, que em condições naturais o meio, dado sua complexidade e heterogeneidade, impõe que o movimento de gases seja uma combinação de processos de difusão. Os vapores de um composto químico estarão sujeitos, ainda, em seu trajeto no meio não-saturado, a se redissolverem na fase líquida, serem adsorvidos à fase sólida ou mesmo sofrerem processos de degradação (DEVITT et al. 1987). Por fim, a atmosfera do subsolo não se apresenta homogênea, pois consiste de uma mistura de diversos componentes, que variam em composição com a profundidade, impondo diferentes comportamentos ao vapor contaminante.

Normalmente, estas complicações têm sido ignoradas em estudos de campo, e restritas a uma análise de difusão binária, sem considerar possíveis reações (WEEK s/d).

Estabelecendo as simplificações necessárias já previamente discutidas, é possível, aplicando-se 2ª lei de Fick, prever a concentração de um composto volátil a uma dada profundidade a partir da expressão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D \partial^2 C}{\partial Z^2} \qquad (6)$$

onde C (M/L^3) é a concentração do composto na atmosfera do solo, D é o coeficiente de difusão (M/L^2) e Z é a distância linear (L) na direção do fluxo.

Segundo JURY et al. (1984), compostos químicos orgânicos voláteis possuidores de valores elevados da constante da lei de Henry (> > 2,5 x 10^{-5} adimensional) e grande mobilidade dos vapores na zona não-saturada, têm seu fluxo dependente dos seguintes parâmetros:

$$\text{Fluxo proporcional a } Ci;\ Kh^{1/2};\ a^{5/3};\ Koc^{-1/2};\ foc^{-1/2} \text{ e } t^{-1/2} \qquad (7)$$

quando a taxa de evaporação do solo é zero e onde Ci é a concentração inicial; Kh a constante da lei de Henry; a o conteúdo de ar ,Koc o coeficiente de partição do carbono orgânico, foc o conteúdo de carbono orgânico e t o tempo. A evaporação tem uma nítida participação na volatilização destes compostos. Aumentos da taxa de evaporação induzem a aumentos na volatilização das substâncias. A figura 2 mostra os efeitos da evaporação no fluxo de volatilização, bem como a influência da fração de carbono orgânico (foc). É visível

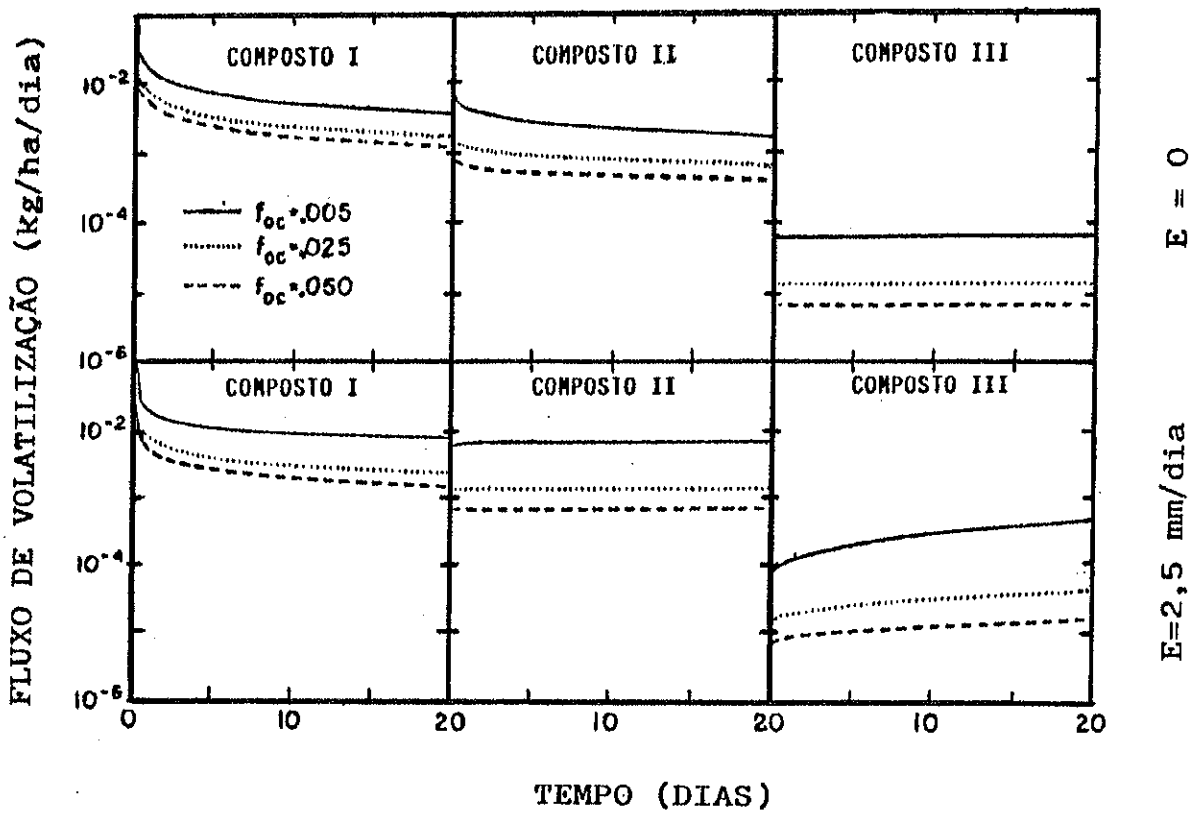


FIGURA 2. Efeito da quantidade de carbono orgânico total (foc) e da evaporação (E) no fluxo de volatilização, para compostos químicos: I - solventes voláteis; II - compostos orgânicos intermediários (K_H intermediário) e III - pesticida (JURY et al. 1984).

uma maior susceptibilidade na volatilização de compostos orgânicos com o inverso do conteúdo de carbono orgânico.

SCHWILLE (1984 apud DEVITT et al. 1987) indica que se um composto em grande quantidade possui elevada pressão parcial de vapor, seus vapores se dirigirão à interface água subterrânea-zona vadosa, uma vez que seria mais denso que o ar da atmosfera subsuperficial.

CARSLAW & JAEGER (1959 apud JURY et al. 1984) define que quando o fluxo de massa por convecção, ou aquele associado a movimento ascendentes de líquidos, for pequeno, se comparado à difusão de vapores, o tempo de difusão td (T) poderá ser escrito como:

$$td = \frac{l^2}{D'} \qquad (8)$$

onde l é a distância a ser percorrida (L) e D' é o coeficiente de difusão no solo (L^2/T), que pode ser definido pelas várias relações do quadro 1. De forma particular, àqueles compostos com elevados valores de td é válida a aproximação (JURY et al. 1984):

$$\upsilon\delta = \frac{\rho \text{ foc Koc} + \theta + \text{aKh})\, \Phi^2\ \mu^2}{\text{D Kh a}^{10/3}} \qquad (9)$$

onde , foc é o conteúdo de carbono orgânico total, Koc o coeficiente de partição do carbono orgânico, θ o conteúdo de água, a o conteúdo de ar, Kh a constante da lei de Henry, Φ porosidade. l a distância e D o coeficiente de difusão no ar.

A tabela 1 apresenta o tempo de difusão, em dias, para percorrer 1,0m de um solo ideal, de vários compostos orgânicos, incluindo pesticidas e solventes halogenados (nota-se que os valores apresentados são apenas indicativos e devem ser analisados com restrições e não tomados absolutamente).

2.3 - Perdas para a Atmosfera

Trabalhos pioneiros de BUCKINGHAM (1904 apud DEVITT et al. 1987) mostraram que mudanças na pressão atmosférica exerciam influência no transporte de gases no solo, sobretudo em camadas mais superficiais. REICHMUTH (1984 apud DEVITT et al. 1987), em estudos da migração de hidrocarbonetos, estabelece correlações entre a presença de vapores de gasolina em um porão de uma residência, a jusante de um

TABELA 1. Tempo teórico de difusão através dosolo, em dias. para percorrer 1,0m, para vários compostos. considerando a fórmula 9 e os parâmetros: $\theta = 0,3$; Jw=1cm/dia; foc=0,0125;gb=1350kg/m^3 e a = 0,2.

COMPOSTOS	TEMPO* (dias)	TEMPO** (dias)
CLOROMETANO	9	-
CLORETO DE VINILA	10	10
CLOROETANO	16	-
BROMETO DE METIL	17	10
N-OCTANO	21	10
1.1.1 TRICLOROETANO	29	-
TETRACLORETO DE CARBONO	45	30
TRICLOROETILENO	77	-
CLOROFORMIO	121	80
BENZENO	129	90
TOLUENO	143	-
CLOROBENZENO	292	230
EDC	500	-
BROMOBENZENO		5300
NAFTALENO	6.2E3	5500
NITROBENZENO	1.7E4	-
EPTC	1.1E5	-
TRIFLURALIN	2.6E5	-
FENOL	9.2E5	-
LINDANO	2.4E6	-
DIEDRIN	4.2E6	-
DDT	2.9E7	-

*DEVITT et al (1987)
**JURY et al (1984)

tanque de combustível, com períodos de fortes ventos e baixa pressão barométrica. WETHEROLD & BALFOUR (1985), a partir de estudos em laboratório e modelação matemática de casos reais, indicaram que a umidade do ar joga também importante papel nos níveis de emissões de vapores do solo à atmosfera.

A volatilização de compostos químicos a partir do solo guarda diferenças, se comparadas a corpos de águas superficiais. JURY et al. (1984), estudando estas situações, concluem que uma superfície de água livre apresenta substancialmente menos resistência à volatilização que a camada de solo (2 ordens de magnitude menor no coeficiente de partição líquido-ar). A razão apresentada pelos autores é que no sistema solo o movimento ascendente dos vapores é limitado pela adsorção e efeitos da tortuosidade (diminuindo a seção de contato vapor/atmosfera e aumentando a distância longitudinal).

Segundo JURY et al. (1980), o fluxo máximo de volatilização Jv através da superfície do solo à atmosfera pode ser descrito pela equação:

$$Jv = Co\left(\frac{D'}{t}\right)^{1/2} \qquad (10)$$

onde D' é o coeficiente de difusão no solo (L^2/T), Co concentração inicial do contaminante no solo (M/L^3) e t o tempo (T). Tal fluxo somente será estabelecido se a camada de ar atmosférico sobre o solo não oferecer resistência à volatilização e a concentração de vapores na superfície for mantida igual a zero para todo o tempo > 0.

3 - OS AMOSTRADORES DE VAPORES DO SOLO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Evolução do Conhecimento dos Amostradores de Vapores do Solo

Os primeiros trabalhos que se utilizaram do princípio de transporte de gases na zona não-saturada para a detecção de corpos ou substâncias em subsuperfícies estão associados à prospecção geoeconômica. HOROWITZ (1985) descreve que o uso de amostragens e análises de gases/vapores para o rastreamento de substâncias orgânicas voláteis foi introduzido nos anos 20 para a exploração de petróleo. Em 1940, PERMAN (apud LAPPALA & THOMPSON 1984) descreve o movimento de acetona e dissulfeto de carbono no meio não-saturado, advindo de estratos mais profundos. SOLI (1957) estuda a possibilidade da prospecção de depósitos de petróleo pela concentração relativa de bactérias oxidantes de hidrocarbonetos no solo. SLATTELY & BIRD (1959 apud LAPPALA & THOMPSON 1984) desenvolvem equações empíricas para definir o movimento de gases em meio poroso não-saturado e os coeficientes de dispersão para gases densos.

Um dos primeiros trabalhos em laboratório a enfocar a prospecção de substâncias que apresentam frações voláteis é o descrito por PERSON et al. (1965); os autores, usando radônio-222 como traçador, conseguem estabelecer os principais mecanismos que regem as emanações de gases em meio não-saturado. BOY (1967 apud API 1985) patenteia nos Estados Unidos um método de detecção de vapores originários de hidrocarbonetos em perfis de solos. Na tentativa de definir depósitos minerais, McCARTHY (1972) estuda o comportamento de vapores de mercúrio e outros compostos voláteis.

Mas foi somente nos anos 70 que surge a idéia do uso do princípio de transporte de vapores na zona não-saturada para a detecção de águas subterrâneas contaminadas por substâncias voláteis. ALBERTSEN (1978 apud API 1985), medindo mudanças no conteúdo de dissulfeto de carbono no solo e usando estas como indicadoras das atividades metabólicas sobre uma "pluma" de contaminação, estabelece algumas correlações importantes sobre a poluição de aquífero. ALBERTSEN & MATTHENESS (1978) aplicam esta metodologia para estabelecer o mapeamento da "pluma" de contaminante em um aqüífero livre.

Em 1979, importante contribuição teórica é dada por TRIBODEAUX, que estuda mecanismos e expressa quantitativamente a passagem de gases da superfície à atmosfera.

Mais recentemente, GLAUCCUM et al. (1983) usam a técnica de Amostragem de Vapores do Solo para definir uma "pluma" de benzeno em um aqüífero freático. As análises das amostras de vapores foram feitas com um analisador portátil de orgânicos (VOA).

SWALLOW & ASCHWED (1983), em experimentos controlados em laboratório, analisam o movimento de vapores de tricloroetileno, benzeno e tolueno em colunas de solo. Neste mesmo ano, o relatório "Vadose Zone Monitoring for Hazardous Waste Sites", preparado pela Kamon Tempo para a U.S.EPA, faz menção ao uso de detectores de gases fixos na zona não-saturada para a monitoração de aterros especiais.

JOSEPHSON (1983) indica que o método de detecção de vapores da zona não-saturada, em áreas de aquíferos contaminados por solventes orgânicos voláteis, é mais vantajoso que técnicas tradicionais de monitoração, que envolvem a perfuração de poços e análise de águas, devido ao menor custo, rápidas respostas e melhor resolução apresentada. O autor considera, contudo, essencial a perfuração de poços de observação a fim de confirmar a contaminação das águas subterrâneas. O método desta forma seria um auxiliar na locação racional destes poços. MARRIN (1984), em concordância com o autor, realça a necessidade de confirmação da presença de contaminantes no aquífero por poços de observação, como qualquer técnica geofísica. MARRIN indica também que técnicas tradicionais (eletrorresistividade, eletromagnético e refração ou reflexão sísmica) não se têm mostrado apropriadas na detecção de compostos orgânicos voláteis.

Nos trabalhos de alguns autores, entre eles LAPPALA & THOMPSON (1984), MARRIN (1984), MARRIN & THOMPSON (1984), WITTMAN et al. (1985), NADEAUX et al. (1985) e NEWMAN et al. (1988) são obtidos resultados satisfatórios no mapeamento de contaminantes voláteis, bem como na avaliação das perdas, por volatilização, dos compostos à atmosfera.

Em 1984, um estudo da U.S.EPA compara técnicas geofísicas "tradicionais" com a de Amostragem de Vapores, indicando a superioridade deste método na avaliação da contaminação das águas subterrâneas em aquíferos livres (API, 1985). O mesmo resultado foi obtido em trabalho de PITCHFORD et al. (1988), onde vários pesquisadores analisam, com profundidade, os resultados de AVS (métodos passivos e ativos) e técnicas geofísicas, como o eletromagnetismo, a eletrorresistividade, o radar de penetração do solo (GPR) e técnicas magnetométrica.

MARRIN (1984 apud PITCHFORD et al. 1988) indica que para se detectar mais efetivamente substâncias pelo método de Amostragem de Vapores, elas devem apresentar características físico-químicas, como ponto de ebulição menor que 120°C e constante da lei de Henry maior que 13×10^{-9} kPa m^3/mol. A expressão da constante da lei de Henry em valor tão diminuto se antagoniza com os indicados por THOMPSON & MARRIN (1987) e por DEVITT et al. (1987) que apresentam valores 10^7 vezes maiores (crê-se no erro do primeiro artigo). Outras características que o contaminante deve possuir para ser detectado pelo método, são a resistência à degradação e a baixa solubilidade em água (TRACER RESEARCH CORPORATION 1988).

Uma compilação bibliográfica realizada pela RADIAN CORPORATION, encomendada pela API (1985), listou algumas dezenas de trabalhos relacionados ao tema de amostragem de vapores. Esta classifica as técnicas até então usadas em cinco grupos, partindo da configuração do equipamento e dos mecanismos associados ao aprisionamento do contaminante.

Nos anos subsequentes, diversos trabalhos foram publicados enfocando o método AVS, não somente em casos de contaminação por solventes orgânicos voláteis, como também, por derivados de petróleo. Os resultados positivos e a potencialidade que se vislumbra com esta técnica têm animado investigadores e entidades de pesquisa. Entre estes trabalhos, destacam-se alguns de interesse, por sua abordagem e profundidade: DEVITT et al. (1987), PITCHFORD et al. (1988), CROW et al. (1985), DUPONT & REINEMAN (1986).

A partir de 1985, diversas entidades de controle ambiental nos Estados Unidos têm aceito os AVS como ferramenta auxiliadora na identificação de aquíferos contaminados por compostos organo-voláteis como: U.S.EPA, Los Angeles and San Francisco Regional Water Board, New Mexico State Board of Health, entre outros.

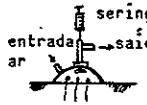
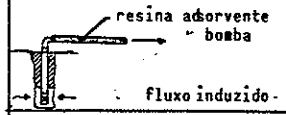
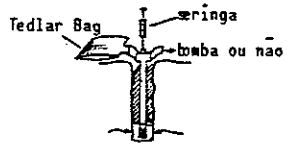
3.2 - Os Métodos de Amostragem de Vapores do Solo (AVS)

A partir da análise de quase uma centena de trabalhos , foi possível classificar o método AVS em 6 grupos, segundo a configuração dos aparelhos utilizados e a forma de coleta dos vapores. O quadro 2 e a figura 3 reunem estes grupos de instrumentos, de forma a caracteriza-los em seus aspectos mais importantes, que são descritos a seguir:.

- **Amostra Indeformada de Solo** - esta técnica parte da coleta de uma pequena amostra de solo indeformada e seu encapsulamento em recipiente hermético. Em laboratório, através de seringa ou bomba de vácuo, é retirada uma alíquota de gás, que posteriormente é analisada por cromatografia gasosa. Esta técnica se mostra vantajosa uma vez que seu manuseio é simples, barato e a amostragem é bastante rápida (30 minutos por ponto). Entretanto, são os problemas principais associados a esta técnica: a perda de contaminantes que sofre a amostra durante sua retirada, do solo quando da sucção de gases há o rompimento do equílibrio e o contaminante amostrado por este método não se restringe aos voláteis livres, mas também aqueles adsorvidos (FIGURA 3a).

- **Redoma de Superfície** - envolve a colocação de uma câmara com grande abertura, em forma de hemisfério, na superfície do solo. Através da indução de um fluxo de ar seco e limpo, com vazão controlada, criam-se movimentos ascendentes de vapores de subsuperfície ao interior da redoma. A amostragem é feita no terminal de saída, que normalmente se acha acoplado a um analisador portátil de vapores. As vantagens deste método são a de não criar distúrbios significativos na atmosfera do solo e a possibilidade de se utilizar a redoma sobre qualquer solo ou rocha. A desvantagem é a diluição dos vapores contaminantes e portanto a dificuldade do uso em áreas com baixas concentrações (FIGURA 3b).

QUADRO 2. Métodos de Amostragem de Vapores do Solo (AVS) e principais características.

MÉTODO	DESCRIÇÃO	numero de trabalhos		CARACTERISTICAS DO MÉTODO					VANTAGENS x DESVANTAGENS	OBSERVAÇÕES
		hidrocarbon	SOV	profundidad	Ø	fluxo	t.amost	analise		
AMOSTRA INDEFORMADA DE SOLO	coleta de pequena amostra de solo indeformada, fechamento hermetico, extraçao dos vapores e analise.	7		6-12 m	-	-	30'	L	simples barato, rapido, necessario 1 pessoa; possivel conservaçao da amostra quebra do equilibrio gás-solo; nao aplicavel em rochas duras; demora na analise das amostras	usado em solos com baixo conteudo de materia organica.
REDOMA DE SUPERFÍCIE 	colocação de uma redoma sobre o solo, com fluxo de entrada e saida de ar; extraçao de aliquota de vapores e analise.	5	3 outros 1	-	40''		30'	C-L	amostra nao causa disturbios; rapido; pode ser usado em varios solos fluxo de ar diluido, nao sendo usado em baixas concentrac.	possui referencia aceita pela U.S. EPA .
REDOMA DE SUBSUPERFÍCIE	colocação em um furo de uma pequena redoma com fluxo controlado; extração de aliquota de vapores e analise		6		10''		45'	C-L	baixo disturbio na atmosfera de subsuperficie; maior profundidade, maior sensibilidade diluiçao	
CONCENTRADORES ESTÁTICOS	concentração, por meio de resinas, de contaminantes que chegam ao equipamento por fluxo natural	2	8	0 - 1m		-	horas a dias	L	simples, barato, utilizavel em baixas concentraçoes demora, resultado qualitativo	resposta sim ou nao
CONCENTRADORES DINÂMICOS 	através de bombeamento negativo sucçao de vapores, adsorçao em coluna de resina, mediçao e controle de fluxo.	2	0	1-3 m	3/4''	=0,2 l/m	30'	L	simples, barato, utilizavel em condiçao de baixa concentraçao cria disturbios no equilibrio de subsuperficie	
AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE 	coloc ação de um tubo na profundidade desejada, bombeamento ou nao, coleta de aliquota, analise	18	36	1-10	3/4-1''		15'	C-L	pode ser usado em solos de baixa permeabilidade, com aumento na profundidade, aumento na sensibilidade disturbio no equilibrio de subsuperficie, possibilidade de interferencia superficial	possibilidade de retirada de aliquota de vapor em sacos inflaveis, com prazo de analise menor que 30' (devido difusao e fotodegradaçao)

ref. **hidrocarb.**=hidrocarboneto; **SOV**=solvente orgânico volátil; **Ø**=diâmetro; **L**=laboratório; **C**-campo; t=tempo

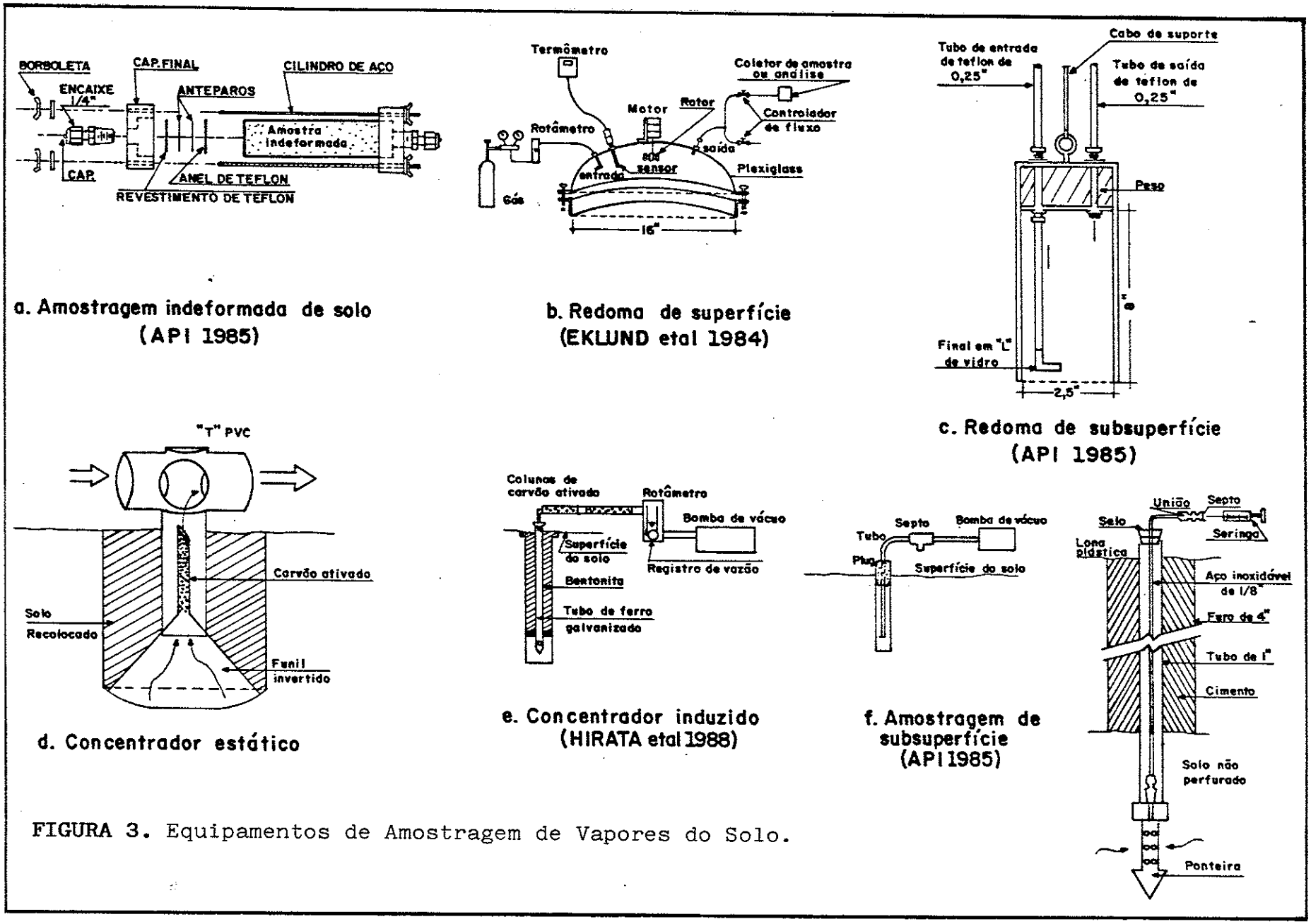


FIGURA 3. Equipamentos de Amostragem de Vapores do Solo.

- **Redoma de Subsuperfície** - é uma variação do método anterior, onde um aparato, de menor dimensão, é colocado dentro de um furo no solo. Através de tubos injeta-se ar limpo que induz a ascensão de vapores do solo, coletados nos terminais de saída. A análise de uma pequena amostra pode ser feita por espectometria, ou se necessário, acopla-se a esta saída um analisador portátil de vapores. A maior sensibilidade deste método é resultado da menor interferência de superfície e da profundidade amostrada; entretanto como o metódo anterior, a diluição associada é o grande problema, restringindo tal técnica a áreas onde são esperadas altas concentrações (FIGURA 3c).

- **Concentradores Estáticos** - através de pequenos dispositivos posicionados na superfície é coletada parte dos vapores que se perdem naturalmente à atmosfera. Estes contaminantes são aprisionados por meio de material adsorvente (carvão ativado, Tenax^R, resinas e outros). Em laboratório ocorre a desadsorção e a análise por cromatógrafo de gás. As vantagens associadas a este método estão na coleta de vapores livres, sem a quebra do equilíbrio ar-líquido-sólido no solo, alta sensibilidade, baixo custo e simplicidade do uso do equipamento. As desvantagens estão na demora da amostragem, a incerteza quanto a efetiva adsorção das resinas e o desconhecimento da quantidade de vapores que passam através do aparelho, permitindo apenas a constatação ou não da contaminação no ponto amostrado (FIGURA 3d).

- **Concentradores Induzidos** - através de um furo no solo de pequena profundidade e diâmetro, são retiradas por meio de bombas de vácuo, alíquotas de gases da atmosfera de subsuperfície. Estes passando através de colunas de material adsorvente, permite a retenção de contaminantes, quando presentes. A desadsorção das colunas é feita em laboratório, bem como a análise, que envolve cromatografia de gases. Como o método anterior, o uso de materiais adsorventes aumenta a sensibilidade, entretanto, como a extração envolve o bombeamento de vapores, há sempre o rompimento do equílibrio na atmosfera de subsuperfície (FIGURA 3e).

- **Amostragem de Subsuperfície** - envolve a colocação de um tubo na profundidade adequada, seguida de sucção com bomba de vácuo (elétrica ou manual), retirada de uma alíquota através de uma microseringa e injeção direta no campo em um cromatógrafo de gás portátil (como os Photovac^R). Outra possibilidade é a coleta num saco inflável (Tedlar Bag^R) e análise em campo e/ou laboratório. Neste caso, o tempo deve ser menor que 30 minutos uma vez que o saco permite a difusão, e fotodegradação da amostra e talvez adsorção na parede do recipiente. Alguns trabalhos, tencionando o não-rompimento do equilíbrio da atmosfera de subsuperfície, não utilizam o bombeamento. A sensibilidade da técnica pode ser aumentada com o aprofundamento do tubo de coleta. As desvantagens associadas são a complexidade envolvida e seu uso restrito às rochas mecanicamente moles (FIGURA 3f).

3.3 - Características Físico-Químicas do Meio e do Contaminante e a sua Detecção pelos AVS

A análise de 91 trabalhos e referências de diversos autores mostra que o método mais utilizado é a amostragem de subsuperfície (62,1%) seguido de métodos acumulativos (passivo 11,5% e ativos 2,3%), da redoma superficial (9,1%), da redoma subsuperficial (6.9%) e amostragem indeformada de solo (8%). O método de amostragem de subsuperfície não apenas é o mais citado, como também está presente em trabalhos mais recentes. A amostragem indeformada de solo, por exemplo, foi bastante usada na prospecção de petróleo, nas décadas de 60 e 70.

Com referência ao contaminante associado ou à substância que se tenciona rastrear, o uso dos AVS é assim distribuído: 42% (37) com solventes voláteis halogenados, 39% (34) com hidrocarbonetos e 19% (17) com outras substâncias.

A AVS tem se mostrado uma ferramenta útil na detecção e no mapeamento de diversos casos de aquíferos contaminados. No entanto, o uso desta técnica tem limites impostos de um lado, pelo próprio composto que se pretende detectar e de outro pelos condicionantes do meio.

Os trabalhos que versam sobre os AVS, até metade da década de 80, limitavam-se a descrever a técnica e o desempenho conseguido. Alguns, como os de MARRIN (1984), LAPPALA & THOMPSON (1984), MARRIN (1984 apud PITCHFORD et al. 1988), apresentam os princípios e estabelecem os mais importantes mecanismos de transporte de gases associados. Após o ano de 1985, os trabalhos começam a mostrar uma preocupação maior com referência as características dos produtos contaminantes, do meio e os alcances do método AVS. Assim, os trabalhos de DEVITT et al. (1987), THOMPSON & MARRIN (1987), PITCHFORD et al. (1988) entre outros, estudam com cuidado e profundidade este aspecto importante dos AVS.

Uma análise dos alcances dos AVS e suas limitações deve levar em conta (DEVITT et al. 1987):

- aspectos das características físico-químicas dos compostos contaminantes (primariamente a constante da lei de Henry, pressão parcial, concentração e solubilidade, coeficiente de partição entre sólido-líquido e a susceptibilidade a degradação);
- propriedades da zona não-saturada (textura analisada quanto à porosidade ao ar, tamanho e forma dos poros e espessura da zona não-saturada);
- propriedades hidrodinâmicas do aquífero (fluxo do aquífero, oscilação do nível freático e litologia);
- características do acidente e
- aspectos climáticos.

São reunidos no quadro 3 os principais parâmetros que influênciam o desempenho do método AVS.

A adequação do uso do método para um contaminante específico deve analisar as propriedades físico-químicas do produto e seu comportamento nas três frações do solo. Sendo o AVS uma técnica que extrai vapores da zona vadosa subsuperfície, é de consenso que a substância tenha a capacidade de se transferir à atmosfera subsuperficial, tão logo a pluma contaminante chegue à nova posição. É certo, também, que deve sempre haver uma boa correlação entre as concentrações no aquífero e as encontradas nos vapores, nas camadas não saturadas subjacentes. Neste sentido, os contaminantes devem ser analisados quanto à facilidade de volatilizar-se, ou melhor, a partição do produto nas três frações líquida-sólida-gasosa deve favorecer a última.

A *pressão parcial* é o parâmetro que mede, em um momento de equilíbrio, a pressão exercida por vapores de um líquido específico em um ambiente fechado. Alto valor é condição fundamental para a detecção do contaminante pela técnica AVS. Da mesma forma, a *constante da lei de Henry*, que relaciona a pressão parcial de vapor e a concentração no líquido (MACKAY & SHIU 1982), que reflete a partição ar-líquido, pode indicar os melhores candidatos à detecção por AVS. MARRIN (1984) afirma que para tal, as substâncias devem possuir valores superiores a 0,13 $kPam^3/mol$, incluindo assim muitos dos hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados, alcanos, alcenos, entre outros.

Outra característica necessária ao produto é que, uma vez desprendido da pluma contaminante, este consiga atingir as porções mais superficiais da zona não-saturada. Para tal, é preciso que não seja susceptível a processos de degradação acentuado, nem adsorvido durante o caminhamento ascendente (FIGURA 4). É preciso também, que a *concentração inicial* seja suficientemente elevada, para que as perdas por diluição na atmosfera do solo, por mecanismo de difusão, não a reduzam a níveis indetectáveis pelos instrumentos superficiais de medição (FIGURA 5a).

A análise do meio onde está ocorrendo o evento contaminador é igualmente importante para o sucesso da detecção dos produtos voláteis. Assim, este deve ser estudado quanto à zona não-saturada, a zona saturada, aspectos climáticos e aspectos do acidente (FIGURA 5 b,c).

Desta forma, a rocha ou solo devem ser vistos como um meio por onde se dá o fluxo dos vapores. Neste sentido, a *textura da rocha*, entendida como a sua *porosidade*, torna-se um dos principais parâmetros de análise. Rochas grossas permitem o trânsito mais fácil dos voláteis orgânicos. Os *poros*, sendo condutores dos gases/vapores, devem então ser observados quanto ao *tamanho*, *forma* e *continuidade*. A *umidade do meio*, uma vez que participa no preenchimento dos espaços vazios e na obstrução dos canais, deve ser igualmente objeto de estudo. KERFOOT (1988), analisando diversos trabalhos que relacionam porosidade total, porosidade preenchida por gases e a tortuosidade, afirma que o meio deve possuir uma porosidade preenchida por gases de 10% para a manutenção de um fluxo vertical apreciável de contaminante.

A *profundidade da água subterrânea* desempenham importante papel, uma vez que quanto maior a distância entre o aquífero contaminado (fonte) e a superfície

QUADRO 3. Características dos poluentes e do meio e influências no método AVS.

		PARÂMETROS	DEFINIÇÃO/DESCRIÇÃO	COMENTÁRIOS EM RELAÇÃO AOS AVS	ASPECTOS QUE FACILITAM OS AVS	REFERÊNCIAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		CONSTANTE DA LEI DE HENRY	$K_H = \frac{\text{pressão parcial de vapor}}{\text{concentraçao no liquido}}$	relação entre a tendência a volatilizaçao e a permanência como fração líquida	> 0,13 kPam³/mol (*) > 0,05 kPam³/mol (**)	(*) MARRIN (1984) (**) KERFOOT (1988)
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		PRESSÃO PARCIAL	pressão exercida por vapores de um líquido em ambiente fechado	altos valores indicam a tendência a estar presentes na atmosfera do solo, o ponto de ebulição tende a ser inversamente proporcional a p.vapor	> 3 psi, > 1 mmHg altos valores	(*) MARRIN (1987)
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		SOLUBILIDADE	quantidade que se dissolve em um líquido	reflete no movimento da pluma contaminante, mais solúvel mais rápido	altos valores	
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		CONCENTRAÇÃO	$\frac{\text{massa de composto orgânico}}{\text{volume de solvente(agua ou ar)}}$	movimentação de gases por difusão ocorre de áreas de maior concentração para menores.	altos valores	
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		CONSTANTE DIELÉTRICA	em um meio específico é a relação entre 2 cargas e a distância de separação e as forças de atração	meio argiloso reflete o grau de encolhimento e inchamento, líquidos com alta CD causará inchamento de argilas, diminuindo a permeabilidade	baixos valores	
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		DEGRADAÇÃO	qualquer processo ou reação físico-química ou biológica que altere e exclua o composto organico do sistema (precipitaçao, oxi-reduçao, hidrolise, biodegradaçao, volatilizaçao, desintegraçao radioativa, etc)	no movimento ascendente dos gases estes processos (exceto volatilização) impediria ou reduziria a chegada de contaminantes ate o nível de detec.	menor degradação	
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		COEFICIENTE DE PARTIÇÃO LÍQ.-SOL.	$\frac{\text{quantidade adsorvida na fase solida}}{\text{concentraçao no liquido}}$	inversamente proporcional entre Koc e solubilidade. Koc alto reflete adsorçao no solo, se presente materia organica	baixos valores	
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO COMPOSTO		POROSIDADE AO AR	$\frac{\text{volume de ar no espaço de poros}}{\text{total de volume de solo}}$ inversamente proporcional a umidade do solo, indica a aeração	importante, juntamente com o tamanho e forma dos poros na definição da difusao de gases no solo, muitas vezes solos com alta porosidade não permitem o transito de gases pois estão bloqueados	> 10% porosidade altos valores	(*) KERFOOT(1988)
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA NÃO SATURADA	TEXTURA	proporção dos vários grupos de tamanho de partículas na massa de solo	diretamente ligada à permeabilidade do solo	mais grossa	
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA NÃO SATURADA	RETENÇÃO	capacidade do meio de reter, geralmente por adsorção, um determinado composto. Quando organico, o conteudo de materia organica é fundamental na adsorção.	a retenção de vapores ascendentes limita a chegada aos níveis de coleta	menor capacidade retenção menor qantidade de mat.org e solos n. muito secos	
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA NÃO SATURADA	PROFUNDIDADE DO AQUÍFERO	distância da superfície à água subterrânea	maiores distancias criam maior tempo de percusso dos vapores causando maior difusão lateral, redução concentração e > possibilidade degradação	menor profundidade	
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA NÃO SATURADA	PRESSÃO DE VAPOR DE ÁGUA NO SOLO	pressão exercida por vapores de água no espaço poroso	frações minerais de solos secos ou pouco hidratados submetidos a baixa pressão de vapor são altamente adsorventes aos compostos organicos	maiores valores	(*) CHIOU (1985)
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA NÃO SATURADA	GRADIENTE DE TEMPERATURA	a temperatura exerce grande influência na pressão de vapor	vapores caminham de áreas mais quentes para mais frias ; caso as áreas mais profundas sejam mais quentes que superfície, havera fluxo auxiliar à difusao por concentraçao	áreas superficiais mais quentes que em subsuperf.	
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA SATURADA	FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	relaciona-se com a direção, velocidade e gradiente	maiores velocidades causam maiores difusões laterais e transversais da pluma e a contaminação do aquífero se processa mais rapido que a resposta à zona não saturada	menor velocidade da água subterranea	
PROPRIEDADES DO MEIO	ZONA SATURADA	OSCILAÇÃO DO NÍVEL FREÁTICO		este movimento propicia transportes horizontais de vapores e que dificulta o estabelecimento de correlações entre as aguas e vapores (*) (**) acreditam que contribuam para gradiente vertical	em aberto	(*) REICHMUTH (1984) (**) MARRIN & THOMPSON (1984)
PROPRIEDADES DO MEIO	aspecto climático	PRECIPITAÇÕES	chuvas em uma determinada área	a participação das águas de chuva no perfil do solo poderá reduzir por preenchimento a porosidade ao ar	menos chuvas	
PROPRIEDADES DO MEIO	aspecto climático	PRESSÕES BAROMÉTRICAS E VENTOS		(*) maiores concentrações de vapores de gasolina após ventos fortes e baixas pressões atmosfericas, (*) pequena variação na pressão atmosf. são suficientes para induzir fluxos de gases	ventos fortes baixa pressão baromet.	(*) REICHMUTH (1984) (**) NAZAROFF et al (1987)
PROPRIEDADES DO MEIO	acidente	CARACTERÍSTICAS DO ACIDENTE	localização exata, ocorrência, intensidade, quantidade envolvidas, substâncias associadas, etc...	variados fatores	variável	

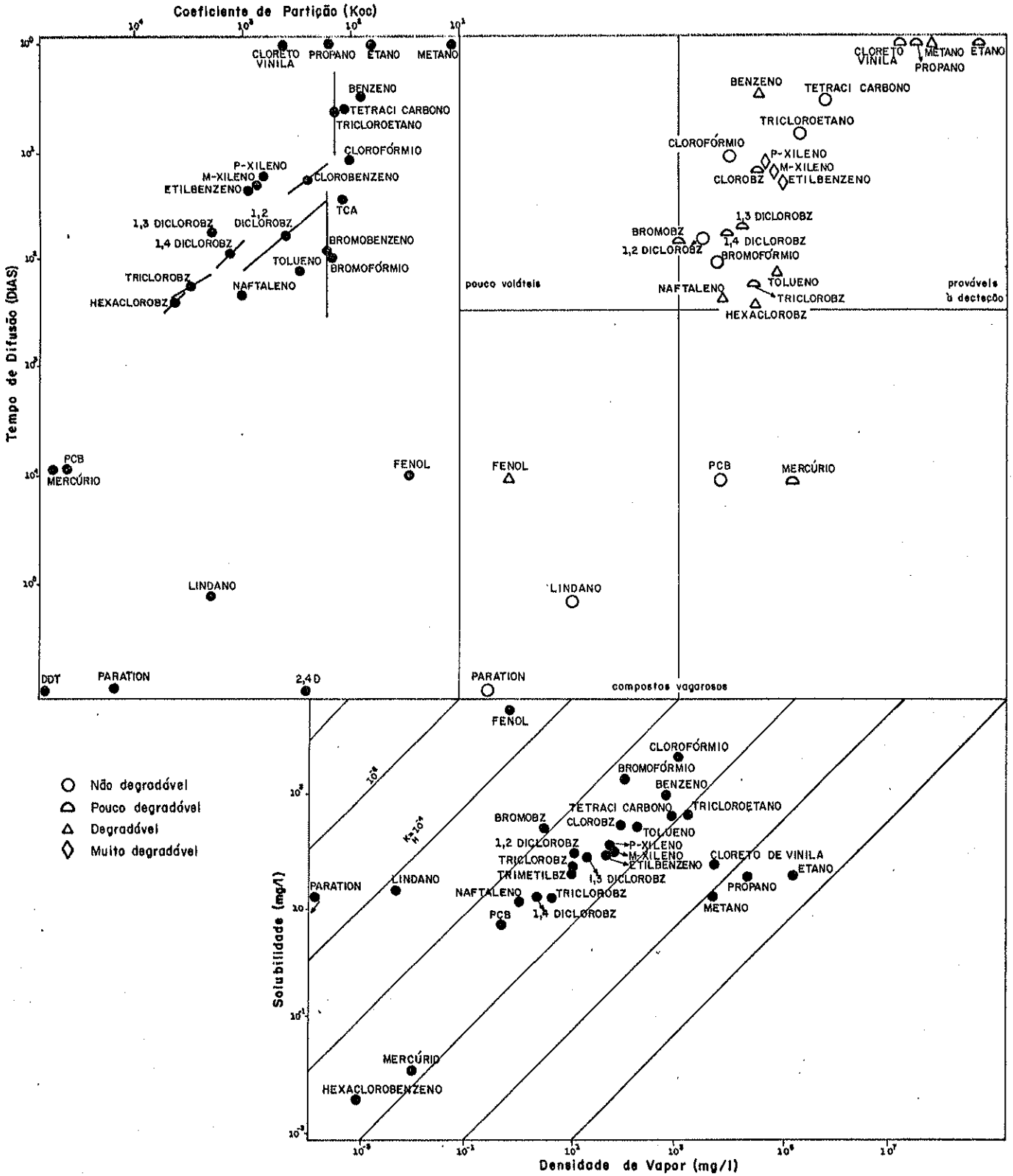
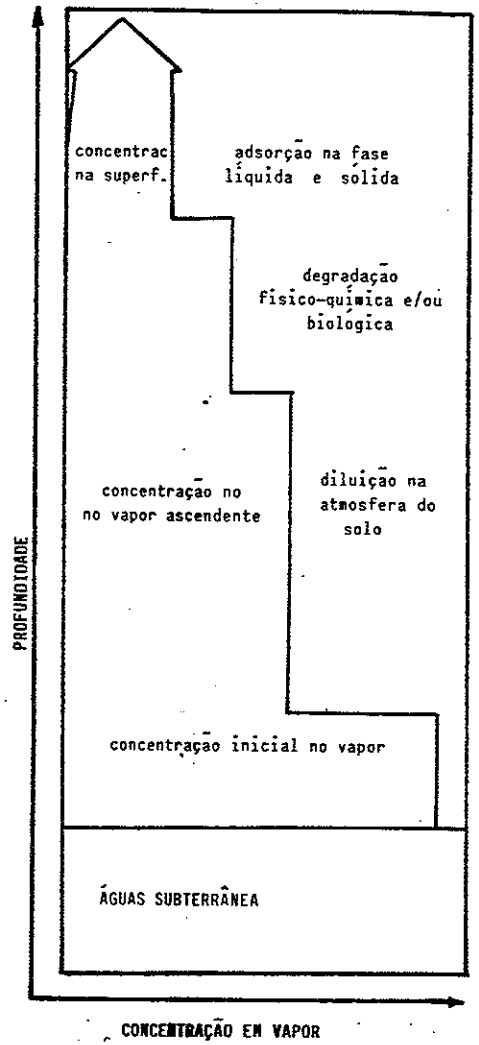
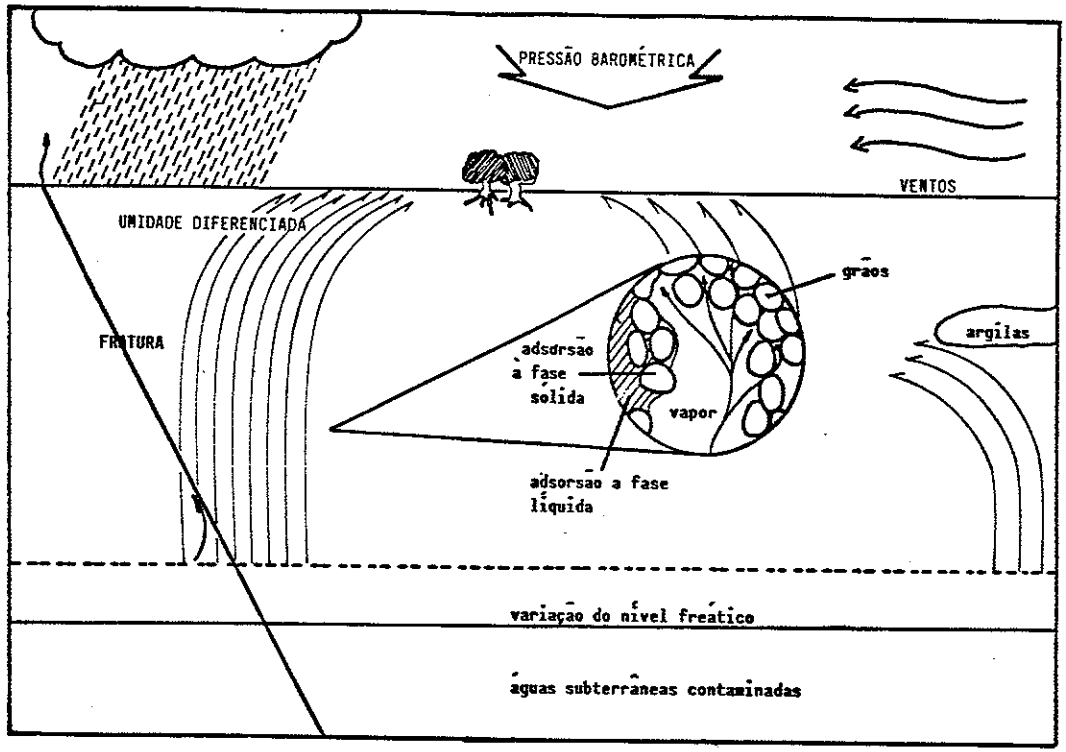


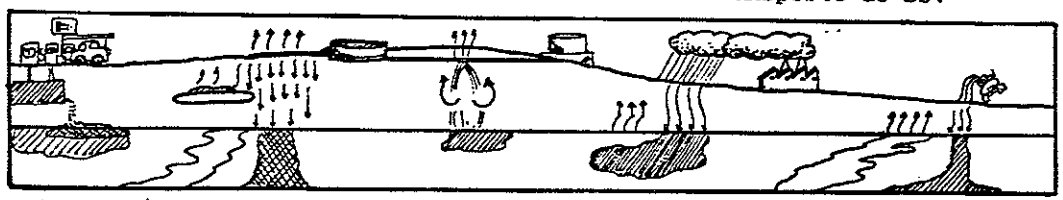
FIGURA 4. Classificação de compostos químicos segundo a adequabilidade para detecção pelo método AVS.



(a) redução das concetrações de vapores no solo



(b) principais mecanismos de controle associado ao transporte de SOV



(c) aspectos na forma de ingresso do poluente às águas subterrâneas

FIGURA 5. Fatores que influenciam o movimento de vapores/gases em subsuperfície.

(receptor) maior é o tempo de trânsito dos vapores. Da mesma forma, os contaminantes que percorrem maiores distâncias estão sujeitos a difusões, diluições e à degradação. A zona não-saturada, sobretudo a camada de solo biologicamente ativa, possui a *capacidade de reter* quantidades apreciáveis de vapores de diversos contaminantes.

Na zona saturada, devem ser analisados os parâmetros: fluxo da água subterrânea, oscilações do nível freático e a litologia do aquífero. O *movimento da água subterrânea*, geralmente, é extremamente lento. Quando o gradiente hidráulico e o meio permitem, maiores velocidades são atingidas, fazendo com que a frente de contaminação se adiante em muito à chegada dos gases/vapores à superfície. REICHMUTH (1984 apud DEVITT et al. 1987), estudando uma área contaminada por gasolina, observou que a *oscilação do nível freático* propicia movimentos horizontais de gases, bem como dificulta o estabelecimento de relações entre concentrações do aquífero e da atmosfera do solo imediatamente superior. MARRIN & THOMPSON (1984), sugerem que estes movimentos auxiliam o método AVS, uma vez que contribuem para o gradiente vertical dos gases/vapores e sua volatilização.

A *litologia do aquífero* tem muitas implicações na velocidade da pluma contaminante e na presença de aquíferos suspensos, que bloqueiam ou induzem a movimentos laterais dos gases/vapores.

Os *aspectos climáticos* desempenham um importante papel na transferência dos gases à atmosfera. As *chuvas* participam, infiltrando-se no solo, do conteúdo de umidade e portanto da porosidade disponível aos gases. Uma pronunciada frente de umedecimento em solos secos bem como descontinuidades rúpteis, como falhas e fraturas, poderão induzir a movimentos laterais dos vapores, dificultando a interpretação das sondagens AVS (FIGURAS 5b). O efeito de ventos e pressões barométricas, como fatores de influência na chegada de vapores de produtos voláteis à superfície e perdas à atmosfera, é bem descrito por variada bibliografia (WETHEROLD & BALFOUR 1985, O'CONNOR 1983, DILLING 1977, TRIBODEAUX 1979). REICHMUTH (1984 apud DEVITT et al. 1987), observou que maiores concentrações do contaminante em superfície estavam associadas à ventos fortes e baixas pressões atmosféricas.

Por fim, a *descrição do acidente* auxiliará em muito os procedimentos e estabelecimento da estratégia de implementação dos AVS. A localização exata do vazamento, a forma, a intensidade e as quantidades envolvidas bem como as substâncias associadas permitirão a escolha adequada e a conveniência do uso da técnica (FIGURA 5c).

3.4 - Análise de Casos com Uso de AVS

Para estudar os alcances e restrições que a técnica de AVS tem apresentado, foram escolhidos alguns trabalhos, que enfatizam aspectos hidrogeológicos, tipo de produtos rastreados e concentrações envolvidas nos vapores e nas águas subterrâneas. O

quadro 4 apresenta um resumo das principais informações que constam dos referidos trabalhos.

Os 22 trabalhos analisados obtiveram sucesso na detecção de produtos voláteis advindos de aquíferos contaminados. A técnica mais utilizada é a amostragem de subsuperfície, em 14 estudos, seguida dos métodos passivos estáticos e induzidos, em 9 estudos. O procedimento analítico é a cromatografia gasosa, com diferentes detectores específicos (FID, ECD e PID). Em alguns casos, são também analisados por um cromatógrafo de gás- espectrômetro de massa (GC-MS), a fim de checar os compostos identificados.

Os produtos químicos detectados nestes trabalhos, classificados segundo critérios de similaridade físico-química propostos por MARRIN (apud PITCHFORD et al. 1988), são os pertencentes aos grupos dos:

- **metanos, etanos e etenos halogenados (Grupo A)** -clorofórmio, tetracloreto de carbono, triclorofluorometano (F-11), F113, 1,1,1, tricloroetano (TCA), tricloroeteno (TCE), 1,2 dicloroetano, tetracloroetileno (PCE), cloreto de metileno.
- **propanos, propenos e benzenos halogenados (Grupo B)** - clorobenzeno.
- **hidrocarbonetos de petróleo de cadeia curta - C_1. C_8 (Grupo D)** - benzeno, tolueno, xileno, metano, pentano, produtos complexos como a gasolina e JP - 4.
- **hidrocarbonetos de petróleo de cadeia longa C_9 - C_{12} - (Grupo E)** - diesel e Jet A fuel.

À exceção do trabalho de BEKER et al. (1987 apud PITCHFORD et al. 1988), que estuda a contaminação em área de geologia cárstica, os demais são desenvolvidos em aquíferos livres, de porosidade granular, constituídos por areias ou arenitos que variam dos grossos a siltosos, algumas vezes siltitos e folhelhos. A presença de um substrato constituído exclusivamente por areias ou materiais grossos não é condição "sine qua non" para a detecção do método. LAPPALA & THOMPSON (1984) têm obtido sucesso com uso de AVS em geologias onde os vapores têm que atravessar 6m de argila e outros 14m de areias e cascalhos com lentes e camadas de silte. Nos trabalhos pesquisados, os níveis estáticos, normalmente, estão a 10m de profundidade, excepcionalmente chegando a 35-40m, como os descritos por MARRIN (1984) e THOMPSON & MARRIN (1987).

A densidade de pontos dos AVS não se mostra homogênea. É certo que uma área de substrato hidrogeológico mais complexo necessita de uma malha mais cerrada de

QUADRO 4. Resumo de estudos de caso com uso de AVS.

AUTORES	ANO	ACIDENTE		PRODUTO QUÍMICO	TIPO DE AQUÍFERO			nº pontos		ALCANCE DO MÉTODO					CARACTERÍSTICAS DO MÉTODO	MÉTODO DE ANÁLISE	OBSERVAÇÕES
		LOCAL	área (km²)		NE	AQ	litolog.			MAPAS		AS	concentrações				
								AS	AVS	AVS	AS	AVS	AS(ppb)	AVS(ug/l)			
MALLEY et al (PETREX)	s/d	DENVER	2,4	TCE, TCA	2 - 6	livre	aluvião	11	250	S	S	N	TCE 5-2000 TCA 5-2000		CONCENTRADORES ESTÁTICOS(7 a 30 dias) furo de 45cm;carvão ativado, arame ferromagnético	Currie Point desopt. MS	concentradores colocados a altas temperaturas e vacuo
MARRIN & THOMPSON	84	CALIFORNIA	0,8	F113, 111 TCA, TCE CH2Cl2	8 - 10	livre	arenito siltoso	11	50	S	S			TCE 0,0004	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE injeção direta em cromatografo	GC - ECD	
MARRIN	84	ARIZONA	0,6		36-41	livre	arenito		41	S				TCE 0,001 a 300	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE injeção direta em cromatografo	GC - ECD	
KERFOOT & MAYER	86	HENDERSON		clorofórmio	6 -12	livre	aluvião arenito		16	N	N	N	clf < 866	clf 0,08 - 30	CONCENTRADORES ESTÁTICOS carvão ativado	GC - ECD	
NADEAU et al	85	DENVER	0,4	tolueno, tricloroeteno tetracloroeteno				11	47	S	S				CONCENTRADORES ESTÁTICOS Tedlar Bag injeção direta de alíquota FID	GC - PID	
WITTMAN et al	85	BATTLE CREEK (Mi)	2,0	1,2dicloroetano,tetra-cloroeteno,111 TCA	15 - 20	livre	aluvião				S			111TCA>,06	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE retirada de alí-quota(250ml),injeção no laboratorio	GC -Photovac photoionizat.	
LAPPALA & THOMPSON	84	SF Bay Area		TCE,F113,TCA,cloreto de metila	8 - 12		arenitos variados			N	N		CdM 29;TCA 120 TCE 0,6;PCE 0,1	CdM 15-190 TCA,14-120 PCE 0,45	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE indução de vácuo e alíquota por seringa, injeção no campo	GC-ECD	profundidade de AVS 0,7 a 3,0 m
THOMPSON & MARRIN	87	(a)não def (b)CALIFOR (c)não def	0,2 0,05 0,13	F113 TCE BTX, etilbz,alifáticos alicíclicos	8 -9 32 4		silt.areno. "	41	52 49	S S S	N N	S N	1 a 10000 THC < 1x10⁶	0,5 a 10000	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE indução a vácuo e alíquota por seringa (10 cc)	GC-ECD e FID	perdas de 4 kg/m² /ano de TCE
TRACER RESEARCH Co.	s/d	N.MEXICO	0,06	TCE, TCA	22				53	S	N	N		TCE<700 TCA<400	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE tubos em 2 m	GC- ECD e FID	limite 10 ppbv
DIEM et al	88	TEXAS	0,006	hidrocarbonetos leves diesel	3 - 5		argila-siltosos	13		N	N	N			AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE	CO_2 método colorimetrico	medição CO_2 por oxidação do diesel
KERFOOT & SODERBERG	88	SANDWICH (MA)	0,14	gasolina (BTX) etilbz	3 - 11	livre multcam	areia,cascalho,silte	6	25	S	N		B 18700 E 37000 T 3000 X 15000	TotalBTX<9ppmv	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE indução a vácuo e alíquota por seringa	GC-PID	
SHANGRAW et al	88		0,04 0,07	TCE,F113,F11,TCA TCE,F113,TCA	3 - 9 9	livre livre	arenito siltoso idem	10	41 38	S S	S S		TCE 2,1 a 67,5 TCE <1500	TCE 20000 TCE 5000	Coleta do vapor c/ garrafa Wessel (vidro) e levado ao laboratório,inj de alíquota idem	GC-PID idem	compara tipos analíticos
KERFOOT et al	88			benzeno e clorobenzeno	2 - 4		aluvião,arenoso e calic	5	6	N	N	S	BZ <10-3820 CBZ <10-5060	CO_2>0,09% até 0,45%			
WALLINGFORD et al	88.	JACKSONVILLE (NC)	0,02	gasolina	8 - 10	livre	argila siltosos,aren.	5	25	S	N	S		<10-10000	CONCENTRADORES DINÂMICOS carvão ativado	GC - FID	
HIRATA et al	88	PORTO FELIZ	0,3	clorofórmio,tetraCl carbono, 12dicloroeta,PCE,TCE	5 - 25	livre mult.cm	arenito,siltito, folhel	8	15	S	N	S	clf<1-24800, TCC<1-1200,TCE<2-3000	clf10-10600, TCC 0,16-660	CONCENTRADORES DINÂMICOS carvão ativado	GC-ECD	
MARRIN	84	TUCSON (ARIZONA)	0,6	TCE	30-40	livre	arenito c/argil	4	41	S	N	S	>1,2 - 3,5	>0,001	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE indução a vácuo e alíquota por seringa (0,5 ml)	GC-ECD	
LA BRECQUE et al	87a	DEATH VALLEY (CA)	0,55	gasolina	8	livre	arenito siltoso		42	S	S			BZ >0,02	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE alíquota sem indução de vácuo	GC-PID	
LA BRECQUE et al	87b	PITTMAN	perfis	clorobz,benzeno,clorofórmio	3 - 20	livre	aluvião	25	11	N	S	S	bz 5000-5x10⁸		AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE	GC-PID	
PITTCHFORD et al	88	HALLOMAN AFB	0,12	gasol,JP4,solventes,bz,F113	2 - 6	livre	arenito	13	47	S	S	S	THC<5-10⁵	THC<0,1-10⁵	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE,CONCENT ESTATIC.	GC	perda de 450 a 680 m³
BAKER et al	88	PHELPS COLLINS		solventes, JP 4			karst								AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE	GC	
MAZZELLA et al	88	ROBINS AFB	0,02	solventes, JP 4	2	livre	areia	12	24	S	S	S			AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE,CONCENT ESTATIC.	GC	métodos passivos >3dias
PITCHFORD & SCARBROUGH	88	TINKER AFB	0,33	JP 4	18	livre	aluvião	13	29	S	S	S	THC<9-200000	THC 1-300000	AMOSTRAGEM DE SUBSUPERFÍCIE,CONCENT ESTATIC.	GC	comp.AVSpass,ativ e geofís.

informações e amostragens. No entanto, poucos trabalhos apontam os critérios que devam nortear esta decisão. A análise dos trabalhos mostra que a densidade pode chegar a 1,1 coleta a cada 10m. PITCHFORD et al. (1988) afirma que os pontos de amostragem não devam ser mais próximos que 15m devido a dispersões laterais e MARRIN (1988) pelo mesmo motivo assinala que a distância não seja inferior a 2 ou 3 vezes a profundidade da água subterrânea naquele ponto. De um modo geral, cada campanha de AVS conta com 25 a 40 amostragens em média, para cobrir áreas não superiores de 0,05 a 0,5km^2 (QUADRO 4).

A fim de proceder a correlações e constatações da contaminação do aquífero, os trabalhos geralmente são acompanhados de amostragens e análise de águas subterrâneas. Os estudos mostram uma densidade de 1 poço de monitoração a cada 60m. Num quadro comparativo, TRACER (s/d) sugere o número de 50 a 100 (sic) poços para uma área de 675.000 m^2 (1500 x 450 m) e 20 a 22 poços para uma área de 44.100 m^2 (210 x 210 m). É claro, porém, que não é praticável a perfuração de 100 poços em uma área de 675.000 (0,675 km^2). O melhor número de pontos de amostragens de água subterrânea se dará em função da situação específica que se queira estudar.

Como as concentrações dos contaminantes presentes no aquífero são um critério importante para sua detecção pelo método, este parâmetro foi analisado nos 22 trabalhos. O limite de detecção tem importante papel no delineamento do contorno da pluma de contaminação, uma vez que quanto menor for este valor, teoricamente, mais precisos serão os resultados. O limite de detecção é função da técnica de amostragem e dos procedimentos analíticos. Os cromatógrafos de gases atualmente possuem alta sensibilidade a compostos orgânicos, conseguindo detectar frações da ordem de nano a picogramas em uma alíquota injetada. Se a coleta dos vapores do solo, se fizer por colunas concentradoras, como as utilizadas pelo autor, haverá a possibilidade de reduzir os valores de detecção uma vez que o volume de gases amostrados é aumentado. A limitação, numa primeira análise, é o succionamento de um volume muito grande de gases, que romperia todo o equilíbrio da fração ar no solo.

As concentrações de contaminantes observadas na atmosfera de subsuperfície e nas águas subterrâneas em diversos trabalhos são descritas no quadro 4 (*2). Uma análise comparativa entre as concentrações de vapores de águas subterrâneas mostra que as correlações seguem muitas vezes um padrão linear (normal-normal), log-normal ou mesmo bi-log. Alerta-se que o ajuste de um pequeno número de pares (água subterrânea e vapor) com uso destas três correlações, pode levar a conclusões errôneas ou a relações artificiais.

(*2) Deve-se distinguir as notações ppb e ppbv. O primeiro usado, em liquidos refere-se à relação baseada em peso, onde 1 ppb é igual a 1 ug do produto divido por 1 kg de solvente (água). Já no segundo caso, usado quando os produtos se referem a gases, a concentração é dependente do peso molecular da substância, obedecendo a relação ug.m^{-3} = (ppbv). (peso molecular). (24,5)$^{-1}$ a 25^{0}C e 1 atm. Desta forma, duas misturas poderão ter mesmos valores expressos em ppbv, mas diferentes concentrações em ug/m^3.

Vários fatores afetam a precisão do método AVS, KERFOOT (1988) atribui a problemas analíticos e de amostragem, bem como a variações temporais e geológicas. Como os resultados se apresentam num intervalo de 3 a 6 ordens de magnitude, é esperado que desvios padrões estejam a níveis de 12 - 25% (KERFOOT & MAYER 1986), 12 - 43% (KERFOOT & BARROWS 1986), 15 - 30% (MARRIN & THOMPSON 1984) e 15 - 40% (TRACER, s/d).

Nestes últimos anos, a técnica AVS evoluiu muito. Desde a afirmação de que o método apenas poderia distinguir áreas contaminadas de outras não-contaminadas (RADIAN, 1985) até os trabalhos atuais, os AVS sofreram sucessivos aperfeiçoamentos. Nestes trabalhos, é possível mapear o aquífero contaminado, bem como relacionar e predizer, apenas pelos valores AVS, as concentrações esperadas na pluma contaminante e estimar as perdas à atmosfera dos gases por volatilização.

Como resultado do presente trabalho, podem ser relacionados, por exemplo, os seguintes conjuntos de informações:

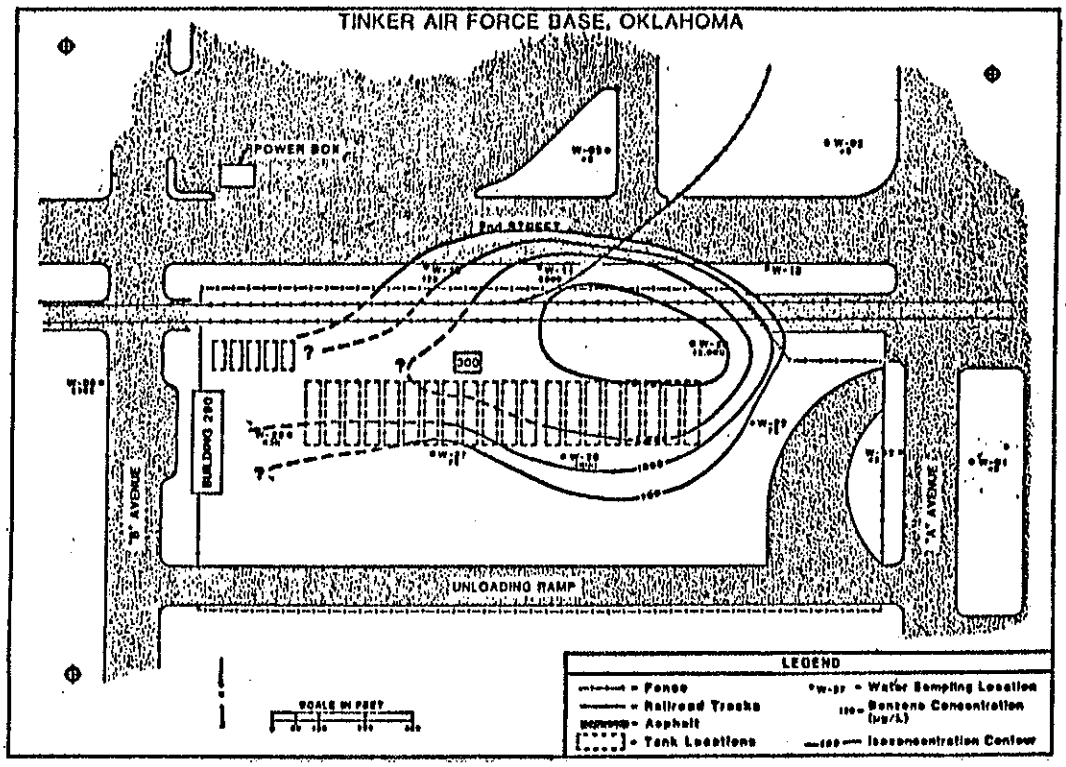
- mapa de isoconcentração de vapores do solo, com isolíneas de dezenas de ug/l;
- correlação entre concentração nas águas subterrâneas e nos vapores do solo;
- estimativa de perdas à atmosfera;
- perfis verticais de concentrações, analisando efeitos da profundidade e
- modelos simples de transporte de gases, considerando degradações e partições nas três fases.

Os mapas de isoconcentração de vapores no solo merecem aqui uma análise mais cuidada, uma vez que estes são apresentados como resultado final de diversos trabalhos com uso de AVS.

Qualquer procedimento que compare concentrações de vapores do solo em diferentes pontos devem ser realizado num intervalo de tempo o mais reduzido possível (HIRATA et al. 1988) A susceptibilidade da variação de concentração faz com que qualquer traçado de linhas de isoconcentração seja baseado em um grupo de dados tomados com o mesmo método, sendo estes dados, necessariamente, fruto de apenas uma campanha de campo e não está sujeito a variações intempéricas bruscas durante as coletas (fortes precipitações, grandes variações de pressão barométrica/ventos etc).

A análise da cartografia de concentração dos vapores do solo mostra que, via de regra, os resultados são bastante similares ao traçado das concentrações nas águas subterrâneas. Na maioria dos trabalhos, o formato da pluma e locais de maiores concentrações são bem definidos nos mapas de AVS. Algumas vezes, entretanto, poucas relações são observadas, como em SHANGRAM et al. (1988) e WITTMAN et al. (1985).

(A)



(B)

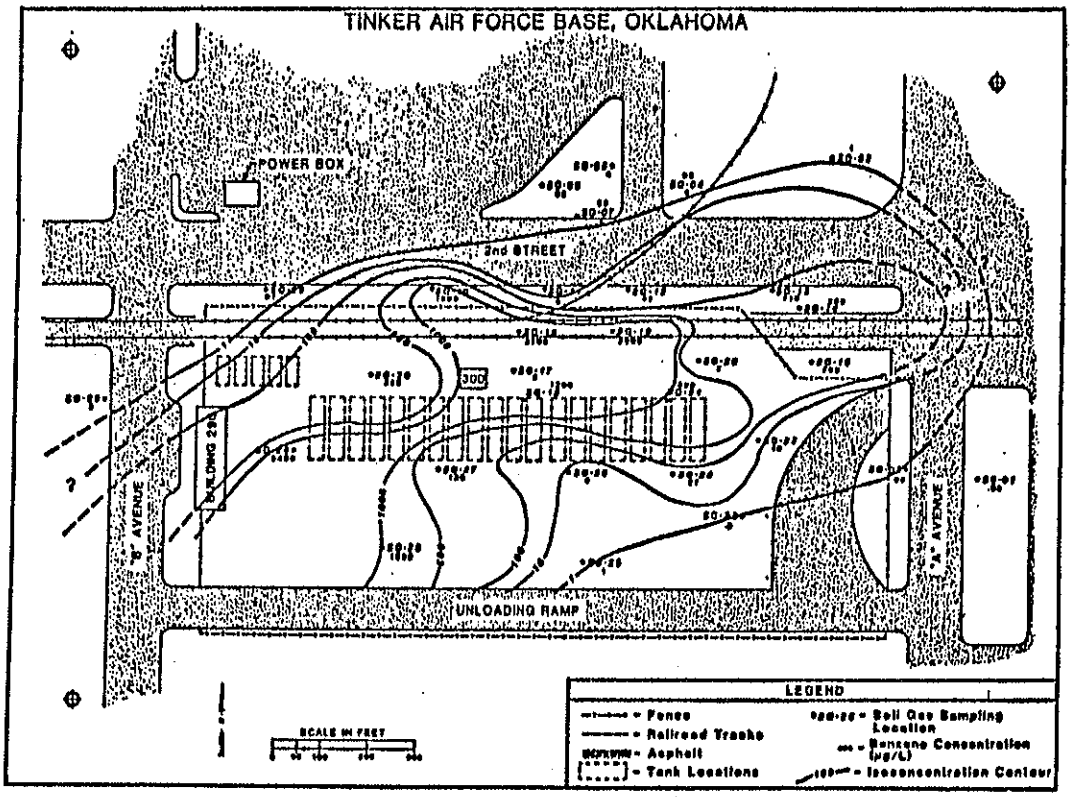
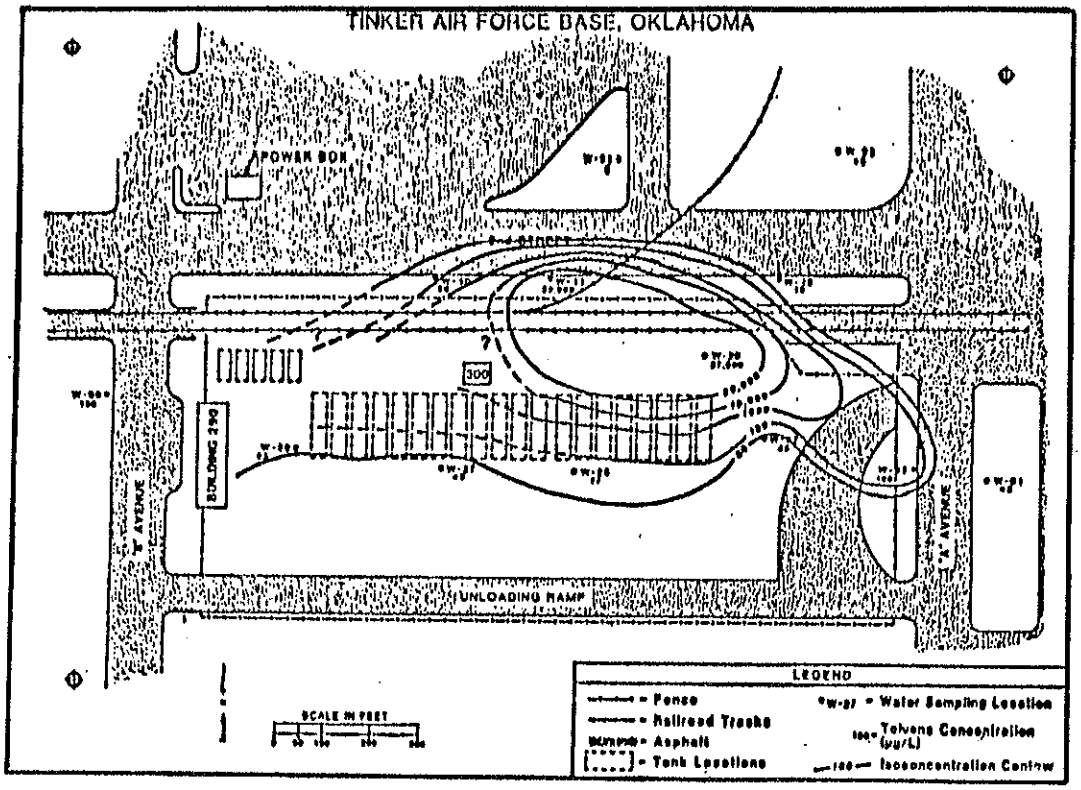


FIGURA 6. Comparação entre mapas de isoconcentração de benzeno em água subterrânea (A) e vapores do solo (B) **(PITCHFORD et al.** 1988).

(A)



(B)

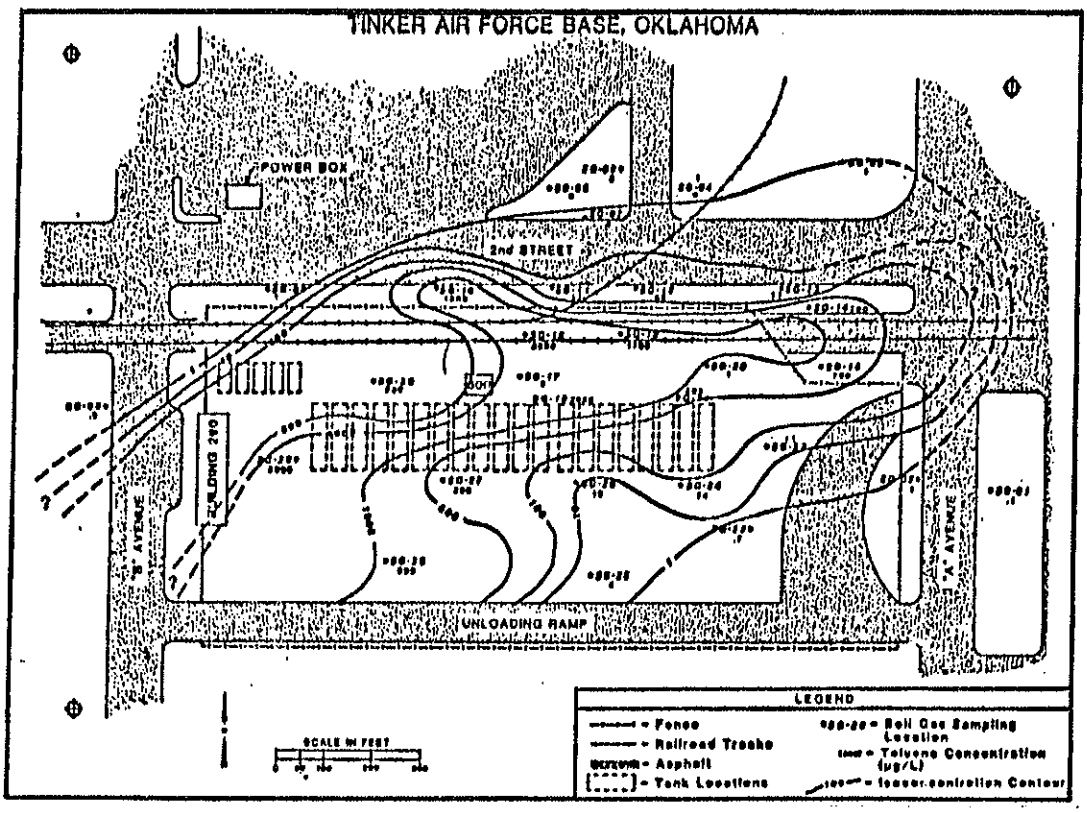
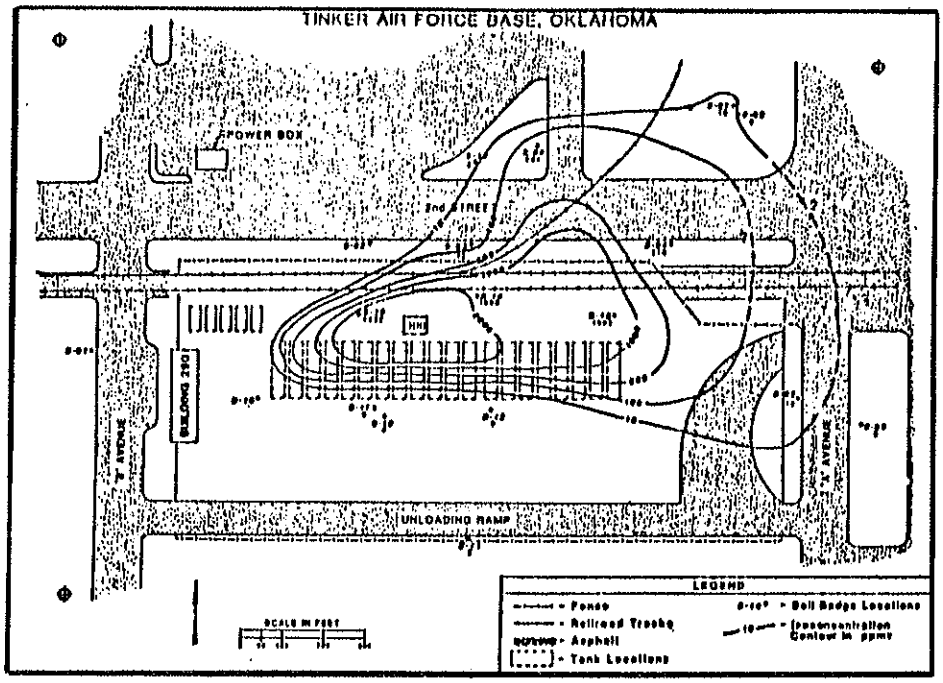


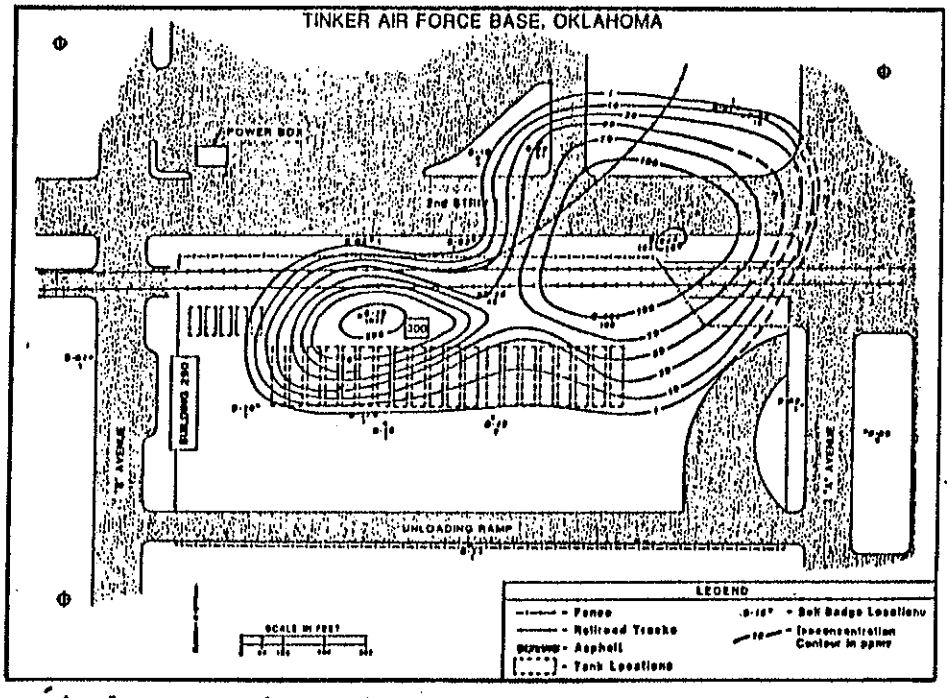
FIGURA 6. Comparação entre mapas de isoconcentração de tolueno em água subterrânea (A) e vapores do solo (B). **(PITCHFORD et al. 1988).**

As comparações entre as águas subterrâneas e o traçado da isoconcentração de vapores para diversas substâncias mostram-se interessantes nos trabalhos reunidos por PITCHFORD et al. (1988). A análise em três localidades envolvendo benzeno, tolueno e xileno indica boas correlações entre os contaminantes, tanto nas águas subterrâneas como nos vapores de solo. Nestes trabalhos, as maiores dispersões laterais observadas foram de 100m quando envolvendo benzeno, de 60m com tolueno e 80m com hidrocarbonetos totais (Base Aérea de Tinker). Métodos passivos usados neste mesmo local mostram um delineamento mais homogêneo das curvas de isoconcentração e com dispersões de 50 metros, comparativamente às águas subterrâneas. Valores de dispersão lateral de 20 a 30m são citados em trabalhos de outros autores (SHANGRAW et al. 1988; La BRECQUE et al. 1987 apud DEVITT et al. 1987 e MALLEY et al. s/d).

Nos métodos passivos sem indução, o tempo de exposição é bastante importante. Através da figura 7, que permite comparar 2 mapas com amostragens de 24 horas e 96 horas, nota-se o melhor desempenho de períodos prolongados na definição da pluma contaminante (PICHFORD & SCARBROUGH 1987 apud PITCHFORD et al. 1988).



métodos passivos de AVS para hidrocarbonetos totais, com tempo de exposição de 24 horas.



métodos passivos de AVS para hidrocarbonetos totais, com tempo de exposição de 96 horas.

FIGURA 7. Efeito do tempo de exposição na definição da pluma contaminante com uso de AVS-concentradores passivos (**PITCHFORD et al.** 1988).

4 - APLICAÇÃO DO MÉTODO AMOSTRAGEM DE VAPORES DO SOLO NA AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS POR SOLVENTES ORGÂNICOS VOLÁTEIS: O ESTUDO DE CASO DE PORTO FELIZ

4.1 - Histórico do Acidente

Na cidade de Porto Feliz, Estado de São Paulo, no dia 25 de abril de 1983, foi constatada a morte de peixes no lago da chácara Aricoan (FIGURA 8), localizada na bacia do Ribeirão Avecuia, afluente do Rio Tietê. A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), chamada ao local, verificou e atribuiu o fato a vazamentos de produtos químicos de um dos tanques da USA Chemical Ltda., empresa que se estabeleceu na área em meados de 1982 e que operava com a compra, estocagem e posterior revenda de solventes orgânicos (DNAPL).

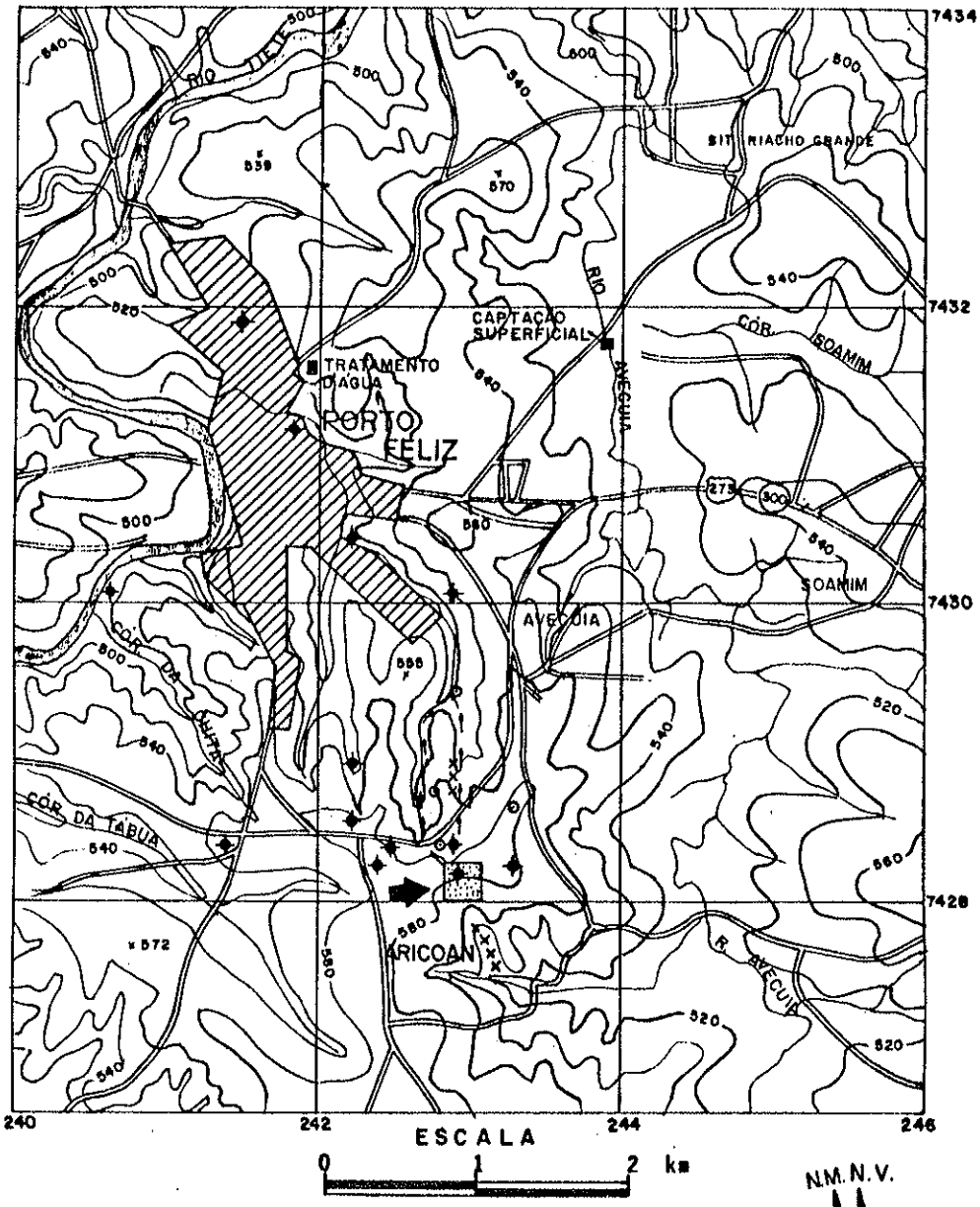
Os produtos identificados foram o tetracloreto de carbono; clorofórmio; 1,2 dicloroetano; 1,1,2 tricloroetano; tetracloroetileno (percloroetileno), entre outros compostos orgânicos halogenados.

A USA Chemical Ltda. ocupava uma área de 20.000m^2, em terreno aberto. Suas instalações se consistiam de 7 tanques superficiais de metal, uma pequena casa para o vigia e sua família e um poço tubular de 80m de profundidade. Os tanques utilizados para a estocagem dos produtos eram bastante antigos, alguns datados do ano de 1910 e se destinavam ao armazenamento de álcool produzido na região.

No dia 31 de maio do mesmo ano, durante uma forte chuva, um caminhão chocou-se contra a válvula de um dos tanques, causando o vazamento de aproximadamente 400 m^3 1 dos produtos identificados anteriormente. Imediatamente, uma equipe de emergência da Regional de Sorocaba da CETESB foi deslocada para a área e, num esforço conjunto com a Prefeitura Municipal, conseguiu recuperar 200 m^3 do produto (CETESB, 1984). Dentro dos limites da indústria foi construído um pequeno aterro revestido para a colocação do material contaminado (solo retirado das drenagens por onde o produto escorreu, incluindo o lodo do fundo do pequeno açude da chácara Casarão, que recebeu grande parte da carga). Tal aterro, hoje em dia, dado suas características construtivas (não coberto, não possuidor de um ponto de coleta de líquidos infiltrados) e a má conservação, certamente deve estar permitindo perdas de lixiviados ao subsolo.

A figura 9 apresenta o caminho percorrido pelo contaminante em superfície, a partir da área do acidente. Estão também assinalados locais onde os solventes orgânicos afloravam do contato entre o solo e camadas subsuperficiais menos permeáveis.

Por exigência da CETESB, a indústria foi obrigada a encerrar suas atividades, esvaziar e desmontar os tanques de armazenamento. Segundo a empresa



LEGENDA

- ÁREA DE VAZAMENTO DO PRODUTO POLUENTE
- POÇO TUBULAR PROFUNDO EXISTENTE
- POÇO RASO EXISTENTE
- FLUXO SUPERFICIAL DO PRODUTO POLUENTE
- PONTOS DE AFLORAMENTO DO PRODUTO POLUENTE
- DRENAGEM
- COTA TOPOGRÁFICA
- ESTRADAS OU VIAS DE ACESSO

base cartográfica CAR (1976)

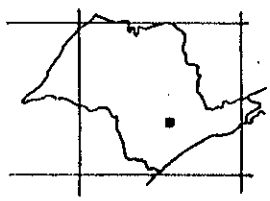
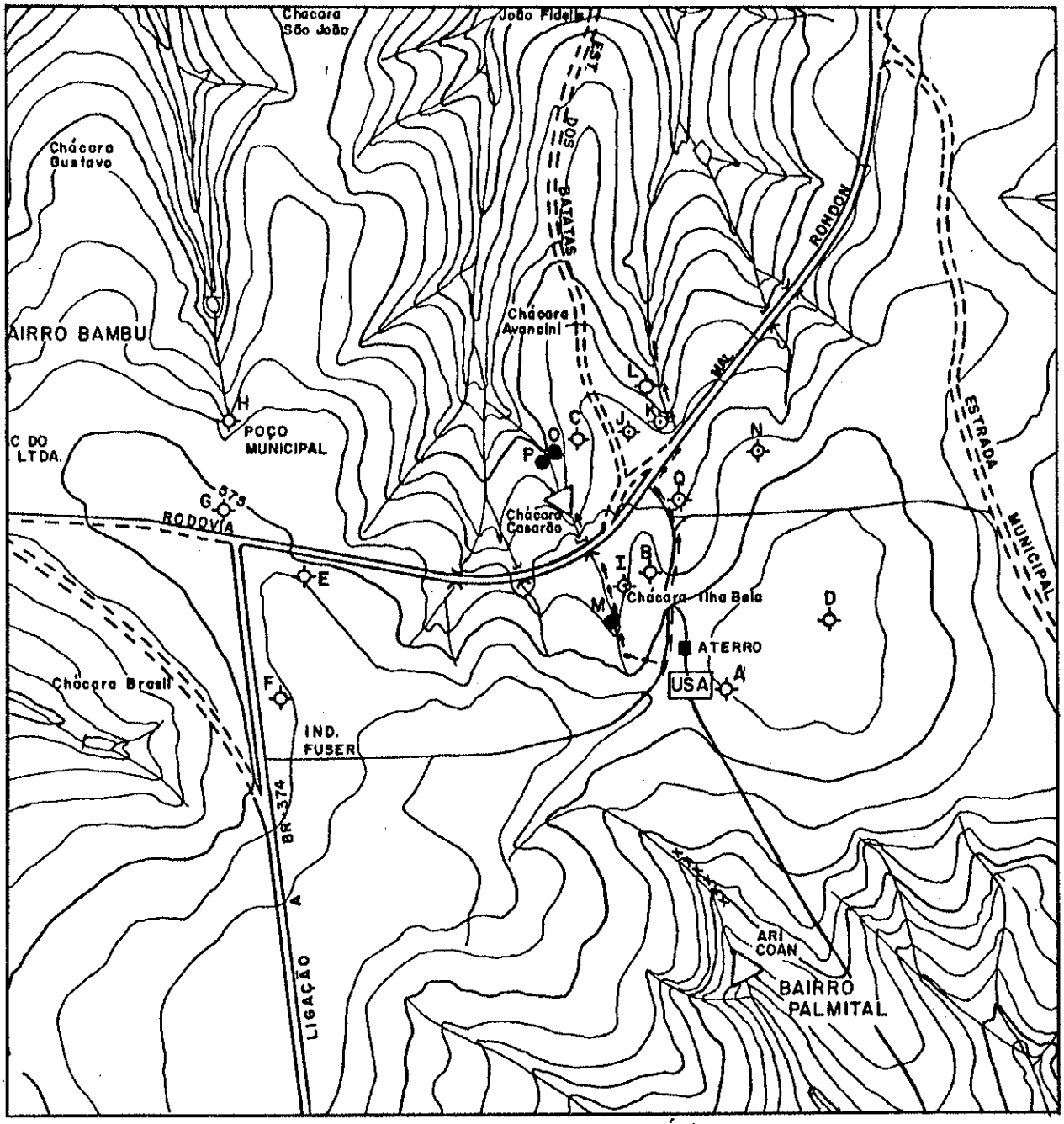


FIGURA 8. Localização da fonte de poluição em relação a cidade



base topográfica CAR (1976)

N

LEGENDA

- ATERRO DE RECEBIMENTO DO LODO
- ESCOAMENTO DO PRODUTO EM SUPERFÍCIE
- POÇOS TUBULARES
- POÇOS ESCAVADOS
- PONTOS DE ÁGUA
- USA LOCAL DO ACIDENTE
- XXX AFLORAMENTO DO CONTAMINANTE

ESCALA

0 100 200 300 400m

FIGURA 9. Área de estudos e arredores. Localizam-se todos os pontos de água estudados.

poluente, os líquidos foram transferidos para uma unidade em São Caetano do Sul (SP). Na tentativa de diminuir o impacto nas águas subterrâneas foi proposto o bombeamento contínuo do poço da indústria. Tal procedimento foi abandonado uma vez que a vazão obtida era reduzida, em função da capacidade limitada da bomba e da produtividade do aquífero, além da inexistência de local para disposição adequada ao lançamento da água contaminada extraída.

4.2 - Descrição da Área

Porto Feliz é uma cidade de aproximadamente 30.000 habitantes e está situada no Vale Médio do Rio Tietê, a 110km a noroeste da cidade de São Paulo. O acesso à cidade, a partir de São Paulo, é feito pela Rodovia Castelo Branco e estrada secundária de ligação ou pela Rodovia Marechal Rondon.

A principal atividade econômica do município é a agro-industrial (açúcar e álcool), seguida da industrial (tecidos e indústria leve).

A área de estudo, com aproximadamente 1000 m^2, está localizada ao sul da cidade, onde o terreno é ocupado por pequenas indústrias (embalagem de papelão, mecânica leve), chácaras recreativas e áreas agrícolas. O abastecimento de água potável, tanto das indústrias como das chácaras, é feito por poços tubulares e poços escavados. Posteriormente ao acidente, algumas localidades começaram a receber água potável de carro pipa da Prefeitura Municipal. As águas residuárias são lançadas em fossas sépticas e negras particulares. A pouco menos de 1000 m da área do acidente está localizado um poço tubular público, que serve ao abastecimento parcial do bairro do Bambu.

4.3 - Aspectos Fisioclimatológicos

A USA Chemical Ltda. encontra-se situada numa elevação topográfica que divide as duas drenagens, o Ribeirão Avecuia, afluente do Rio Tietê e o próprio Rio Tietê. A área localiza-se na porção centro-sul da Depressão Periférica com altitude média de 550m. O relevo é caracterizado por morros suaves arredondados, com vales abertos e amplitude de 30m.

O clima da região é, segundo a classificação da climatologia dinâmica de STRAHLER, caracterizado pelo "controle de massas equatoriais e tropicais" que, especificamente para a área da Depressão Periférica, é chamado de "Percée do Tietê" (MONTEIRO 1973). De acordo com a classificação empírica de KÖPPEN, o clima é do tipo "tropical úmido de verões úmidos e invernos secos" (Cwa). A temperatura média anual é de 25°C e a precipitação média anual é de 1.100mm, com potencial de evapotranspiração

efetiva normal de 550mm, nas estações chuvosas (outubro-março), e de 350mm nas estações secas (abril-setembro).

Segundo o levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA 1960), a região se caracteriza por possuir uma cobertura pedológica do Grupo Podzólico Vermelho Amarelo - Variação Laras originado da alteração dos sedimentos do Subgrupo Itararé. Este solo é caracterizado por apresentar espessuras de 0,7 a 1,2m, excepcionalmente 3m e composto principalmente de sesquióxidos, minerais de argila silicatada, quartzo, além de outros minerais primários. A textura do solo, em amostras dos furos a trado, mostra a presença de materiais argilosos, areno-silto-argilosos e argilo-arenosos, onde é sempre pronunciada a presença da fração argila. Tal textura se traduz em um solo de baixa porosidade primária. As cores variam de vermelho, amarelo e raramente mosqueado (vermelho e branco). A cor cinza ocorre em locais onde o intemperismo não trabalhou completamente o sedimento.

A vegetação original se consistia de campos cerrados. Atualmente o solo é ocupado pelo plantio da cana de açucar, pastagens e culturas não perenes. Especificamente a área de estudo é participada entre a cultura de cana e restritas áreas de pastagens.

4.4 - Geologia Local

Na área de estudo, ao sul da cidade de Porto Feliz, afloram rochas sedimentares permo-carboníferas do Subgrupo Itararé e diques básicos, associados ao evento Serra Geral do Cretáceo Inferior (IPT 1981).

No Estado de São Paulo o Subgrupo Itararé representa o registro litológico da sedimentação glacial que, somado aos sedimentos pós-glaciais da Formação Furnas, compõe um todo conhecido como Grupo Tubarão.

O Itararé assenta-se discordantemente, em contato erosivo, sobre sedimentos da Formação Tatuí ou, como na área de estudo, sobre o Embasamento Cristalino. Lateralmente, na porção nordeste do Estado, interdigita-se com a Formação Aquidauana. A espessura máxima registrada em poços da Petrobrás foi de 1500m no Mato Grosso do Sul e 1200m em São Paulo (IPT 1981). Na cidade de Porto Feliz, sondagens elétricas verticais, realizadas pelo DAEE, verificaram uma espessura de 400m (DAEE 1982). Poços perfurados na área de estudo pelo Instituto Geológico (IG) (FIGURA 10), na área de estudo, atravessando 250m do Subgrupo Itararé, não chegaram a atingir o Cristalino.

A subdivisão do Subgrupo Itararé constitui-se em matéria de ampla controvérsia. Várias tentativas foram apresentadas, mas nenhuma, até a presente data, se consagrou como a mais adequada e amplamente aceita. A grande dificuldade na compartimentação da unidade está na sua grande heterogeneidade litológica e na ausência de camadas ou evidências com grande continuidade lateral (SOARES et al. 1977;

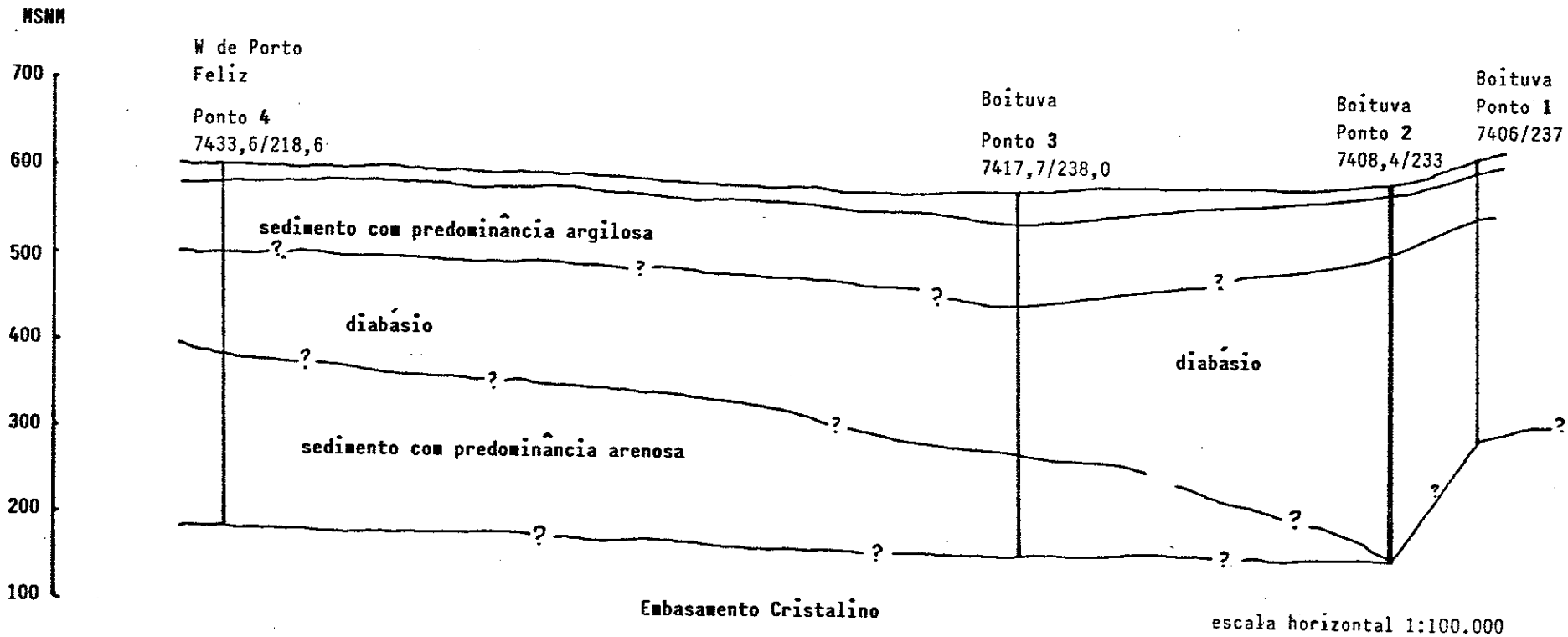


FIGURA 10. Seção geológica a partir de sondagens elétricas verticais (SEV) realizadas pelo **DAEE** (1982).

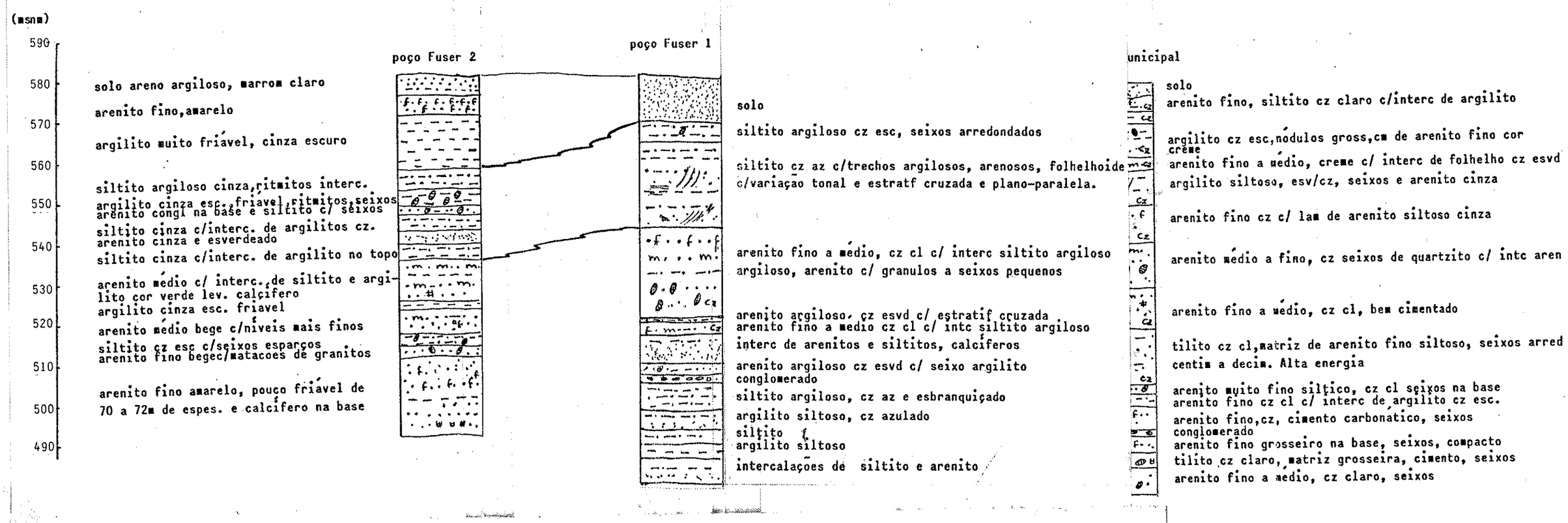


FIGURA 11. Seção geológica elaborada neste trabalho a partir de poços tubulares perfurados pelo Instituto Geológico. Escala horizontal 1:2600 e vertical de 1:1000.

CAETANO-CHANG 1984; MANIAKAS 1986). CAETANO-CHANG (1984) atribui a diversidade litofaciológica da unidade a essencialmente dois fatores: à variedade de ambientes associados à deposição desses sedimentos, modificados periodicamente por glaciação e deglaciação; e à extrema heterogeneidade do suprimento detrítico, predominantemente de origem glacial.

SOARES et al. (1977) atribui a sequência litológica, que aflora na cidade de Porto Feliz, como pertencente ao chamado Membro Itu, que constituiria a unidade inferior do Subgrupo. A ele associaria um ambiente de deposição em planície aluvial, nas proximidades da plataforma deltaica. Entretanto, no "Mapeamento Faciológico de Superfície do Grupo Tubarão" em todo o Estado de São Paulo (1:50.000), utilizando-se de mesmo método proposto por SOARES et al. (1987), a área em questão foi situada estratigraficamente na porção média do Subgrupo, onde predomina o ambiente deposicional marinho. Trabalhos posteriores (DAEE 1981; DAEE 1982; MANIAKAS 1986) adotam esta última divisão.

O Subgrupo Itararé, no Estado de São Paulo, é constituído por uma associação de variadas litofácies, quase todas detríticas, onde predominam termos arenosos, texturais e mineralogicamente imaturos. Seguem-se-lhes em importância siltitos, diamictitos, ritmitos, lamitos e argilitos (IPT 1981). Segundo DAEE (1982), o Itararé, na região do Médio Tietê, pode ser dividido em três unidades mapeáveis (unidade inferior, média, superior) com distintas predominâncias litológicas. Embora contestadas por CAETANO-CHANG (1984), sobretudo quanto aos contatos entre unidades, esta é, para o momento, a melhor caracterização do Subgrupo para a região.

Na área de estudos foram perfurados sete poços tubulares, dos quais três, devido ao método de granalha e consequente testemunhagem integral das amostras, forneceram detalhada e confiável descrição dos sedimentos atravessados. A figura 11 apresenta os perfis destes poços.

A análise destes perfis, associada às informações de afloramentos ao longo da Rodovia Marechal Rondon, permitiu uma caracterização dos sedimentos ocorrentes. O termo litológico mais comum na área é o arenito fino a médio de cor creme, seguido do siltito argiloso cinza escuro. Tanto os arenitos como os siltitos acusam a presença de carbonato de cálcio em quantidades variáveis, chegando a ocupar algumas fendas em camadas mais superficiais. No pátio da indústria poluente, afloram arenitos silto-argilosos de coloração vermelha, e sob os mesmos, os siltitos argilosos conglomeráticos cinza escuro, que quando intemperizados se apresentam fraturados. O perfil do poço cacimba, recém perfurado, localizado na confluência entre a Rodovia Marechal Rondon e o acesso à USA Chemical Ltda., descreve bem os sedimentos da área. De 0 a 2m ocorrem arenitos médios a finos e siltitos de coloração vermelha, de 2 a 7m, siltitos argilosos cinza escuro e de 7 a 13m (final da escavação) arenitos finos a médios, brancos e maciços.

A feição de fraturamento ocasionada pelo intemperismo, tanto em sedimentos silto-argilosos, predominantemente, como em arenitos, merece destaque sobretudo por ocasionar no material o surgimento de macroporos que permitem a

passagem mais rápida, com aumento da condutividade hidráulica, de soluções líquidas descendentes.

A continuidade lateral dos estratos, mais lutáceos nas proximidades da USA Chemical Ltda., com irregularidades nas cotas topográficas, se manteve. Os siltitos argilosos cinzentos tem ocorrência por toda a área, desde as vertentes do Ribeirão Avecuia, passando sob as instalações da indústria poluente, até atingir o lado da vertente Tietê. Normalmente os sedimentos arenosos, que recobrem os siltitos cinzentos e que estão ausentes no limite oeste da chácara Ilha Bela, mostram espessuras, de até 10m, na Indústria Fuser. Os sedimentos silto-argilosos, por sua vez, variam de 5 a 10m. Os arenitos brancos, muito friáveis, foram descritos no poço cacimba, recém perfurado, numa profundidade de 7m, em afloramentos ao sul da USA Chemical Ltda., junto às nascentes de drenagens que formam o Ribeirão Avecuia, e nos poços perfurados pelo Instituto Geológico, em várias profundidades. Nestas localidades, os arenitos sempre estavam sotopostos aos siltitos cinzentos.

A área de estudo apresenta diversos lineamentos e fraturamentos de origem tectônica, predominantemente na direção N-S e secundariamente NW e NE. O encaixe da drenagem do Rio Tietê e feições de espelho de falha na sua margem esquerda no centro de Porto Feliz são evidências claras de falha geológica e representantes do padrão N-S. O mesmo rio, na sua chegada à cidade, parece estar condicionado a fraturamentos ou falhamentos na direção NW e NE. Estes sistemas, embora não sejam marcantes na área do acidente, condicionam as drenagens que correm para o rio Tietê. Tanto as feições NE como NW são descritas em literatura sobre o Itararé (CAETANO-CHANG 1984). A primeira as associar-se-ia à direção estrutural do Embasamento Cristalino pré-Cambriano à época da deposição permo-carbonífera e a outra, aos eventos relacionados com à tectônica juro-cretácica.

As ocorrências de diabásio são descritas em alguns afloramentos na área de estudo. Ao sul da USA Chemical Ltda., na estrada de interligação entre a Porto Feliz e Sorocaba, uma pedreira explora a rocha para brita. A sondagem elétrica vertical realizada pelo DAEE (1982) indicou a presença destas intrusivas com espessuras de 420m. Especificamente na área, poços tubulares do Instituto Geológico (pontos E, F e H) e outros perfurados por particulares (poço USA Chemical Ltda.(A), Ilha Bela (B) e Marques (C)) não atravessaram tal litologia.

4.5 - Hidrogeologia

Os sedimentos do Subgrupo Itararé sustentam um aquífero de baixa potencialidade e grande heterogeneidade horizontal e vertical, que se classifica como sendo do tipo livre, em algumas áreas, e semiconfinado em outras.

Segundo o DAEE (1982) e IG (1990), o Aquífero Tubarão (Itararé + Tatuí), na Região Administrativa de Sorocaba, apresenta valores de capacidade específica

compreendidos entre 5,6 x 10^{-6} a 1,4 x 10^{-4} $m^3/s/m$ (0,02 a 0,5$m^3/h/m$), com predominância entre 2,2 x 10^{-5} a 5,6 x 10^{-5} $m^3/s/m$ (0,08 a 0,2$m^3/h/m$) e transmissividade de 1,2 x 10^{-5} a 1,2 x 10^{-4} m^2/s (1 a 10m^2/dia). Quanto aos aspectos de qualidade natural das águas subterrâneas, estas se apresentam normalmente como de boa qualidade, restritamente um pouco duras, baixa mineralização e são classificadas como bicarbonatada mista ou bicarbonatada sódica ou cálcica.

Na área estudada, foram cadastrados 8 poços tubulares de variadas profundidades (80 a 250m) e 5 poços cacimba, além de 3 nascentes. Testes de bombeamento indicaram capacidades específicas com marcas no intervalo de 1,1 x 10^{-5} a 5,3 x 10^{-4} $m^3/s/m$ (0,04 a 1,9$m^3/h/m$), com preferência de valores próximos a 3,3 x 10^{-4} $m^3/s/m$ (1,2$m^3/h/m$) e transmissividades variando entre 4,6 x 10^{-7} a 3,5 x 10^{-6} m^2/s (0,04 a 0,3m^2/dia).

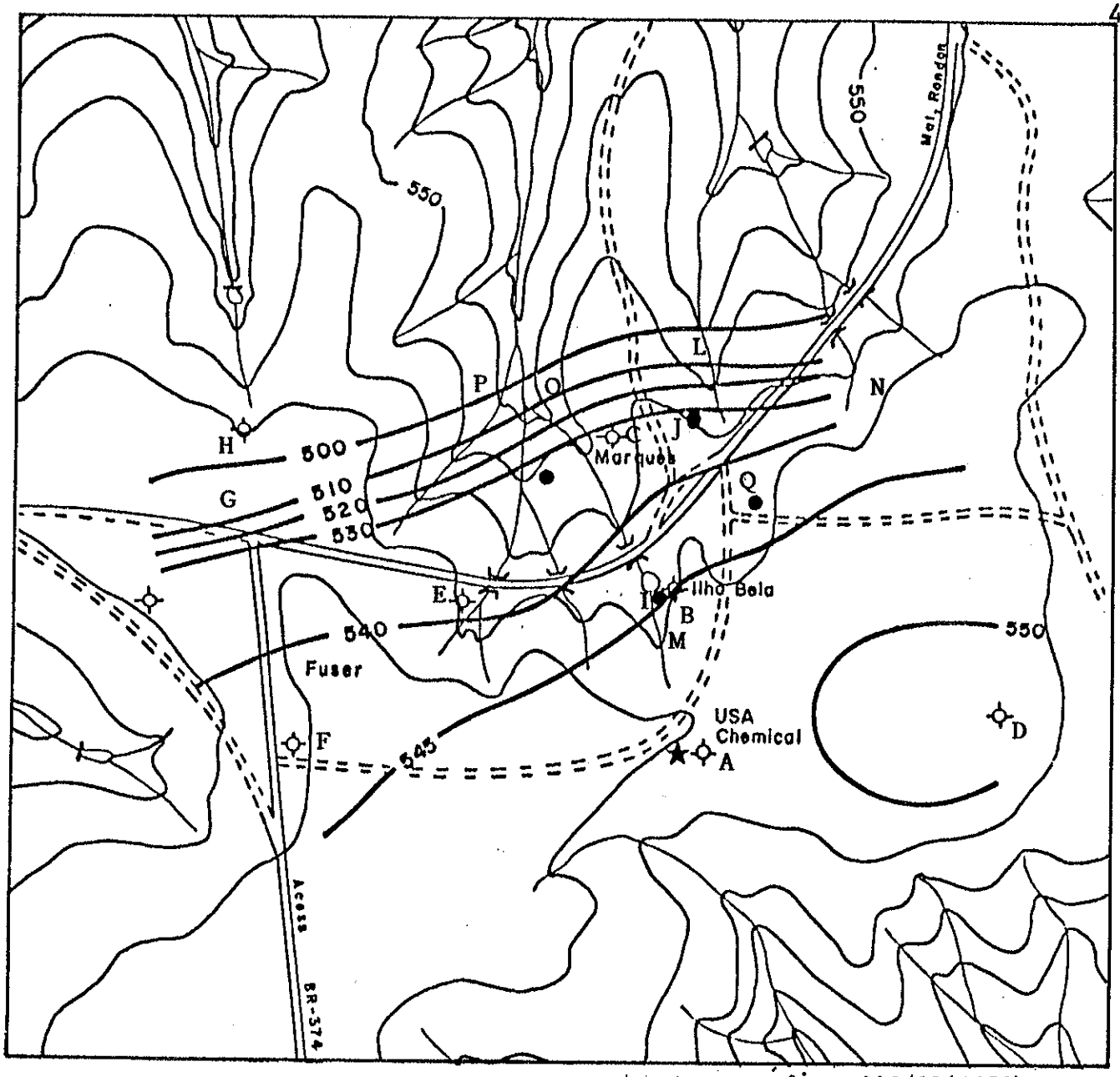
A medição das cotas potenciométricas nos poços tubulares foi aproximada, dada a impossibilidade de aferição dos níveis topográficos com instrumental adequado. Entretanto o uso de altímetros, com locação dos pontos a partir de triangulação com base na folha topográfica em escala 1:10.000, permitiu o traçado, com certa aproximação, da superfície potenciométrica. O desenho de tal superfície foi dificultado pela própria constituição e geometria do aquífero, bem como pela presença de falhas e porções semiconfinadas que alteram os níveis dos poços.

A figura 12 apresenta o mapa de superfície potenciométrica. O traçado mostra que a área de instalação da USA Chemical Ltda. atua como divisor hídrico subterrâneo e ponto de recarga local do aquífero. O fluxo, na vertente Tietê, tem sentido SSE-NNW, acompanhando a topografia. A feição obtida pelo mapa mostra uma configuração muito próxima à registrada nos mapeamentos hidrogeológicos da Folha de Salto de Pirapora e do Município de Sorocaba (1:50.000) (IG 1989 e 1990). Nestes trabalhos foram também observados, que as elevações topográficas atuam como áreas de recarga em zonas restritas, mostrando uma rápida circulação das águas.

A análise da produção dos poços em relação as suas locações mostrou a influência marcante de fraturas e falhas. Poços locados junto a lineamentos de drenagem tem vazões até 2 vezes maiores à média obtida pelos poços da cidade.

Em relação à zona não-saturada, cabem aqui duas observações importantes. A primeira, associada a heterogeneidade do meio, indica a presença de aquíferos suspensos na área do estudo. A segunda mostra a feição de intenso fraturamento causado por intemperismo do material lutáceo. Tal feição, dado o aumento da condutividade hidráulica da rocha, altera as características hidráulicas, permitindo que líquidos fluam ao aquífero com maior facilidade.

Outro aspecto que deixa claro a heterogeneidade do aquífero é a construção de poços na indústria FUSER. O Instituto Geológico, perfurou ali 2 poços, de mesma profundidade (250m), distanciados de 250m. Um dos poços forneceu 1,5 x 10-3 m3/s (5,4m3/h) e outro, 1,9 x 10-4 m3/s (0,7m3/h). Bombeamento intenso no primeiro não resultou em interferências no segundo (48 horas de teste).



base topográfica CAR/SP(1976).

poço tubular

poço cacimba

local do acidente

500 linhas isopotenciométricas (msnm)

600 curvas de nível (msnm)

drenagens

estradas ou acessos secundários

N

escala 1:10000

0 100 200 300 400 m

FIGURA 12. Traçado das linhas isopotenciométricas a área de estudo.

A presença de níveis menos permeáveis dificulta a previsão da movimentação da pluma contaminante que, além de uma maior dispersão lateral, obriga a fase mais densa (líquido puro) a se utilizar destes níveis para se deslocar, algumas vezes contra o fluxo subterrâneo, quando estes apresentam a inclinação necessária.

5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 - Amostradores de Vapores do Solo

O aparelho desenvolvido para este estudo (FIGURA 13) consistiu de uma haste metálica de ferro galvanizado (comprimento de 1,14m e diâmetro de 0,019m) perfurada nos últimos 0,14m e posicionada no solo em um furo vertical (profundidade 1,0m e diâmetro 0,051m) aberto com um trado manual. Através de tal haste eram succionados os vapores do solo por meio de uma bomba de vácuo acionada eletricamente. Os vapores sáídos desta haste atravessavam duas colunas de vidro temperado (comprimento 22,0cm por 0,4cm e 0,6cm de diâmetro interno e externo) preenchidas por 0,22g de carvão ativado padrão cromatográfico (200mesh), dispostas sequencialmente. Os possíveis contaminantes, quando presentes, eram retidos nestas colunas, sendo posteriormente analisados por um cromatógrafo de gases, em laboratório.

O controle da vazão de gases/vapores era feito com um rotâmetro calibrado em laboratório. Dois manômetros eram usados para a medição das pressões na ponteira e na parte posterior das colunas de adsorção.

Um erlenmeyer (500ml) de vidro PIREX^R mantinha a pressão negativa constante, compensando flutuações de vazão causada pela bomba de vácuo. Um gerador HONDA^R E 300 portátil (300 W) forneceu energia elétrica à bomba, em lugares onde a mesma não era disponível.

A temperatura era medida por um termômetro de mercúrio comum, com precisão de décimos e a pressão atmosférica local, por um barômetro/altímetro (em mm de mercúrio). As conecções entre os vários componentes do sistema eram feitas com tubos de PVC cristalino e vidro temperado e as ligações da haste com as colunas de adsorção, com tubos descartáveis de silicone. Os pontos de contato eram revestidos com fita de Teflon^R.

Carvão ativado e as colunas de adsorção

O carvão ativado é um dos vários tipos de materiais adsorventes manufaturados disponíveis. A escolha deste produto para o preenchimento das colunas deveu-se ao custo relativamente baixo (comparado ao Tenax^R, por exemplo), à facilidade de aquisição no mercado nacional, e o seu bom desempenho na sorção de amplo espectro de substâncias orgânicas.

Segundo WEBER (1984), o termo carvão ativado congrega uma variedade de compostos carbônicos amorfos sólidos, que têm uma grande superfície em área por peso de material (da ordem de 1.000m^2 de área por 1g de material), associado com capilares e

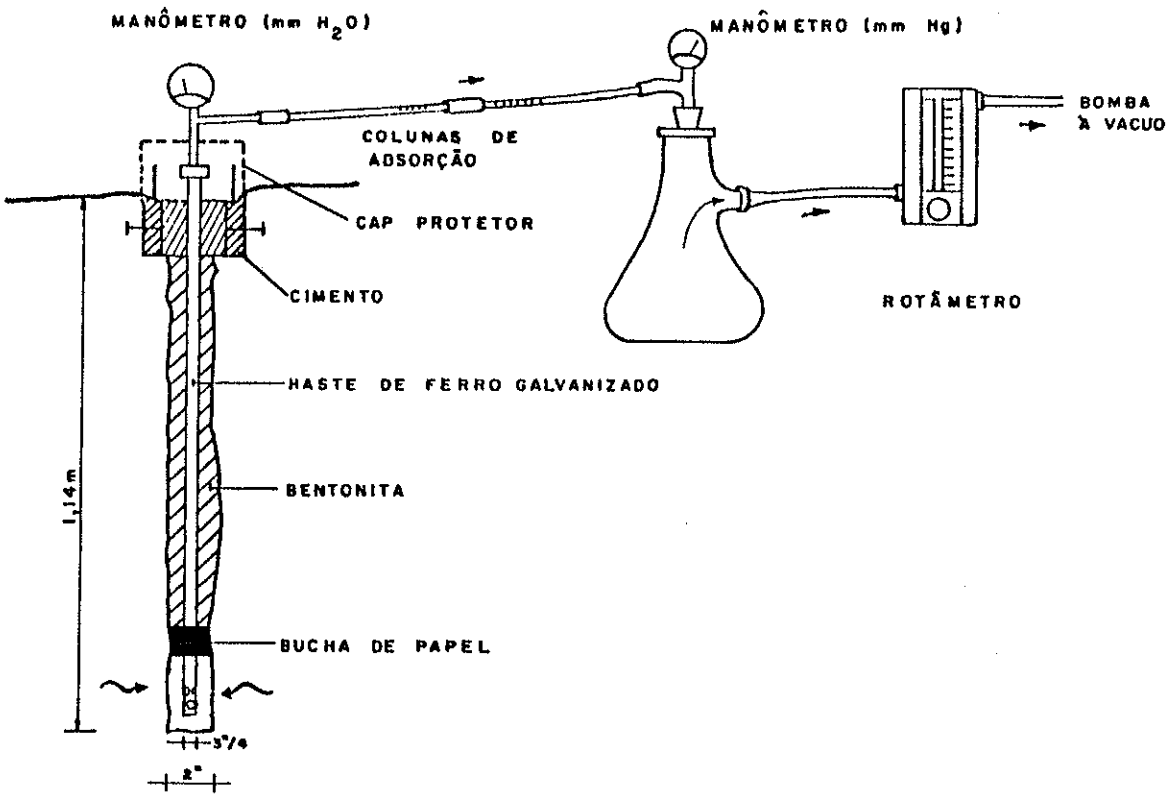


FIGURA 13. Esquema do instrumental de Amostragem de Vapores do Solo (AVS)

poros de dimensões próximas ao tamanho molecular, permitindo o "aprisionamento" de substâncias não-polares.

O carvão ativado é citado por muitos autores como um produto capaz de reter convenientemente diversas substâncias químicas, entre elas os hidrocarbonetos. Os mecanismos e os princípios que regem a adsorção, dos contaminantes são bem descritos em WEBER (1984) e a competição entre diferentes compostos halogenados à adsorção em MURIN & SNOEYINK (1979).

O uso do carvão ativado, como material adsorvente para a remoção de compostos orgânicos halogenados presentes na água, é técnica consagrada com ampla indicação bibliográfica (McGUIRE & SUFFET 1980, MELANDER & HORVAT 1980, McKINNON & DYKSEN 1984, O'BRIEN & STENZEL 1984) e mais restrito, quando a limpeza envolve gases (BUONICORE & THEODORE 1975, HESKETH 1981, WYNNE & SPENCER 1982).

As colunas de adsorção utilizadas neste estudo foram idealizadas a partir da proposta de ELLEN (1984) e adaptadas à conveniência do experimento. No tubo de vidro, com dimensões de 0,4cm x 0,6cm x 22,0cm, foi colocado 0,22g de carvão ativado limpo e seco. A fim de evitar a perda do material, as extremidades da coluna foram preenchidas com lã de vidro e adicionalmente, para preservar a integridade do amostrador, as pontas foram envoltas com fita Teflon^{R}. Com o mesmo propósito, cada coluna de adsorção era acondicionada individualmente em tubo de ensaio fechado com rolha de borracha revestida de Teflon^{R}.

Após o preenchimento de um lote de 15 colunas, uma ao acaso foi analisada com o intuito de verificar possíveis contaminações.

5.2 - Procedimentos de Amostragem dos AVS

Para a amostragem dos AVS, foi instalada uma rede de 26 pontos na área de estudo (FIGURA 14).

A ponteira de ferro galvanizado, com abertura na base, era colocada num furo de 0,05m (2 pol.) de diâmetro, com profundidade de 1,14m perfurado a seco com trado manual. A haste, antes de sua colocação, foi munida de uma bucha de papel para impedir a descida da pasta de bentonita, usada para preencher o espaço anular. Os 0,01 m finais foram completados com pasta de cimento para a fixação da tampa removível, munida de cadeado.

A fim de evitar problemas de contaminação, a água usada na preparação do cimento e da bentonita foi anteriormente analisada para os solventes orgânicos estudados.

Ponteiras móveis, a exemplo dos diversos trabalhos pesquisados, foram usadas no início do projeto; entretanto, dado os possíveis traumas causados no equilíbrio da

poço tubular

poço cacimba ou nascente

amostradores de vapores do solo

cota topográfica (msnm)

drenagem

estrada

N

escala 1:5000

FIGURA 14. Localização dos pontos de Amostragem de Vapores do Solo (AVS)

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T1692e.3
U. S. P.

atmosfera do solo, todas as amostragens que serviram de base para estes estudos partiram de coletas em ponteiras fixas.

Três AVS foram instalados com ponteiras fixas de 2,0m de comprimento, paralelas a furos de 1,14m, a fim de avaliar o fluxo vertical. O procedimento de colocação foi idêntico ao anterior.

A amostragem dos AVS era precedida de um tempo não inferior a 48 horas, após a perfuração e instalação dos equipamentos para atenuar os distúrbios ocorridos com a perfuração (geralmente, neste estudo, os tempos foram superiores a 1 mês). A amostragem consistiu na conexão das colunas de adsorção à ponteira, através de tubos de silicone descartável. Após o acionamento da bomba de vácuo, regulou a vazão, por meio de um registro do tipo rosca no rotâmetro ($8,3 \times 10^{-7}$ a $3,3 \times 10^{-6}$ m^3/s - 0,05 a 0,2 l/min). Medições das pressões no interior da ponteira e nas colunas, bem como a temperatura do aparelho e a pressão atmosférica, foram tomadas durante a amostragem. Após um tempo de 10 a 20 min., desligava-se a bomba e retirava as colunas de adsorção, que foram acondicionadas individualmente em tubos de ensaio e mantidas a 4°C. As análises foram processadas num tempo inferior a 7 dias, no laboratório da CETESB. Detalhes das técnicas laboratoriais de análise, encontram-se mais adiante.

5.3. Amostragem de Águas Subterrâneas

Posteriormente ao acidente ocorrido na USA Chemical Ltda., procedeu-se a diversas campanhas de coleta de água, tanto em poços tubulares, como em poços rasos, nascentes e drenagens superficiais. Tais localidades acham-se representadas na figura 14 e compreendem 8 poços tubulares, 5 poços cacimbas e 3 nascentes, num total de 16 pontos.

As coletas em poços tubulares e rasos foram na maioria das vezes feitas com o próprio equipamento de bombeamento, que não são os mais apropriados a este tipo de coleta, quando estão envolvidos solventes orgânicos voláteis (GUILLHAM et al. 1983, STOLZENBURG & NICHOLS 1986, SCHALLA et al. 1988). A tabela 2 relaciona os diversos pontos de amostragem de água com o método de coleta utilizado.

Quando a coleta das amostras de água envolveu poços profundos, foi observado o esgotamento de um "volume de poço", bem como a redução da vazão a um mínimo, a fim de diminuir efeitos de volatilização por agitação da água.

Em poços munidos de compressor, entendido como o sistema de bombeamento que mais propicia, entre os equipamentos instalados, a perda de voláteis, a única medida tomada para minimizar os efeitos de volatilização foi a coleta diretamente após a saída do poço. Procedimento idêntico foi tomado naqueles munidos de bomba submersa. Entretanto, crê-se que os resultados fornecidos, sobretudo pelos poços instalados com bombas submersas, foram, pelo menos, indicativos.

TABELA 2. Ponto de coleta de água, características do tipo de captação e forma de coleta.

PONTO	LOCAL	TIPO DE CAPTAÇÃO	PROF. (m)	TUBO DE BOCA (m)	FILTROS (S - N)	CIMENTAÇÃO (S - N)	NE (m)	ND (m)	Q/s (m3/h/m)	INSTALAÇÃO E/OU TIPO DE COLETA
A	USA Chemical	poço tubular	80	10	N	-	35	-	-	compressor (atual/e desativado)
B	Chácara Ilha Bela	poço tubular	111	10	S	S	24	50	0.160	eletro-bomba submersa
C	Chácara Marques	poço tubular	100	11	N	S	17	78	0.016	eletro-bomba submersa
D	Chacara Santo Tuani	poço tubular	111	?	N	-	-	-	-	eletro-bomba submersa
E	Fuser 1 (industria)	poço tubular	248	30	N	S	34	143	0.034	compressor
F	Fuser 2 (portaria)	poço tubular	208	15	N	S	32	164	0.005	cacimba (atual/e desativado)
G	Cerealista	poço tubular	-	-	-	-	63	-	-	eletro-bomba submersa
H	SAEE (Bairro Bambu)	poço tubular	199	10	N	S	81	97	1.000	eletro-bomba submersa
I	Chácara Ilha Bela	poço cacimba	5	-	-	-	2	-	-	direto
J	Chácara Paula	poço cacimba	25	-	-	-	20	-	-	cacimba
L	Curral	poço cacimba	-	-	-	-	7	-	-	cacimba
M	Chácara Ilha Bela	nascente	-	-	-	-	0	-	-	direto
N	Chácara Avancini	poço cacimba	-	-	-	-	-	-	-	cacimba
O	Chácara Marques	nascente	-	-	-	-	0	-	-	direto
P	Chácara Casarão	nascente	-	-	-	-	0	-	-	direto
Q	Sitio no acesso USA	poço cacimba	13	-	-	-	5	-	-	bomba diafragma

ND – nível dinâmico operacional ou de teste.

Os frascos de coleta e acondicionamento das amostras de coleta de água seguiram os procedimentos da CETESB (1988), que recomenda o uso de vasilhames de vidro com tampa esmerilhada de 125 ml de volume, ambientação em 4°C e prazo de análise em período menor que 7 dias. Por se tratar de água bruta, não-clorada, não foram usados preservativos.

5.4 - Ensaios de Laboratórios: Colunas de Areia e o Transporte em Meio Não-Saturado

Com o intuito de se medir o tempo de trânsito dos compostos halogenados de interesse, clorofórmio e tetracloreto de carbono, em meio não-saturado, foram preparados experimentos envolvendo coluna de areia, em laboratório.

A coluna foi construída em ferro galvanizado com dimensões de 1,0m de comprimento e 0,10m (4 pol.) de diâmetro interno e preenchida com areia de origem aluvionar (Sedimentos da Bacia de São Paulo), de composição quartzo feldspática, com presença visível de óxido de ferro. A parte inferior foi fechada por uma placa de aço com abertura central, aclopada a um tubo de Teflon^R flexível. Na parede lateral da coluna, outra saída permitiu o escape do excesso de água. A 0,10m do topo, um terceiro furo possibilitou a entrada de água, que se distribuiu homogeneamente sobre os sedimentos, reproduzindo as chuvas (FIGURA 15). Para se proceder a um balanço de massa, uma vez que o clorofórmio e o tetracloreto de carbono são substâncias que apresentam alta capacidade de volatilização, um pacote de carvão ativado foi colocado sobre os sedimentos e o ponto de lançamento da água. A parte superior da coluna foi fechada por um "cap" e luva.

A injeção do contaminante (50ml) foi feita com uma seringa hipodérmica na parte superior da coluna, a 0,10m abaixo do topo do pacote sedimentar.

A fim de afastar problemas de contaminação, a água utilizada para simular as chuvas foi destilada, desmineralizada (< 0,2 uS/cm) e fervida por 30 min. A areia que preencheu o tubo era isenta de carbono orgânico e microorganismos. Para esterilização e queima da matéria orgânica os sedimentos foram mantidos a 800°C por um período de 1h30, em mufla.

Na tentativa de estimar o tempo de trânsito do centro de massa da frente do composto e algumas variáveis hidráulicas, foi injetada, em regime de fluxo saturado (3,9 x 10^{-6} m^3/s), uma solução de cloreto de cálcio. A concentração de cloreto foi de 240mg/l e o tempo de pulso, de 0,55 min.

O experimento propriamente dito, envolvendo os solventes halogenados, consistiu da injeção de tetracloreto de carbono e clorofórmio com concentrações de 36,7mg/l e 24,5mg/l, com um tempo de pulso de 72 segundos e a monitoração da água lixiviada, bem como a medição da massa perdida por volatilização no carvão ativado.

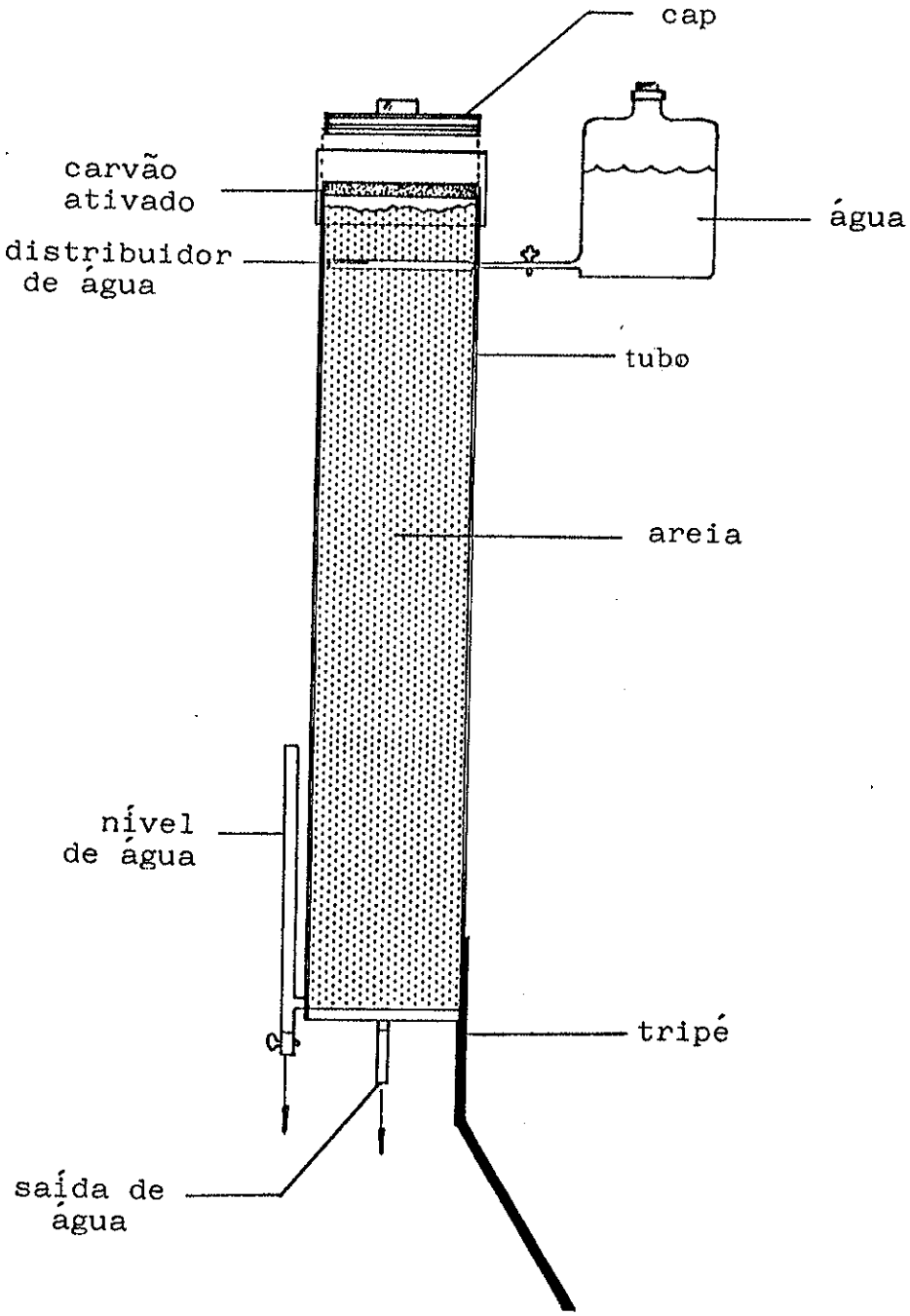


FIGURA 15. Coluna de sedimentos para testes de lixiviação.

Foram simulados quatro períodos de chuvas de 2,635 litros (130cm), totalizando 10,5 litros de água e um tempo contínuo do experimento de 36 horas. A condição inicial da coluna de teste, termos de retenção específica era de 23,1%.

As análises de cloreto foram processadas no Laboratório de Química Inorgânica da CETESB em um analisador de ions com limite de detecção de 0,4 mg/l. Os procedimentos analíticos dos solventes halogenados foram os mesmos descritos para as amostras de água subterrânea.

5.5 - Procedimentos Analíticos

As análises, tanto das colunas de adsorção como das amostras de água, foram feitas por cromatografia de gases no Laboratório da Divisão de Química Orgânica da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental - CETESB, em São Paulo.

O procedimento de análise do carvão ativado das colunas consistiu na eluição do carvão em 1 ml de n-pentano, que foi deixado em repouso por 20 minutos. Através de uma seringa foi retirado e injetado num cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo 3920, munido de um detector de captura de elétrons (ECD) com coluna capilar de vidro borossilicato de 8 pés (1,8m a 2m), com diâmetro interno de 2mm, esqualano 10% e suporte de chromosorb WAW (80/100 mesh). O gás de arrasto utilizado foi o nitrogênio U.P. e a temperatura de programa de 70°C.

A técnica analítica empregada para as colunas de adsorção foi desenvolvida especialmente para este trabalho e baseada em procedimentos utilizados para água. Deste modo, os resultados obtidos têm caráter semi-quantitativo, uma vez que não foram realizados testes quanto ao limite máximo de adsorção do carvão ativado e a competência do n-pentano para desadsorver os solventes halogenados.

Para as análises de águas subterrâneas, a técnica foi a extração líquido-líquido (liquid-liquid extraction) e analisado em cromatografia de gases. O frasco de extração utilizado foi de 25ml de volume, aferido, preenchido por 20ml de água para 4ml de n-pentano. O instrumental de análise possuía a mesma configuração do usado nas amostras de carvão ativado.

Algumas amostras de água e do eluente do carvão ativado foram submetidas à análise em um cromatógrafo de gás/espectômetro de massa (GC/MS) Hewllett-Packard^R HP modelo 5995C. Este equipamento, munido de uma biblioteca de referência de espectros num computador, fornece uma lista de contaminantes prováveis com suas probabilidades de ocorrência.

6 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1. - Detecção de Vapores na Zona Não-Saturada

Os resultados de amostragem de vapores orgânicos do solo demonstraram a validade do método para a área em estudo. As coletas realizadas em cinco campanhas (27.11.86 a 27.05.87) permitiram estabelecer a presença dos solventes halogenados em forma de vapores nas camadas da zona não-saturada (TABELA 3) e a relação com as águas contaminadas do aquífero. A análise das colunas de adsorção, por GC/MS em uma amostra de vapores coletada no pátio da USA Chemical Ltda., possibilitou identificar uma série de compostos orgânicos, como o clorofórmio, tetracloreto de carbono, 1,2 dicloroetano, benzeno, tricloroeteno, 1,1,2 tricloroetano, aromáticos e outros picos, sendo que os dois primeiros mostraram presença mais constante nas amostras AVS coletadas. O perfil das substâncias detectadas, em áreas de altas concentrações, é similar ao elenco de substâncias encontradas em amostras de água subterrânea nas proximidades. As concentrações das substâncias na zona não-saturada variaram em 6 ordens de magnitude, de traços (< 0,001ug/l) (*3) 1625ug/l.

A detecção do tetracloreto de carbono e do clorofórmio, em um número maior de pontos, deveu-se não apenas à presença mais constante destas substâncias nas águas subterrâneas, mas também a suas características físico-químicas. Solventes orgânicos, como 1,2 dicloroetano, por exemplo, possuem baixo valor de pressão de vapor e uma elevada solubilidade, o que dificulta a sua volatilização e a detecção pelo método. O tricloroetileno, produto com presença mais constante nas águas subterrâneas, teve ocorrência ocasional nos AVS, possivelmente por causa das baixas concentrações no aquífero , uma vez que trabalhos de diversos pesquisadores têm mostrado bons resultados na "prospecção" de TCE com uso de AVS.

MARRIN (1984, 1987) indica que este método funciona para detecção de compostos que possuam um alto valor da constante de Henry (> 0,05kPam^3/mol), ponto de ebulição menor que 120°C e HIRATA et al.(1988) acrescenta a necessidade dos contaminantes terem uma baixa retenção na zona não-saturada somada à baixa degradação do composto e concentrações iniciais adequadas no aquífero, compatíveis à diluição que sofrem os vapores no percusso à superfície. Os resultados da amostragem de vapores mostraram a persistência do clorofórmio, seguido do tetracloreto de carbono. Somando as facilidades de detecção analítica destes halogenados, as características físico-químicas favoráveis à volatização, não-degradação rápida e retenções relativas permitiram eleger estes compostos,

(*3) Os equipamentos analíticos disponíveis na CETESB não possuem uma sensibilidade a nível de ppt. Valores diminutos como estes foram obtidos por cálculo, uma vez que se conhecia o volume de gases/vapores que passou através das colunas e a quantidade de contaminante detectado, necessariamente > 1 ug de massa.

TABELA 3. Resultado das amostragens de vapores do solo.

DATA	PONTO	LOCAL	Temp. (oC)	Pres.atm. (mm Hg)	P.Sucção (mm Hg)	P.Haste (mm H2O)	Vazão (l/min.)	Tempo bomb. (min.)	Volume (l)	SOLVENTES HALOGENADOS (ug/l)					
										TCC	DCA	PERC	CLF	TBE	TCA
13-out-86	14	CHÁC.MARQUES PX PC TUBULAR			330		0,28	3.0	0,84		61,9*				
	24	CHÁC.MARQUES PX CORREGO CHIQUEIRO			230		0,28	2.0	0,84		25,7**				
	17	NORTE DA CHAC.CASARAO			225		0,28	3.5	0,84		35,7*				
	25	CHÁC. PAULA, OESTE CÓRREGO SECO			70		0,16	2.0	0,84		31,0** 64,8* 23,3** 1625,0* 71,3**	6,3	517	275	3,3
27-nov-86	5a	CHÁC. ILHA BELA PX PC TUBULAR	31,0		60		0,28	30,0	8,40	0,006	1,191	0,007	0,069		
	5b	CHÁC. ILHA BELA NORTE POCO (3m)	31,3		80		0,23	20,0	4,60	0,002	0,952	0,001	0,007		
	5c	CHÁC. ILHA BELA FRENTE CASA	40,1		255		0,23	25,0	5,75			0,002	0,035		
		BRANCO CAMPO									0,904		0,005		
		BRANCO LABORATORIO									0,696		0,009		
22-jan-87	5a/2m	CHÁC. ILHA BELA PX PC TUBULAR (2m)	34.1	707,5	120		0,23	5,0	1,15	0,026			0,087		
	5a/1m	IDEM (1m)	33.2	707,0	185		0,28	5,0	1,40	tracos					
	6/2m	CHÁC. ILHA BELA VIA ACESSO (2m)	37,6	707,0	162		0,23	7,5	1,73	0,035	0,064		0,376		
	6/1m	IDEM (1m)	32,3	707,0			0,23	7,5	1,73	0,012	0,052		0,249		
	26/2m	CHÁC. ILHA BELA OESTE PC TUBULAR (2m)								0,030	traços		0,153		
	26/1m	IDEM (1m)								0,008	traços		traços		
		BRANCO LABORATÓRIO													
13-mar-87	20	ROD.RONDON LADO DIREITO/CURVA	40,0	714,0	320	< 1	0,28	20,0	5,60	0,036			0,125		
	9	ACESSO CHAC. AVANCINI/POSTE	20,0	714,0	290	< 1	0,28	20,0	5,60	0,036			0,161		
	4	ACESSO RD. CHAC. PAULA	46,0	714,0	305	< 1	0,28	20,0	5,60	0,036			0,107		
	16	ROD.RONDON ENTRONC./CURVA	46,0	714,0	377	< 1	0,28	20,0	5,60	0,321			1,554		
	14	CHAC. MARQUES UNICO	48,0	714,0	235	< 1	0,32	30,0	9,60	0,036					
	21	ARADO	46,0	714,0	185	< 1	0,28	20,0	5,60	0,052			0,042		
	22	USA LESTE ULTIMO TANQUE	43,0	711,0	49	92	0,32	20,0	6,40	0,143			0,161		
		BRANCO								4,143			0,089		
25-ago-87	7	CHÁC. ILHA BELA, LIMITE LESTE	25,0	71,0	375	18	0,23	20,0	4,60						
	5a	CHAC. ILHA BELA, PX PC TUBULAR			375	1	0,16	20,5	3,30	0,001			0,090		
	6	CHAC. ILHA BELA VIA ACESSO		712,0	140	1	0,16	30,0	4,80						
	26	CHÁC. ILHA BELA OESTE PC TUBULAR		712,0	170	<1	0,24	30,0	7,20	0,110			0,200		
	23	ROD.RONDON, ESQ. SOB ELETRIFIC.	34,0	712,0	42	1	0,07	31,0	2,17				156,682		
	12	CHÁC. PAULA, OESTE PC CACIMBA	34,0	712,0	21		0,10	31,0	3,10						
	25	CHÁC. PAULA, CÓRREGO SECO	35,0	712,0	102	<1	0,28	20,0	5,60	0,100			0,001		
	3	CHÁC. ILHA BELA, PX CAIXA D'AGUA	34,0	712,0	203	<1	0,28	20,0	5,60	0,020			0,080		
		BRANCO													

TABELA 3. Resultados das amostragens de vapores do solo. (continuação)

DATA	PONTO	LOCAL	Temp. (oC)	Pres.atm. (mm Hg)	P.Succao (mm Hg)	P.Haste (mm H2O)	Vazao (l/min.)	Tempo bomb. (min.)	Volume (l)	SOLVENTES HALOGENADOS (ug/l)					
										TCC	DCA	PERC	CLF	TCE	TCA
25-fev-88	20	ROD. RONDON/CURVA	32,8	714,0	300	1	0,23	25,0	5,75				4,870		
	1	CHAC. ILHA BELA, LIMITE OESTE	40,5	714,0	305	1	0,28	20,0	5,60	0,035			0,557		
										0,321			4,214		
	3	CHAC. ILHA BELA, PX CAIXA D'AGUA	28,0	714,0	230	1	0,20	15,0	3,00	0,364			3,071		
										5,067			12,000		
		BRANCO													
27-mai-88	1	CHAC. ILHA BELA, CANTO OESTE	20,0	719,0	3,2	< 1	0,05	20,0	1,00						
	2	CHAC. CASARAO, PX DRENAGEM, MG. ESQ.	21,0	719,0	4,0	< 1	0,05	20,0	1,00	0,001			0,005		
	3	CHAC. ILHA BELA, PX CAIXA D'AGUA	-	719,0	3,2	< 1	0,05	20,0	1,00	0,010			0,045		
	4	CHAC. CASARAO, ENTRONC PX CX. FORCA	21,0	719,0	3,2	< 1	0,05	20,0	1,00	0,001			0,005		
	5	CHAC. ILHA BELA, PROX. POCO TUBULAR	23,0	719,0	7,0	< 1	0,05	20,0	1,00	0,010			0,030		
	6	CHAC. ILHA BELA, ACESSO	17,5	716,0	19,5	< 1	0,05	20,0	1,00	0,001					
	7	CHAC. ILHA BELA, LIMITE LESTE PX CERCA	22,0	716,0	9,0	< 1	0,05	20,0	1,00						
	8	CANAVIAL CANTO	17,0	715,0	2,0	< 1	0,05	20,0	1,00	0,030			0,695	0,330	0,010
	9	ACESSO AVANCINI, PX ÁRVORE	17,0	715,0	27,5	< 1	0,05	20,0	1,00	0,001			0,005	traços	
										0,001			0,010	traços	traços
	11	CHAC. AVANCINI, PORTÃO	20,0	717,0	5,0	< 1	0,05	20,0	1,00	0,001				traços	
	12	CHAC. PAULA, OESTE POCO CACIMBA	21,0	718,0	3,2	< 1	0,05	20,0	1,00						
	13	ESTÁBULO, PX ESTRADA	24,0	719,0	11,8	< 3	0,05	20,0	1,00	0,001			0,025		
	14	CHAC. MARQUES, PX POCO	24,0	716,0	1,5	< 1	0,05	20,0	1,00	traços				traços	traços
	15	CHÁCARA CASARAO PASTO/ESQUERDO	24,5	716,0	2,5	< 1	0,05	20,0	1,00	traços	0,05		0,01	traços	
	16	RODOVIA RONDON CURVA	26,0	719,0	4,0	< 1	0,05	20,0	1,00						
	17	CHÁCARA CASARAO, CARAMBOLA	21,0	719,0	1,4	< 1	0,05	20,0	1,00	0,002			0,065	traços	
	18	ABOBORAL CUPINZEIRO	23,0	719,0	3,3	< 1	0,05	20,0	1,00	0,001			0,015		
										0,002				traços	traços
	19	ABOBORAL, POSTE	26,0	719,0	-	< 1	0,05	17,0	0,85	0,001			0,008	traços	traços
										0,001				traços	
	23	RODOVIA RONDON, SOB ELETRIFICAÇ	26,0	719,0	-	< 1	0,05	17,0	0,85	0,002			0,009		
		BRANCO CAMPO													
		BRANCO LABORATÓRIO													

TCC tetracloreto de carbono; **DCA** 12dicloroetano; **PERC** percloroetileno; **CLF** clorofórmio; **TCE** tricloroeteno ; **TCA** 112 tricloroetano
* corresponde a coluna da frente ** corresponde a coluna de re valores ausentes indicam **não detectado**
pressão de sucção e da haste é uma pressão negativa e relativa considerando-se a pressão atmosférica como 0 (zero).

clorofórmio e tetracloreto de carbono, como substâncias "índices", para a área em questão, entendido como aquelas primeiramente detectadas pelo método AVS.

Outro problema que não deve ser afastado são os limites de detecção das substâncias em laboratório. Os valores variam conforme as suas características e os métodos analíticos empregados. Os equipamentos utilizados neste estudo são altamente sensíveis a clorofórmio e tetracloreto de carbono, no entanto, a detecção do dicloroetano requer uma concentração pelo menos ,20 vezes maior (*4).

Substâncias para serem detectadas pelo método AVS não podem sofrer expressivos processos de adsorção na zona vadosa. Os vapores no seu movimento ascendente devem ser rápidos, antes que a pluma contaminante avance demasiadamente, descaracterizando os resultados obtidos na amostragem. É certo que a constatação de vapores na zona não-saturada será sempre o retrato de um fato já ocorrido. Quando os vapores chegam na superfície, a porção do aquífero que gerou a frente de vapores já terá se deslocado em direção ao fluxo do aquífero (FIGURA 16). Segundo este raciocínio, o clorofórmio é o composto que, dentre os outros estudados, apresenta o maior grau de "atualidade", tanto nas águas subterrâneas como em vapores do solo.

As tabelas 4 e 5 apresentam os 6 principais contaminantes presentes nas águas subterrâneas e nos vapores da zona não-saturada, bem como algumas características físico-químicas de importância.

A variação da concentração de vapores do solo em função do tempo foi demonstrada em análise comparativa entre dados do mesmo local coletados em diferentes datas (TABELA 5). A título de exemplo, em 4 coletas no ponto 5, na chácara Ilha Bela, os valores de concentração de tetracloreto de carbono variaram de 0,006ug/l (27.11.85), traços (22.01.87), não-detectado (25.03.87) e 0,01ug/l (27.05.87) e o clorofórmio de 0,069ug/l (27.11.85) para não-detectado (22.01.87 e 25.03.87) e 0,03ug/l (27.05.87). Desta forma, o estabelecimento de correlação entre vários pontos de AVS somente é possível se as coletas forem realizadas numa mesma data ou em prazos muito reduzidos entre elas.

Os resultados das amostras de dois pontos, distanciados de 3 e 5m de um terceiro, mostraram uma variação de concentração de clorofórmio de 50% e 90% respectivamente. Estes valores podem refletir diferenças horizontais na geologia entre os pontos ou problemas de imprecisão do método e/ou do instrumento. No mesmo ponto, analisando-se variações das concentrações de 1,2 dicloroetano, estas se alteraram a >100% e 70%, indicando um comportamento distinto para diferentes compostos químicos.

A heterogeneidade geológica e hidrogeológica da área de estudo pode causar efeitos na ascenção dos vapores contaminantes à superfície. Fatores como a presença de aquíferos suspensos, variações litológicas pronunciadas, conteúdo de argilas e umidades diferenciadas podem ser responsáveis pela dispersão dos resultados e o surgimento dos fluxos horizontais de vapores em subsuperfície.

(*4) Somente são conhecidos os limites de detecção para água, uma vez que para vapores seriam necessários estudos específicos. Os limites para água pelo método utilizado (liquid-liquid extraction) são: clorofórmio e tetracloreto de carbono igual a 1 ug/l.

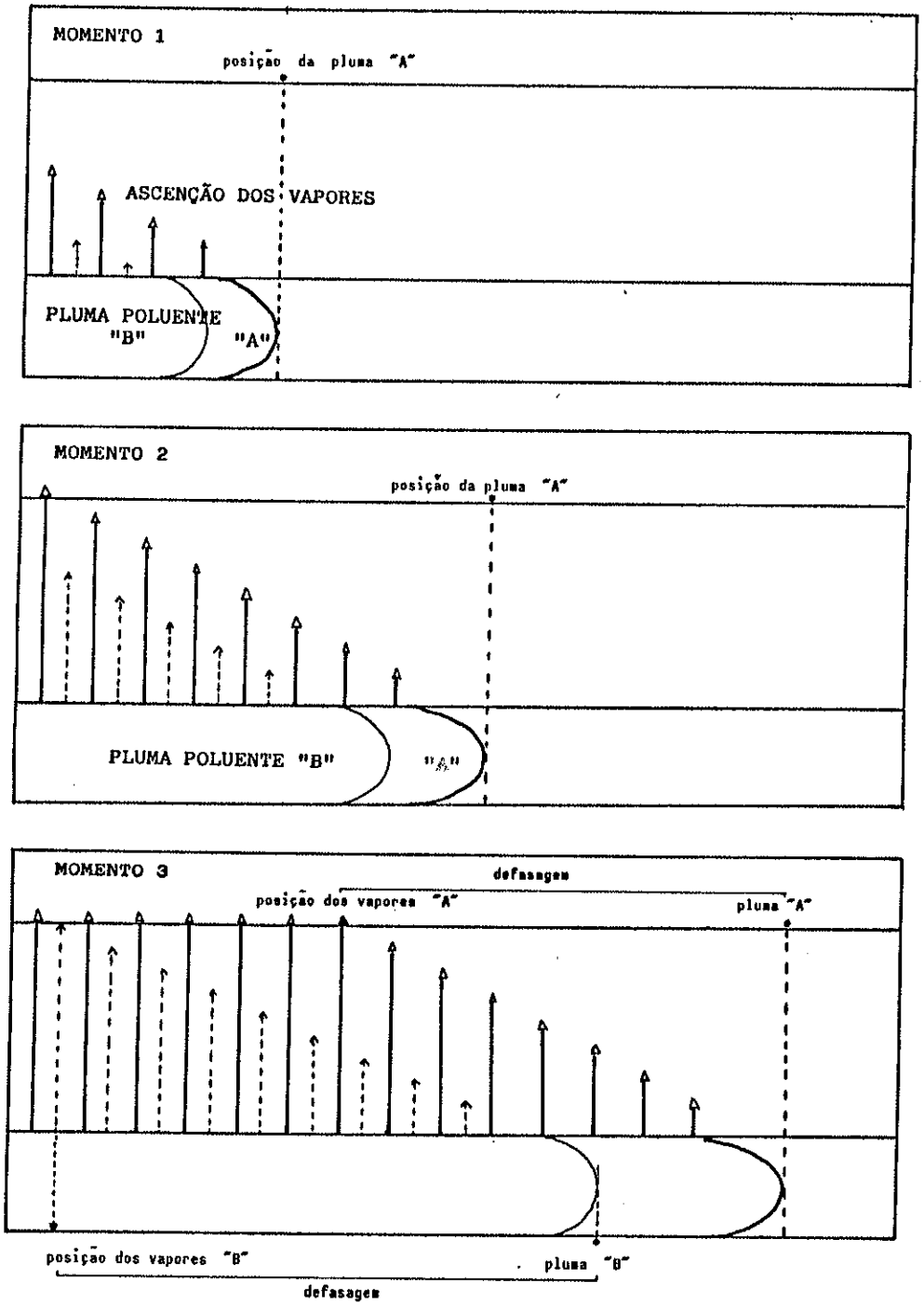


FIGURA 16. Defasagem entre o avanço da pluma poluente e a ascenção dos vapores à superfície.

TABELA 4. Características físico-químicas dos contaminantes e concentrações nas águas subterrâneas e em vapores do solo obtidas nos poços da chácara Ilha Bela e USA Chemical Ltda.

	CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES					CONCENTRAÇÕES	
	PESO MOLECULAR	PONTO EBULIÇÃO (oC)	PRESSÃO VAPOR	SOLUBIL. (g/m3)	CTE HENRY (KPam3/mol)	A.S. (ug/l)	A.V.S. (ug/l)
TETRACLORETO DE CARBONO (CCl4)	154,0	76,50	15.06 12.13	1160 800(20oC)	2,05 0,4 2,30 0,2	1) 200,0	1,14
						2) 1,4	0,01
CLOROFÓRMIO (TRICLOROMETANO) (CHCl3)	119,5	61,70	25,60	7900	0,38 0,03	1)1230,0	876,00
						2) 291,0	0,03
1,2 DICLOROETANO (C2H4Cl2)	99,0	83,47	10,93 8,23	8700 8000(20oC)	0,11 0,01	1)26400,0	nd
						2) nd	*nd
TRICLOROETILENO (C2HCl3)	132,0	87,00	-	4500	-	1) 576,0	0.5
						2) 34,0	nd
1,1,2 TRICLOROETANO	133,5	113,80	4,04 3,30(20oC)	4420 4500(20oC)	0,12 0,02 0,898(20oC)	1)44800,0	0.0001
						2) 7,5	nd
TETRACLOROETILENO (Perc) (C2Cl4)	166,0	121,20	-	150	-	1) -	0,03
						2) -	*nd
VALORES ACEITOS A DETECÇÃO DOS AVS	-	<120,00	-	-	>0,13	-	-

* já detectado em pelo menos uma campanha

(1) USA CHEMICAL Ltda.
(2) CHÁCARA ILHA BELA

TABELA 5. Concentrações nas águas subterrâneas e em vapores do solo de diversos pontos e datas.

	TCC		DCE		PERC		CLF		TCE		TCA	
	AVS	AS*	AVS	AS	AVS	AS	AVS	AS	AVS	AS	AVS	AS
PTO. ILHA BELA												
POÇO TUBULAR												
27-nov-85**	0,006	28,8	1,191	nd	0,007	.	0,069	140	nd	92,5	nd	nd
22-jan-87	traços	1,4	nd	nd	nd	.	nd	252	nd	nd	nd	nd
25-mar-87	nd	.	nd	.	nd	.	nd	.	nd	.	nd	.
27-mai-87	0.010	25,0	nd	nd	nd	.	0,030	291	nd	34,0	nd	7,5
PTO. ILHA BELA												
ACESSO												
22-jan-87	0,012		0,052		.		0,249		nd		nd	
25-mar-87	nd		nd		.		1,697		nd		nd	
27-mai-87	0,001		nd		.		nd		nd		nd	
PTO. AVANCINI												
ACESSO												
13-mar-87	0,036		nd		nd		0,161		nd		nd	
27-mai-87	0,001		nd		nd		0,010		traços		traços	

todas as concentrações em água subterranea (AS) e amostragem de vapores do solo (AVS) em ug/l
* concentrações em datas proximas
** resultados das águas subterrâneas a partir da média entre 2 valores
. não analisado
nd não detectado

MARRIN (1984) descreve que camadas de cascalho, entre outras de materiais mais finos, podem funcionar como "condutos" dos vapores, causando difusões laterais. O mesmo autor, analisando a correlação entre o grau de saturação dos sedimentos e a concentração de tricloroetileno na forma de vapores, não encontrou uma relação explícita, a não ser quando o meio se apresentava próximo à saturação.

LAPPALA & THOMPSON (1984), analisando os efeitos que as lentes de argilas tiveram na distribuição de concentrações de tricloroetano no perfil do solo, observam que não houve quebra da continuidade da concentração dos vapores, mesmo havendo camadas argilo-siltosas de 6m de espessura.

O grande "fraturamento" dos siltitos, folhelhos e alguns arenitos, verificado em muitos afloramentos da área, pôde propiciar melhores condições de fluxo ascendente de vapores e descendentes de líquidos contaminados.

Na área onde a água subterrânea é mais vulnerável, entendida como a acessibilidade de uma carga contaminante ao aquífero (FOSTER & HIRATA 1988), é maior a possibilidade de sucesso do método AVS na detecção e mapeamento de uma pluma poluente, pois nestas áreas o fluxo ascendente de vapores não encontrará problemas para se deslocar.

Foi constatado que uma maior sensibilidade na técnica dos AVS para a área de estudo poderia ser obtida se houvesse um aprofundamento nos pontos de amostragem. Coletas de vapores, com profundidade de 2m, mostraram concentrações pelo menos 2 vezes maiores, comparativamente às amostras de 1m. O menor distanciamento entre o ponto de coleta e as águas subterrâneas é fator para uma maior sensibilidade desta técnica. Entretanto, o aprofundamento do ponto de coleta reduz as vantagens dos AVS sobre os métodos tradicionais de perfuração/coleta/análise das águas subterrâneas. Com referência a este estudo, os instrumentos de perfuração não permitiram, dado as características geomecânicas das rochas, a construção de uma rede de poços de extração de vapores com 2m de profundidade.

6.2 - O Fluxo Vertical dos Vapores e Perdas à Atmosfera

Com o intutito de se calcular o fluxo de vapores de contaminantes perdidos à atmosfera na área de estudos, foram construídos, na chácara Ilha Bela, nas proximidades do poço tubular ali existente, 6 poços para coleta de vapores/gases a diferentes profundidades. Os poços agrupados 2 a 2, com 1m e 2m de profundidade e distanciados entre si de 10 a 15m (TABELA 6) permitiram estabelecer o gradiente de concentração na área, obtido a partir da diferença existente entre os resultados da amostragem de vapores.

Conforme já discutido no capítulo 2, o principal mecanismo de transporte de gases, e por extensão, de vapores de solventes halogenados em subsuperfície, é a difusão molecular. Assumindo-se que os processos convectivos e turbulentos sejam insignificantes

TABELA 6. Cálculo do fluxo vertical dos vapores em 3 pontos a partir das concentrações em duas profundidades. A porosidade efetiva foi obtida de JOHNSON (1967). D,D' e C são respectivamente, coeficiente de difusão no ar, em meio poroso e diferença de concentração.

	TETRACLORETO DE CARBONO					CLOROFÓRMIO				
	concentraçao					concentração				
	2m ug/l	1m ug/l	C ug/l	D' m2/d	FLUXO ug/m2/d	2m ug/l	1m ug/l	C ug/l	D' m2/d	FLUXO ug/m2/d
PONTO 5	0.026	0.001**	0.025	0.037	0.93	0.087	0*	0.087	0.045	3.92
PONTO 6	0.035	0.012	0.023	0.037	0.85	0.376	0.249	0.127	0.045	5.72
PONTO 26	0.030	0.008	0.022	0.037	0.81	0.153	0.001**	0.152	0.045	6.84
FLUXO MÉDIO (± DP)					0.86± 0.06					5.49 ± 1.47

	PM	D cm2/s	D' m2/d
tetracloreto de carbono	153.8	0.0662	0.037
clorofórmio	119.7	0.0782	0.045

* não detectado

** traços

porosidade ao ar de 10%

na atmosfera subterrânea, é suficiente supor que a estimativa de fluxo seja calculado a partir da 1ª lei de Fick. Para o cálculo do coeficiente de difusão efetiva de gases, D', optou-se pela equação de PENMAN (1940 apud MARRIN, 1984) descrita no quadro 1, do capítulo 2. Da mesma forma, para se estimar a difusividade, ou o coeficiente de difusão do ar, foi usada a relação empírica de O'CONNOR (1987).

Assim sendo, o cálculo do fluxo de vapores pode ser estabelecido:

$$q = D' \frac{(C_2 - C_1)}{(Z_2 - Z_1)} \qquad (11)$$

onde C_n é a concentração obtida nos poços a 2 e 1m de profundidade, respectivamente Z_2 e Z_1 e D' o coeficiente de difusão efetiva de gases, definido pela relação:

$$D' = 0.0{,}66\ f_A \qquad (12)$$

onde f_A é a porosidade à passagem de gases (L^o) e D o coeficiente de difusão do ar ou difusividade (L^2/T), estabelecido segundo a relação:

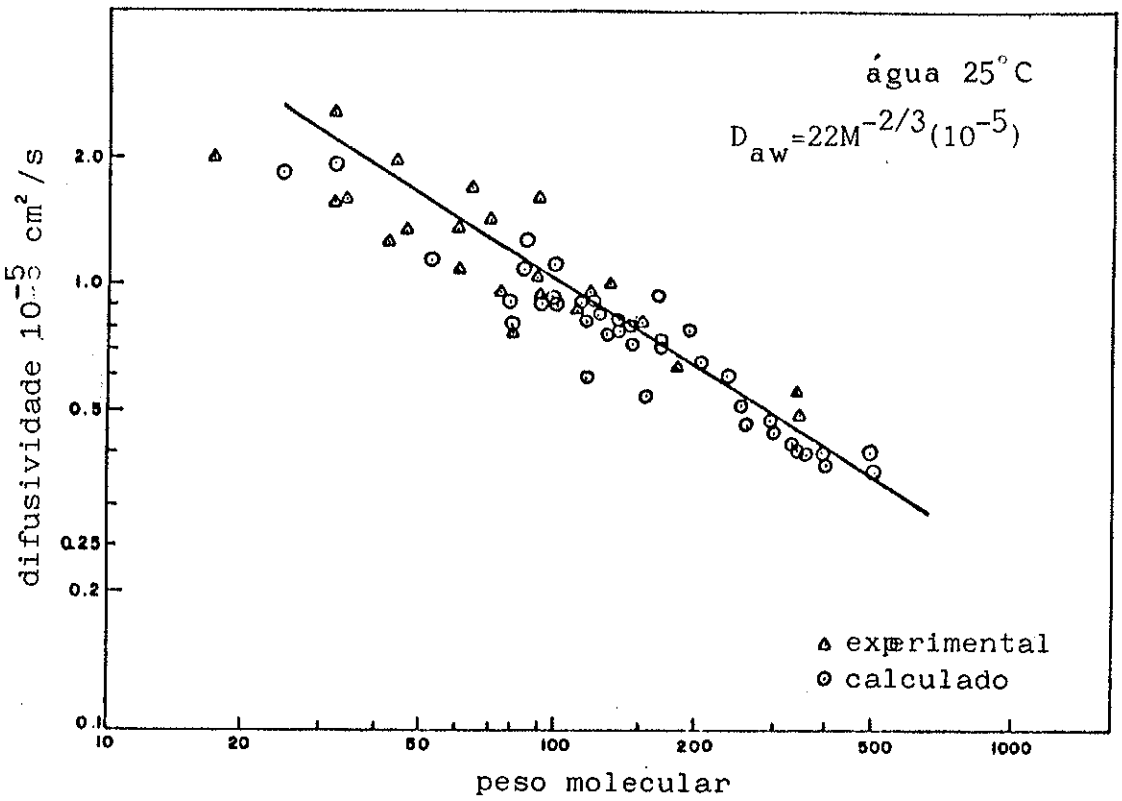
$$D = 1{,}9\ M^{-2/3} \qquad (13)$$

onde M é o peso molecular do contaminante e D, difusividade em cm^2/s.

A figura 17 apresenta a relação entre o peso molecular e o coeficiente de difusividade em meio aquoso e no ar, à temperatura de 25°C. Nota-se que a difusividade de um composto em meio aéreo é 10^4 vezes maior que em água, o que possibilita, ao contrário do meio aquoso, que a difusão molecular seja um mecanismo competente de transporte de poluentes em meio aéreo.

Os valores calculados mostraram taxas de volatilização média para os três poços de $1{,}0 \times 10^{-5} \pm 6{,}9 \times 10^{-7}$ $ug/m^2/s$ ($0{,}86 \pm 0{,}06$ $ug/m^2/dia$) para o tetracloreto de carbono e $6{,}4 \times 10^{-5} \pm 1{,}7 \times 10^{-5}$ $ug/m^2l/s$ ($5{,}49 \pm 1{,}47$ $ug/m^2/dia$) para o clorofórmio. Verificou-se que as correlações existentes entre as razões das taxas de volatilização para o primeiro, o segundo e o terceiro poço ficaram próximas a 1,08, 1,05 e 1,14 para tetracloreto de carbono e 0,7, 0,9 e 1,7 para clorofórmio. As maiores taxas de volatilização de clorofórmio comparativamente ao tetracloreto de carbono eram esperadas, dadas as características físico-químicas dos produtos.

O cálculo do fluxo de subsuperfície dos vapores é uma aproximação, onde são assumidas as seguintes restrições:



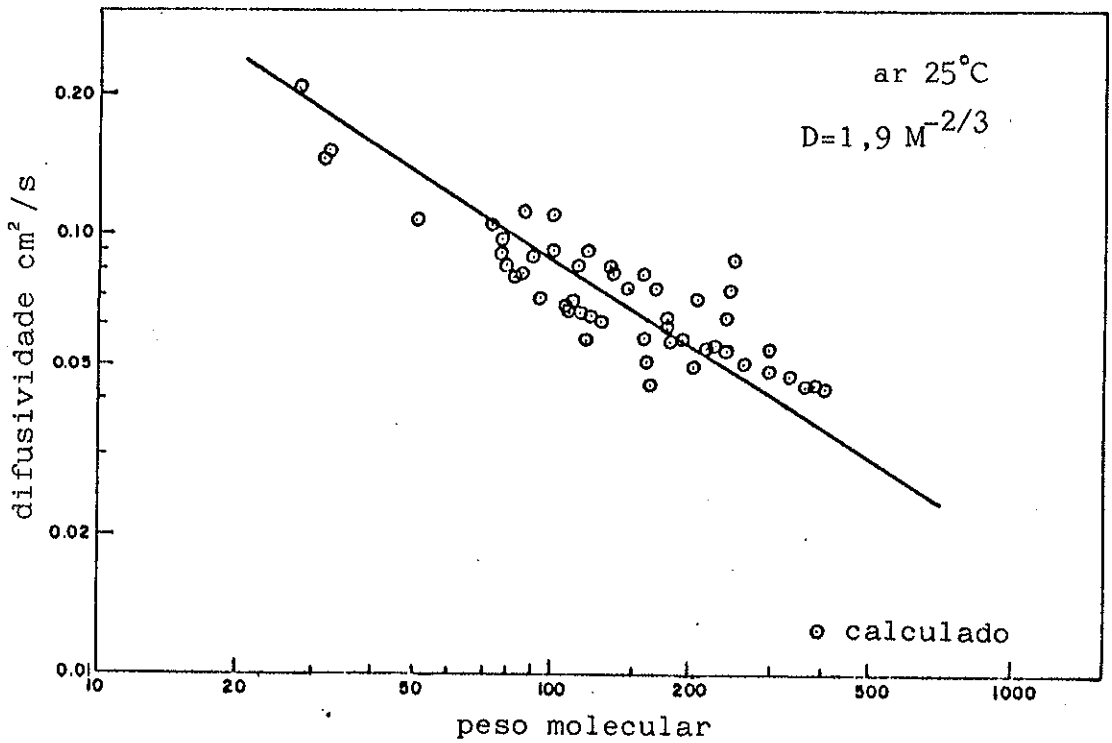


FIGURA 17. Relação entre peso molecular (M) e coeficiente de difusividade em meio aquoso (D_{aw}) e aéreo (D). (**O'CONNOR et al.** 1987).

- os vapores envolvidos devem ser do tipo não-polar ou fracamente polar, a moderadas e baixas temperaturas;
- a difusão deve ser o principal mecanismo de transporte dos vapores e o movimento pode ser estimado satisfatoriamente pela 1ª lei de Fick. Desprezam-se, desta forma, mecanismos de transporte como a efusão (fluxo de Knudsen) e a transpiração (fluxo viscoso laminar);
- o sistema necessita estar em equilíbrio e é assumido o aumento da concentração com a profundidade;
- o meio deve homogêneo ser isotrópico e o sistema isotermal, isoestático, em ausência de condições de fluxo turbulento e
- o contaminante necessita ser conservativo, isto é, não afetado por biodegradação, hidrólise ou reações de oxi-redução.

A partir destes dados de fluxo de vapores, admitindo-se as mesmas restrições e aproximações, é possível o estabelecimento de uma taxa de perdas à atmosfera dos contaminantes na forma de vapores, assumindo-se, de igual forma, que as águas subterrâneas contaminadas tenham a mesma concentração em toda a área.

Considerando-se como de 113.000m^2 a área da pluma contaminante (contorno obtido pelo mapeamento horizontal, descrito no item 6.3) e o fluxo médio de 1,0 x 10^{-5} ug/m^2/s (0,86 ug/m^2/dia) para o tetracloreto de carbono e de 6,4 x 10^{-5} ug/m^2/s (5,49 ug/m^2/dia) para o clorofórmio, é esperado que as perdas por volatilização somem 1,1 x 10^{-3} e 7,2 x 10^{-3} mg/s (97,2 e 620,4 ug/dia), respectivamente para toda a área.

6.3 - O Mapeamento Horizontal

Para o estabelecimento do comportamento horizontal dos poluentes foi montada uma rede de 26 pontos. As 26 amostras foram retiradas da zona não-saturada de uma profundidade de 1,14m e a distância média entre os pontos de 25 a 30m.

Na locação de pontos de amostragem foram considerados os seguintes fatores, que analisados conjuntamente, levaram ao espaçamento utilizado:

- caminhamento do contaminante em superfície;
- proximidade entre os pontos de coleta e as águas subterrâneas;
- provável fluxo das águas subterrâneas na área e
- topografia da área.

Em relação ao espaçamento dos pontos de coleta dos AVS, muito pouco se tem escrito. Parece claro que uma maior densidade na malha de coleta resultará numa melhor resolução na configuração da pluma contaminante. O limite se dará de um lado pelo custo e operacionalidade da amostragem e de outro pela representatividade da mesma. No item 6.1, ficou claro que amostras tomadas muito próximas podem possuir resultados bem diferentes, efeito de difusões laterais e heterogeneidade do meio. Desta forma cada resultado da coleta AVS deve ser analisada comparativamente aos demais. Alguns autores estabelecem alguns valores de espaçamento entre pontos numa malha. MARRIN (1984) indica que o distanciamento entre as amostragens não devem ser menor que 5 vezes a profundidade do nível freático, devido a problemas com difusão lateral do contaminante no solo. SILKA (1988) estabelece que em regiões de clima úmido, como o tropical, o espaçamento de 35m é aconselhado.

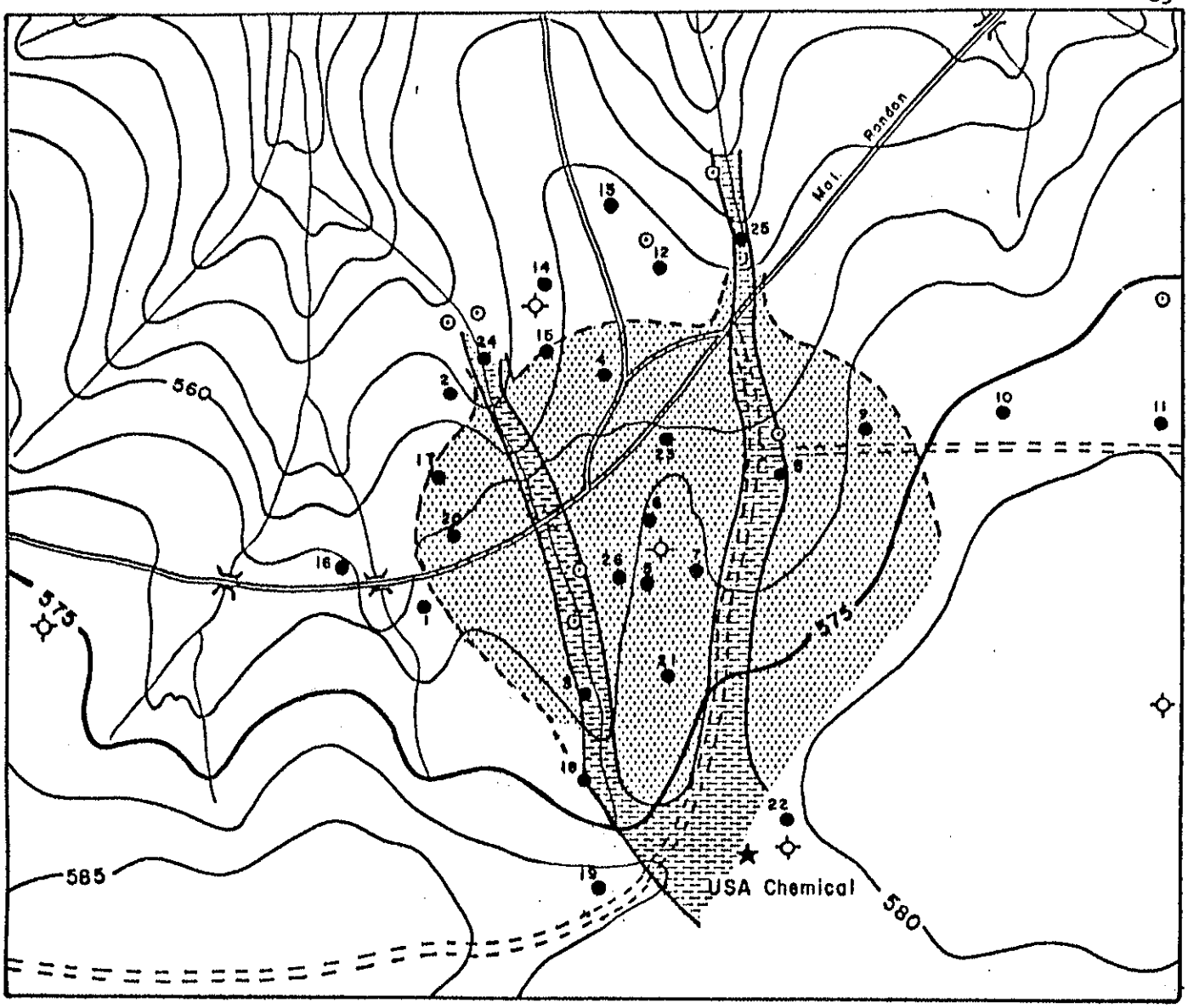
A dificuldade do mapeamento da pluma de contaminação na área de estudo se deve, entre outros fatores, à dispersão das fontes de contaminação, que não se restringiram apenas ao perímetro da USA Chemical Ltda., mas se estenderam, devido ao caminhamento do líquido em superfície, às drenagens vizinhas. Desta forma, cada pequeno segmento da drenagem afetada tornou-se um novo ponto de distribuição do contaminante. Este problema não está restrito à época do vazamento, pois as análises de águas colhidas em drenagens com origens próximas dos tanques e que anteriormente serviram de conduto principal ao escoamento do produto contaminante, mostraram concentrações de 29ug/l de clorofórmio e 6,4ug/l de tetracloreto de carbono, mesmo após quatro anos do acidente.

As concentrações obtidas em cada ponto por este método, plotadas em mapa, permitiram estabelecer áreas onde as presenças relativas de clorofórmio e tetracloreto de carbono puderam ser diferenciadas em alta, presente e ausente (FIGURAS 18 e 19). Para definir tais áreas é importante a realização de coletas de amostras num prazo de tempo pequeno, devido à dificuldade no estabelecimento de uma correlação entre os diversos pontos, frente às mudanças nas condições físico-químicas, que diretamente alteram as concentrações de vapores no solo.

A zona de maior concentração detectada é sem dúvida a área do acidente e proximidades da USA Chemical Ltda. Durante a perfuração para a colocação das ponteiras, o cheiro dos contaminantes foi sentido por pessoas atentas.

Os resultados mostram também a clara presença de altas concentrações de contaminantes juntos às drenagens, que serviram para o escoamento superficial dos poluentes. Provavelmente, estes contaminantes têm influência em pontos de amostragens relativamente próximos às drenagens, como os de números 3,8 e 25 (FIGURAS 18 e 19). Uma interpretação segura da origem dos vapores contaminantes no solo nestes pontos assinalados é dificultada pelas condições geológicas. A heterogeneidade do meio não permitiu definir com clareza se a origem de tais vapores provinha da ascensão a partir do aquífero poluído ou da difusão lateral. Para tal, seria necessário o estabelecimento detalhado do fluxo e mecanismo de transporte na zona não-saturada.

As águas contaminadas do poço tubular da chácara Ilha Bela (ponto B), os resultados dos AVS e o posicionamento geográfico fazem crer que a origem dos vapores



poço tubular

poço cacimba

ponto de água

presença detectada de vapores de clorofórmio

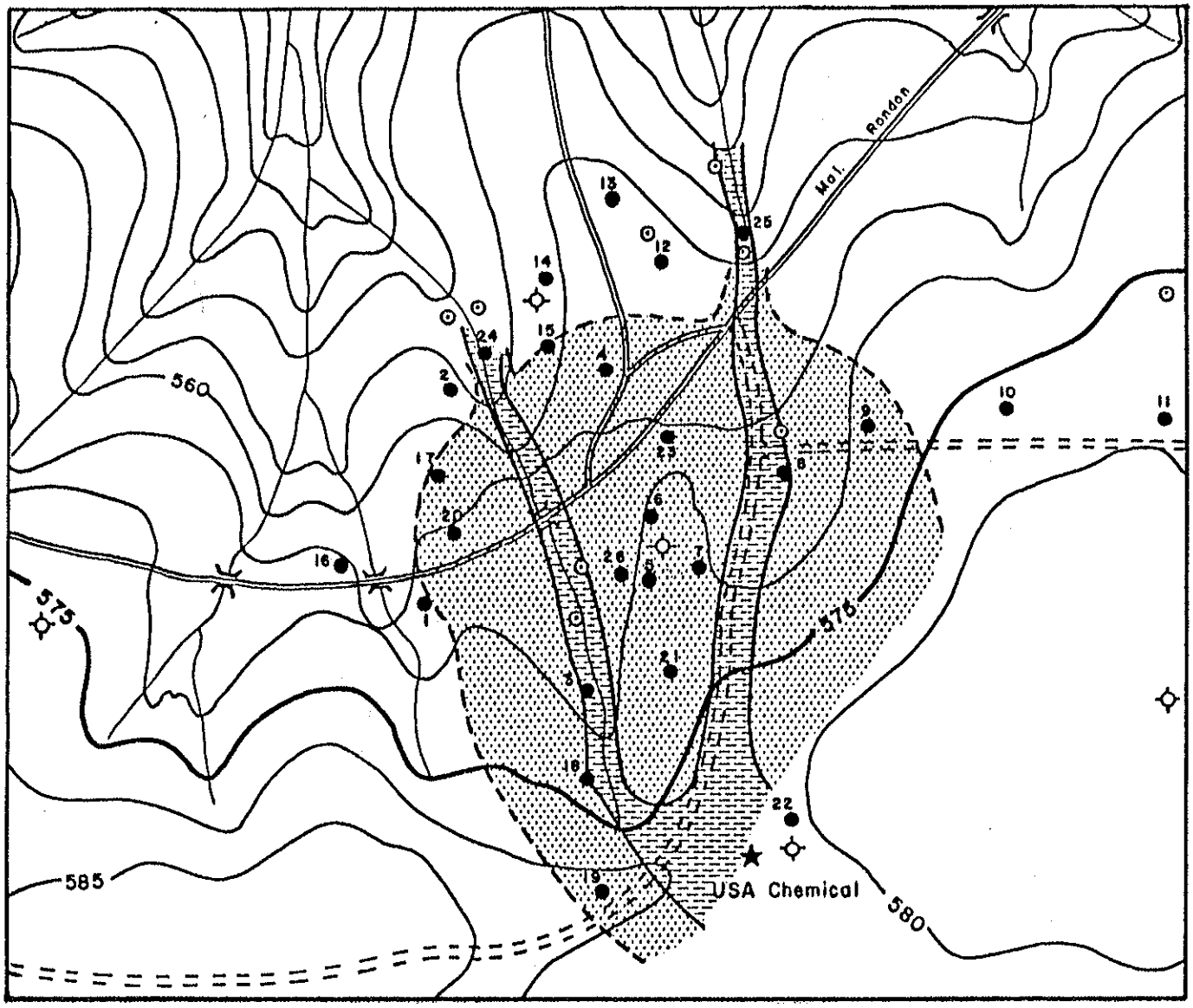
altas concentrações relativas

N

escala 1:5000

0 100 200m

FIGURA 18. Concentrações relativas de clorofórmio com uso de AVS.



poço tubular

poço cacimba

ponto de água

presença detectada de vapores de tetracloreto de carbono.

altas concnetrações relativas

N

escala 1:5000

0 100 200m

FIGURA 19. Concentrações relativas de tetracloreto de carbono com uso de AVS.

contaminados nos pontos 4, 5, 6, entre outros, está associada ao aquífero e não a difusões laterais.

A heterogeneidade da permeabilidade no sentido horizontal, a presença de aquíferos suspensos mantidos por materiais mais lutáceos e o conteúdo diferenciado de umidade poderiam ser responsáveis por uma dispersão dos fluxos ascendentes dos vapores. Neste sentido, trabalhos de variados autores têm mostrado que valores de dispersão lateral, induzindo resultados de "falso positivo", são fenômenos factíveis de ocorrerem. Uma análise cuidadosa dos estudos de caso de PITCHFORD et al. (1988) ilustram a dispersão lateral de até dezenas de metros. Da mesma forma, NAZAROFF et al. (1987 apud SILKA, 1988) descreve que gradientes de pressão e temperatura em subsuperfície chegam a induzir um transporte advectivo de gases até distâncias laterais de 6m.

Por fim, um resultado interessante obtido nas coletas de vapores em pontos junto a uma drenagem seca na chácara Paula, por onde os solventes escorreram, levados pelas águas da chuva no dia do acidente, mostrou a presença marcante do 1,1 dicloroetano (1625 ug/l), seguido do clorofórmio (517ug/l), tricloroetileno (275ug/l), percloroetileno (6,3ug/l) e 1,1,2 tricloretano (3,8ug/l). O que ressalta nestes resultados são as concentrações mais elevadas do 1,1 dicloroetano, produto menos volátil, sobrepondo outros, que nos líquidos derramados foram encontrados em quantidades maiores, como o clorofórmio ou mesmo tetracloreto de carbono. Fica a dúvida se apenas a menor tendência a volatilização do produto explicaria as concentrações encontradas.

A pluma obtida por este mapeamento horizontal mostrou uma similitude para os dois produtos rastreados: o tetracloreto de carbono e clorofórmio.

Finalmente, os resultados de tal mapeamento mostraram-se compatíveis com as amostragens das águas subterrâneas. A presença dos contaminantes nas águas do poço tubular da chácara Ilha Bela (ponto B) e as ausências deles no poço tubular da chácara Marques (ponto C) e do poço cacimba da chácara Paula (ponto J) mostraram que a delimitação do corpo hídrico subterrâneo contaminado está entre estes pontos, que vêm de encontro aos resultados dos AVS.

6.4 - As Águas Subterrâneas

Posteriormente ao acidente ocorrido na USA Chemical Ltda. procedeu-se a diversas campanhas de coletas de águas, tanto em poços tubulares, poços rasos, nascentes e drenagens superficiais. Tais localidades acham-se representadas nas figuras 9 e 14 e os resultados das análises, na tabela 7.

A fim de identificar as substâncias presentes, uma amostra foi analisada em um cromatógrafo de gás-espectômetro de massa (GC/MS) e os resultados indicaram a presença das mesmas substâncias encontradas em vapores do solo.

TABELA 7. Concentrações em pontos de água, em µg/l

PONTO	LOCAL	DATA	CLF	1,2 DCE	TCC	1,1,2 TCA	TCE
A	POCO TUBULAR USA	05-jul-83	5300.0	69100.0	439.0	41400.0	
		11-jul-83	1600.0	29300.0	81.0	21100.0	457.0
		20-jul-83	24800.0	200.0	476.0	47000.0	2990.0
		26-jul-83	15200.0	180000.0	400.0	30000.0	1250.0
		04-ago-83	8000.0	84000.0	166.0	22200.0	1300.0
		18-ago-83	3500.0	60000.0	176.0	18600.0	760.0
		01-set-83	4900.0	79000.0	56.5	20400.0	336.0
		05-out-83	10700.0	128000.0	245.0	54600.0	3900.0
		17-nov-83	9300.0	100.0	737.0	57500.0	1200.0
		27-dez-83	1100.0	41200.0	36.5	20200.0	218.7
		13-dez-85	1250.0	26400.0	200.0	44800.0	576.0
		13-dez-85	1040.0	21600.0	132.0	38000.0	450.0
B	POCO TUBULAR ILHA BELA	20-jun-83	nd	nd	nd	nd	nd
		26-jun-83	25.4	nd	5.7	nd	nd
		26-jul-83	170.0	nd	15.0	nd	16.7
		04-ago-83	24.6	nd	1.0	nd	5.6
		18-ago-83	135.0	nd	15.6	nd	21.6
		01-set-83	46.6	nd	4.3	nd	12.3
		05-out-83	147.0	nd	4.0	nd	31.1
		17-nov-83	22.5	nd	4.5	nd	3.5
		27-dez-83	42.3	nd	10.2	nd	8.0
		31-jan-84	36.0	nd	7.3	nd	7.4
		08-mar-84	57.0	600.0	13.3	nd	19.8
		04-abr-84	79.2	nd	13.1	nd	13.2
		11-jun-84	224.0	nd	49.8	nd	45.0
		17-jul-84	85.6	nd	37.3	nd	19.7
		27-ago-84	85.5	nd	12.6	traços	nd
		01-out-84	105.0	nd	21.6	nd	31.2
		30-out-84	119.0	nd	28.1	nd	22.9
		26-nov-84	135.0	nd	18.6	nd	35.2
		27-dez-84	209.0	nd	43.8	nd	26.1
		04-fev-85	179.0	nd	37.5	nd	36.3
		25-mar-85	161.0	nd	25.2	nd	31.2
		06-mai-85	165.0	nd	35.0	nd	34.0
		27-jun-85	130.0	nd	13.5	nd	38.0
		31-jul-85	105.0	nd	19.0	91.0	26.0
		08-out-85	188.0	nd	37.5	nd	41.0
		10-dez-85	92.0	nd	20.0	nd	17.5
		28-abr-86	115.0	nd	11.2	nd	14.4
		05-ago-86	112.0	nd	31.5	traços	18.0
		11-nov-86	184.0	nd	30.4	nd	15.2
		26-mar-87	252.0	nd	1.4	nd	nd
		02-mai-87	291.0	nd	25.0	7.5	34.0
		04-nov-87	120.0	nd	33.0	nd	27.0
		07-dez-88	515.0	nd	780.0	nd	184.0
		01-fev-89	182.0	nd	281.0	nd	40.6
		22-set-89	370.0	nd	130.0	nd	95.4
C	POCO TUBULAR MARQUES	8 amost.	nd	nd	nd	nd	nd
D	POCO TUBULAR STO. TUANI	1 amost.	nd	nd	nd	nd	nd
E + F	POCOS TUBULARES FUSER	4 amost.	nd	nd	nd	nd	nd
G	POCO TUBULAR CEREALISTA	13 amost.	nd	nd	nd	nd	nd
H	POCO TUBULAR SAEE	25 amost.	nd	nd	nd	nd	nd

TABELA 7. Concentrações em pontos de água, em µg/l

PONTO	LOCAL	DATA	CLF	1,2 DCE	TCC	1,1,2 TCA	TCE
I	CACIMBA ILHA BELA	23-mar-87	60.0	nd	197.0	nd	nd
		07-dez-88	336.0	nd	595.0	nd	69.8
J	CACIMBA PAULA	05-ago-86	691.0	nd	32.0	18.0	47.0
		30-set-86	192.0	nd	16.8	nd	20.0
		11-nov-86	6.0	nd	nd	nd	nd
		26-mar-87	nd	nd	nd	nd	nd
		02-mai-87	nd	nd	0.1	nd	nd
		04-nov-87	17.5	nd	tracos	nd	17.0
		07-dez-88	nd	nd	nd	nd	nd
K	CACIMBA THIALE	05-jul-83	2.0	nd	0.1	nd	nd
		11-jul-83	4.0	nd	tracos	nd	nd
		20-jul-83	tracos	nd	tracos	nd	nd
		26-jul-83	2.3	nd	tracos	nd	nd
		04-ago-83	tracos	nd	nd	nd	nd
		18-ago-83	nd	nd	nd	nd	nd
		01-set-83	nd	nd	nd	nd	nd
		08-out-83	tracos	nd	tracos	nd	nd
		17-nov-83	tracos	nd	0.2	nd	nd
		27-dez-83	2.6	nd	1.5	nd	tracos
		31-jan-84	4.4	nd	1.5	nd	tracos
		08-mar-84	8.0	nd	1.8	nd	tracos
		04-abr-84	8.4	nd	1.2	nd	tracos
		12-jun-84	8.4	nd	1.0	nd	nd
		17-jul-84	24.8	nd	6.5	nd	6.7
		27-ago-84	21.2	nd	7.7	nd	3.7
		01-out-84	19.0	nd	10.3	nd	7.4
		30-out-84	24.7	nd	1.9	nd	tracos
		26-nov-84	68.0	nd	13.5	nd	15.2
		27-dez-84	102.0	nd	12.6	nd	11.3
		04-fev-85	93.0	nd	12.5	nd	11.5
		25-mar-85	46.3	nd	6.7	nd	tracos
		26-mar-87	57.4	nd	10.1	nd	nd
L	CACIMBA CURRAL	02-mar-87	1650.0	nd	79.0	59.0	262.0
		07-dez-88	1040.0	nd	556.0		190.0
		22-set-89	700.0	nd	400.0		200.0
M	NASCENTE ILHA BELA	05-jul-83	95.9	nd	13.4	nd	nd
		11-jul-83	129.0	nd	29.3	nd	17.8
		20-jul-83	16.2	nd	1.0	nd	3.5
		26-mar-87	291.0	nd	6.4	nd	nd
		04-nov-87	5700.0	21700.0	424.0	nd	889.0
N	CACIMBA AVANCINI	12 amost.	nd	nd	nd	nd	nd
O	NASCENTE CHACARA MARQUES	10-jun-83	nd	nd	nd	nd	nd
		26-jun-83	3.1	nd	0.5	nd	nd
		05-jul-83	103.0	tracos	11.9	nd	nd
		11-jul-83	107.0	nd	21.9	nd	15.1
		20-jul-83	51.9	nd	10.2	nd	9.8
		26-jul-83	24.5	nd	4.9	nd	4.2
		04-ago-83	25.0	nd	4.9	nd	5.4
		18-ago-83	134.0	nd	23.0	nd	30.4
		23-dez-84	tracos	nd	0.4	nd	nd
		04-fev-85	27.0	nd	4.5	nd	6.0
		25-mar-85	7.0	nd	1.7	nd	nd
		06-mai-85	79.0	nd	23.0	nd	14.0
		27-jun-85	109.0	nd	13.5	nd	17.5
		31-jul-85	162.0	nd	29.5	nd	45.5
		08-out-85	842.0	nd	62.4	nd	200.0
		13-mai-86	nd	nd	nd	nd	nd
		07-dez-88	nd	nd	nd	nd	nd

continua...

TABELA 7. Concentrações em pontos de água, em µg/l.

PONTO	LOCAL	DATA	CLF	1,2 DCE	TCC	1,1,2 TCA	TCE
P	NASCENTE CASARAO	31-mai-83	277.0	nd	22.6	nd	nd
		16-jun-83	44.0	nd	3.2	nd	nd
		20-jun-83	450.0	tracos	52.0	60.0	nd
		05-jul-83	9700.0	77700.0	751.0	nd	nd
		11-jul-83	7900.0	nd	1200.0	1300.0	1000.0
		20-jul-83	9900.0	100.0	707.0	1200.0	1500.0
		26-jul-83	8500.0	nd	525.0	nd	1500.0
		04-ago-83	13000.0	120000.0	712.0	nd	1900.0
		18-ago-83	7700.0	133000.0	435.0	nd	1500.0
		01-set-83	9900.0	97000.0	629.0	nd	1000.0
		05-out-83	4200.0	37.0	200.0	734.0	14000.0
		08-out-83	1570.0	nd	110.0	175.0	128.0
		17-nov-83	2800.0	31.0	314.0	320.0	504.0
		27-dez-83	220.0	nd	25.5	nd	35.0
		31-jan-84	176.5	nd	15.8	nd	32.2
		08-mar-84	1060.0	3160.0	114.0	200.0	173.0
		02-abr-84	2760.0	5920.0	325.0	180.0	342.0
		04-abr-84	2550.0	9470.0	236.0	270.0	425.0
		12-jun-84	3870.0	nd	431.0	280.0	594.0
		27-ago-84	1720.0	6430.0	446.0	289.0	422.0
		01-out-84	424.0	nd	80.5	50.4	77.1
		30-out-84	1050.0	nd	142.0	109.0	171.0
		26-nov-84	1540.0	nd	155.0	200.0	176.0
		27-dez-84	523.0	nd	54.8	46.2	56.5
		04-fev-85	807.0	nd	93.0	87.5	146.0
		25-mar-85	265.0	nd	39.3	nd	50.8
		06-mai-85	664.0	nd	128.0	tracos	109.0
		27-jun-85	1180.0	nd	140.0	48.5	176.0
		31-jul-85	1040.0	nd	75.5	82.0	60.0
		08-out-85	1570.0	nd	110.0	80.0	200.0
		28-abr-86	1360.0	nd	138.0	175.0	128.0
		30-set-86	52.8	nd	108.0	120.0	5.2
		11-nov-86	680.0	nd	72.0	90.0	60.0
		07-dez-88	488.0	nd	126.0	nd	106.0
		01-fev-89	190.0	nd	78.3	nd	41.3
		22-set-89	500.0	nd	57.0	nd	79.0
Q	POCO NOVO	22-set-89	6300.0	nd	1800.0	nd	1200.0
R	NASCENTE AVANCINI	3 amost.	nd	nd	nd	nd	nd
S	NASCENTE FIDELIS	4 amost.	nd	nd	nd	nd	nd

CLF clorofórmio; **1,2DCE** 1,2 dicloroetano; **TCC** tetracloreto de carbono; **112 TCA** 1,1,2 tricloroetano; **TCE** tricloroeteno; **nd** não detectado.

Analisando as concentrações de tetracloreto de carbono e clorofórmio em amostra do poço tubular da chácara Ilha Bela (ponto B) ao longo do tempo, notou-se que estas variaram em até 3 ordens de magnitude. Foram observadas ao longo de 4 anos (1983 a 1987) quatro ascenções nas concentrações destes produtos, sobretudo nos anos 1983 a 1985. Isto parece indicar uma relação entre tais ascenções e o aumento de pluviosidade (FIGURA 20). Duas observações devem ser feitas em relação a estes resultados: a primeira é a constatação da contaminação do poço apenas 3 semanas após o acidente; tal indicação é curiosa, uma vez que a distância entre o poço e a área de derramamento é de 200m. Algumas hipóteses foram formuladas para explicar tal fato. Uma delas é de que, como o contaminante no dia do acidente escorreu pela estrada que corta o limite leste da propriedade, os solventes poderiam ter-se infiltrado deste ponto ao poço, percorrendo uma distância de 75m - horizontal. A outra possibilidade seria a de um vazamento bem anterior, datado da instalação da planta da USA Chemical Ltda., ocorrido em 1982. Indícios da má conservação dos tanques foram relatados pelo responsável. A segunda observação relaciona-se com as flutuações nas concentrações. Imaginando que o evento do derramamento induziria ao meio um pulso de produtos químicos, este se apresentaria no poço analisado apenas como uma senóide, que representaria a passagem do centro de massa da pluma contaminante. A idéia da relação entre o regime de chuvas e concentrações poderia induzir que as águas da chuva infiltrando no solo levariam, por arraste, produtos ainda retidos na zona não-saturada. Tanto para uma como para outra observação, deve ser lembrado de que o meio é extremamente heterogêneo e que a litologia, se num primeiro momento induz à idéia de baixas permeabilidades, também apresenta sedimentos densamente fraturados, em afloramento.

A análise da figura 21, que mostra altas concentrações no final do ano de 1988, parece indicar a passagem do centro de massa da pluma contaminante. A inversão nos valores de concentração entre o clorofórmio e o tetracloreto de carbono poderia indicar que o centro de massa do clorofórmio já tenha passado, mas a falta de amostragem em data apropriada não permitiu que fosse registrado. A velocidade de propagação do clorofórmio, em relação ao tetracloreto de carbono, é reconhecidamente superior, como atesta o experimento em coluna de areia, descrito no item 6.6 no próximo seguimento deste trabalho.

Admitindo-se tal indicação, a contaminação do poço Ilha Bela (ponto B) poderia ser assim explicada: a concentração inicial teria origem no escorrimento do poluente na estrada próxima ao poço e o surgimento de maiores concentrações, no final do ano de 1988, seria advindo da infiltração ocorrida no local de derramamento da USA Chemical Ltda..

Considerando-se a data da amostragem (07.12.88) como a passagem do centro de massa da pluma e o local de ingresso do contaminante no aquífero como o pátio da USA Chemical Ltda., a velocidade real seria de $1,4 \times 10^{-6}$ m/s (0,12 m/dia). A partir de tal resultado, se confrontado com os dados hidráulicos obtidos em referências bibliográficas indicariam uma condutividade hidráulica de $K = 2,0 \times 10^{-5}$ (1,7m/d), valor elevado, se for considerado o material de subsuperfície, uma vez que para este cálculo não foram computados possíveis retardamentos da velociddae da pluma contaminante devido a

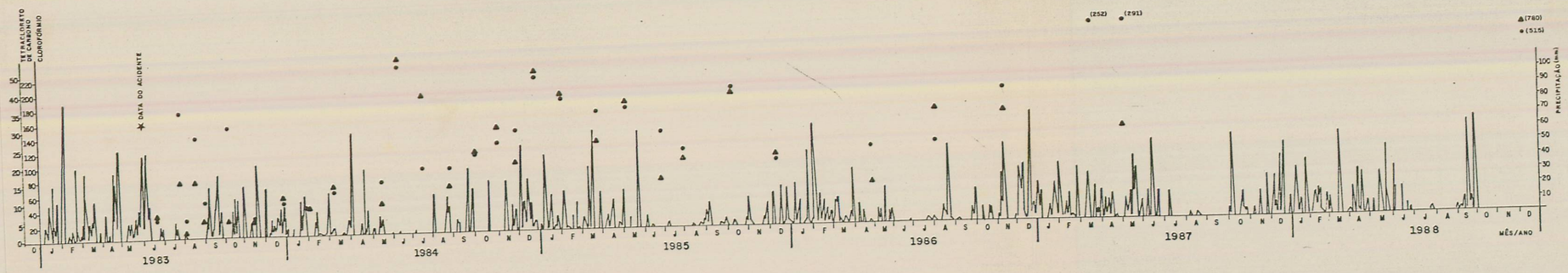


FIGURA 20. Concentrações de clorofórmio (●) e tetracloreto de carbono (▲) no poço da chácara Ilha Bela, em relação a pluviosidade da área.

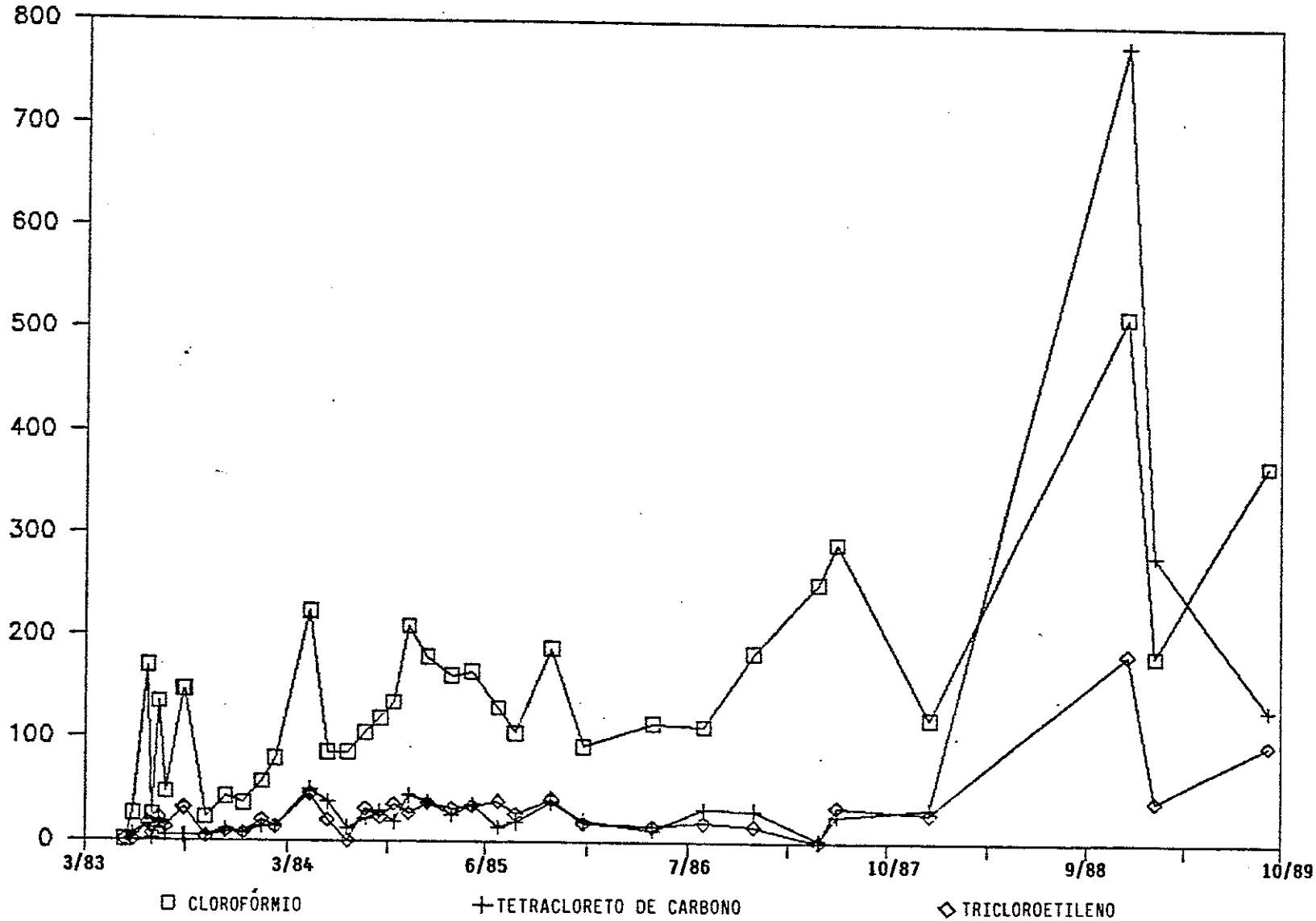


FIGURA 21. Concentrações de clorofórmio, tetracloreto de carbono e tricloroetileno no poço tubular da chácara Ilha Bela (ponto B) a partir de datas próximas ao acidente.

presença de matéria orgânica. De igual forma, se tais dados são corretos é esperado que no ano de 1995 o poço da chácara Marques seja atingido pelo centro de massa da pluma poluente. Entretanto, se o ponto de injeção do contaminante for assumido como a estrada por onde o contaminante escorreu, a velocidade real seria de 0,04m/dia o que não esclarece a contaminação tão rápida do poço Ilha Bela (vazamento anterior ?).

O mapa da área (FIGURA 14) onde estão indicados os vários pontos de água mostra que os locais atingidos pelos produtos orgânicos sintéticos, exceto o poço Ilha Bela (ponto B) e poço da chácara Marques (ponto C) são aqueles próximos à passagem do contaminante em superfície, associado ao evento do dia do acidente. O novo poço cacimba (ponto Q) (*5), escavado na confluência da Rodovia Marechal Rondon e o acesso de terra à USA Chemical Ltda., em setembro de 1989, mostrou elevados valores de contaminantes. Tal resultado era esperado e indica que a infiltração dos compostos, no dia do acidente, foi bastante significativa e ainda se processa, mesmo passados 6 anos do acidente.

6.5 - A Correlação dos Resultados dos AVS e das Águas Subterrâneas

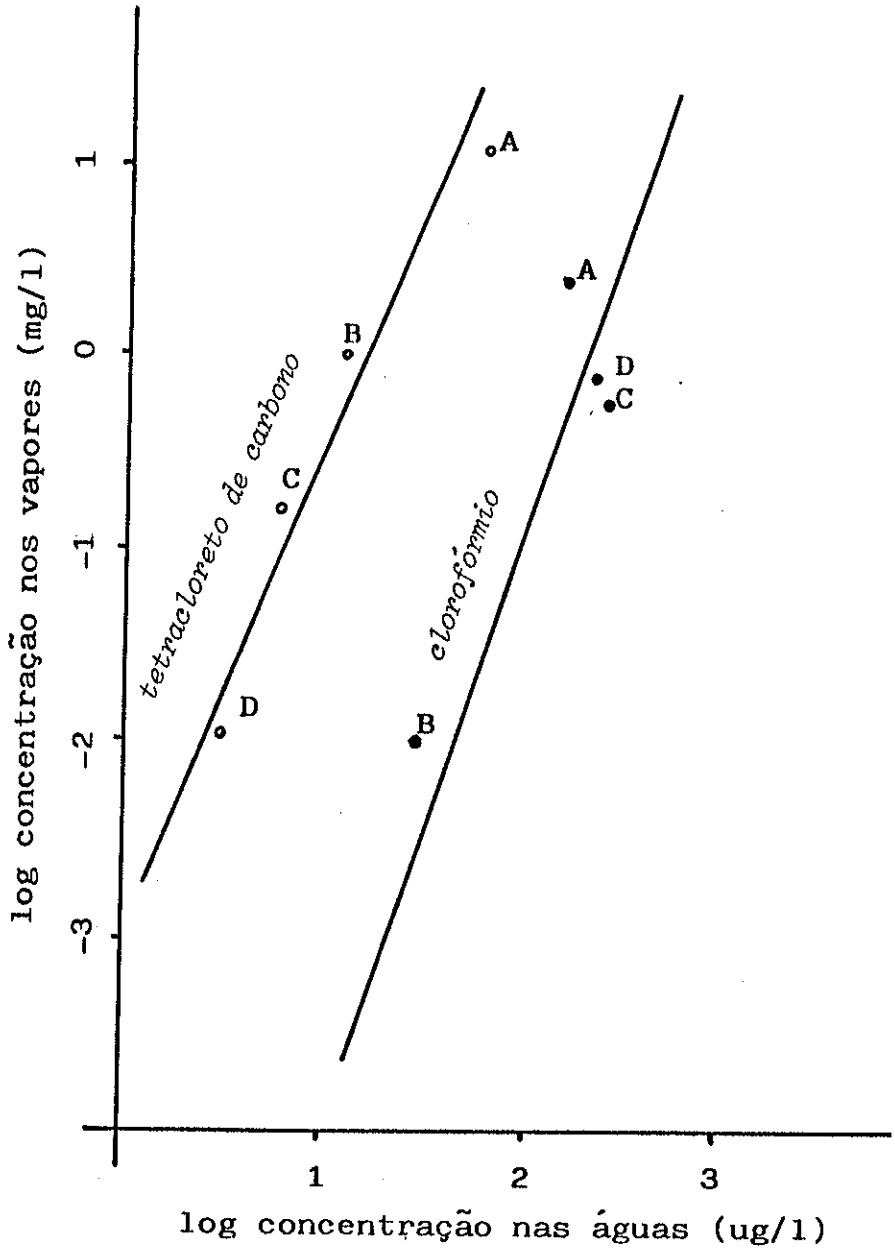
Partindo-se do princípio que os compostos orgânicos voláteis nas camadas de solo têm origem nas águas contaminadas de subsuperfície, é de se esperar que existam relações entre a presença dessas substâncias e as concentrações de vapores da zona não-saturada, respeitando as diferenças geológicas e hidrogeológicas.

A comparação das concentrações de clorofórmio e tetracloreto de carbono nas águas subterrâneas e nas amostras de vapores dos solos correspondentes, tomados a uma distância horizontal menor que 25m, mostrou coeficientes da correlação bastante expressivos, da ordem de 0,9 e 0,8 respectivamente (FIGURA 22). É certo que a quantidade de pontos observados foi reduzida para que se possa tecer afirmações conclusivas neste sentido, entretanto tal procedimento, se consideradas as aproximações necessárias para uma interpretação segura, poderá fornecer indicações a nível de ordens de magnitude, das concentrações em água, a partir dos resultados de vapores do solo.

Numa análise de correlação entre concentrações de água subterrânea e vapores, vários pontos devem ser considerados, entre os quais:

- **representatividade da amostragem de água subterrânea** - o bombeamento de poços, que atravessam vários níveis do aquífero, induz a entrada e a mistura de água com diferentes concentrações, o que altera os resultados da coleta. Com o intuito de se obter melhor correspondência entre valores de água e vapor, as amostras de água deveriam ser tomadas na zona da franja capilar, interface entre a porção saturada e não-saturada do aquífero, o que na prática é muito difícil;

(*5) O autor somente teve conhecimento do poço após sua perfuração.



Ponto A - cacimba Ilha Bela

Ponto B - poço Thiale

Ponto C - nascente Ilha Bela

Ponto D - poço tubular Ilha Bela

FIGURA 22. Correlação entre AVS e amostras de águas subterrâneas para dois contaminantes.

- espessura da zona não-saturada associada e a concentrações de vapores - sendo as águas subterrâneas contaminadas, a origem dos vapores voláteis na atmosfera da zona vadosa e a difusão molecular, o principal mecanismo de transporte de gases neste meio, é de se esperar que a amostragem de vapores a maiores profundidades colete materiais com concentrações mais elevadas. Portanto, a variação na espessura da zona vadosa criará alterações nos resultados dos AVS (FIGURA 23).

- comportamento diferenciado dos vapores na zona não-saturada - o comportamento é função das características da substância contaminante envolvida, do meio e sua inter-relação. Substâncias possuem diferentes comportamentos quanto à volatilização (item já analisado nos capítulos 2 e 3), à adsorção e à biodegradação. A adsorção de vapores, assim como das águas subterrâneas, pode causar retardamentos na chegada da frente de contaminação à superfície e propiciar, com o aumento do tempo de trânsito, que mecanismos de biodegradação tenham lugar mais efetivamente. A adsorção, quantificável pelo coeficiente de partição entre a fase adsorvida na porção sólida e a fase líquida, é função da quantidade de matéria orgânica, óxidos ou materiais finos presentes no meio. Neste fenômeno interagem forças eletrostáticas e ligações do tipo ponte de hidrogênio e ligações de Van der Walls. A curva de correlação entre concentrações de vapores e água subterrânea mostra o comportamento de substâncias com diferentes graus de adsorção (FIGURA 24). Em uma situação de não-equilíbrio, quanto maior o grau de adsorção, maior o retardo, e maior a tendência da curva em se aproximar do eixo das águas subterrâneas. Numa condição última, a curva de uma substância tenderá a alinhar-se à curva de equilíbrio, específica para cada contaminante e que terá a inclinação em função da constante da lei de Henry. Desta forma, é esperado que a curva de equilíbrio para o tetracloreto de carbono possua uma menor inclinação que a de clorofórmio, uma vez que a constante para este é menor (0,38 $\pm$ 0,03 $kPam^3$ /mol) que para aquele (2,0 $\pm$ 0,4 $kPam^3/mol$). O comportamento destas substâncias observadas na figura 22, entretanto, não é concordante com esta afirmação. Isso poderia indicar que a situação de equilíbrio não foi atingida e os contaminantes ainda estão sob influência de mecanismos de adsorção, retardando a chegada do tetracloreto de carbono. A menor concentração "teórica" detectável nas águas subterrâneas com uso do método AVS será função do limite de detecção de vapores pelos instrumentos em laboratório. A biodegradação poderá consumir todo o contaminante antes de sua chegada à superfície, tornando-o não detectável pelo método ou, em caso de substâncias degradáveis em seus metabólitos, como a sequência tetracloreto de carbono ---> clorofórmio ---> cloreto de metileno. Desta forma, outros contaminantes poderão ser identificados em superfície, mesmo quando não presentes no aquífero.

- menor estabilidade das concentrações de vapores comparativamente às águas subterrâneas - a atmosfera da zona não saturada ou vadosa está muito mais sujeita a influências externas (ventos, umidade, chuvas, variações de temperatura etc.) que as águas

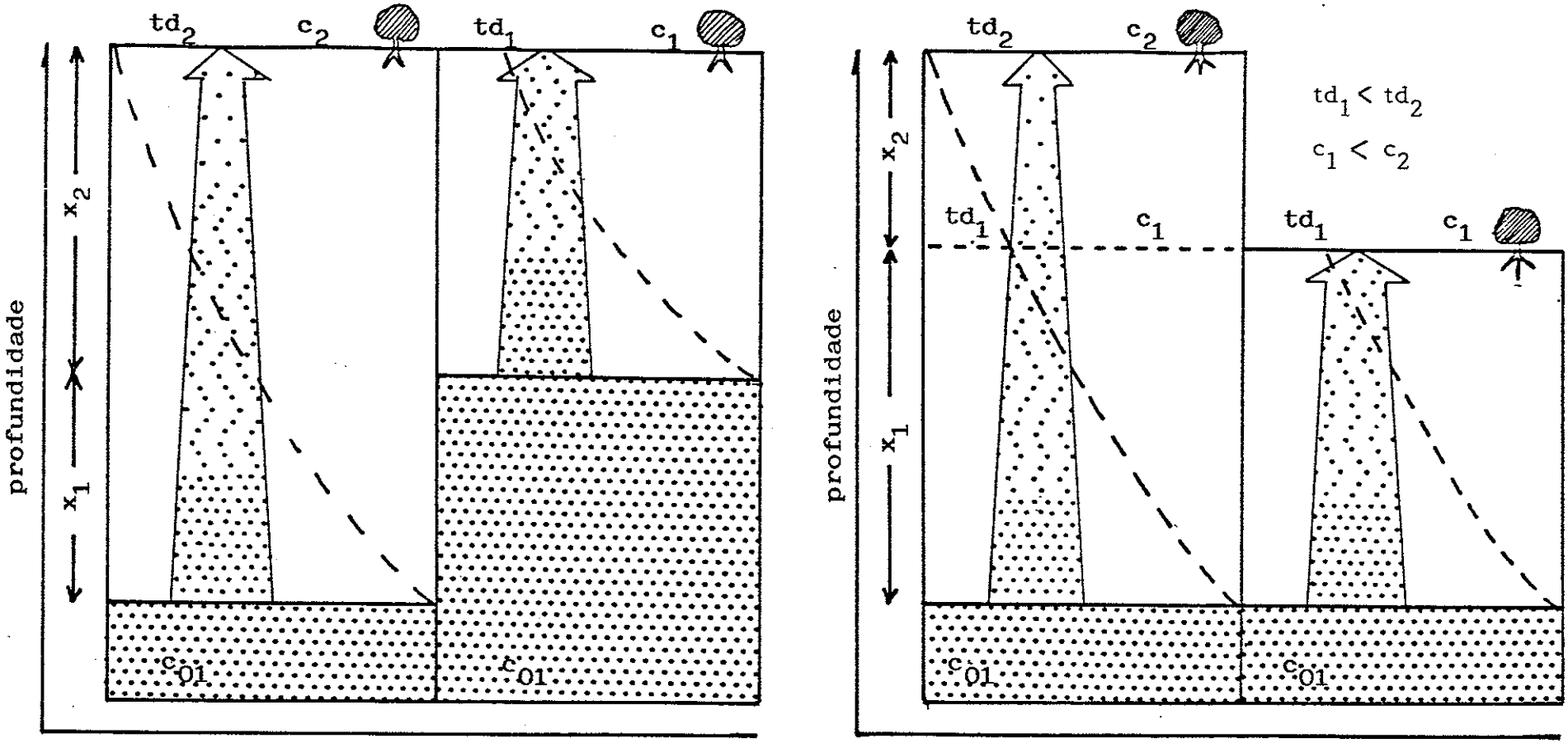


FIGURA 23. Influência da espessura da zona não-saturada notempo dechegada e na concentração de gases/vapores.

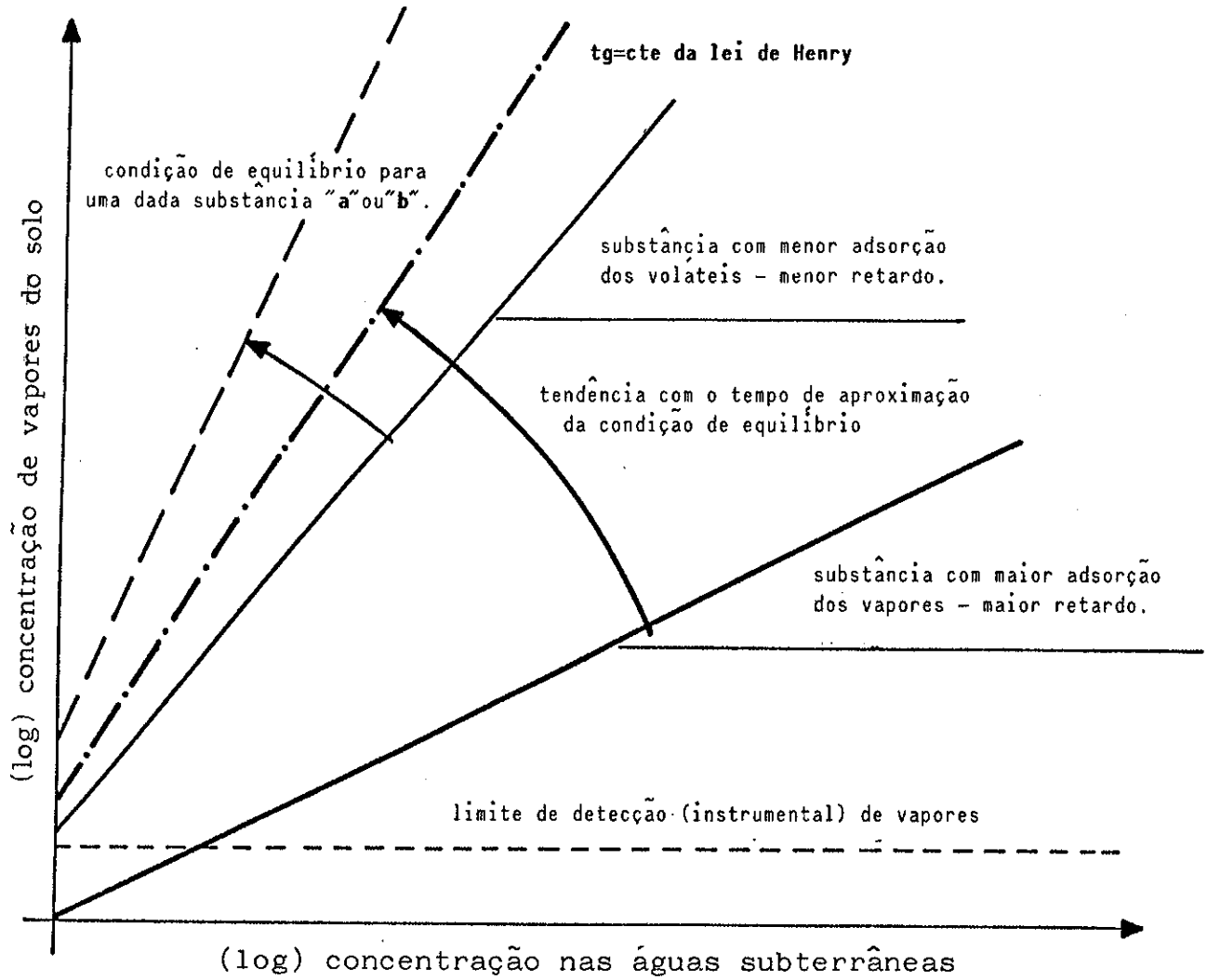


FIGURA 24. Interpretação do comportamento de curvas de correlação entre concentrações de água subterrânea e vapores do solo.

subterrâneas. No caso em questão, o ponto 5, próximo ao poço da chácara Ilha Bela, mostrou que a variação da concentração dos vapores amostrados não indicou uma correlação com a variação das águas subterrâneas. O conteúdo de clorofórmio em amostras de vapores variou de 0,069ug/l a 1,697ug/l, sofrendo um acréscimo de 25 vezes enquanto concentrações nas águas do poço, para a mesma substância, quase não se alteraram (255ug/l a 291ug/l).

6.6 - Resultados dos Testes em Coluna de Areia

Objetivando a análise do comportamento de solventes halogenados em meio não-saturado, procedeu-se a experimentos em colunas de areia. Os trabalhos se iniciaram com a injeção de uma solução de dicloreto de cálcio, em um regime saturado, visando a obtenção de dados de algumas características hidrodinâmicas do meio (tempo de trânsito a partir de um fluxo conhecido, relação entre a concentração injetada e concentração de saída). Os resultados das concentrações do lixiviado encontram-se definidos na tabela 8. A representação gráfica (FIGURA 25) permite visualizar a passagem do centro de massa e definir o tempo de trânsito e velocidade do cloreto, que foi de 510s (8min. 30s) e 2×10^{-3} m/s (0,12m/min) para uma vazão de $3,8 \times 10^{-3}$ m/s (0,23 l/min.) e uma velocidade de Darcy de $4,8 \times 10^{-4}$ m/s (0,029m/min) e real de $2,2 \times 10^{-3}$ m/s (0,13m/min).

A injeção de tetracloreto de carbono e clorofórmio foi seguida de quatro períodos de "molhamento" que simularam chuvas. Os líquidos lixiviados recolhidos na parte inferior da coluna permitiram acompanhar o trânsito dos compostos, que foi, dado as características do meio físico, diferenciado. A massa de carvão ativado sobre a coluna permitiu avaliar a quantidade de solvente perdida por volatilização. A tabela 9 apresenta as concentrações do lixiviado e a figura 26, os resultados da concentração dos compostos em relação ao volume de líquidos ingressados ao sistema.

O tetracloreto de carbono e o clorofórmio tiveram comportamentos distintos. O centro de massa do clorofórmio se adiantou em relação ao tetracloreto de carbono. Dado a ausência de matéria orgânica no sedimento, esperava-se que o fenômeno de retardação fosse mínimo. Entretanto, resultados inversos foram obtidos. O centro de massa do clorofórmio atravessou a coluna em apenas 0,7 volume de poros, sendo portanto mais rápido que o fluxo de água. Os resultados com tetracloreto de carbono ou mesmo com o cloreto em regime saturado, se mostraram compatíveis com movimentos descendentes da água infiltrada, afastando, a princípio, problemas com o empacotamento da coluna.

A perda por volatilização medida pelas concentrações no carvão ativado foi de 20 e 30% para o clorofórmio e tetracloreto de carbono. Sendo o clorofórmio um produto mais volátil era de se esperar resultados invertido, comparativamente a WILSON (1981) que obteve, em experiências em colunas de solo, perdas de 5% para o clorofórmio. O valor menor, provavelmente, está relacionado com o regime de fluxo saturado em que se desenvolveu o experimento de WILSON.

TABELA 8. Resultado da lixiviação de coluna de areia, com a injeção de solução de cloreto, em regime saturado.

No. AMOSTRA	TEMPO (min)	VOLUME DE POROS	CONCENTRACAO (mg/l)	CONCENTRACAO C/Co
1	1.0	0.124	<0.5	<
2	3.5	0.434	<0.5	<
3	6.0	0.744	<0.5	<
4	8.5	1.056	10.5	0.0438
5	11.0	1.364	15.5	0.0646
6	13.5	1.675	13.0	0.0542
7	16.0	1.985	13.5	0.0563
8	18.5	2.295	5.0	0.0208
9	21.0	2.606	0.5	0.002
10	23.5	2.916	<0.5	<
11	26.0	3.226	<0.5	<
12	28.5	3.536	<0.5	<
13	31.0	3.846	<0.5	<
14	33.5	4.156	<0.5	<
15	36.0	4.466	<0.5	<
16	38.5	4.776	<0.5	<

DADOS DA COLUNA & EXPERIMENTO		
AREA DA COLUNA	:	81.07 cm2
COMPRIMENTO	:	100 cm
CAPACIDADE DE CAMPO	:	23%
VAZAO (CONSTANTE)	:	232 cm3/min
MASSA APLICADA	:	0.048 g-Cl
VOLUME	:	200 ml
CONCENTRACAO INICIAL (Co)	:	240 mg/l - Cl
TEMPO PULSO	:	0.55"
VELOCIDADE DE DARCY	:	2.9 cm/min
TEMPERATURA	:	25 oC

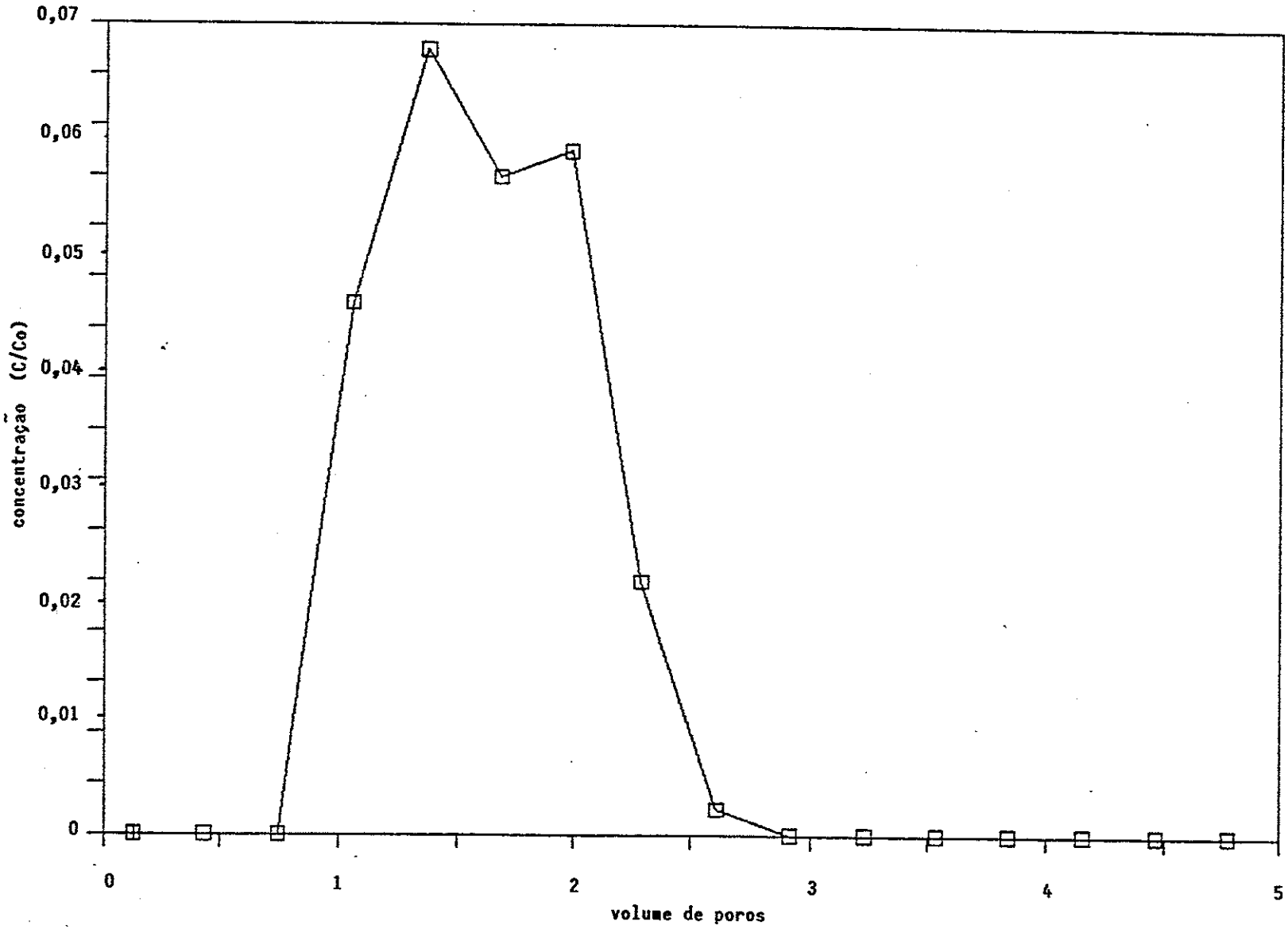


FIGURA 25. Lixiviação de cloreto em coluna de areia em regime saturado

TABELA 9. Lixiviação e volatilização da coluna de areia, com injeção de solução de tetracloreto de carbono e clorofórmio, em regime não saturado, com simulação de 4 períodos de chuva .

	V.POROS	CONCENTRAÇAO clorofórmio (ug/l)	CONCENTRAÇAO tetraCl carbono (ug/l)
12h00 1 CHUVA 2635 cm3 (2635cm3)	0.318	nd	nd
	0.368	nd	nd
	0.418	8.6	nd
	0.468	6.9	nd
	0.518	242.0	nd
	0.568	445.0	nd
	0.618	823.0	nd
	0.667	1240.0	nd
	0.717	1221.0	nd
	0.767	764.0	19.0
	0.867	517.0	32.0
	0.967	985.0	583.0
	1.067	613.0	501.0
	1.167	765.0	709.0
	1.266	559.0	602.0
	1.366	195.0	131.0
14h00 2 CHUVA 2635 cm3 (5270cm3)	1.487	169.0	602.0
	1.634	175.0	405.0
	1.781	112.0	364.0
	1.928	87.0	452.0
	2.075	35.0	325.0
	2.222	18.0	204.0
	2.369	14.0	209.0
	2.443	6.0	20.0
	2.517	7.0	89.0
	2.611	5.0	64.0
	2.705	nd	10.0
	2.800	4.0	92.0
10h00 3 CHUVA 2635 cm3 (7905cm3)	2.981	5.0	39.0
	3.134	2.0	36.0
	3.286	nd	19.0
	3.439	nd	16.0
	3.592	nd	12.0
	3.745	nd	9.0
	3.898	nd	9.0
	4.051	nd	10.0
	4.204	nd	10.0
14h00 4 CHUVA 2635 cm3 (10540cm3)	4.395	nd	3.0
	4.547	nd	4.0
	4.700	nd	3.0
	4.853	nd	3.0
	5.006	nd	2.0
	5.159	nd	2.0

DADOS DA COLUNA & EXPERIMENTOS			
area da coluna	81.07 cm2	tempo de pulso	1m11.9s
comprimento	100.0 cm	temperatura	ambiente
capacidade de campo	23 %		
vazao	variavel		
volume	50.0 ml	concentração carvão	
concentração inicial		tetracloreto de carbono	6.6 E 3 mg/kg
tetracloreto de carbono	36.7 mg/l	clorofórmio	5.7 mg/kg
clorofórmio	24.5 mg/l		

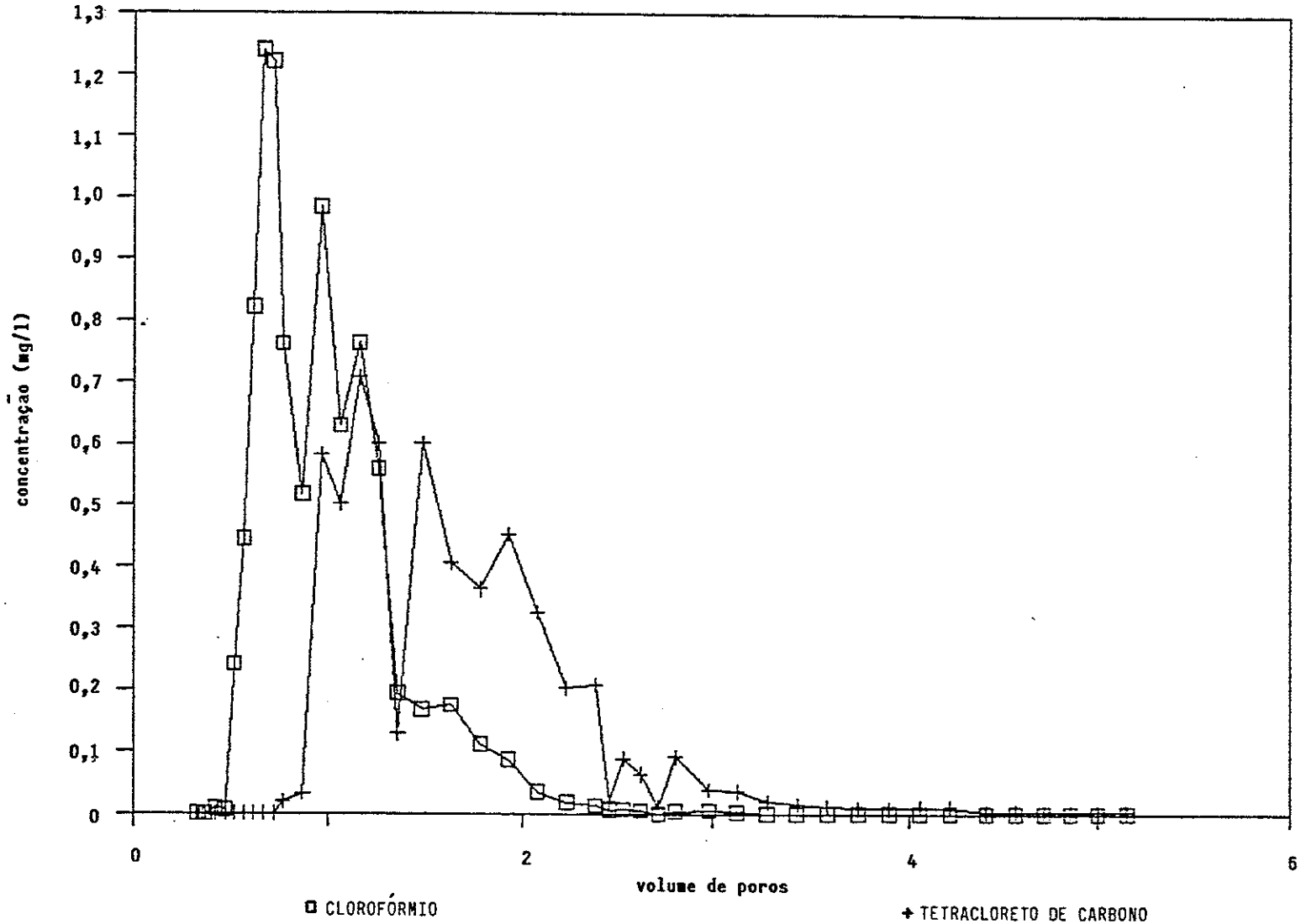


FIGURA 26. Lixiviação de tetracloreto de carbono e clorofórmio em coluna de areia, em regime não-saturado

A análise do gráfico de concentração contra o volume coletado mostrou que após períodos de retorno de "chuvas" as concentrações voltavam a crescer, tanto para o clorofórmio como o tetracloreto de carbono. Períodos de "estiagem" devem favorecer a volatilização dos compostos químicos.

Interessante notar que a curva-resposta não é homogênea e sim apresenta "quebras de continuidade". Sendo tais quebras similares às duas substâncias é de se supor que seja resultado da heterogeneidade do meio, que retém mais o contaminante em algumas porções do sedimento ou aos períodos de simulação de chuvas.

7 - CONCLUSÕES

A Amostragem de Vapores do Solo (AVS) é uma nova técnica introduzida para definir, de forma indireta, a contaminação de aquíferos por solventes orgânicos voláteis e que envolve a extração de uma pequena quantidade de vapores/gases succionados do solo a pouca profundidade e sua análise em campo ou laboratório, identificando os compostos presentes e correlacionando as composições dos vapores e das águas subterrâneas. O princípio de detecção relaciona-se com o estabelecimento de um gradiente de concentração química na zona não-saturada, resultando um fluxo difusivo ascendente do contaminante nas áreas onde as águas subterrâneas se acham poluidas.

Após pesquisas e testes em laboratório e campo, foi possível o desenvolvimento da técnica de AVS, configuração de um aparelho de coleta de vapores, estabelecimento de procedimentos de amostragem e adaptação de técnicas de análise em laboratório. O método empregado neste estudo inova quando introduz colunas duplas de carvão ativado para a concentração e aprisionamento de vapores contaminantes.

O AVS, técnica utilizada pioneiramente no Brasil, na área do acidente ambiental em Porto Feliz, mostrou bons resultados na avaliação da qualidade do aquífero. O uso da técnica possibilitou avaliar a extensão do acidente de poluição no aquífero e em subsuperfície e o formato da "pluma" contaminante.

O uso deste método permitiu a definição de três zonas com diferentes concentrações nos vapores amostrados, gradando de alta, presente e ausente. É necessário lembrar que as áreas onde foram obtidas altas concentrações estão associadas às drenagens por onde o poluente escorreu no dia do acidente e também ao pátio da fábrica.

Foi possível, com precisão condicionado ao número de amostras de água, uma relação entre concentração de clorofórmio e tetracloreto de carbono na água subterrânea e as amostras de vapores do solo coletadas num raio de 15m dos pontos de água. O coeficiente de correlação da reta foi de 0,9 e 0,8 respectivamente para o clorofórmio e tetracloreto de carbono. Tal resultado, indica que a heterogeneidade do terreno nestes pontos teve uma influência menor que a esperada.

A partir dos dados obtidos, é de se esperar que o poluente esteja migrando, de forma preferencial, na direção de SSE para NNW, acompanhando o fluxo subterrâneo. A análise das coletas de água subterrânea, no poço da chácara Ilha Bela, permitiu calcular uma velocidade de fluxo do centro de massa da pluma contaminante de $1,4 \times 10^{-6}$ m/s (0,12m/dia) considerado-se que o ingresso do poluente tenha ocorrido no pátio da USA Chemical Ltda. Entretanto, existem dúvidas sobre estes valores e estudos específicos envolvendo traçadores seriam necessários para esclarece-las.

Os resultados dos AVS nos poços de coleta de vapores de 1 e 2m permitiram estabelecer as taxas de volatilização para a área, a partir de aproximações, considerando-se que a difusão molecular é o principal mecanismo de transporte no meio não-saturado. Na área da chácara Ilha Bela foram obtidos valores de $1,0 \times 10^{-5} \pm 6,9 \times 10^{-7}$ug/m^2/s. (0,86 $\pm$ 0,06ug/m^2/dia para o tetracloreto de carbono e $6,4 \times 10^{-5} \pm 1,7 \times 10^{-5}$ug/m^2/s

(5,49 $\pm$ 1,47ug/m^2/dia) para o clorofórmio. Desta forma, considerando-se a área total da pluma poluidora como de 113.000m^2, haveria uma perda à atmosfera de 1,1 e 7,2 ug/s e (97,2 e 620,4 mg/dia) para o clorofórmio e tetracloreto de carbono, respectivamente.

Os testes em colunas de areia possibilitou avaliar as perdas por volatilização de clorofórmio e tetracloreto de carbono, numa razão de 20 e 30%. O experimento que consistiu na injeção de um pulso de uma solução de tetracloreto de carbono e clorofórmio, em regime não-saturado, não permitiu resultados conclusivos em relação ao trânsito dos solventes neste meio. O clorofórmio se adiantou em relação ao fluxo de água (0,7 volumes de poros) e ao tetracloreto de carbono. Ao contrário do esperado, o tetracloreto de carbono foi a substância que mais volatizou.

Esta dissertação também analisa de forma crítica trabalhos publicados por outros pesquisadores, permitindo avaliar a técnica aqui proposta comparativamente a outras. A pesquisa em quase 150 trabalhos possibilitou estabelecer alcances e restrições do método, dando enfase na influência do meio e dos compostos no sucesso do uso dos AVS, tema ainda pouco explorado por pesquisadores desta técnica.

Este estudo sugere ainda uma classificação em 6 grupos do método AVS, segundo sua configuração e forma de aprisionamento e análise dos contaminantes.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTSEN, M. & MATTHESS, G. 1988. Ground air measurements as tool for mapping and evaluating organic ground water pollution zones. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GROUND WATER POLLUTION HYDROCARBONS. Prague, 1988. *Proceedings*...Prague. IAHS. p. 235-251.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1985. *Detection of hydrocarbons in groundwater by analysis of shallow soil gas/vapor.* Washington D.C. API. (Report n° 4394).

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1985b. *Subsurface venting of hydrocarbon vapors from an underground aquifer.* Relatório final. API. Washington, D.C. (Report n° 4410).

BURRIS, D.R.; WOLF, D.M.; REISINGER, H.J. 1988. Examination of soil vapor sampling techniques. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1051-1059.

CAETANO-CHANG, M.R.C. 1984. *Análise ambiental e estratigráfica do Subgrupo Itararé no sudoeste do Estado de São Paulo.* São Paulo, 2v (USP-IG, tese de doutoramento, inédita).

CHANG, A.C. & PAGE, A.L. 1984. Fate of wastewater constituents in soil and groundwater: trace organics. In: PETTYGROVE, G.S. & ASANO, T. (ed) *Irrigation with reclaimed municipal wastewater. A guidance manual.* Sacramento, California. California State Water Resource Control Board. p. 15-1-15-19.

CHERRY, J. 1985. Comunicação Pessoal.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL 1988. *Guia de coleta e preservação de amostras de água.* São Paulo. CETESB. 150 p.

COORDENADORIA DE AÇÃO REGIONAL - CAR. 1976. *Plano cartográfico do Estado de São Paulo - Folha de Porto Feliz (SP) 1:10.000.* São Paulo. Secretaria de Economia e Planejamento do Estado de São Paulo. (Código da Folha 081/88).

CROKETT, E.L. & TADDED, A.R. 1988. A technical evaluation of soil gas analisys for use at a hazadours waste site. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2. Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1061-1069.

CROW, W.L.; ANDERSON, E.P.; MINUCH, E. 1985. *Subsurface venting of hydrocarbon vapors from an underground aquifer.* API, Radian Corp. 181 p. (versão final).

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA 1981. *Estudo de águas subterrâneas - Região Administrativa 5 - Campinas*, São Paulo, Secretaria de Obras e Meio Ambiente de São Paulo, 2 vol.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA 1982. *Estudo de águas subterrâneas - Região Administrativa 4 - Sorocaba.* São Paulo, Secretaria de Obras e Meio Ambiente de São Paulo, 2 vol.

DEVITT, D.A.; EVANS, R.B.; JURY, W.A.; STARKS, T.H.; EKLUND, B. & GHOLSON, A. 1987. *Soil-Gas sensing for detection and mapping of volatile organics.* NWWA, 270 p.

DIEM, D.A.; ROSS, B.E.; KERFOOT, H.B. 1988. Field evaluation of a soil gas analysis methods for detection of subsurface diesel fuel contamination. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS. 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1015-1031.

DILLING, W.L. 1987. Interphase transfer process II. Evaporation rates of chloromethanes, ethanes, ethylenes, propanes and propylenes from dilute aqueous solutions. Comparison with theoretical predictions. *Env. Sci. Technol.* **11** p. 405-409.

DUPONT & REINEMAN 1986. *Evaluation of volatilization of hazardous constituents at hazardous waste land treatment sites.* Robert Kerr Env. Rev. Lab. U.S.EPA 156 p. EPA/600/2 - 86/071 (Report EPA/600/2-86/071).

EKLUND, B.M, BALFOUR, W.D. ; SCHMIDT, C.E. 1984. Measurement of fugitive volatile organic compound emission rates with an emission isolation flux chamber. In: AIChE. SUMMER NATIONAL MEETING. Philadelphia, 1984. *Proceedings*... Philadelphia, Pennsylvania, AIChE.

ELLEN,P.M. (ed) 1984. Manual of analytical methods. NIOSH, 9000/EL54n. p.1003.1-1003.9.

FOSTER, S.S.D & HIRATA, R.C.A. 1988. *Groundwater pollution assessment: a methodology using avalaible data.* Centro Panamericano de Ingenieria Sanitária y Ciencias del Ambiente - CEPIS - Panamerican Health Organization. PAHO/WHO. Lima. 79 p.

FULLER, E.N.; SCHENETTLER, P.D.; GIDDINGS, J.C. 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coeficients. *Indus Eng. Chem.* **58**: 19-27.

GLAUCCUM, R.; NOEL, M.; EVANS, R.; McMILLAN, L. 1983. Correlation of geophysical and organic vapor analyzer data over a conductive plume containing volatile organics. In: NATIONAL SYMP. ON AQUIFER RESTORATION AND GROUNDWATER MONITORING, 3. Las Vegas, 1983. *Proceedings*...Las Vegas. NWWA, p. 421-427.

GREENHOUSE 1986. Comunicação Pessoal.

HIRATA, R.C.A.; CLEARY, R.W.; BASTOS, C.R. 1988. Amostragem de gases da zona vadosa: uma nova técnica para o estudo da contaminação das águas subterrâneas por solventes orgânicos voláteis. In: CONGR. BRAS. DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4. São Paulo. *Anais*...São Paulo. ABAS. p.196-206.

HOROWITZ, L. 1985. *Geochemical exploration for petroleum science*. In: API. **229** (4716):821-827.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO 1981. *Mapa geológico do Estado de São Paulo*. São Paulo, série monografias. (1). 2 vol.

INSTITUTO GEOLÓGICO 1989. *Mapeamento hidrogeológico da folha de Salto de Pirapora (1:50.000)*. São Paulo, Instituto Geológico - Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. 67 p.

INSTITUTO GEOLÓGICO 1990. *Subsídios do meio físico geológico para o planejamento do uso e ocupação do solo na cidade de Sorocaba (SP)*. São Paulo. Instituto Geológico - Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. 2 vol.

JOHNSON, A.T. 1967. *Specific Yield: compilation of specific yield for various materials*. Washington. In: *U.S.G.S. Geological Survey Water Suply Paper*. 1662 D. 74 pg.

JOSEPHSON, J. 1983. Restoration of aquifers. *Env. Sci. & Tech.* **17**:347-350.

JURY, W.A.; SPENCER, W.F.; FARMER, W.J. 1980. Behavior assessment model for trace organics in soil: I model description. *Jour. Environ. Qual.* **12**:558-563.

JURY, W.A.; SPENCER, W.F.; FARMER, W.J. 1984 Behavior assessment model for trace organics in soil: II Chemical classification and parameter sensivity. *Jour. Environ. Qual.* **13**(4): 567-572.

KERFOOT, W.B. 1988.. The soil-scrub process for rapid decontamination of gasoline-impregnated soil. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUND WATER MONIT AND GEOPHYSICAL METHODS. 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas Vol. I. AGWSE-NWWA. p. 121-134.

LAPPALA, E.G. & THOMPSON, G.M. 1984. Detection of groundwater contamination by shallow soil gas sampling in the vadoze zone. theory and aplication. In: NATIONAL CONFERENCE ON MANAGEMENT OF UNCONTROLLED HAZARDOUS WASTE SITES. 5, Silver Springs, Maryland, 1984. *Proceedings*...Silver Springs. NWWA. p. 659-678.

LASKOWSKI, D.A; GORING, C.A.F.; McCALL, P.J.; SWANN, R. 1982. Terrestrial environment. In: CONWAY, R.A. (ed) *Environmental risk analysis for chemicals*. New York. Van Nostrand Reinhold Co. p. 198-240.

MACKAY, D. & SHIU, W.Y. 1982. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Jour. Phys. Chem. Ref. Data*. **10**:1175-1199.

MACKAY, D. 1981. *Environmental and laboratory rates of volatilization of toxic chemicals from water in hazard assessment of chemicals current developments*. Academic Press. New York. **1**: 303 - 322.

MANIAKAS, S. 1986. *Estudos geofísicos integrados à geologia da bacia hidrográfica do baixo rio Capivari, SP (Subgrupo Itararé e intrusivas associadas)*. São Paulo. (USP-IG, tese de doutorado, inédita).

MARRIN, D.L. 1984. Remote detection and preliminary hazard evaluation of volatile organic contaminants in groundwater. (University of Arizone, tese de doutorado). 126 p.

MARRIN, D.L. 1988. Soil-gas sampling and misinterpretation. *Ground Water Monitoring Review*. **8**(2): 51-54.

MARRIN, D.L. & THOMPSON, G.M. 1984. Remote detection of volatile organic contaminants in groundwater via shallow soil gas sampling. In PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUNDWATER - PREVENTION, DETECTION AND RESTORATION. A CONFERENCE AND EXPOSITION. Houston, Texas, 1984. *Proceedings*...Houston, NWWA/API. p. 172-187.

MASON, E.A & EVANS, R.B. III 1969. Graham's Law: Simple demonstrations of gases in motion, Part I. Theory. *Jour. Chem. Educ.*, **46**(6): 358-363.

McCARTHY JR. J. H. 1972. Mercury vapor and other volatile components in the air as guides to ore deposits. *Jour. of Geochemical Exploration*, 1(2): 143-162.

McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. (ed) 1980. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* Ann Arbor Science. 2v. 1097 p.

McKINNON, R.J. & DYKSEN, J.E. 1984. Removing organics from groundwater through aeration plus. *Jour of American Water Works Assoc.* Denver. p. 42-47.

MELANDER, W. & HORVATH, C. 1980. Thermodynamics of hydrophobic adsorption In: McGUIRE, M.J. & SUFFT, I.H. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* v.1. Ann Arbous Science. p. 65-89.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA 1960. *Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo.* Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. Rio de Janeiro. 634 p. (Boletim 12).

MONTEIRO, C.A. de F. 1973. *Dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo.* São Paulo. Departamento de Geografia, USP. 54 p.

MUNZ, C. & ROBERTS, P.V. 1987. Air-water phase equilibria of V.O. solute. *Research & Tech. Jour.* AWWA. p. 62-69.

MURIN, C.J. & SNOEYINK, V.L. 1979. Competive adsorption of 2,4 dichlorophenol & 2.4.6. trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environm Scien. & Techn.* p. 305-311.

NADEAUX, P.J.; STONE, T.S.; KLINGER, G. 1985. Sampling soil vapors to detect subsurface contamination: a technique and case study. In: CONF. ON CHARACTERIZATION AND MONITORING OF THE VADOSE ZONE. Denver, 1985. *Proceedings...* Denver. NWWA. p. 219-226.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES 1971. *Guidelines for drinking water and health.* Washington D.C. p. 703-782.

NEWMAN, W.; ARMSTRONG, J.M. e ETTENHOFER, M. 1988. An improved soil gas survey method using adsorbant tubes for sample collection. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONFERENCE ON AQUIFER RESTORATION, GROUND WATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings...*Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1033-1049.

O'BRIEN, R.P. & STENZEL, M.H. 1984. Pilot studies, combining granular activated carbon and air stripping for treatment of contaminated groundwater. In: ANUAL CONFERENCE OF AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Denver, 1984. *Proceedings*...Denver. AWWA p. 10-14.

O'CONNOR, D.J. 1983. Wind effects on gas liquid transfer coeficients. *Jour. Environ. Engin.* **109** (3):731-752.

O'CONNOR, D.J.; FARLEY, K.J. & SCHNOOR, J.L. 1987 *Modeling of fate and effects of toxic substances in surface and groundwater.* New York. Manhattan College New York. p. 2-41-2-45.

PEARSON, J.E; RIMBEY, D.H.; JONES, G.E. 1965. A soil-gas emanation measurement system used for radon-222. *Jour. of Applied Meteorology*, **4**:349-356.

PITCHFORD, A.M.; MAZZELLA, A.T.; SCARBROUNGH, K.R. 1988. *Soil gas and geophysical tecniques for detection of subsurface organic contamination.* Versão preliminar. U.S. EPA. Las Vegas. 220 pp.

RADIAN CORPORATION 1985. *Detection of hydrocarbon in groundwater by analysis of soil gas vapor.* API reporter. 73 pp.

REICHARDT, K. 1985. *Processo de transferência no sistema solo-planta-atmosfera.* Campinas. Fundação Cargill, 445 p.

SCHALLA, R; MYERS, D.A.; SIMMONS, M.A.; THOMAS, J.M.; TOSTE, A.P. 1988. The sensitivity of four monitoring well sampling systems to low concentrations of three volatile organics. *Ground Water Monitoring Review.* **8** (3):90-96.

SHANGRAW, T.C.; MICHAUD, D.D.; MURPHY, T.M.; YU., J.K. 1988. Verification of the utility of a Photovac gas chromatograph for conduct of soil gas surveys. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS. 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1089-1108.

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; SINELLI, O.; WERNICK, E.; WU, F.T.; FIORI, A.P. 1977. Associações litológicas do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental. *Rev. Bras. Geoc.* **7**:131-149.

SOLI, G.G. 1957. Microorganisms and geochemical methods of oil prospecting. *Bull. of the American Association of Petroleum Geologists*, **41** (1):134-145.

THOMPSON, G.M. & MARRIN, D.L. 1987. Soil gas contaminant investigation: a dynamic approach. *Ground Water Monit. Rev.* Verão. p. 88-93.

TRACER RESEARCH CORPORATION 1988. *Soil gas contaminant investigation services.* Folheto publicitário. Tucson. 12 p.

TRIBODEAUX, L.J. 1979. *Chemodynamics: Environmental movement of chemicals in air, water and soil.* New York. John Wiley and Sons.

WALLINGTON, E.D.; DIGIANO, F.A.; MILLER, C.T. 1988. Evaluation of a carbon adsorption method for sampling gasoline vapors in the subsurface. *Groundwater Monit. Rev.* **8** (4):85-92.

WEBER, W.J. 1984. Evalution of a technology. *Jour. of Env. Eng.* **110** (5):899-916.

WEEKS, E.P. s.d. Methods for estimating gaseous diffusion parameters in the unsaturated zone. In: Memories of the 17 th International Association of Hydrogeologists. IAH. p. 209-222.

WETHEROLD, R.D. & BALFOUR, W.D. 1985. Volatile emissions from land treatment systems. In: LOEHR, R.C. & MALINA, J.F. (ed) *Land treatment: a hazardous waste management alternative.* WATER RESOURCES SYMPOSIUM, 13. p. 273-295.

WILSON, J.T.; ENFIELD, C.G.; DUNLAP, W.J.; COSBY; R.L., FOSTER D.A.; BASKIN, L.B. 1981. Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil. *Jour. Environ. Qual.* **19** (4):501-506.

WITTMAMM, S.G.; QUINN, K.; LEE, R.D. 1985. Use of soil gas sampling techniques for assessment of groundwater contamination. In: PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICAL IN GROUNDWATER - PREVENTION, DETECTION AND RESTORATION. A CONFERENCE AND EXPOSITION. Houston, Texas, 1985. *Proceedings*...Houston. API-NWWA. p. 291-309.

WORLD HEALTH ORGANIZATION 1986. *Guidelines for drinking water qual.* Geneve. WHO. 2 vol.

9 - BIBLIOGRAFIA

Sem símbolo-	citado no texto
*	consultado
**	bibliografia existente

AGRELOT, J.C.; MALOT, J.J.; VISSER, M.J. 1985. Vaccum: defense system for ground water voc contamination. In: NATIONAL SYMP. AND EXPOSITION ON AQUIFER RESTORATION AND GROUND WATER MONITORING. 5, Las Vegas, 1985. *Proceedings*...Las Vegas. NWWA, p. 485-545.*

ALBERTSEN, M. & MATTHESS, G. 1988. Ground air measurements as tool for mapping and evaluating organic ground water pollution zones. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GROUND WATER POLLUTION HYDROCARBONS. Prague, 1988. *Proceedings*...Prague. IAHS. p. 235-251.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1985. *Detection of hydrocarbons in groundwater by analysis of shallow soil gas/vapor.* Washington D.C. API. (Report n° 4394).

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE 1985b. *Subsurface venting of hydrocarbon vapors from an underground aquifer.* Relatório final. API. Washington, D.C. (Report n° 4410).

BAKER, A.T.; LaBRECQUE, D.J.; MARRIN, D.L.; MAZZELLA, A.T. 1987. *Geophysical and soil-gas investigations: Phelps Collins Air National Guard Base, Alpena, Michigan.* Lockheed Engineering and Management Services Co., Inc. U.S. EPA, EMSL-LV, Las Vegas, Nevada. TS-AMD-85580,.**

BALFOUR, W.D.; WETHEROLD, R.G.; LEWIS, D.L. 1984. *Evaluation of air emissions from hazardous waste treatment, storage, and disposal facilities.* EPA-IERL 68-02-3171, Task Number 63.**

BARFER, J.F. & DICKHOUT, R. 1988. An evaluvation of some systems for sampling gas-charged ground water for volatile organic analysis. *Ground Wat. Monit. Rev.* **8**(4): 112-120. *

BEDNAS, M.E. & RUSSELL, D.S. 1967. Determination of natural gas leakage via gas chromatography of drill core samples. *Jour. of Gas Chromatography*, **5**(11):592-594. **

BENSON, R.C.; GLACCUM, R.A.; NOEL, M.R. 1983. *Geophysical techniques for sensing buried wastes and wastes migration.* NWWA, Dublin, Ohio.**

BISQUE, R.E. 1983. *New geochemical technique used in the Denver Basin.* Western Oil Reporter, API. p. 23-26.**

BISQUE, R.E. 1984. Migration rates of volatiles from buried hydrocarbon sources through soil media. In: PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUNDWATER, Houston, Texas, 1984, *Proceedings...* Houston, NWWA. p. 267-271.**

BOUSSINGAULT, J.B. & LEWY, M.B. 1853. *Annales de Chimie et de Physique,* 37(5).**

BOYCE, J.S. & McCALLA, T.M. 1969. Aeration status of subtilled and flowed soils as determined by the partial vacuum method. *Soil Science,* 108(4):241-248.**

BOYS, F.L. 1967. Method of analyzing soil gases. U.S. Patent 3,336,792.**

BRUELL, C.J. & HOAG, G.E. 1984. Capillary and packed-column gas chromatography of gasoline hydrocarbons and EDE. In: PETROLEM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUNDWATER, Houston, Texas, 1984. *Proceedings...*Houston. NWWA. p. 234-266.**

BUCHMILLER, R.C. 1989. Screening of ground water samples for volatile organic compounds using a portable gas chromatograph. *Ground Water Monit. Rev.* 9(3): 126-130. *

BURFORD, J.R. & MILLINGTON, R.J. 1968. Nitroux oxide in the atmosphere of a red-brown earth. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9, Adelaide, Australia, vol. 2, p. 505-511.**

BURFORD, J.R., & STEFUNSON, R.C. 1973. Measurement of gaseous losses of nitrogen from soils. *Soil Biology and Biochemistry,* 5(1):133-141.**

BURRIS, D.R.; WOLF, D.M.; REISINGER, H.J. 1988. Examination of soil vapor sampling techniques. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings...*Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1051-1059.

CAETANO-CHANG, M.R.C. 1984. *Análise ambiental e estratigráfica do Subgrupo Itararé no sudoeste do Estado de São Paulo.* São Paulo, 2v (USP-IG, tese de doutoramento, inédita).

CHANG, A.C. & PAGE, A.L. 1984. Fate of wastewater constituents in soil and groundwater: trace organics. In: PETTYGROVE, G.S. & ASANO, T. (ed) *Irrigation with reclaimed municipal wastewater. A guidance manual.* Sacramento, California. California State Water Resource Control Board. p. 15-1-15-19.

CHERRY, J. 1985. Comunicação Pessoal.

COLENUTT, B.A. & DAVIES, D.N 1980. The sampling and gas chromatographic analysis of organic vapours in landfill sites. *Intern. Jour. of Environ. Analytical Chemistry*, 7:223-229.**

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL 1984. *Operação Porto Feliz.* Relatório interno. São Paulo. CETESB. p. 30.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL 1988. *Guia de coleta e preservação de amostras de água.* São Paulo. CETESB. 150 p.

COORDENADORIA DE AÇÃO REGIONAL - CAR. 1976. *Plano cartográfico do Estado de São Paulo - Folha de Porto Feliz (SP) 1:10.000.* São Paulo. Secretaria de Economia e Planejamento do Estado de São Paulo. (Código da Folha 081/88).

CROKETT, E.L. & TADDED, A.R. 1988. A technical evaluation of soil gas analisys for use at a hazadours waste site. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2. Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1061-1069.

CROW, W.L.; ANDERSON, E.P.; MINUCH, E. 1985. *Subsurface venting of hydrocarbon vapors from an underground aquifer.* API, Radian Corp. 181 p. (versão final).

DeCAMARGO, O.A., GROHMANN, F. SALATI, E. MATSUI, E. 1974. A technique for sampling the soil atmosphere. *Soil Science.* 117(3):173-174.**

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA 1981. *Estudo de águas subterrâneas - Região Administrativa 5 - Campinas*, São Paulo, Secretaria de Obras e Meio Ambiente de São Paulo, 2 vol.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA 1982. *Estudo de águas subterrâneas - Região Administrativa 4 - Sorocaba.* São Paulo, Secretaria de Obras e Meio Ambiente de São Paulo, 2 vol.

DEVINE, S.B., & SEARS, H.W 1977. Soil hydrocarbon geochemistry. A potential petroleum exploration tool in the Cooper Basin, Australia. *Jour. of Geochemical Exploration.* 8:397-414. **

DEVITT, D.A.; EVANS, R.B.; JURY, W.A.; STARKS, T.H.; EKLUND, B. & GHOLSON, A. 1987. *Soil-Gas sensing for detection and mapping of volatile organics.* NWWA, 270 p.

DIEM, D.A.; ROSS, B.E.; KERFOOT, H.B. 1988. Field evaluation of a soil gas analysis methods for detection of subsurface diesel fuel contamination. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS. 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1015-1031.

DILLING, W.L. 1987. Interphase transfer process II. Evaporation rates of chloromethanes, ethanes, ethylenes, propanes and propylenes from dilute aqueous solutions. Comparison with theoretical predictions. *Env. Sci. Technol.* **11** p. 405-409.

DOWDELL, R.J.; SMITH, K.A.; CREES, R.; RESTALL, S.W.F. 1972. Field studies of ethylene in the soil atmosphere-equipment and premilinary results. *Soil Biology and Biochemistry,* 4(3):325-331.**

DUCHSCHERER, W. 1980. Geochemical methods of prospecting for hydrocarbons. *Oil and Gas Jour.,* p. 194-208.**

DUPONT & REINEMAN 1986. *Evaluation of volatilization of hazardous constituents at hazardous waste land treatment sites.* Robert Kerr Env. Rev. Lab. U.S.EPA 156 p. EPA/600/2 - 86/071 (Report EPA/600/2-86/071).

DYKHUIZEN, R.C. 1987. Transport of solutes through unsatured fractured media. *Water Resources.* 21(12) 1531-1539.*

EKLUND,B. 1985. *Detection of hydrocarbons in groundwater by analysis of shallow soil gas/vapor,* API (publication 4394).**

EKLUND, B.M, BALFOUR, W.D. ; SCHMIDT, C.E. 1984. Measurement of fugitive volatile organic compound emission rates with an emission isolation flux chamber. In: AIChE. SUMMER NATIONAL MEETING. Philadelphia, 1984. *Proceedings*... Philadelphia, Pennsylvania, AIChE.

EKLUND, B.M. & SCHMIDT, C.E. 1983. *Soil gas sampling techniques of chemicals for exposure assessment.* Radian Corporation. U.S. EPA-EMSL. Work Assignment 32 (Relatório 68-02-3513).**

ELLEN,P.M. (ed) 1984. Manual of analytical methods. NIOSH, 9000/EL54n. p.1003.1-1003.9.

ENFIELD, C.G. & BENGTSON, G. 1988. Macromolecular transport of hydrophobic contaminants in aqueous environments. *Ground Water.* **26**(1): 64-70.*

FREEBERG, K.M; BEDIENT, P.B; CONNOR, J.A. 1987. Modeling of TCE contamination and recovery in a shallow sand aquifer. *Ground Water.* **25**(1): 70-80. *

FULLER, E.N.; SCHENETTLER, P.D.; GIDDINGS, J.C. 1966. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coeficients. *Indus Eng. Chem.* **58**: 19-27.

GIERKE, J.S. 1986. *Modeling the movement of volatile e organic chemicals through homogeneous, isotropic, unsatureted soils with concurrent air and water.* (Michigan Tecnological University, dissertação de mestrado, inédita). **

GLAUCCUM, R.; NOEL, M.; EVANS, R.; McMILLAN, L. 1983. Correlation of geophysical and organic vapor analyzer data over a conductive plume containing volatile organics. In: NATIONAL SYMP. ON AQUIFER RESTORATION AND GROUNDWATER MONITORING, 3. Las Vegas, 1983. *Proceedings*...Las Vegas. NWWA, p. 421-427.

GREENHOUSE, J. 1986. Comunicação Pessoal.

GUENZI, W.D. & BEARD, W.E. 1974. Volatilization of pesticides. In: DINAVER, R.C. (ed). *Pesticides in soil and water.* Madison. Soil Science Society of American.*

HANISCH, R.C. & McDEVITT, M.A. 1984. *Protocols for sampling and analysis of surface impoundments and land treatment disposal sites for VOCs.* EPA-EMB 68-02-3850, (Work Assignment 11. Technical Note). **

HERN, S.C. & MELANCON, S.M. 1986. *Vadose zone modeling of organic pollution.* Chelsea. Lewis Publishers. 295p.*

HIRATA, R.C.A.; CLEARY, R.W.; BASTOS, C.R. 1988. Amostragem de gases da zona vadosa: uma nova técnica para o estudo da contaminação das águas subterrâneas por solventes orgânicos voláteis. In: CONGR. BRAS. DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 4. São Paulo. *Anais*...São Paulo. ABAS. p.196-206.

HORITZ, L. 1988. *Geochemical techniques for petroleum exploration.* UNESCAP, CCOP/SOPAC *Technical Bull.* 3: p. 261-271.**

HOROWITZ, L. 1985. *Geochemical exploration for petroleum science.* In: API. **229** (4716):821-827.

HORVITZ, L. 1954. Near-surface hydrocarbons and petroleum accumulation at depth. *Mining Engineering,* **6**:1205-1209. **

HORVITZ, L. 1972. Vegetation and geochemical prospecting for petroleum. *Bull. of the American Association of Petroleum Geologists.* 56(5):925-940**

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO 1981. *Mapa geológico do Estado de São Paulo.* São Paulo, série monografias. (1). 2 vol.

INSTITUTO GEOLÓGICO 1989. *Mapeamento hidrogeológico da folha de Salto de Pirapora (1:50.000).* São Paulo, Instituto Geológico - Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. 67 p.

INSTITUTO GEOLÓGICO 1990. *Subsídios do meio físico geológico para o planejamento do uso e ocupação do solo na cidade de Sórocaba (SP).* São Paulo. Instituto Geológico - Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo. 2 vol.

JOHNSON, A.T. 1967. *Specific Yield: compilation of specific yield for various materials.* Washington. In: *U.S.G.S. Geological Survey Water Suply Paper.* 1662 D. 74 pg.

JOHNSON, R.L; PANKOW, J.F; CHERRY, J.A. 1987. Design of a ground water samples for collecting VOC and dissolved gases in small-diameter wells. *Ground Water.* 25(4): 448-454.*

JONES, V.T. & DROZD R.J. 1983. Predictions of oil or gas potencial by near-surface geochemistry. *Bull. of the American Association of Petroleum Geologists,* 67(6)932-952.**

JONES, V.T. & THUNE, H.W 1982. Surface detection of retort gases from an underground coal gasification reactor in Steeply Dipping Beds near Rawlins, Wyoming. In: ANNUAL FALL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS OF AIME, 57, New Orleans, Louisiana, 1982. *Proceedings...* New Orleans, AIME.**

JOSEPHSON, J. 1983. Restoration of aquifers. *Env. Sci. & Tech.* 17:347-350.

JURY, W.A; GROVER, R; SPENCER, W.F; FARMER, W.J. 1980. Modeling vapor losses of soil incorporated trialle. *Soil Science Society of American.* 44(3): 445-450.*

JURY, W. A.; SPENCER, W.F; FARMER, W.J. 1983. Behavior assessment model for trace organics in soil I. Model description. *Jour. Environ. Qual.* 12(4):558-564.*

JURY, W.A.; SPENCER, W.F.; FARMER, W.J. 1984 Behavior assessment model for trace organics in soil: II Chemical classification and parameter sensivity. *Jour. Environ. Qual.* 13(4): 567-572.

JURY, W.A; SPENCER, W.F; FARMER, W.J. 1984. Behavior assessment model for trace organics in soil III. Application of screening model. *Jour. Environ. Qual.* 13(4) 573-579.*

JURY, W.A; SPENCER, W.F; FARMER, W.J. 1984. Behavior assesment model for trace organic in soil IV. Review of experimental evidence. *Jour. Environ. Qual.* 13(4): 580-586. *

KANEMASU, E.T., W.L. POWERS, and SIJ, J.W. 1974. Field Chamber Measurements of CO_2 Flux from Soil Surface. Soil Science, 118(4):233:237.**

KARIMI, A.A. 1983. *Studies of the emission and control of volatile organics in hazardous waste landfills.* - California (University of Southern California, tese de doutorado, inédita)**

KARIMI, A.A; FARMER, W.J; CLIATH, M.M. 1987. Vapor-phase diffusion of benzene in soil. *Jour. Environ. Qual.* 16(1): 38-43.*

KERFOOT, H.B. 1988. Is soil-gas analysis an affective means of tracking contaminant plumes in ground water? What are limitations of the technology currently employed? *Ground Water Monitoring Review,* 8(2):54-58.*

KERFOOT, W.B. 1988. The soil-scrub process for rapid decontamination of gasoline-impregnated soil. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUND WATER MONIT AND GEOPHYSICAL METHODS. 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas Vol. I. AGWSE-NWWA. p. 121-134.

KERFOOT, H.B. & BARROWS, L.J. 1986. *Soil-gas measurement for detection of subsurface organic contamination report.* Contract 68-03-3245. Las Vegas, Nevada. Environment Monitoring Systems Laboratory. **

KERFOOT, H.B.; KOHOUT, J.A; AMICK, E.N. 1986. Detection and measurement of ground-water contamination by soil-gas analysis. In: NATIONAL HAZARDOUS WASTES AND HAZARDOUS MATERIALS CONFERENCE, 3, Atlanta, Georgia, 1986, NWWA.**

KERFOOT, H.B. & MAYER, C. 1986. The use of industrial hygiene samplers for soil-gas surveying. *Ground Water Monit. Rev.* 6(4): 74-78.

KERFOOT, H.B; MAYER, C.L; DURGIN, P.B; D'LUGOSZ, J.J. 1988. Measurement of carbon dioxide in soil gases for indication of subsurface hydrocarbon contamination. *Ground Water Monitoring Review.* 8(2): 67-71.*

KERFOOT, W.B. & SODERBERG, J. 1988. Three dimensional characterization of a vadose zone plume in irregularly interbedded silt and sand deposits. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE - NWWA. p. 1071-1087.*

KOERNER, R.M. & LORD, Jr. A.E. 1984. Nondestructive testing methods for detecting buried wastes. In: AIChE SUMMER NATIONAL MEETING. Philadelphia, Pennsylvania, 1984. *Proceedings*...Philadelphia. AIChE**

KRISTIANSSON, K. & MALMQUIST, L. 1982. Evidence of nondiffusive transport of 222 Rn in the ground and a new physical model for the transport. *Geophysics*, **47**(10):1444-1452.**

LaBRECQUE, D.J.; PIERETT, S.L.; BAKER, A.T.; HESS, J.W. 1984. *Hydrocarbon plume detection at stove pipe wells, California*. EPA-EMSL, 68-03-3050, Relatório Final. 34 p.**

LAPPALA, E.G. & THOMPSON, G.M. 1984. Detection of groundwater contamination by shallow soil gas sampling in the vadoze zone. theory and aplication. In: NATIONAL CONFERENCE ON MANAGEMENT OF UNCONTROLLED HAZARDOUS WASTE SITES. 5, Silver Springs, Maryland, 1984. *Proceedings*...Silver Springs. NWWA. p. 659-678.

LASKOWSKI, D.A; GORING, C.A.F.; McCALL, P.J.; SWANN, R. 1982. Terrestrial environment. In: CONWAY, R.A. (ed) *Environmental risk analysis for chemicals*. New York. Van Nostrand Reinhold Co. p. 198-240.

LAWRENCE, C.K. 1987. Modeling the transport of VOC in sensatureted media. Experimentals results. (Dept. of Civil Technology Michigan Technology Univesity of Houghton, Tese de Doutorado).**

LeGRAND, H.E. 1987. Radon & Radium emanations from fractured crystalline rocks - A conceptual hydrogeological model. *Ground Water*. **5**(1): 59-69.*

LOVELL, J.S., HALE, M., WEBB, J.S. 1980. Vapor geochemistry in mineral exploration. *Mining Magazine*, p. 229-239.**

MACKAY, D. 1981. *Environmental and laboratory rates of volatilization of toxic chemicals from water in hazard assessment of chemicals current developments*. Academic Press. New York. 1: 303 - 322.

MACKAY, D. & LEINONEN, P.J. 1975. Rate of evaporation of low-solubility contaminations from water brodies to atmosphere. *Environ. Science & Technology.* **9**(13): 1178-1180.*

MACKAY, D. & SHIU, W.Y. 1982. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Jour. Phys. Chem. Ref. Data.* **10**:1175-1199.

MANIAKAS, S. 1986. *Estudos geofísicos integrados à geologia da bacia hidrográfica do baixo rio Capivari, SP (Subgrupo Itararé e intrusivas associadas).* São Paulo. (USP-IG, tese de doutorado, inédita).

MARRIN, D.L. 1984. *Investigations of volatile contaminants in the unsaturated zone above TCE polluted ground water,* Relatório Final. U.S. EPA, Ada, Oklahoma.**

MARRIN, D.L. 1984. Remote detection and preliminary hazard evaluation of volatile organic contaminants in groundwater. (University of Arizone, tese de doutorado). 126 p.

MARRIN, D.L. 1985. Delineation of gasoline hydrocarbons in ground water by soil gas analysis. In: HAZARDOUS MATERIAL WEST CONFERENCE, Long Beach, California, 1985. *Proceeding...* Long Beach.**

MARRIN, D.L. 1987. Soil-gas sampling strategies: deep vs shallow aquifers. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONFERENCE ON AQUIFER RESTORATION, GROUND WATER MONITORING, AND GEOPHYSICAL METHODS. 1, NWWA, p 437. **

MARRIN, D.L. 1988. Soil-gas sampling and misinterpretation. *Ground Water Monitoring Review.* **8**(2): 51-54.

MARRIN, D.L. & THOMPSON, G.M. 1984. Remote detection of volatile organic contaminants in groundwater via shallow soil gas sampling. In PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUNDWATER - PREVENTION, DETECTION AND RESTORATION. A CONFERENCE AND EXPOSITION. Houston, Texas, 1984. *Proceedings*...Houston, NWWA/API. p. 172-187.

MARRIN, D.L & THOMPSON, G.M. 1987. Gaseous behavior of TCE overlying a contamineted aquifer. *Ground Water.* **25**(1): 21-27.*

MASON, E.A & EVANS, R.B. III 1969. Graham's Law: Simple demonstrations of gases in motion, Part I. Theory. *Jour. Chem. Educ.*, **46**(6): 358-363.

MATTHIAS, A.D.; BLACKMER, A.M; BREMNER, J.M. 1980. A simple chamber technique for field measurement of emissions of nitrous oxide from soils. *Jour. of Environ. Qual.*, 9(2):251-256.*

MAZZELLA, A.T.; PITCHFORD, A.M.; SCARBROUGH, K.R. 1987. *Geophysical and soil-gas investigations at Robins Air Force Base, Georgia,* U.S. EPA, EMSL-LV, Las Vegas, Nevada.**

McALARY, J.A. & BARKER, J.F. 1987. Volatilization losses of organics during ground water sampling from low permeability material. *Ground Water Monitoring Review.* 8(4): 63-68.*

McCARTHY Jr. J. H. 1972. Mercury vapor and other volatile components in the air as guides to ore deposits. *Jour. of Geochemical Exploration*, 1(2): 143-162.

McGUIRE, M.J. & SUFFET, I.H. (ed) 1980. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* Ann Arbor Science. 2v. 1097 p.

McKEE, J.E; LAVERTY, F.B; HERTEZ, R.M. 1972. Gasoline in groundwater. *Jour. WPCF.* 44(2): 293-302.*

McKINNON, R.J. & DYKSEN, J.E. 1984. Removing organics from groundwater through aeration plus. *Jour. of American Water Works Assoc.* Denver. p. 42-47.

McNAIR, H.M. 1978. Analytical systems for trace organic analysis. In: MATERIAL RESEARCH SYMPOSIUM, Gaiuthersb, Marylames, 1978, *Proceedings*...Gaiuthersb, 541-546. (Special Publication 519).**

MELANDER, W. & HORVATH, C. 1980. Thermodynamics of hydrophobic adsorption In: McGUIRE, M.J. & SUFFT, I.H. *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase.* v.1. Ann Arbous Science. p. 65-89.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA 1960. *Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado de São Paulo.* Serviço Nacional de Pesquisas Agronômicas. Rio de Janeiro. 634 p. (Boletim 12).

MONTEIRO, C.A. de F. 1973. *Dinâmica climática e as chuvas no Estado de São Paulo.* São Paulo. Departamento de Geografia, USP. 54 p.

MUNZ, C. & ROBERTS, P.V. 1987. Air-water phase equilibria of V.O. solute. *Research & Tech. Jour.* AWWA. p. 62-69.

MURIN, C.J. & SNOEYINK, V.L. 1979. Competive adsorption of 2,4 dichlorophenol & 2.4.6. trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environm Scien. & Techn.* p. 305-311.

NADEAUX, P.J.; STONE, T.S.; KLINGER, G. 1985. Sampling soil vapors to detect subsurface contamination: a techinique and case study. Proc. of the NWWA Conf. on Characterization and Monitoring of the Vadose Zone. Denver, p. 19-21.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES 1971. *Guidelines for drinking water and health.* Washington D.C. p. 703-782.

NEGLIA, S. & FAVRETTO, L. 1962. Study of an analytical method for the execution of surface geochemical prospecting for petroleum and natural gas. In: INTERNATIONAL MEETING AN ADVANCE IN ORGANIC GEOCHEMISTRY. Milão, Itália, 1962. *Proceeding*...Milan, 15:185-195.**

NEWMAN, W.; ARMSTRONG, J.M. e ETTENHOFER, M. 1988. An improved soil gas survey method using adsorbant tubes for sample collection. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONFERENCE ON AQUIFER RESTORATION, GROUND WATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS, 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings*...Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1033-1049.

O'BRIEN, R.P. & STENZEL, M.H. 1984. Pilot studies, combining granular activated carbon and air stripping for treatment of contaminated groundwater. In: ANUAL CONFERENCE OF AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Denver, 1984. *Proceedings*...Denver. AWWA p. 10-14.

O'CONNOR, D.J. 1983. Wind effects on gas liquid transfer coeficients. *Jour. Environ. Engin.* **109** (3):731-752.

O'CONNOR, D.J.; FARLEY, K.J. & SCHNOOR, J.L. 1987 *Modeling of fate and effects of toxic substances in surface and groundwater.* New York. Manhattan College New York. p. 2-41-2-45.

PEARSON, J.E; RIMBEY, D.H.; JONES, G.E. 1965. A soil-gas emanation measurement system used for radon-222. *Jour. of Applied Meteorology*, 4:349-356.

PITCHFORD, A.M. & SCARBROUGH, K.R. 1987. *Soil-gas investigations at Tinker Air Force Base, Oklahoma*; U.S.EPA, EMSL-LV, Las Vegas, Nevada. **

PITCHFORD, A.M.; MAZZELLA, A.T.; SCARBROUGH, K.R. 1987. *Geophysical and soil-gas investigations at Holloman Air Force Base. New Mexico*, TS-AMD-87580, U.S. EPA, EMSL-LV, Las Vegas, Nevada.**

PITCHFORD, A.M.; MAZZELLA, A.T.; SCARBROUNGH, K.R. 1988. *Soil gas and geophysical tecniques for detection of subsurface organic contamination.* Versão preliminar. U.S. EPA. Las Vegas. 220 pp.

POGORSKI, L.A. & QUIRT, G.S. 1981. Helium emanometry in exploring for hydrocarbons: part I. In: *Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas*, 2. Dallas, Texas, 1979 Southern Methodist University Press. p. 124-135.**

RADIAN CORPORATION 1984. *Soil gas sampling techniques of chemicals for exposure assessment, Bonifay spill site data volume.* EPA-EMSL 68-02-3513. (Work Assignment, 32).**

RADIAN CORPORATION 1985. *Detection of hydrocarbon in groundwater by analysis of soil gas vapor.* API reporter. 73 pp.

RAO,R.S.C; HORNSBY, A.G; KILCREASE, D.P; NKEDI-KIZZA, P. 1985. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: model development and preliminary evaluation. *Journ. Environ. Qual.* 14(3); 376-383.*

REICHARDT, K. 1985. *Processo de transferência no sistema solo-planta-atmosfera.* Campinas. Fundação Cargill, 445 p.

RICHERS, D.M.; REED, R.J.; HORSTMAN, K.C.; MICHELS, G.D.; BAKER, R.N.; LUNDELL, L.; MARRS, R.W. 1982. Landsat and soil-gas geochemical study of Patrick Draw Oil Field, Sweetwater Country, Wyoming. *Bull. of the American Association of Petroleum Geologists,* 66(7):903-922.**

ROUSE, G.E. 1984. *Sulfur gas geochemical detection of hydrothermal systems,* DOE/ID/12063, 27 p.**

RUSSELL, E.J. & APPLEYARD, A. 1915. The atmosphere of the soil: Ha composition and the causes of variation. *Jour. of Agricultural Science,* 7(1):1-43.**

RYDEN, J.C.; LUND, L.J.; FOCHT, D.D. 1978. Direct in-field measurement of nitrous oxide flux from soils. *Soil Science Society of America Jour.,* 42:731-737.**

SCHALLA, R; MYERS, D.A.; SIMMONS, M.A.; THOMAS, J.M.; TOSTE, A.P. 1988. The sensitivity of four monitoring well sampling systems to low concentrations of three volatile organics. *Ground Water Monitoring Review.* 8 (3):90-96.

SCHMIDT, C.E 1983. McColl Phase II, characterization of the atmospheric contaminant emissions from the McColl site, Fullerton, California. Technical Memorandum to California Departament of Health Services.**

SCHMIDT, C.E.; BALFOUR, W.D.; COX, R.D. 1982. Sampling techniques for emissions measurement at hazardous waste sites. In: NATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON MANAGEMENT OF UNCONTROLLED WASTE SITES, 3, Washington, D.C., 1982. *Proceedings...* Washington, D.C. NWWA.**

SCHMIDT, C.E.; EKLUND, B.M.; COX, R.D.; STEINMETZ, J.I. 1983 Quantification of gaseous emission rates from soil surface. In: RADIAN CORPORATION. *Soil gas sampling techniques of chemicals for exposure assessment.* Relatório interno. EPA-EMSL 68-02-3513, (Work Assignment 32).**

SCHWILLE, F. 1988. *Dense chlorinated solvents in porous fractured media. Model experiments.* Traduzido por James F. Pankow (Versão em lingua inglesa). Chelsea Lewis Publishers. 2º ed. 146 p.*

SEIDEMANN, R.H. 1988. *Gaseous transport in the vadose zone control simulation using the discrete state comportament model.* (Dept. of Hydrology and Water Resources, University of Arizona tese de doutorado, inédito).**

SEKULIC, T.S. & DELANEY, B.T. 1984. Assessing hazardous waste treatment facility fugitive atmospheric emissions. In: SYMPOSIUM ON FUGITIVE EMISSION MEASUREMENT AND CONTROL, 4, p. 119-135.**

SHANGRAW, T.C.; MICHAUD, D.D.; MURPHY, T.M.; YU., J.K. 1988. Verification of the utility of a Photovac gas chromatograph for conduct of soil gas surveys. In: NATIONAL OUTDOOR ACTION CONF. ON AQUIFER RESTORATION, GROUNDWATER MONITORING AND GEOPHYSICAL METHODS. 2, Las Vegas, 1988. *Proceedings...*Las Vegas. AGWSE-NWWA. p. 1089-1108.

SILKA, L.R. 1988. Simulation of vapor transport through the unsatured zone - Interpretation of soil-gas surveys. *Ground Water Monit. Rev.* 8(2):115-124.

SMITH, K.A. 1983. Gas chromatographic analysis of the soil atmosphere. In: Smith K.A. (Ed.) *Soil analysis.* Marcel Dekker, Inc. New York. p. 407-454.**

SMITH, G.H. & ELLIS, M.M. 1963. Chromatographic analysis of gases from soils and vegetation, related to geochemical prospecting for petroleum. *Bull. of the American Association of Petroleum Geologist*, 47(11):1897-1903.**

SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; SINELLI, O.; WERNICK, E.; WU, F.T.; FIORI, A.P. 1977. Associações litológicas do Subgrupo Itararé e sua interpretação ambiental. *Rev. Bras. Geoc.* 7:131-149.

SOLI, G.G. 1957. Microorganisms and geochemical methods of oil prospecting. *Bull. of the American Association of Petroleum Geologists*, **41** (1):134-145.

SPITTLER, T.M., CLIFFORD, W.S., FITCH, L.G. 1985. Method for detection of organic vapors in the vadose zone. NATIONAL WATER WELL ASSOCIATION MEETING, Baltimore, Maryland, 1985. *Proceedings*...Baltimore.NWWA. **

STAPLES, C.A. & GEISELMANN, S. 1988. Gasolvent influence on organic solute retardation factor. *Groundwater*. **26**(2): 192-198.*

STONESTROM, D.A. 1988. Trapped soil air: Its water-content dependence and relation to air permeability. In: GROUND-WATER HYDROLOGY AND GROUND-WATER CHEMISTRY. Golden, Colorado, 1988. *Proceedings*... Golden. U.S. Geological Survey Water Resources Division.*

SWALLOW, J.A. & GSCHWEND, P.M. 1983 Volatilization of organic compounds from unconfined aquifers. In: NATIONAL SYMPOSIUM ON AQUIFER RESTORATION AND GROUND WATER MONITORING. 3, Columbus, Ohio, 1983. *Proceedings*... Columbus. NWWA p. 327-333.**

TACKETT, J.L. 1968. Theory and application of gas chromatography in soil aeration research. *Soil Science Society of American Jour.*, **32**(3): 346-350.**

THOMPSON. G.M. & THOMSON, K. 1983. Soil gas study of volatile organic contaminants above a partion of the TCE contaninated aquifer in the southwestern part of Tucson, Arizona. U.S. Dept. of Interior, Contract # 14-34-001-1103. Completion report.*

THOMPSON, G.M. & MARRIN, D.L. 1987. Soil gas contaminant investigation: a dynamic approach. *Ground Water Monit. Rev.* Verão. p. 88-93.

THOMSON, K.A. 1985. *Vertical diffusion of selectec volatile organic contaminants through unsaturated soil from a water table aquifer, field and laboratory studies.* Tucson (University of Arizona, dissertação de mestrado, inédito).**

THOURBURN, S., COLENUTT, B.A.; DOUGLAS, S.G. 1979. The sampling and gas chromatographic analysis of gases from landfill sites. *Intern. Jour. of Environ. Analytical Chemistry*, **6**:245-254.**

TRACER RESEARCH CORPORATION 1988. *Soil gas contaminant investigation services.* Folheto publicitário. Tucson. 12 p.

TRIBODEAUX, L.J. 1979. *Chemodynamics: Environmental movement of chemicals in air, water and soil.* New York. John Wiley and Sons.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, ENVIRONMENTAL. 1984. Unsaturated zone monitoring for hazardous waste land treatment units. Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Envelopment and Office of solid Waste and Emergency Response. U.S. EPA. (Versão preliminar).**

VAN BABEL, C.H.M. 1965. Composition of Soil Atmosphere. In: BLACK, C.A., (Ed) *Methods of soil analysis part 1*, American Society of Agronomy, Inc., Madison, Wisconsin, cap. 22. p. 315-318.**

VOORHEES, K.J. 1984. *Application of a new technique for the detection and analysis os small quantities of contaminants in the soil.* Petrex Sales Literature.**

WALLINGTON, E.D.; DIGIANO, F.A.; MILLER, C.T. 1988. Evaluation of a carbon adsorption method for sampling gasoline vapors in the subsurface. *Groundwater Monit. Rev.* **8** (4):85-92.

WALTHER, E.C.; LaBRECQUE, D.D.; WEBER, D.D.; EVANS, R.B.; VANEE, J.F. 1983. Study of subsurface contamination with geophysical monitoring methods at Henderson, Nevada. In: NATIONAL CONFERENCE ON MANAGEMENT OF UNCONTROLLED HAZARDOUS WASTE SITES, Washington, D.C. 1983, *Proceedings*...Washington. NWWA. p. 28-36.**

WALTHER, E.G., PITCHFORD, A.M.; OLHOEFT, G.R. 1986. Strategy for detecting subsurface organic contaminants. In: CONFERENCE ON PETROLEUM HYDROCARBONS AN ORGANIC CHEMICALS IN GROUND WATER, Dublin, 1986. *Proceedings*...Dublin. NWWA/API.**

WEBER, W.J. 1984. Evalution of a technology. *Jour. of Env. Eng.* **110** (5):899-916.

WEEKS, E.P. 1978. *Field determination of vertical permeability to air in the unsatured zone.* Washington. USGS. 41p. (Geological Survey Professional Paper. 1051).*

WEEKS, E.P. s.d. Methods for estimating gaseous diffusion parameters in the unsaturated zone. In: Memories of the 17 th International Association of Hydrogeologists. IAH. p. 209-222.

WETHEROLD, R.D. & BALFOUR, W.D. 1985. Volatile emissions from land treatment systems. In: LOEHR, R.C. & MALINA, J.F. (ed) *Land treatment: a hazardous waste management alternative.* WATER RESOURCES SYMPOSIUM, 13. p. 273-295.

WILSON, L.G. 1983. Monitoring in the vadose zone: Part III. *Groundwater Monit. Rev.* p. 155:166.**

WILSON, J.T.; ENFIELD, C.G.; DUNLAP, W.J.; COSBY; R.L., FOSTER D.A.; BASKIN, L.B. 1981. Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil. *Jour. Environ. Qual.* **19** (4):501-506.

WILSON, J.T. & McNABB, J.F. 1983. Biological transformation on of organic pollutants in ground water. *Transaction American geophysical Union*. **64**(33):505p.

WITTMAMM, S.G.; QUINN, K.J.; LEE, R.D. 1985. Use of soil gas sampling techniques for assessment of groundwater contamination. In: PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICAL IN GROUNDWATER - PREVENTION, DETECTION AND RESTORATION. A CONFERENCE AND EXPOSITION. Houston, Texas, 1985. *Proceedings*...Houston. API-NWWA. p. 291-309.

WORLD HEALTH ORGANIZATION 1986. *Guidelines for drinking water qual.* Geneve. WHO. 2 vol.

YAMAGUCHI, M., HOWARD, F.D., HUGHES, D.L., FLOCKER, W.J. 1962. An improved technique for sampling and analysis of soil atmospheres. *Soil Science Society of America* Jour. **26**(5):512-513.**

ZIMMERMAN, P. 1977. Proceedures for conducting hydrocarbon emission inventories of biogenic sources and some results as diferent investigations. In: EPA EMISSION INVENTORY/FACTOR WORKSHOP. *Proceedings*...Raleigh, North Carolina, 1977 U.S. EPA. **