UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC
30900005352

CONTAMINAÇÃO DE AQÜIFEROS POR HIDROCARBONETOS PROVENIENTES DE VAZAMENTOS DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO SUBTERRÂNEO

Everton de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Robert William Cleary, PhD.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome	ass.
Presidente:	A.C.Rebouças	
Examinadores:	S.M.Branco	
	J.M.B.Mendes	

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T 598 e 2
U. S. P.

SÃO PAULO
1992

a Adriana

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T598.e.2
U. S. P.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Robert W. Cleary, PhD., pela orientação, estímulo e amizade.

Em especial aos colegas Adalberto da Silva e Marcos A. Mattiusso Marques pela colaboração nos trabalhos e discussões constantes.

A Ivan Bonini, Miguel di Ciurcio, Edwal Teixeira Ramos pelo apoio ao projeto e liberdade para a utilização dos dados.

Ao eng. Rodrigo C. A. Cunha e ao geól. Elton Gloeden, pelo incentivo e colaboração.

Ao geól. Antonio A. Tognon e ao técnico Mário L. C. de Almeida do IPT, pelas discussões e utilização do laboratório de análise de solos.

Aos desenhistas Luiz A. Ribeiro e Jayme Vergilio, pelo profissionalismo e compreensão.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente apoiaram, incentivaram e acreditaram no trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Instituto de Geociências
BIBLIOTECA
T598 e.2
U. S. P.

INDICE

INDICE i

INDICE DE ILUSTRAÇõES iv

INDICE DE TABELAS vi

RESUMO vii

ABSTRACT viii

1. INTRODUÇAO 1

2. APRESENTAÇAO DO PROBLEMA: POTENCIAL DE POLUIÇAO NO MUNICIPIO DE SAO PAULO 3

2.1. Tanques de Armazenamento Subterrâneo (TAS) 3
2.2. Poluição de Aguas Subterrâneas 8
2.3. Incêndio e Explosões 10
2.4. Situação Legal 11

3. CONHECIMENTO DO PROBLEMA: CARACTERIZAÇAO E COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE 15

3.1. Introducão 15
3.2. Caracteristicas da Gasolina 15
3.3. Caracterização das Fases de Hidrocarbonetos 19

3.3.1. Fase Sorvida 21
3.3.2. Fase Livre 26
3.3.3. Fase Dissolvida 30
3.3.4. Fase Vapor 32

3.4. Velocidade da Pluma de Contaminação 32

4. O CASO DE CONTAMINAÇÃO DE AGUAS SUBTERRANEAS POR GASOLINA PROVOCADO POR VAZAMENTO DE TANQUE DE ARMAZENAMENTO SUBTERRANEO EM DIADEMA, SP 37

4.1. Introdução 37
4.2. Localização da Area 38
4.3. Metodologia 39

4.3.1. Levantamento Preliminar de Dados 39
4.3.2. Investigação do Vazamento 40
4.3.3. Locação e Instalação de Poços de Observação 40
4.3.4. Coleta de Amostras Indeformadas 45
4.3.5. Plani-altimetria e Potenciometria 46
4.3.6. Testes de Condutividade Hidráulica 46

4.3.6.1. Testes de Condutividade Hidráulica "In Situ" 46
4.3.6.2. Testes de Condutividade Hidráulica em Laboratório 50

4.3.7. Densidade e Porosidade do Aqüífero 52
4.3.8. Coleta de Amostras de Solo para Análise Química 52
4.3.9. Coleta de Amostras de Agua para Análise Quimica 53
4.3.10. Análises Químicas 54
4.3.11. Definição da Extensão da Contaminação 54

4.4. Apresentação e Discussão dos Resultados 55

4.4.1. Geologia 55
4.4.2. Hidrogeologia 58

4.4.2.1. Potenciometria 59
4.4.2.2. Condutividade Hidráulica 61

4.4.2.2.1. "In Situ" 61
4.4.2.2.2. Em Laboratório 62

4.4.2.3. Densidade e Porosidade 64
4.4.2.4. Velocidade da Agua Subterrânea 65

4.4.3. Caracterização da Contaminação 65

4.4.3.1. Contaminação do Solo 65
4.4.3.2. Contaminação da Agua Subterrânea ... 67
4.4.3.3. Velocidade dos Contaminantes 76

4.4.3.3.1. Fase Livre 76
4.4.3.3.2. Fase Dissolvida 78

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS 80

6. CONCLUSÕES 82

7. BIBLIOGRAFIA 84

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 87

ANEXO I 90
ANEXO II 99

INDICE DE ILUSTRAÇõES

FIGURA 2.1 - Distribuição da quantidade de postos de serviço 5

FIGURA 2.2 - Volumes dos Tanques de Armazenamento Subterrâneos para gasolina e para o total de combustíveis dos postos revendedores 6

FIGURA 2.3 - Histograma mostrando o número de postos de gasolina na cidade de São Paulo .. 7

FIGURA 2.4 - Area de 14 Km^2 da cidade de São Paulo com poços e postos de gasolina 9

FIGURA 2.5 - Postos de gasolina localizados próximos aos túneis do Metrô 10

FIGURA 3.1 - Exemplo de contaminação gerada por vazamento de tanque de armazenamento subterráneo 20

FIGURA 3.2 - Produto retido nos poros 22

FIGURA 3.3 - Efeito de camadas de diferentes condutividades hidráulicas na migração do produto pela zona não saturada (migração horizontal) 25

FIGURA 3.4 - Gasolina deprimindo o lençol freático 26

FIGURA 3.5 - Espessura aparente de produto dentro do poço de observação 28

FIGURA 3.6 - Efeitos da flutuação do lençol freático 29

FIGURA 4.1 - Localização da área 38

FIGURA 4.2 - Posição do filtro 42

FIGURA 4.3 - Esquema dos poços de observação 44

FIGURA 4.4 - Permeâmetro de carga constante 50

FIGURA 4.5 - Perfis geológicos do local
(a) entre os poços P-1 e ST-3 56
(b) entre os poços P-3 e ST-5 57

FIGURA 4.6 - Vista em planta da posição dos perfis 58

FIGURA 4.7 - Planta plani-altimétrica 59

FIGURA 4.8 - Mapa potenciométrico 60

FIGURA 4.9 - Gráficos exibindo a plotagem dos valores do "slug-test" do poço P-1 62

FIGURA 4.10 - Extensão da Pluma de Contaminação (limite de 10 ppb) 69

FIGURA 4.11 - Curvas de isoconcentração para BTEX 70

FIGURA 4.12 - Curvas de isoconcentração para benzeno 71

FIGURA 4.13 - Curvas de isoconcentração para tolueno 72

FIGURA 4.14 - Curvas de isoconcentração para etilbenzeno .. 73

FIGURA 4.15 - Curvas de isoconcentração para xilenos 74

FIGURA 4.16 - Histogramas do armazenamento de combustível Meses de junho e julho de 1990 77

INDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 - Distribuição dos postos de gasolina por estados brasileiros 4

TABELA 2.2 - Regiões administrativas do Município de São Paulo 7

TABELA 3.1 - Composição de uma gasolina regular 16

TABELA 3.2 - Valores documentados de densidade e viscosidade para água e alguns combustíveis .. 18

TABELA 3.3 - Distribuição das fases do contaminante 20

TABELA 3.4 - Valores típicos de saturação residual da zona não saturada 23

TABELA 4.1 - Profundidades das amostras de solo 53

TABELA 4.2 - Valores de recuperação do nível d´água para o poço P-1 61

TABELA 4.3 - Ensaio de condutividade hidráulica em laboratório 63

TABELA 4.4 - Dados utilizados para o cálculo da densidade e porosidade 64

TABELA 4.5 - Resultados das análises de solo 66

TABELA 4.6 - Acuidade das análises de solo 66

TABELA 4.7 - Resultados das análises de água 67

TABELA 4.8 - Valores de coeficiente de retardamento e velocidade retardada 79

RESUMO

Esta dissertação apresenta o problema da contaminação de solo e água subterrânea por gasolina proveniente de tanque de armazenamento subterrâneo (TAS). O vazamento de gasolina, além do risco de incêndio e explosão, apresenta risco à saúde, pois alguns de seus mais de 200 compostos são reconhecidos carcinogênicos.

O Município de São Paulo foi tomado como exemplo para mostrar o perigo representado por estas fontes potenciais por possuir 7,6% dos mais de 21.000 postos revendedores de combustíveis do país, totalizando 358 milhões de litros de capacidade de armazenamento, com a gasolina representando 68% deste total. As águas subterrâneas provenientes de poços tubulares e cisternas contribuem com 30% dos mais de 51 m^3/s de água consumidos no município. Os poços tubulares correspondem a 13% do total de água consumida.

A gasolina proveniente de um vazamento se distribui em subsuperfície por três fases distintas de contaminação. Uma fase livre, que flutua sobre o lençol freático. Uma fase sorvida, que fica retida no solo. E uma fase dissolvida transportada pela água subterrânea, que apresenta o maior volume de material contaminado.

Uma metodologia para caracterização deste tipo de contaminação é apresentada, incluídos testes de laboratório e "in situ" para determinação das características do aqüífero. A progressão da pluma de contaminação é avaliada em função dos coeficientes de retardamento e respectivas velocidades retardadas de alguns de seus compostos.

ABSTRACT

This thesis presents the problem of soil and groundwater contamination from gasoline underground storage tanks releases. Gasoline leaking presents potential health impact on drinking water contaminated as well as fire and explosion hazards. Gasoline contains more than 200 different compounds, some of them known carcinogen.

The Municipality of São Paulo was taken as an example to show the potential threat of underground storage tanks distribution. São Paulo has 7.6% of the more than 21,000 services stations in Brazil, with 358 million liters of storage capacity, gasoline representing 68% of this total. Groundwater from deep and dug wells supplies 30% of the approximately 51 m^3/s the city uses. Deep wells supplies 13% of this total.

Leakage of gasoline presents three distinct phases of contamination. The free phase, that floats on the water table. The sorbed phase, retained in the soil pores. And the dissolved phase, transported by the groundwater flow, which represents the major amount of contaminated material.

A gasoline release assessment methodology is presented, including laboratory and field methods of aquifer evaluation. The contamination plume progress is characterized by its retardation factors and retardated velocities of some of its compounds.

1. INTRODUÇAO

O vazamento de gasolina de tanques de armazenamento subterrâneo (TAS) constitui-se num objeto de grande preocupação pelos seus riscos de incêndio, explosões e contaminação do solo e água subterrânea. A experiência mostra que estes tanques, construídos em chapa de aço, corroem e vazam num período médio de 20 anos a partir de sua instalação.

Nos anos 70 o Brasil passou por um grande desenvolvimento econômico, com um conseqüente incremento no número de postos revendedores de combustível, ou postos de gasolina. Pode-se traçar um paralelo neste sentido com os E.U.A. em relação aos anos 60, sendo que no final de década de 70 e durante a década de 80 observou-se naquele país um acréscimo substancial na quantidade de tanques que apresentaram vazamento.

Esta dissertação alerta para o problema através do exemplo do Município de São Paulo, que apresenta a maior concentração de tanques de armazenamento subterrâneo do país, muitos deles próximos a poços tubulares de hotéis, indústrias, condomínios etc.

A gasolina comporta-se como um contaminante complexo em subsuperfície, devido às suas características físico-químicas como densidade, viscosidade e composição química.

A descontaminação natural do sítio atingido, por efeito da degradação biológica do contaminante, pode levar anos. A remediação artificial exige uma caracterização detalhada e criteriosa da distribuição do produto no aqüífero.

O estudo de caso de vazamento de gasolina proveniente de rompimento de TAS ocorrido em Diadema, SP, tem como objetivo a apresentação de uma metodologia para a caracterização das fases da contaminação através da determinação das características do aqüífero e concentrações dos contaminantes. A evolução da pluma

de contaminação é avaliada em função dos coeficientes de retardamento dos contaminantes do grupo de indicadores BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e da velocidade da água subterrânea.

2. APRESENTAÇAO DO PROBLEMA: POTENCIAL DE POLUIÇAO NO MUNICIPIO DE SAO PAULO

A cidade de São Paulo encontra-se atualmente sob uma ameaça constante de acidentes e poluição pelo vazamento de combustíveis derivados de petróleo. Neste momento existem centenas de tanques de armazenamento de combustíveis vazando ou na iminência de vazamento. Estes números deverão atingir os milhares nos próximos cinco anos. A ocorrência de vazamento configura perigo constante de *incêndio* ou *explosão* nos locais atingidos. Vapores de gasolina podem explodir sem ignição prévia ao atingirem concentrações da ordem de 14.000 ppm no ar, quando a mistura de combustível mais comburente é suficiente para que haja combustão espontânea. Além disso, alguns dos mais de 200 compostos orgânicos presentes na composição da gasolina e dos mais de 400 presentes na composição do óleo diesel são reconhecidos *carcinogênicos*.

A grande variedade e dispersão das fontes potencializa muito este tipo de poluição e seus riscos inerentes. Estas fontes podem ser refinarias, dutos de transporte de produtos derivados de petróleo, grandes tanques aéreos (localizados em superfície) das companhias distribuidoras, tanques de armazenamento subterrâneos (TAS) e suas tubulações e bombas acessórias. Estes últimos encontram-se dispersos principalmente em postos revendedores de combustível, mas também, em escala comparável, em garagens de empresas públicas, empresas de transportes, indústrias, aeroportos etc.

2.1 Tanques de Armazenamento Subterrâneo (TAS)

Segundo os levantamentos realizados pelo extinto CNP, o Brasil contava em 1987 com uma rede de 21.344 postos revendedores, 5424 dos quais localizados no Estado de São Paulo como mostra a Tabela 1, abaixo. Desse total, o Município de São Paulo participa com 1618 postos, correspondendo a 30% dos postos

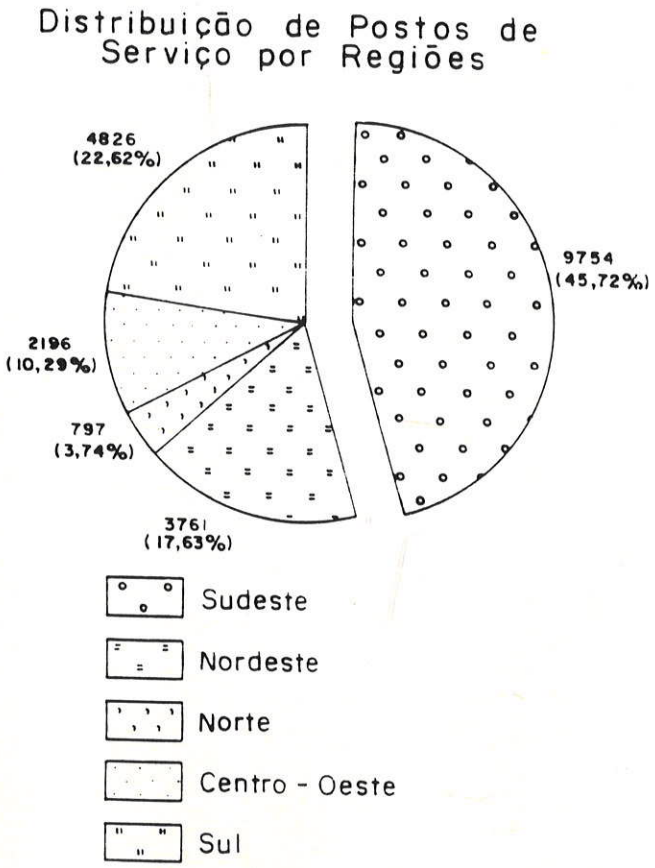
postos do Estado e 7,6% do país. Quando são considerados os municípios circunvizinhos pertencentes à região metropolitana de São Paulo, estes números saltam para 2500 postos, ou 40% do Estado e 12% do país, respectivamente (Oliveira et al., 1990).

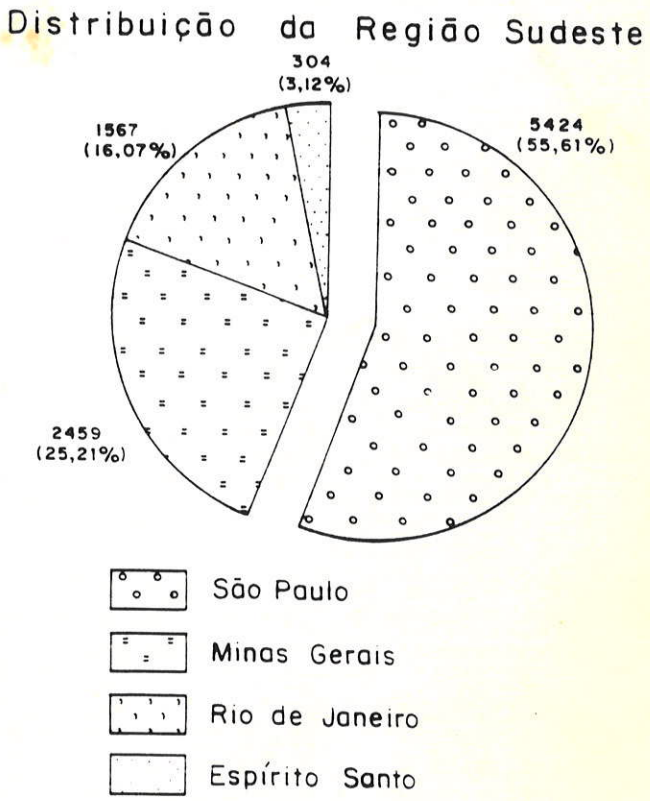
TABELA 2.1 - Distribuição dos Postos de Gasolina por Estados brasileiros (Oliveira et al., 1990)

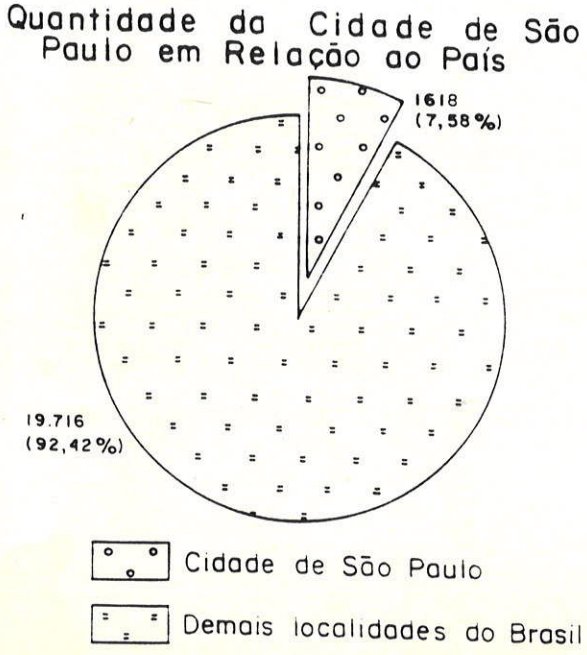
Estado	Postos	Estado	Postos
Rondonia	153	Minas Gerais	2459
Acre	34	Espírito Santo	304
Amazonas	172	Rio de Janeiro	1567
Roraima	25	São Paulo	5424
Pará	391	REG. SUDESTE	9754
Amapá	22	Paraná	1868
REG. NORTE	797	Santa Catarina	942
Maranhão	326	R.G. do Sul	2016
Piauí	192	REG. SUL	4826
Ceará	552	M.G. do Sul	481
R.G. do Norte	242	Mato Grosso	605
Paraíba	316	Goiás	989
Pernambuco	724	Distrito Federal	121
Alagoas	229	REG. CENTRO-OESTE	2196
Sergipe	153		
Bahia	1027	TOTAL DO	
REG. NORDESTE	3761	BRASIL	21334

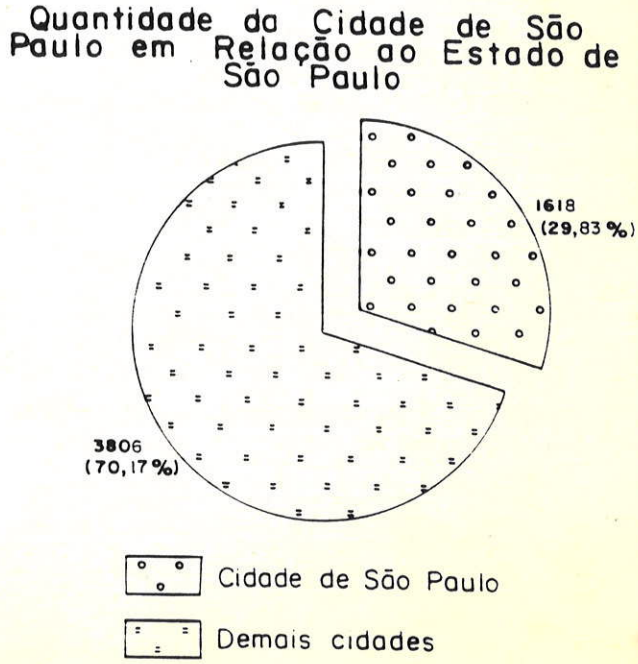
A participação do número de postos do Município de São Paulo, da Região Metropolitana da Grande São Paulo e do Estado de São Paulo está ilustrada na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Distribuição da Quantidade de Postos de Serviço









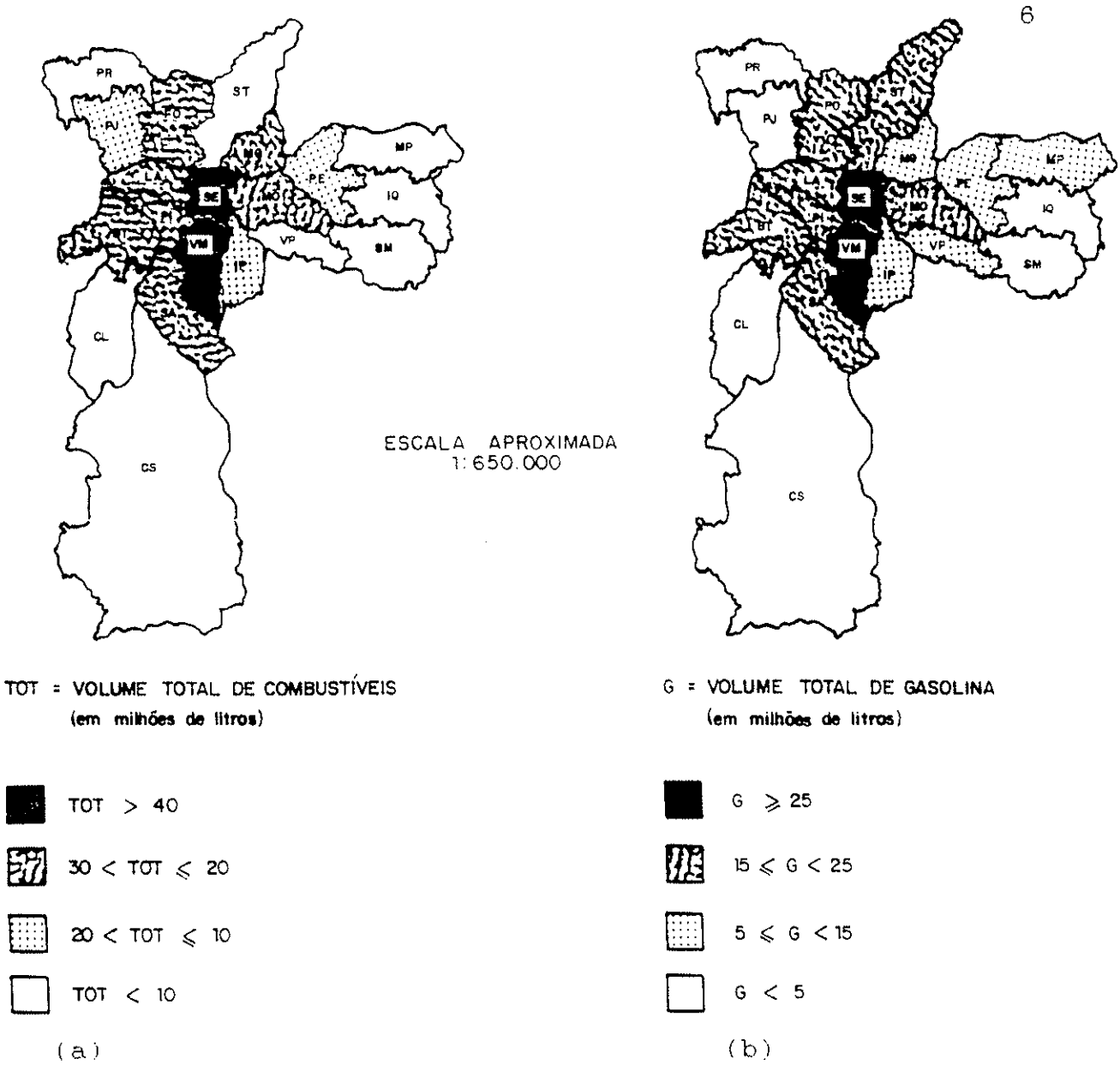


FIG.2.2- Volumes das TAS para gasolina e para o total de combustíveis dos postos revendedores.

A capacidade total de armazenamento de combustível no Município de São Paulo é de 358 milhões de litros, incluindo gasolina, álcool e diesel. Nestas quantidades não estão incluídos os tanques de propriedade de garagens privadas, indústrias, órgãos públicos e aeroportos, que armazenam largas quantidades de combustível, como já foi mencionado anteriormente.

A distribuição de combustíveis no Município de São Paulo está ilustrada na Figura 2.2 (a), onde foram agrupadas as quantidades por Administração Regional, apresentadas na Tabela 2.2. A gasolina, Figura 2.2 (b), representa uma parcela de 68% deste total, distribuída segundo o mesmo critério.

Tabela 2.2 - Regiões Administrativas do Municipio de São Paulo

Sigla	Região	Sigla	Região
VM	Vila Mariana	MO	Moóca
LA	Lapa	ST	Santana
PE	Penha	SE	Sé
IP	Ipiranga	PI	Pinheiros
BT	Butantã	VP	Vila Prudente
SA	Santo Amaro	CL	Campo Limpo
CS	Capela do Socorro	PR	Perus
PJ	Pirituba	FO	Freguesia do ó
MP	São Miguel Paulista	IQ	Itaquera
SM	São Mateus	MG	Vila Maria

Durante os anos 70, o Brasil teve um grande desenvolvimento econômico, aumentando, conseqüentemente, a sua quantidade de postos revendedores de combustível, como mostra o histograma abaixo, relativo ao município de São Paulo. A experiência na Europa e Estados Unidos mostrou que *tanques subterrâneos* de gasolina *corroem e vazam num período médio de 20 anos após sua instalação*, desde que não disponham de proteção catódica. Em muitos casos, pelo menos metade destes tanques vazam antes de 15 anos de idade.

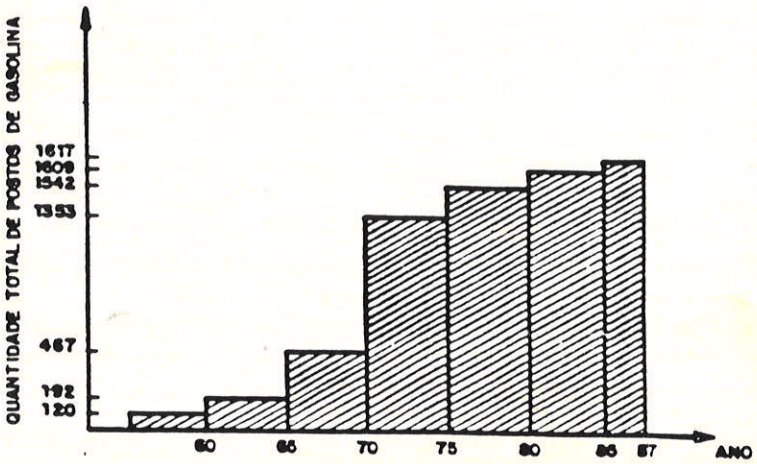


FIG.2.3 - Histograma mostrando o nº de postos de gasolina na cidade de São Paulo.

Além dos tanques, vazamentos de tubulações relacionadas a instalações mal realizadas ou danos nas peças ocorrem dentro dos primeiros 10 anos após a instalação. Atualmente, do total de postos do Município de São Paulo, 647 estão em funcionamento há mais de 20 anos e, até 1995, 1300 postos já terão atingido esta idade, correspondendo a 80% dos postos do município (Figura 2.3).

Existem poucos dados publicados sobre vazamentos de gasolina em São Paulo, ou em qualquer lugar no Brasil. Os órgãos responsáveis pelos problemas ambientais e de segurança como a CETESB, prefeituras e corpo de bombeiros somente são notificados em circunstâncias excepcionais, como grandes vazões visíveis em porões ou subterrâneos das vizinhanças com perigo de fogo ou explosão iminente. A maior parte dos vazamentos são reportados pelo proprietário do posto de gasolina para o seu distribuidor, que inspeciona e substitui o tanque avariado. Em geral, o produto livre e dissolvido, bem como as quantidades residuais no solo, não são removidos do aqüífero. Isto acontece a despeito do potencial de impacto à saúde que pode advir da contaminação da água subterrânea por compostos de gasolina.

2.2. Poluição de Águas Subterrâneas

O município de São Paulo é abastecido por uma quantidade de água subterrânea estimada em aproximadamente 13% dos 51 m^3/s de água consumida na cidade (Tinoco et al, 1990) obtidas através de aproximadamente 7000 poços tubulares profundos, que atendem principalmente a indústrias, onde o custo da água é fator importante e o racionamento indesejável. Grandes hotéis e condomínios também se utilizam vantajosamente deste recurso. A SABESP - Companhia de Saneamento básico do Estado de São Paulo - opera 35 destes poços (Tinoco et al, 1990) para abastecimento público. Além destes, existem milhares de poços do tipo cisterna que, em geral, não ultrapassam 20 metros de profundidade e encontram-se preferencialmente em locais não atendidos pela rede de abastecimento público ou em locais onde a complementação deste abastecimento se faz necessária.

Apesar dos 7.000 poços tubulares registrados no Município de São Paulo, é provável, entretanto, que existam milhares de outros poços não registrados. Por exemplo, Pacheco (1984), numa área de 100 km² do município, encontrou 475 poços, 92% a mais do que os 247 registrados pelo DAEE para a mesma área.

A utilização destas águas é de grande interesse para o Município, pois estão melhor protegidas que os mananciais de superfície. Entretanto, o potencial de contaminação para poços municipais, industriais e residenciais pode ser inferido pela Figura 2.4, que ilustra uma situação típica na cidade de São Paulo, para uma área de 14 km², onde foram plotadas possíveis plumas de contaminação geradas por vazamentos de TAS notificados à CETESB, mostrando suas proximidades de poços tubulares em operação.

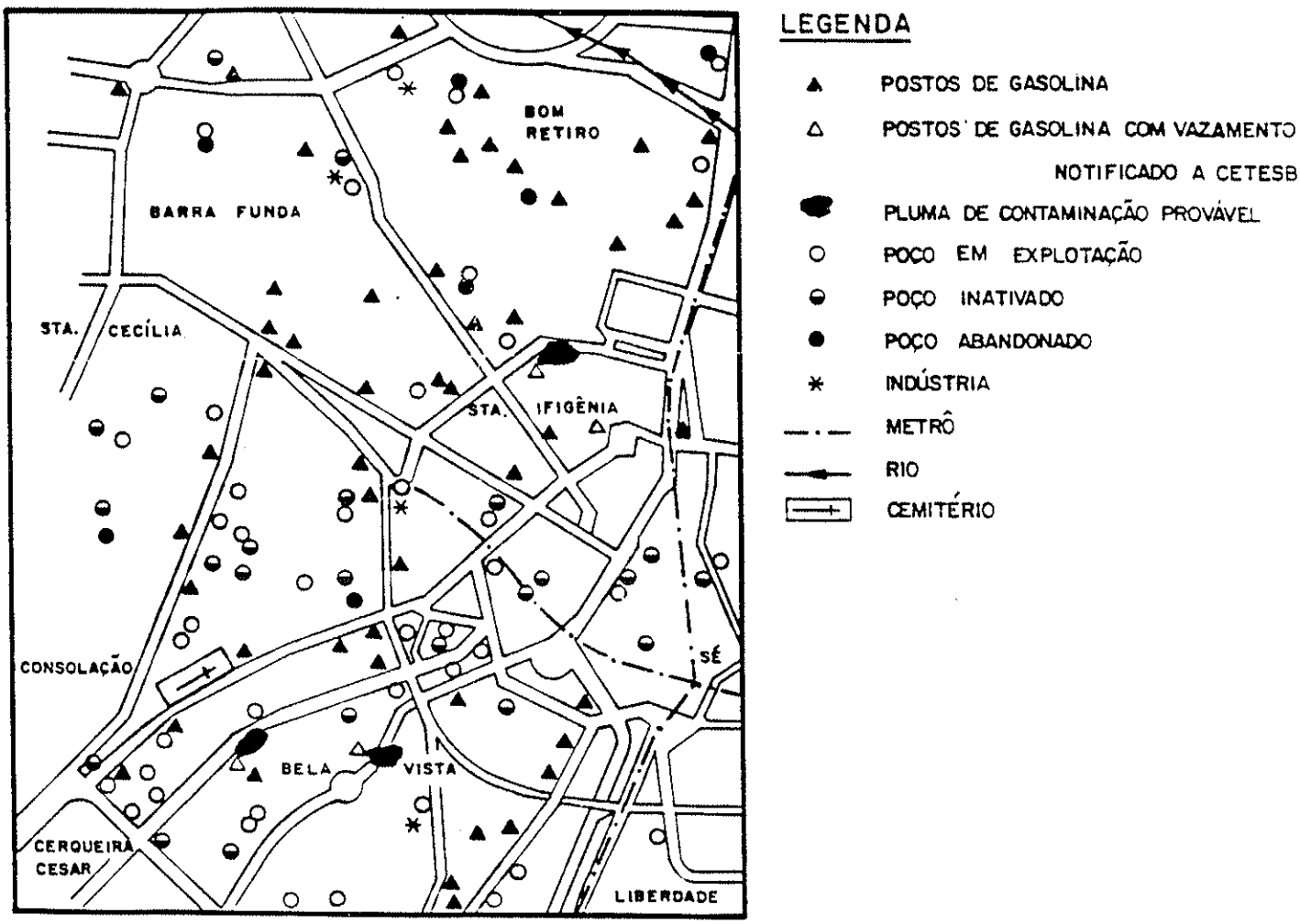


FIG. 2.4 - Área de 14Km² da cidade de São Paulo com poços e postos de gasolina (Pacheco, 1984 modificado por Oliveira et alli, 1990)

2.3 Incêndio e Explosões

Numa grande cidade como São Paulo, com alto índice de urbanização, os casos de vazamentos de TAS merecem uma atenção especial além daquela dedicada às águas subterrâneas. A pluma de contaminação poderá percorrer caminhos preferenciais, como tubulações da rede de esgoto, galerias da rede elétrica ou de telefonia, fundações, subsolos de edifícios, garagens subterrâneas e, particularmente, o metrô. Localizados sobre suas instalações existem vários postos revendedores que armazenam grande quantidade de combustível, como ilustra a Figura 2.5.

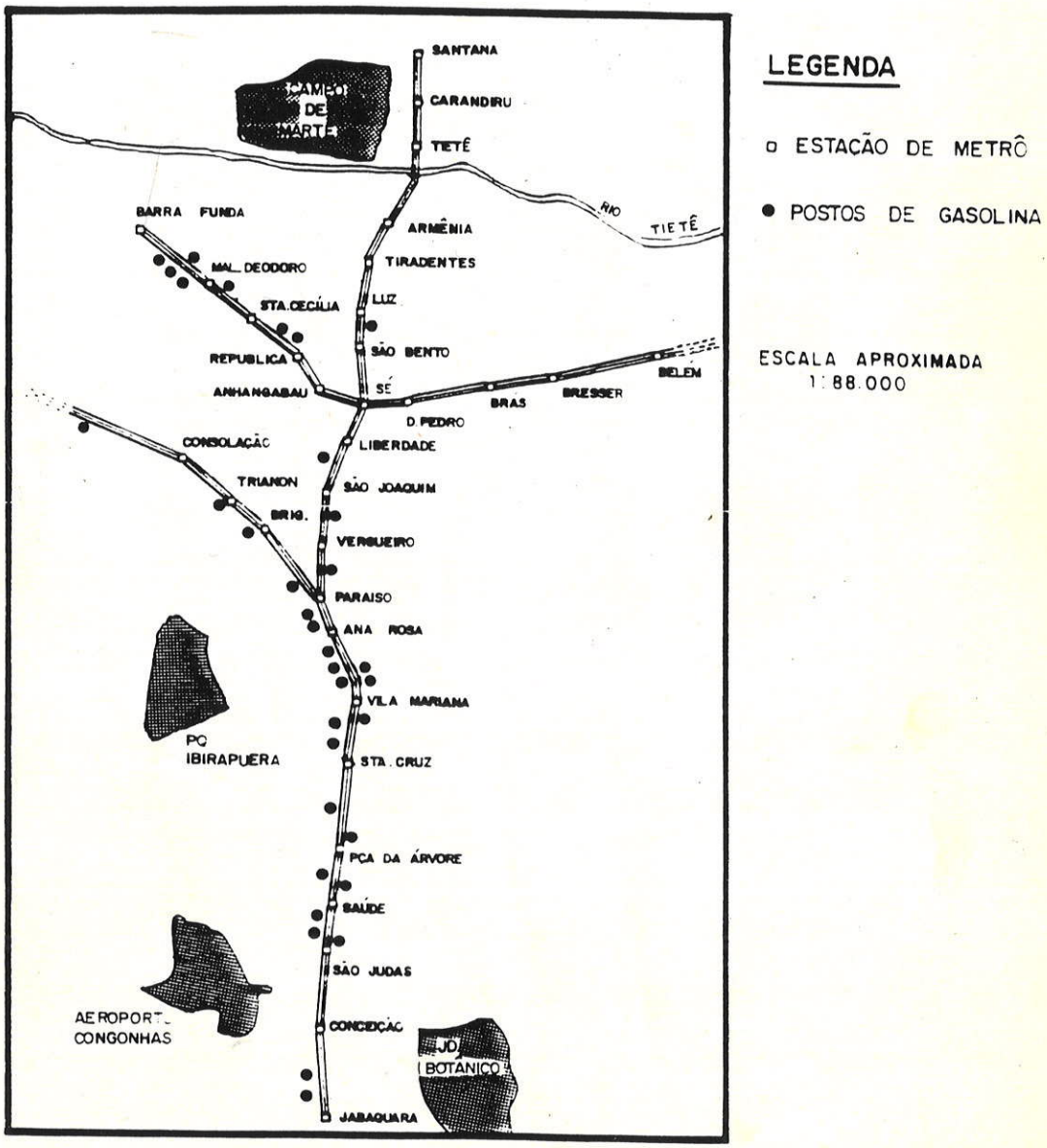


FIG.2.5 - Postos de gasolina localizados próximos aos túneis do metrô.

O vazamento de um desses TAS pode atingir a parede do túnel e infiltrar-se através do concreto, migrando para o interior do mesmo, colocando em risco a vida dos usuários. Como grande parte do produto derramado fica retida no solo, sendo liberada lenta e gradualmente, a infiltração do produto para o interior do túnel pode continuar durante anos caso não haja descontaminação adequada do local atingido.

Os TAS destes postos, a exemplo de todos os demais, não contam com nenhuma espécie de proteção que exerça trabalho efetivo na prevenção dos vazamentos ou mesmo na sua detecção imediatamente após sua ocorrência, visando minimizar suas conseqüências. Tampouco apresentam cuidados especiais de construção que possibilitem a recuperação do material derramado, como berços de concreto, por exemplo. A medição do nível de combustível dos tanques, usualmente feita com uma régua graduada, permite somente a detecção dos vazamentos de grandes proporções.

2.4 Situação Legal

Nos Estados Unidos, onde um grande crescimento econômico ocorreu nos anos 60, houve um notável crescimento nos vazamentos de tanques de combustíveis no final dos anos 70, continuando nos anos 80. A U.S.E.P.A. (United States Environmental Protection Agency) estima que existam entre 3 e 5 milhões de tanques contendo derivados de petróleo e produtos químicos. Estima-se que talvez 375.000 estejam vazando. O problema é tão sério nos Estados Unidos que na "Emenda para Resíduos Sólidos e Perigosos" (Hazardous and Solid Waste Amendments - HWSA), de 1984, ao "Ato para Recuperação e Conservação de Recursos" (Resource Conservation and Recovery Act - RCRA), um novo Subtítulo foi adicionado, chamado Subtítulo I, "Regulamentação de Tanques de Armazenamento Subterrâneos" (Regulation of Underground Storage Tanks). Depois de vários anos de desenvolvimento, estes regulamentos foram finalmente editados em 1.988 e tratam de detecção de vazamentos, padrões para novos tanques, planos de ação corretiva e seguros para os

proprietários para garanti-los contra prejuízos decorrentes de vazamentos de tanques (Oliveira et al., 1990).

Em São Paulo, a instalação dos TAS está regulamentada pelas normas CNP-ABNT-IBP (P-NB-216), de 1971 e pelo Código de Edificações do Município. Sua construção está regulamentada pela norma ABNT (NB-190), de 1972. Estas normas detalham bem a construção e instalação quanto à variação de pressão a que serão submetidos, preocupando-se com a localização dos respiros, por exemplo. Não existem quaisquer referências em relação à durabilidade dos materiais que os compõem e nem a métodos de prevenção e detecção de vazamentos de líquidos inflamáveis. Sob este aspecto, estas normas são insuficientes e devem ser atualizadas, considerando-se os danos que o líquido derramado pode causar. É urgente que haja uma prevenção a este tipo de acidente. Utilizando-se o exemplo de países que já passaram pela mesma situação pode-se antecipar ao problema.

A preocupação principal deve estar centrada na detecção do vazamento imediatamente após a ocorrência do mesmo, de modo a circunscrevê-lo à menor área possível, facilitando, desta forma, os trabalhos de remediação e diminuindo os impactos ambientais e os custos.

A melhor solução é a prevenção contra vazamentos. Para tanto, são apresentadas algumas sugestões a serem discutidas e relevadas para criação de normas de instalação mais modernas e adequadas ao controle dos acidentes ambientais. Para tanto, foram estudadas e serão apresentadas formas de prevenção que forneçam resultados efetivos em relação à segurança que oferecem.

Instalação dos tanques em superfície: Esta opção permite a inspeção diária dos tanques e sua manutenção preventiva periódica. Entretanto, elimina a principal vantagem de sua instalação subterrânea que é a de permitir a utilização do espaço em superfície;

Instalação dos tanques em compartimento subterrâneo: Construção de compartimento em alvenaria que permita o acesso para

instalação e manutenção preventiva dos tanques. Solução aplicável a todos os casos, porém de custos elevados;

Tanques de paredes duplas: O tanque deve ser construído de modo a permitir que o espaço entre as suas duas paredes seja preenchido completamente por água, cujo nível pode ser medido por intermédio de um tubo em "U", funcionando como um sistema de vasos comunicantes. A corrosão ou dano com posterior rompimento em uma das paredes provoca a alteração do nível no tubo usado para monitoramento diário. Se o vazamento ocorrer pela parede interna, a água se desloca para o interior do tanque; se ocorrer na parede externa, desloca-se para o solo. Esta solução só não se aplica aos tanques subterrâneos imersos completamente abaixo do nível d´água. Nestes casos, o espaço entre as paredes poderá ser preenchido com ar a uma pressão inferior à atmosférica, controlada por manômetro;

Tanque de fibra de vidro: A utilização deste tipo de material não é aconselhável para o armazenamento de gasolina pois oferece risco de explosão devido ao acúmulo de eletricidade estática que proporciona.

Proteção catódica: Permite o aumento do tempo de vida útil dos tanques através da instalação de um ânodo de sacrifício, o qual é corroído preferencialmente em relação ao material do tanque. Não impede ou denuncia vazamentos.

Tubo de observação em "L": Consiste na instalação de um tubo subhorizontal paralelo à direção do comprimento do tanque e abaixo do mesmo, no plano vertical que divide este tanque ao meio. Este tubo deve ter sua parte superior ranhurada para permitir que seja captado qualquer líquido que verta do tanque e percole por gravidade pela interface tanque/solo. O tubo vertical que completa o "L" deve estender-se 20 cm abaixo da conexão com o tubo subhorizontal e ter sua parte inferior tampada com um cap, para permitir a acumulação de líquido. O tubo vertical funciona como um poço de inspeção, podendo ser acoplado a algum dispositivo que acuse a presença de hidrocarbonetos. Só pode ser instalado antes da instalação do tanque. Não se aplica a tanques instalados abaixo do nível

d´água. Apresenta custo muito baixo e grande eficiência para tanques acima do nível d´água.

Independente destas sugestões, existem alguns acessórios para medição de volumes de líquidos armazenados em tanques disponíveis no Brasil, baseados no princípio da balança hidrostática. Embora forneçam um acompanhamento detalhado e com boa acuidade das quantidades armazenadas, não podem ser considerados efetivos para a prevenção de vazamentos.

Para vazamentos já constatados, a prioridade máxima deve ser a segurança. Garagens, porões ou quaisquer outros tipos de utilidades subterrâneas deverão ser ventilados com sistemas de exaustão. A utilização de bombas para se forçar a introdução de ar nestes compartimentos deve ser evitada para que os níveis de oxigênio não atinjam limites explosivos ao se misturarem aos compostos voláteis da gasolina. Deve se evitar ainda a utilização de equipamentos elétricos que possam produzir faíscas.

No caso de um vazamento recente, um sistema de emergência para recuperação de líquido deve ser instalado para a remoção do produto, através da construção de uma trincheira, por exemplo. Tanques e tubulações que apresentarem problemas deverão ser substituídos após escavação. O solo contaminado deve ser escavado e removido até onde o acesso permitir. O solo contaminado não poderá ser disposto num local confinado para impedir o aumento das concentrações dos vapores.

3. CONHECIMENTO DO PROBLEMA: CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE

3.1 Introdução

A avaliação criteriosa de vazamentos de gasolina e seus impactos ao meio ambiente deve começar com a compreensão do que é a gasolina, das fases que ela pode assumir e de como estas fases se comportam nas zonas saturada e não saturada.

3.2. Características da Gasolina

Gasolinas são misturas complexas de derivados de petróleo que contém mais de uma centena de compostos químicos diferentes, não existindo portanto uma fórmula química específica. Sua composição pode ser extremamente variável, dependendo da origem e tipo do petróleo que a gerou, dos processos utilizados na refinaria e da existência ou não aditivos para melhorar sua performance e minimizar o desgaste mecânico.

Em refinarias típicas, o óleo cru é separado numa torre de destilação em diferentes frações e, através de processos adicionais, os compostos mais leves se dividem em quatro ou cinco fluxos principais que são misturados fornecendo a composição final da gasolina (Kreamer e Stetzenbach, 1990). Kreamer e Stetzenbach, 1990 , mencionam ainda a possibilidade de mistura adicional nos terminais de distribuição de produto, onde gasolinas de diferentes refinarias podem ser mescladas. No Brasil, deve-se acrescentar que o produto final proveniente da refinaria de petróleo e armazenado nos terminais de distribuição recebe a adição de 20% de álcool etílico no momento em que é colocado nos caminhões-tanque.

Tabela 3.1 - Composição de uma Gasolina Regular (Johnson et al., 1990)

Componente	Fórmula Química	Massa Molecular	Fração Mássica	Fração Molar
1. propano	C_3H_8	44,1	0,0001	0,0002
2. isobutano	C_4H_{10}	58,1	0,0122	0,1999
3. n-butano	C_4H_{10}	58,1	0,0629	0,1031
4. trans-2-buteno	C_4H_8	56,1	0,0007	0,0012
5. cis-2-buteno	C_4H_8	56,1	0,0000	0,0000
6. 3-metil-1-buteno	C_5H_{10}	70,1	0,0006	0,0008
7. isopentano	C_5H_{12}	72,2	0,1049	0,1384
8. 1-pentano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
9. 2-metil-1-butano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
10. 2-metil-1,3-butadieno	C_5H_8	68,1	0,0000	0,0000
11. n-pentano	C_5H_{12}	72,2	0,0586	0,0773
12. trans-2-pentano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
13. 2-metil-2-buteno	C_5H_{10}	70,1	0,0044	0,0060
14. 3-metil-1,2-butadieno	C_5H_8	68,1	0,0000	0,0000
15. 3,3-dimetil-1-buteno	C_6H_{12}	84,2	0,0049	0,0055
16. ciclopentano	C_5H_{10}	70,1	0,0000	0,0000
17. 3-metil-1-penteno	C_6H_{12}	84,2	0,0000	0,0000
18. 2,3-dimetilbutano	C_6H_{14}	86,2	0,0730	0,0807
19. 2-metilpentano	C_6H_{14}	86,2	0,0273	0,0302
20. 3-metilpentano	C_6H_{14}	86,2	0,0000	0,0000
21. n-hexano	C_6H_{14}	86,2	0,0283	0,0313
22. metilciclopentano	C_6H_{12}	84,2	0,0000	0,0000
23. 2,2-dimetilpentano	C_7H_{16}	100,2	0,0076	0,0093
24. benzeno	C_6H_6	78,1	0,0076	0,0093
25. ciclohexano	C_6H_{12}	84,2	0,0000	0,0000
26. 2,3-dimetilpentano	C_7H_{16}	100,2	0,0390	0,0371
27. 3-metilhexano	C_7H_{16}	100,2	0,0000	0,0000
28. 3-etilpentano	C_7H_{16}	100,2	0,0000	0,0000
29. 2,2,4-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2	0,0121	0,0101
30. n-heptano	C_7H_{16}	100,2	0,0063	0,0060
31. metilciclohexano	C_7H_{14}	98,2	0,0000	0,0000
32. 2,2-dimetilhexano	C_8H_{18}	114,2	0,0055	0,0046
33. tolueno	C_7H_8	92,1	0,0550	0,0568
34. 2,3,4- trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2	0,0121	0,0101

Tabela 3.1 - Continuação

Componente	Fórmula Química	Massa Molecular	Fração Mássica	Fração Molar
35. 2-metilheptano	C_8H_{18}	114,2	0,0155	0,0129
36. 3-metilheptano	C_8H_{18}	114,2	0,0000	0,0000
37. n-octano	C_8H_{18}	114,2	0,0013	0,0011
38. 2,4,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,3	0,0087	0,0065
39. 2,2-dimetilheptano	C_9H_{20}	128,3	0,0000	0,0000
40. p-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0957	0,0858
41. m-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0000	0,0000
42. 3,3,4-trimetilhexano	C_9H_{20}	128,3	0,0281	0,0209
43. o-xileno	C_8H_{10}	106,2	0,0000	0,0000
44. 2,2,4-trimetilheptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0105	0,0070
45. 3,3,5-trimetilheptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0000	0,0000
46. n-propilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0841	0,0666
47. 2,3,4-trimetilheptano	$C_{10}H_{22}$	142,3	0,0000	0,0000
48. 1,3,5-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0411	0,0325
49. 1,2,4-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,2	0,0213	0,0169
50. metilpropilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0351	0,0249
51. dimetiletilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0307	0,0218
52. 1,2,4,5-tetrametilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0133	0,0094
53. 1,2,3,4-tetrametilbenzeno	$C_{10}H_{14}$	134,2	0,0129	0,0091
54. 1,2,4-trimetil-5-etilbenzeno	$C_{11}H_{16}$	148,2	0,0405	0,0260
55. n-dodecano	$C_{12}H_{26}$	170,3	0,0230	0,0129
56. naftaleno	$C_{10}H_8$	128,2	0,0045	0,0033
57. n-hexilbenzeno	$C_{12}H_{20}$	162,3	0,0000	0,0000
58. metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	142,2	0,0023	0,0015
TOTAL			0,9969	1,0000

Os compostos com fração mássica e molar iguais a zero apresentaram valores inferiores à ordem de grandeza considerada

Johnson et al., 1990a, apresentam uma tabela de composição de uma gasolina regular (Tabela 3.1, acima) com 58 compostos principais. Sigsby et al., 1987, in Kreamer e Stetzenbach, 1990, analisando a composição de dois combustíveis automotivos, apresentam uma tabela com 78 compostos que, apesar de sua minuciosidade, possuem mais de 11% de compostos desconhecidos em cada um dos dois tipos de combustíveis.

Além da composição química, hidrocarbonetos líquidos como gasolina, diesel, combustível de aviões e óleos lubrificantes são distinguidos pelas suas propriedades físicas como densidade e viscosidade. A Tabela 3.2 apresenta valores típicos para a densidade e viscosidade de água, gasolina, diesel e combustível de aviões nº5, a 15°C. Todos os valores decrescem com o aumento da temperatura (Oliveira et al., 1990)

TABELA 3.2 - Valores Documentados de Densidade e Viscosidade para Agua e alguns Combustíveis (Oliveira et al., 1990)

Fluido	Densidade (g/ml a 15°C)	Viscosidade (centipoise)
Agua	0,998	1,14
Gasolina	0,729	0,62
Diesel	0,827	2,70
Comb. de Aviões nº5	0,839	2,30

As diferenças de volatilidade entre gasolinas são atribuíveis em sua maioria à porcentagem composicional de butanos e pentanos, com o aumento da porcentagem destes compostos produzindo aumento da volatilidade (Anderson, 1987 in Kreamer e Stetzenbach, 1990). A adição de butanos também favorece o aumento da octanagem do combustível, devido aos butanos apresentarem alto número de octanas. A alta volatilidade do butano é responsável por 75% da pressão de vapor da gasolina, com os pentanos (compostos com 5 carbonos) representando a maioria dos 25% restantes (Kreamer e Stetzenbach, 1990). Um estudo realizado em Tóquio concluiu que dois compostos de 4 carbonos, butano e 2-metilpropano, e dois compostos de 5 carbonos, pentano e 2-metilbutano, compunham 83,2% em peso do vapor de gasolina (Wadden et al., 1986 in Kreamer e Stetzenbach, 1990).

"Para se caracterizar a gasolina ou o diesel, não é viável um teste individual para cada um dos mais de uma centena de compostos presentes. Por esta razão, uma série de hidrocarbonetos (baseada no número de átomos de carbono) foi selecionada como representativa do combustível em estudo. Para a gasolina, é geralmente a série C_4 a C_8 (alguns pesquisadores usam C_4 a C_{12}). O diesel, menos volátil, tipicamente varia de C_{12} a C_{22}. Os hidrocarbonetos da série de C_1 a C_3 apresentam pontos de ebulição muito baixos, o que os torna gases sob condições normais de temperatura e pressão. Os indicadores específicos usados para se caracterizar a contaminação por gasolina para a série C_4 a C_8 são normalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Além destes, o grupo não específico TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) também é comumente utilizado. Ocasionalmente, impulsionadores de octanas, como éter metil-terobutílico e metanol são usados como indicadores de contaminação por gasolina" (Oliveira et al., 1990).

3.3. Caracterização das Fases de Hidrocarbonetos

A gasolina, por ser uma mistura de compostos orgânicos que apresentam uma grande variação nas suas características próprias de volatilidade e solubilidade, ao vazar de um tanque de armazenamento subterrâneo pode resultar em três fases distintas. Ao migrar pela zona não saturada o produto é parcialmente retido pelo solo, formando a chamada FASE SORVIDA. Ao atingir o lençol freático, passa a flutuar sobre o mesmo, gerando a FASE LIVRE. Parte do produto que atingiu o lençol freático se dissolve na água subterrânea formando uma pluma de contaminação denominada FASE DISSOLVIDA. Poderia-se considerar ainda uma fase vapor coexistindo nos poros com a fase sorvida. A Figura 3.1 ilustra o comportamento do produto no aqüífero.

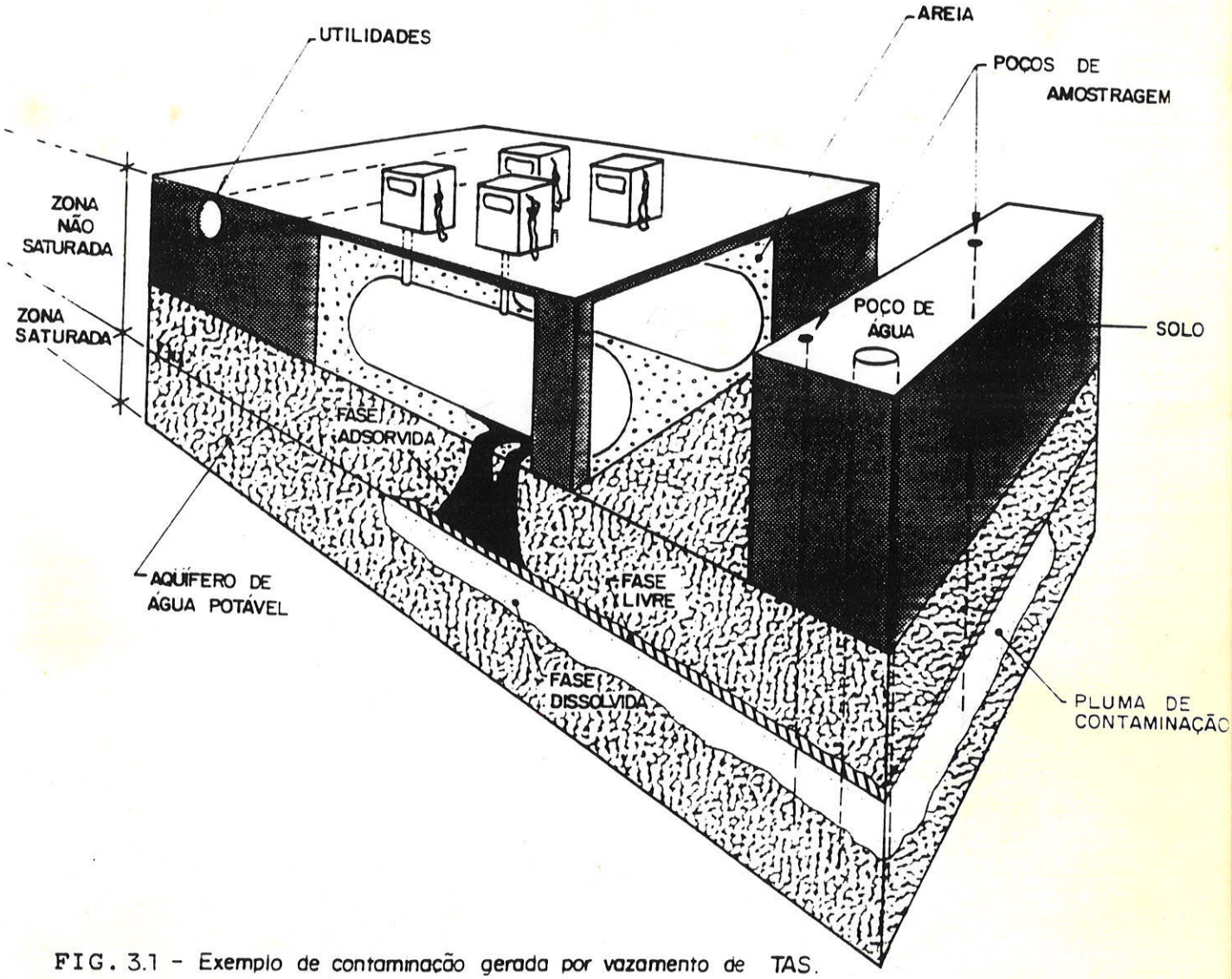


FIG. 3.1 - Exemplo de contaminação gerada por vazamento de TAS. (Van EE, J, 1986, modificada)

TABELA 3.3 - Distribuição das Fases do Contaminante (Groundwater Technology Inc., 1983).

Fase	Volume Contaminado (m^3)	% do Total	Volume de Contaminante (m^3)	% do Total
Livre	7.100	1,0	18.500	62
Sorvida	250.000	20,0	10.000	33
Dissolvida	960.000	79,0	333	1-5

A Tabela 3.3 da página anterior apresenta uma distribuição de fases estimada para um derrame de gasolina num aqüífero de areia média, com profundidade ao lençol freático de aproximadamente 5 metros.

Os valores expostos nesta tabela deixam muito clara a participação de cada uma das fases na contaminação do meio ambiente subsuperficial. A quantidade de produto dissolvida na água subterrânea, relativamente pequena (1 - 5%) em comparação ao total derramado, é a responsável pela maior quantidade de material contaminado (79,0%), uma vez que o fluxo da água subterrânea é o mecanismo de maior capacidade de espalhamento da contaminação, devido à sua alta mobilidade. A quantidade de produto retido na fase sorvida (33% do total derramado), embora de mobilidade baixíssima, funciona como uma fonte permanente de contaminação das águas subterrâneas pela liberação lenta e contínua de produto para a fase dissolvida.

3.3.1. Fase Sorvida

O produto originado do vazamento de um tanque de armazenamento subterrâneo ou de derramamentos superficiais tende a se infiltrar verticalmente no solo pela ação da gravidade até atingir o nível d'água local. O produto passa então a ser o líquido molhante e fica parcialmente retido nos poros do material geológico que atravessa, gerando a chamada fase sorvida. A Figura 3.2 mostra o detalhe do produto retido nos poros do material geológico.

O produto que fica retido no solo, genericamente denominado de fase sorvida, na verdade é o conjunto de três fases distintas: uma fase adsorvida pela fração de carbono orgânico presente no solo, uma fase dissolvida na solução do solo e uma fase gasosa. Suas concentrações são expressas respectivamente em microgramas por gramas de solo (C_S), microgramas por centímetro cúbico de solução do solo (C_L) e microgramas por centímetro cúbico de volume de poros do

solo (C_G). A concentração total C_T, em microgramas por centimetro cúbico de solo, corresponde a (Jury et al., 1990):

$$C_T = D_B.C_S + \theta.C_L + \alpha.C_G \qquad [3.2]$$

onde,

D_B = densidade global do solo (g/cm³)
θ = conteúdo volumétrico de água
α = conteúdo volumétrico de ar

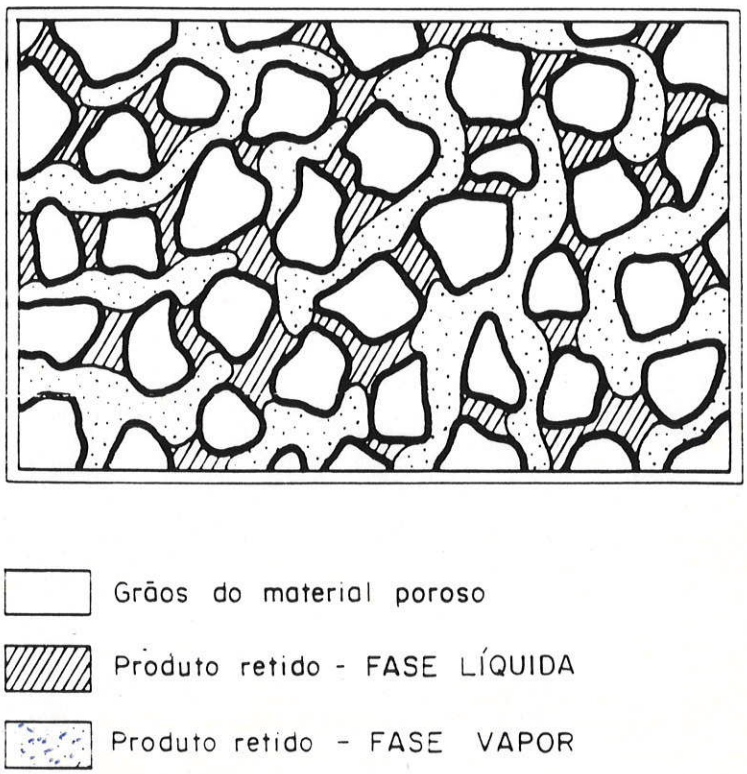


FIGURA 3.2 - Produto retido nos poros

A fase livre ao fluir por sobre o lençol freático também vai gerando em seu rastro uma fase sorvida que fica retida no solo. Os processos de eliminação da fase livre por bombeamento, da mesma forma, deixam uma saturação residual de produto.

A Tabela 3.4 apresenta valores típicos de saturação residual da zona não saturada (Concawe, 1979, in Testa e Paczkowski, 1989). Estes valores devem ser multiplicados por um fator de correção para se levar em consideração a viscosidade do hidrocarboneto:

. 0,5 para produtos de baixa viscosidade (gasolina)
. 1,0 para querosene e óleo diesel
. 2,0 para óleos mais viscosos

Tabela 3.4 - valores típicos de saturação residual da zona não saturada (Concawe, 1979 in Testa e Paczkowski, 1989).

Tipo de Solo	Capacidade de Retenção de óleo (litros/m³)
Cascalho grosseiro	5
Cascalho, areia grosseira	8
Areia grosseira a média	15
Areia média a fina	25
Areia fina a silte	40

A quantidade de produto que irá atingir o lençol freático dependerá da sua quantidade inicial, da distância vertical que separa o ponto de vazamento ou derramamento do lençol freático e da quantidade residual de produto que ficará retida pelo solo. Esta última, sendo uma característica própria de cada tipo de material geológico, pode ser descrita de modo análogo à porosidade de retenção ou retenção específica do solo (S_R). Para um volume V [L^3] de produto derramado que se infiltra por uma área A [L^2] de solo, por uma distância vertical d [L], para um material que apresente uma retenção específica para gasolina S_R [L^0], tem-se que:

$$V_R = A \cdot d \cdot S_R \qquad [3.1]$$

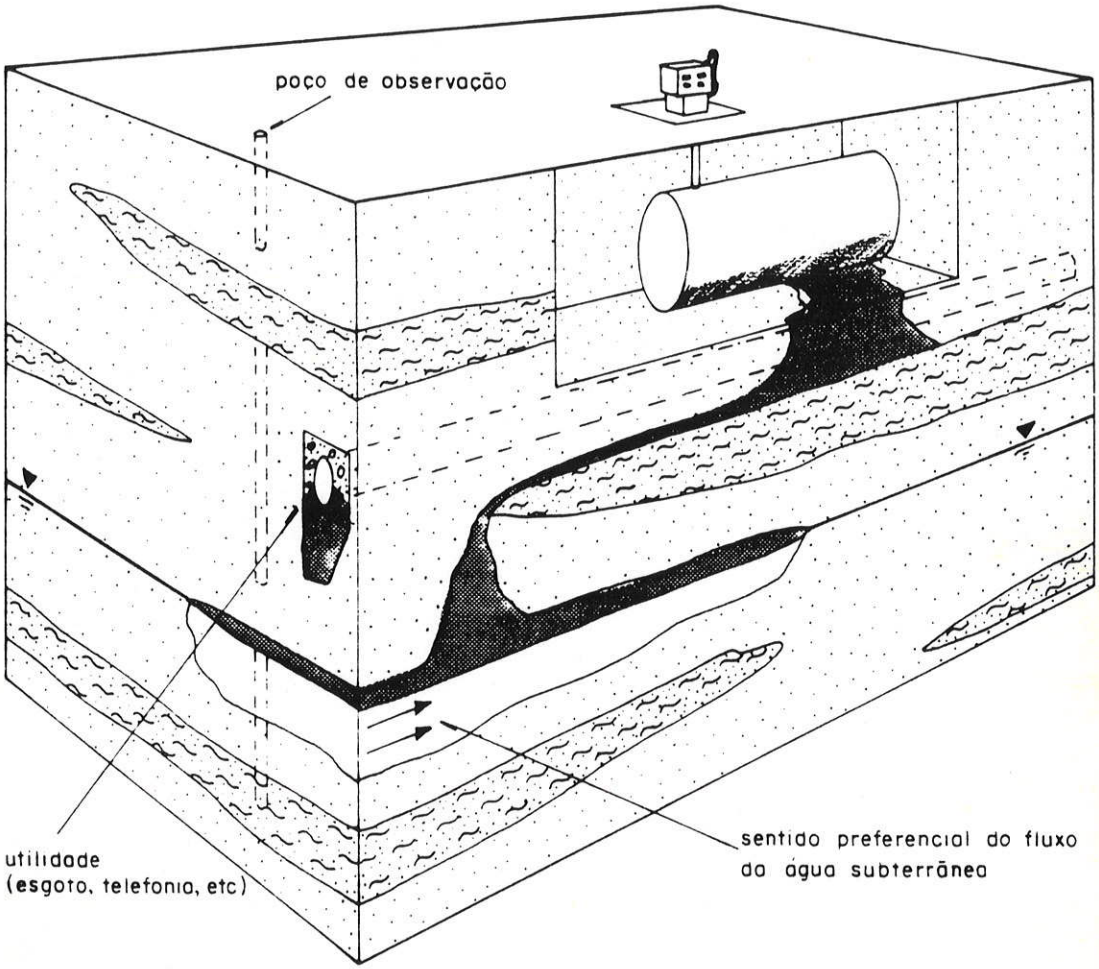
onde,

V_R = volume de produto retido pelos poros;
A = área atingida pelo vazamento;
d = distância vertical percorrida pelo produto até atingir o N.A.;
S_R = retenção específica do material geológico para o produto.

A conjugação dos fatores acima descritos será determinante para que o produto derramado atinja ou não a zona saturada.

A migração vertical do produto pela zona não saturada pode ser considerada como predominante na maioria dos casos, entretanto o produto derramado poderá migrar lateralmente caso seja interceptado em sua trajetória por uma camada horizontal ou subhorizontal de condutividade hidráulica distinta, que pode funcionar como um caminho preferencial para a migração do produto, como ilustra a Figura 3.3. Estas camadas podem ser representadas por heterogeneidades geológicas e, mais freqüentemente, por utilidades subterrâneas como tubulação de águas, esgotos, águas pluviais, telefonia, eletricidade etc., pois as fontes estão em sua grande maioria localizados em áreas urbanizadas.

A permanência da fase sorvida do produto no solo funciona como uma fonte contínua de contaminação para as águas subterrâneas, liberando paulatinamente pequenos volumes de contaminante para a zona saturada do aqüífero, em quantidades suficientes para elevar a sua concentração acima dos limites permissíveis para potabilidade. Este processo, quando ocorre naturalmente, estende-se por vários anos.



Camada de condutividade hidráulica K_1

$(K_1 <<< K_2)$

Camada de condutividade hidráulica K_2

Produto retido no solo e/ou em fase livre

Produto dissolvido na água subterrânea

Cascalho (envolvendo a utilidade)

FIGURA 3.3 - Efeito de camadas de diferentes condutividades hidráulicas na migração do produto pela zona não saturada (migração horizontal)

3.3.2. Fase Livre

Ao atingir a zona saturada, por ser imiscível e apresentar densidade menor que a da água subterrânea, a gasolina aparece como uma camada flutuando sobre o lençol freático ou franja capilar. Esta fase do produto é denominada fase livre. O peso do produto deprime o lençol freático, como mostra a Figura 3.4.

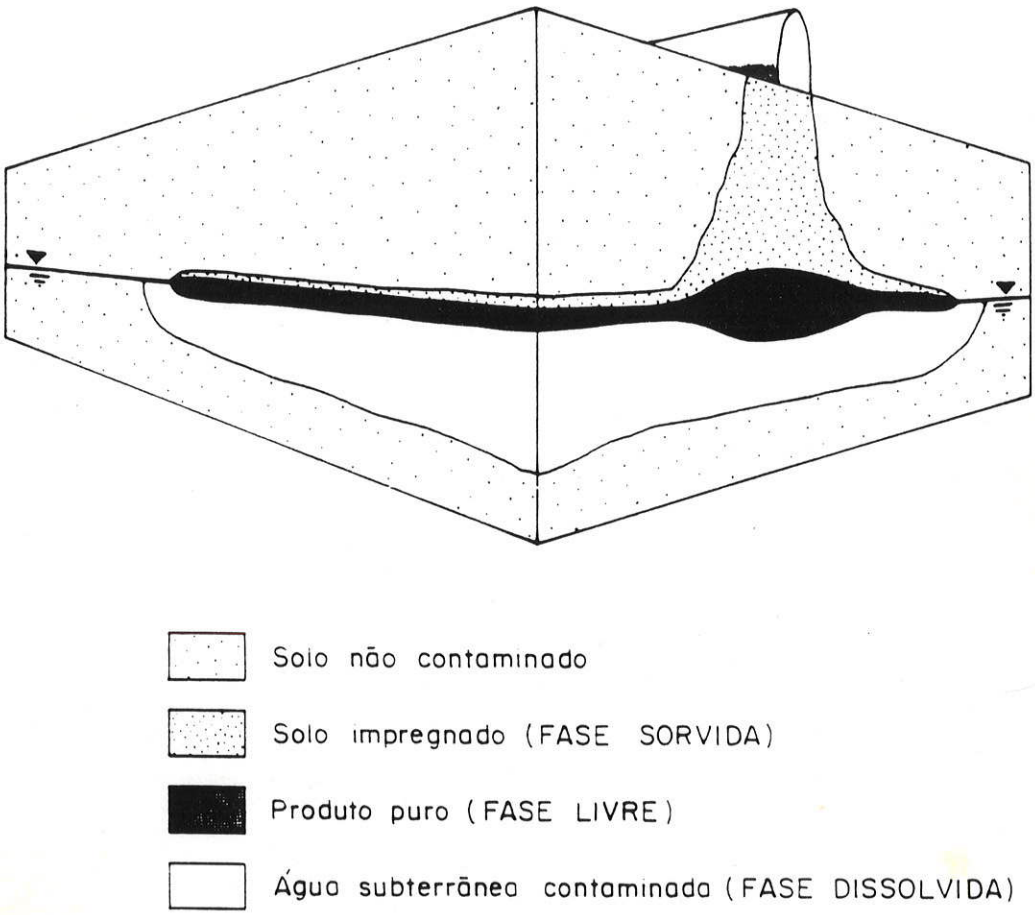


FIGURA 3.4 – Gasolina deprimindo o lençol freático.

O contaminante na sua fase livre apresenta uma condutividade própria (diferente da condutividade hidráulica), uma vez que passa a se constituir no líquido molhante e a condutividade é uma função conjunta do meio poroso e do fluido que o atravessa. Testes de condutividade "in situ" dificilmente podem ser realizados para se determinar a velocidade de

percolação do produto na fase livre, uma vez que sua espessura sobre o lençol freático normalmente não atinge valores suficientes para tanto. Desta forma, a velocidade da fase livre só pode ser determinada *indiretamente*, levando-se em consideração as datas do início do vazamento e da chegada do produto a um poço de observação ou local determinado.

Os volumes de produto presentes na fase livre podem ser estimados em função da espessura da camada sobrenadante, que pode ser medida, mapeada e monitorada através de poços de observação de pequeno diâmetro. Esta medida pode ser realizada diretamente no poço através da inserção de uma fita inextensível com um de seus lados coberto com uma fina camada de uma pasta específica para este fim, usualmente conhecida como "pasta d´água". Esta funciona como um indicador que altera de coloração em presença de água, permanecendo inalterado quando imerso em produto derivado de petróleo. O outro lado da fita deve ser coberto com giz que, sendo molhado tanto pela água subterrânea quanto pelo hidrocarboneto, indica a altura do líquido molhante mais elevado, o hidrocarboneto. A diferença entre as marcas na camada de giz e na de pasta d´água em um e outro lado da fita corresponde à espessura de produto no interior do poço.

Um outro método para a medição da espessura da camada sobrenadante é a utilização de uma sonda de interface. Esta sonda, de dimensões semelhantes às de um medidor de nível d´água, possui duas unidades de sensores distintas, uma para a interface ar/líquido e outra para a interface água/hidrocarboneto. As interfaces são determinadas a partir das diferenças entre os índices de refração do ar, água subterrânea e hidrocarbonetos.

Um aspecto que torna difícil o monitoramento da fase livre de hidrocarbonetos em subsuperfície é que a espessura de sua acumulação em poços de observação é uma espessura aparente e não corresponde diretamente à sua espessura no aqüífero (Blake e Fryberger, 1983; Blake e Hall, 1984; Hall et al., 1984 in Testa e Paczkowski, 1989). Ao ser instalado o poço de

observação para a determinação da espessura de produto em fase livre, provoca-se a destruição da franja capilar. O nível d'água dentro do poço é mais baixo do que a superfície da franja sobre a qual o produto flui. Desta forma, o produto se precipita destes pontos mais elevados, de maior potencial, para o interior do poço, de menor potencial, deprimindo a superfície da água. Segundo o princípio dos vasos comunicantes, a coluna de produto imiscível de menor densidade, como a gasolina ou diesel, deprime a superfície da água até que o equilíbrio hidrostático se estabeleça, resultando numa espessura aparente superior à encontrada no meio poroso (Figura 3.5)

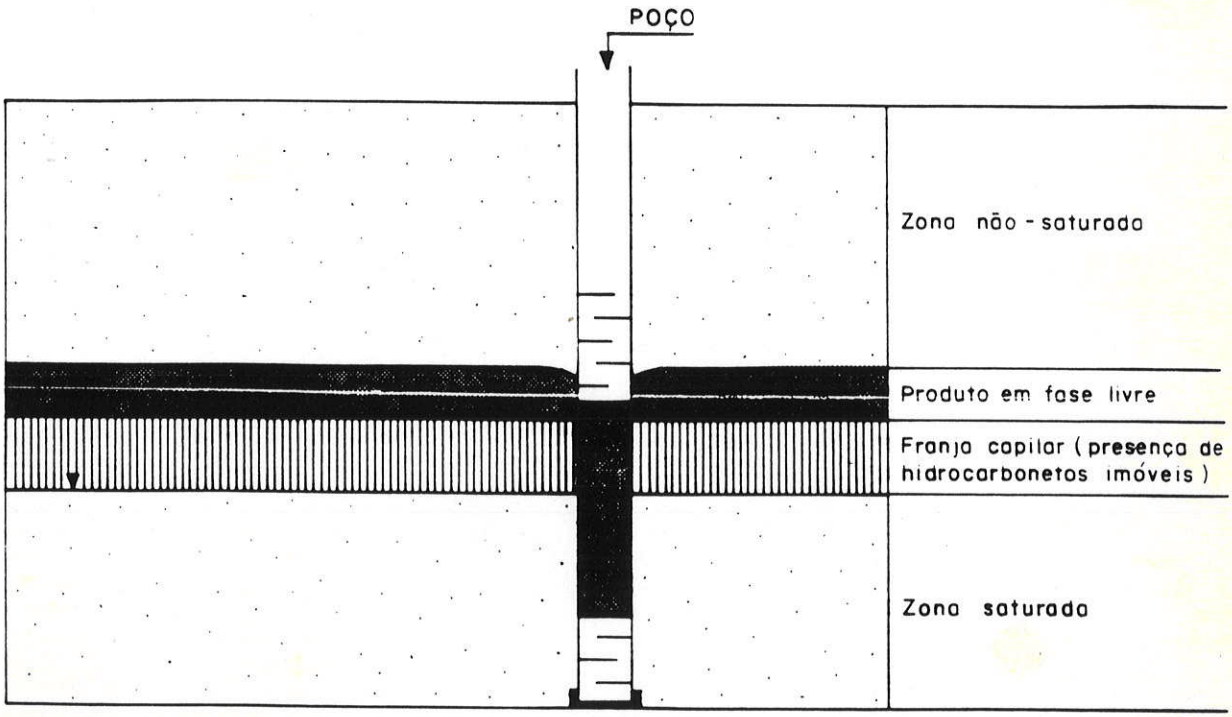


FIGURA 3.5 - Espessura aparente de produto dentro do poço de observação.

O valor da espessura aparente depende, portanto, da litologia do material, responsável pela altura da franja capilar, pois a granulometria do material determina as dimensões dos poros. Poros de grandes dimensões não favorecem o fenômeno da capilaridade. Inversamente, poros de pequenas dimensões produzirão franjas capilares elevadas, aumentando a diferença entre a espessura de produto medida no poço e a

presente na formação. A diferença relativa entre a espessura de hidrocarbonetos aparente e a real aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos do material poroso e com o aumento do peso específico do hidrocarboneto (Hall et al., 1984 in Testa e Paczkowski, 1989).

Um vazamento de grande quantidade de hidrocarbonetos que gere uma grande espessura de produto na fase livre pode, através do peso exercido por este sobre a franja, ocasionar sua destruição, resultando numa menor diferença entre as espessuras real e aparente.

Essa diferença tipicamente varia de 2:1 a 9:1, sendo a relação de 4:1 tomada como "regra geral" por muitos hidrogeólogos durante os trabalhos de campo (Oliveira et al., 1990).

Testa e Paczkowski, 1989, apresentam método de estimativa de volumes de hidrocarbonetos em fase livre através da determinação da espessura real baseada nas características hidrogeológicas do solo e da espessura aparente de produto dentro do poço de observação.

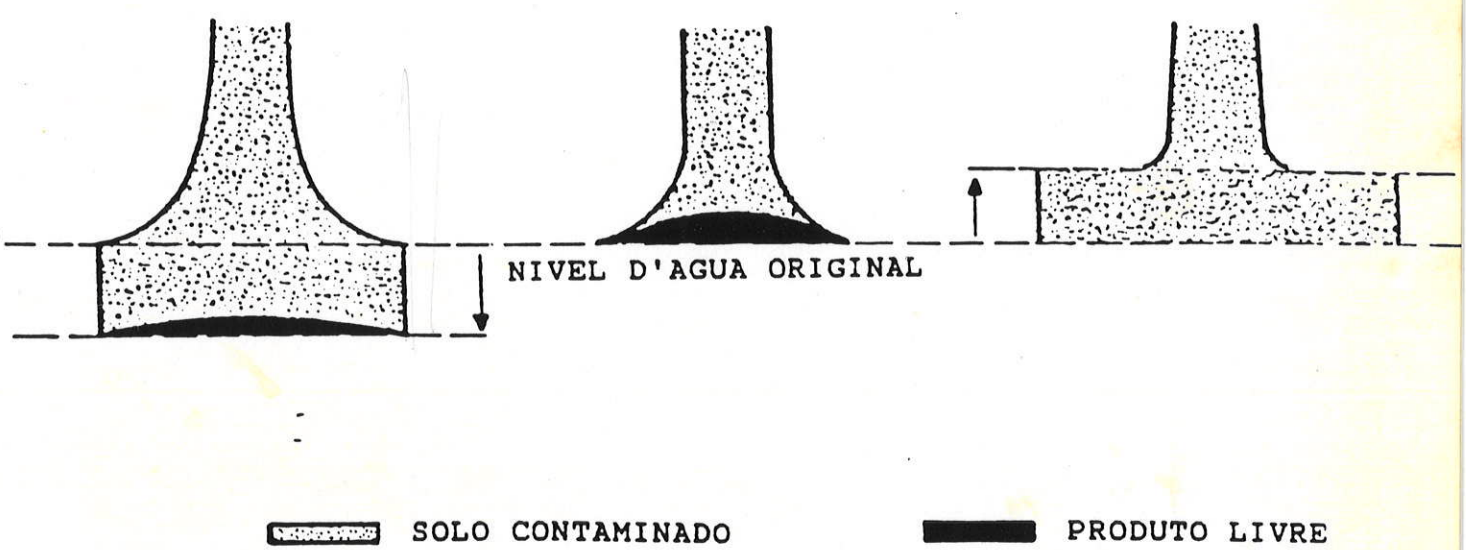


Figura 3.6 - Efeitos da Flutuação do Lençol Freático (Cleary et al., 1990 in Oliveira et al., 1990)

Movimentos verticais do lençol freático afetam a presença de produto livre e a distribuição de gasolina residual nas zonas saturada e insaturada. A Figura 3.6 mostra os efeitos dos movimentos ascendente e descendente do lençol freático sobre o produto livre. O movimento descendente resulta em hidrocarbonetos residuais presos ao solo na zona não saturada, enquanto que o movimento ascendente (por infiltração vertical da precipitação, por exemplo) resulta em um aparente desaparecimento do produto livre, ao passo que uma nova fase residual é desenvolvida. Quando o nível d´água abaixa, esta fase residual pode ser remobilizada e produzir produto em fase livre novamente. A remobilização é algumas vezes confundida com um novo vazamento de gasolina quando, na verdade, trata-se do mesmo vazamento. O monitoramento constante dos níveis do lençol freático é a forma de se determinar o comportamento desta saturação residual, sabendo-se se existe ou não a remobilização da fase livre de produto.

3.3.3. Fase Dissolvida

O contato direto da fase livre com a superfície do lençol freático provoca a transferência de moléculas do produto para a água subterrânea, gerando a existência de uma fase dissolvida. Produto dissolvido também pode ocorrer na umidade do solo na zona insaturada.

NÃO

A quantidade de produto que se dissolve depende essencialmente de suas solubilidades e do grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea. As solubilidades dos hidrocarbonetos em misturas como a gasolina são drasticamente menores do que as solubilidades dos mesmos produtos isoladamente em água. O benzeno, numa gasolina normal sem chumbo, pode ter em água uma concentração da ordem de 30 mg/l, enquanto que puro sua concentração em água pode ultrapassar 1.700 mg/l (Oliveira et al. 1990). Este fenômeno é conhecido como co-solubilidade.

Por outro lado, a mistura de produtos como solventes hidrofílicos para melhorar o rendimento dos motores, como acontece com a adição de etanol à gasolina no Brasil, e mais recentemente metanol, pode ser responsável por um outro fenômeno chamado de co-solvência. Diferentemente do fenômeno de co-solubilidade mencionado no parágrafo anterior, que trata da mistura de solutos, a co-solvência diz respeito à mistura de solventes. Por efeito deste fenômeno, as solubilidades dos hidrocarbonetos, embora pequenas, são consideravelmente aumentadas.

O etanol (álcool etílico) é uma substância polar completamente solúvel em água, o solvente polar universal. A completa miscibilidade do etanol com a água pode ser demonstrada facilmente através do teste que as distribuidoras de derivados de petróleo sugerem aos proprietários de postos de serviços para a determinação da quantidade daquele produto na gasolina. O teste consiste em adicionar-se 500 ml de gasolina a 500 ml de água numa proveta de capacidade 1.000 ml e misturá-las, por agitação. O acréscimo de volume da fase aquosa multiplicado por dois corresponderá ao volume de álcool etílico presente em 1 litro de gasolina, que deverá corresponder às especificações do produto (200 ml).

A presença de um co-solvente hidrofílico na água altera os coeficientes de partição dos hidrocarbonetos individuais presentes na mistura de hidrocarbonetos. O coeficiente de partição, como será mencionado adiante, é a relação da concentração de um determinado componente na mistura de hidrocarbonetos e em água. Esta alteração favorece a transferência de hidrocarbonetos individuais da mistura de hidrocarbonetos (gasolina) para a fase água mais etanol. El-Zoobi, Ruch e Groves, 1990, apresentam um estudo do efeito de co-solventes no coeficiente de partição de hidrocarbonetos numa mistura de hidrocarbonetos e água, onde mostram que o valor do coeficiente de partição do benzeno, por exemplo, pode aumentar em uma e meia ordens de grandeza para a adição de 20% de etanol à água. Isto significa que a solubilidade do benzeno na fase água mais etanol poderá aumentar em proporção semelhante.

3.3.4. Fase Vapor

Uma vez que os compostos orgânicos voláteis atingem a zona vadosa e migram para o lençol freático, com a formação de uma fase livre como é o caso da gasolina e outros compostos menos densos que a água, algumas moléculas são transferidas por volatilização para os poros vazios do material geológico. A transferência de hidrocarbonetos da fase líquida para a fase vapor é controlada pela constante de Henry. A mobilidade desta fase de vapor no solo é função de uma série de fatores como porosidade, densidade, conteúdo de água e de ar, espessura da zona vadosa, fração de carbono orgânico e coeficientes de difusão em fase líquida e gasosa. As flutuações do lençol freático também são responsáveis por variações na volatilização dos compostos.

O estudo em detalhe do comportamento do contaminante exclusivamente na fase vapor está além do escopo desta dissertação e pode ser encontrado em Jury, Russo, Streile e El Abd, 1990; Shoemaker, Culver, Lion e Peterson, 1990; Johnson, Kemblovski e Colthart, 1990; Johnson, Stanley, Kemblovski, Byers e Colthart, 1990; Crow, Anderson e Minugh, 1987; Hirata, 1990 e Roehrig, 1991.

3.4 Velocidade da Pluma de Contaminação

O comportamento de contaminantes orgânicos, como os presentes na gasolina, quanto à sua mobilidade quando dissolvidos na água subterrânea é de grande importância, pois como já foi mencionado anteriormente, o volume de material contaminado na fase dissolvida (79%) é muito maior que os volumes nas fases livre (20%) e sorvida (1%).

O transporte dos solutos é feito por advecção pelo fluxo da água subterrânea. Durante sua trajetória ocorre um espalhamento da pluma de contaminação provocada pela dispersão hidrodinâmica, que é composta pela dispersão mecânica do soluto por entre os poros do aqüífero e pela difusão molecular.

Os contaminantes podem ser divididos em dois grandes grupos. Os contaminantes *não reativos* ou *conservativos*, que não reagem com o material poroso ou água subterrânea, não são sorvidos nem sofrem decaimento radiativo ou biológico. Os contaminantes *reativos* ou *não conservativos*, por outro lado, podem reagir, sofrer sorção ou decaimento, diminuindo sua massa total na água subterrânea.

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina pertencem ao segundo grupo. Ou seja, ao serem transportados pela água subterrânea ficam parcialmente retidos por adsorção pelo carbono orgânico presente no aqüífero e sofrem decaimento biológico, sendo consumidos por bactérias indígenas que os utilizam como fonte de energia.

Disto resulta uma atenuação de suas velocidades em relação à da água subterrânea que os transporta por advecção. Suas velocidades serão retardadas em relação àquela. A relação entre a velocidade da água subterrânea e a velocidade do contaminante dá-se o nome de fator de retardamento:

$$R_f = \frac{\text{Velocidade da Agua Subterrânea}}{\text{Velocidade do Contaminante}} \qquad [3.3]$$

Cada composto químico em particular apresenta um fator de retardamento específico para um determinado tipo de meio poroso, resultando assim em velocidades distintas para cada composto. Desta forma, após decorrido um intervalo de tempo suficiente a partir do vazamento da gasolina, os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, tomados como característicos, apresentarão distribuições de concentração distintas dentro da pluma de contaminação, em função de seu retardamento.

O fator de retardamento pode ser calculado ainda através da equação abaixo, que está demonstrada em Cleary, 1991:

$$R_f = 1 + \frac{K_D . D_S}{n} = 1 + \frac{K_D . D_G (1 - n)}{n} \qquad [3.4]$$

onde,

K_D = coeficiente de distribuição $[L^3/M]$
D_S = densidade seca global $[M/L^3]$
D_G = densidade seca dos grãos $[M/L^3]$
n = porosidade $[L^0]$

O coeficiente de distribuição é dado pela equação:

$$K_D = K_{oc} . f_{oc} \qquad [3.5]$$

onde,

K_{oc} = coeficiente de partição do carbono orgânico para um composto orgânico particular $[L^3/M]$
f_{oc} = fração de carbono orgânico do solo $[L^0]$

A equação [3.5] restringe-se àqueles casos onde a fração orgânica do solo equivale ou excede a fração orgânica critica f^*_{oc}, onde a sorção na matriz orgânica do solo é maior que na matriz inorgânica (Cleary, 1991). Schwarzenbach e Westall, 1981, in Cleary, 1991, encontraram que o valor de f^*_{oc} é igual a 0,001 (0,1%) para hidrocarbonetos clorados e alquilbenzenos. Karickhoff et al., 1979, in Cleary, 1991, determinaram que a fração orgânica critica é igual a 0,01 (1%) para hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Embora não seja estritamente correto, na prática, a equação [3.5] é muitas vezes aplicada mesmo quando o carbono orgânico é menor que 0,1%. Ainda segundo Cleary, 1991, embora exista a necessidade de estudos mais detalhados nesta área, a abordagem padrão dada pela equação [3.5] parece ser razoável, devido à falta de alternativas.

A equação [3.6] de correlação entre Koc e Kow desenvolvida por Karickhoff et al. está apresentada na sua forma reduzida, eliminando-se os termos logarítimicos, freqüentemente utilizada (USEPA, 1985 in Cleary, 1991). Esta equação, apesar de ser estritamente para hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, tem sido utilizada para outras classes de compostos químicos, incluindo-se hidrocarbonetos clorados (USEPA, 1985; e Silka, 1986 in Cleary, 1991). Schwarzenbach e Westall, 1981; Rao e Davidson, 1980; USEPA, 1988; e Chiou, 1977, propõem outras equações de correlação entre Koc e Kow para diferentes tipos de compostos químicos. Estas equações, assim como a discussão para sua utilização, estão descritas em Cleary, 1991.

$$Koc = 0.63.Kow \qquad [3.6]$$

sendo,

Kow = coeficiente de partição octanol/água [L°]

$$Kow = \frac{\text{Concentração do Produto no Octanol}}{\text{Concentração do Produto na Agua}} \qquad [3.7]$$

O coeficiente de partição octanol/água é uma medida da hidrofobicidade de um dado composto. Quanto maior esta relação, menos moléculas do composto que se encontram dissolvidas no octanol serão transferidas para a água.

Reações de biodegradação que ocorrem tanto na fase dissolvida quanto na fase sorvida da gasolina presente no aqüífero ocasionam uma perda de massa do contaminante. Estas reações estão de acordo com a seguinte equação de decaimento de primeira ordem, que mostra que a concentração decai exponencialmente com o tempo (Cleary, 1991):

$$C = Co \exp(- K.t) \qquad [3.8]$$

onde,

C = Concentração final $[M/L^3]$
Co = Concentração inicial $[M/L^3]$
K = Constante de decaimento de primeira ordem $[T^{-1}]$
t = Tempo [T]

Barker, Patrick e Major, 1987, numa experiência realizada no aqüífero freático de Camp Borden, Canadá, apresentam dados que exibem a perda de massa de soluto por ação de microorganismos para injeções de benzeno, tolueno e xileno.

Uma explicação mais detalhada dos conceitos e equações que envolvem o transporte advectivo e a dispersão hidrodinâmica poderá ser encontrada em Fetter, 1988; Freeze e Cherry, 1979; Cleary, 1991, entre outros.

4. O CASO DE CONTAMINAÇÃO DE AGUAS SUBTERRANEAS POR GASOLINA PROVOCADO POR VAZAMENTO DE TANQUE DE ARMAZENAMENTO SUBTERRANEO EM DIADEMA, SP

4.1. Introdução

No início de agosto de 1990, os moradores da Rua Maria Emilia em Diadema, SP, começaram a sentir odor de gasolina que emanava dos poços rasos localizados nos terrenos de suas casas. Em meados deste mesmo mês (dia 21), o gerente do posto revendedor de combustíveis localizado a montante daquelas casas e inaugurado dois meses antes (6 de junho de 1990), notificou a companhia distribuidora de derivados de petróleo responsável pelos seus tanques subterrâneos da presença de vazamento em um de seus tanques. O tanque avariado foi imediatamente esgotado e substituído. Ao final do mesmo mês (dia 30), a situação já se encontrava bastante agravada, com grande quantidade de gasolina pura, em fase livre, flutuando sobre a água do poço de uma das casas. A Prefeitura Municipal de Diadema tentou interditar todo o quarteirão presumivelmente atingido, o que, por fim, foi julgado desnecessário após as operações de emergência do Corpo de Bombeiros, com a introdução de espuma para se evitar incêndios ou explosões e o esgotamento continuado dos poços, na tentativa de se eliminar a presença da fase livre do produto.

A jusante do posto, sobre a área para onde se dirige a pluma de contaminação, assentam-se várias residências e um grupo escolar. Embora todos estes edifícios sejam abastecidos com água da rede pública, quase todos possuem um poço raso, com pouquíssimas exceções como o grupo escolar. Estes poços eram utilizados até então pela população local como sua principal fonte de abastecimento. Muitos deles foram construídos pelos próprios moradores, sendo considerados como um patrimônio da família pela qualidade atribuída à água.

A presente dissertação apresenta a avaliação da extensão dessa contaminação, a caracterização geológica do local, a caracterização do fluxo da água subterrânea e de sua velocidade de percolação, bem como a progressão da contaminação.

4.2. Localização da Area

A área do presente estudo é eminentemente urbana e está localizada no Município de Diadema, que juntamente com mais 33 outros municípios formam a denominada Região Metropolitana de São Paulo. A Figura 4.1 mostra a localização da área.

Figura 4.1 - Localização da Area

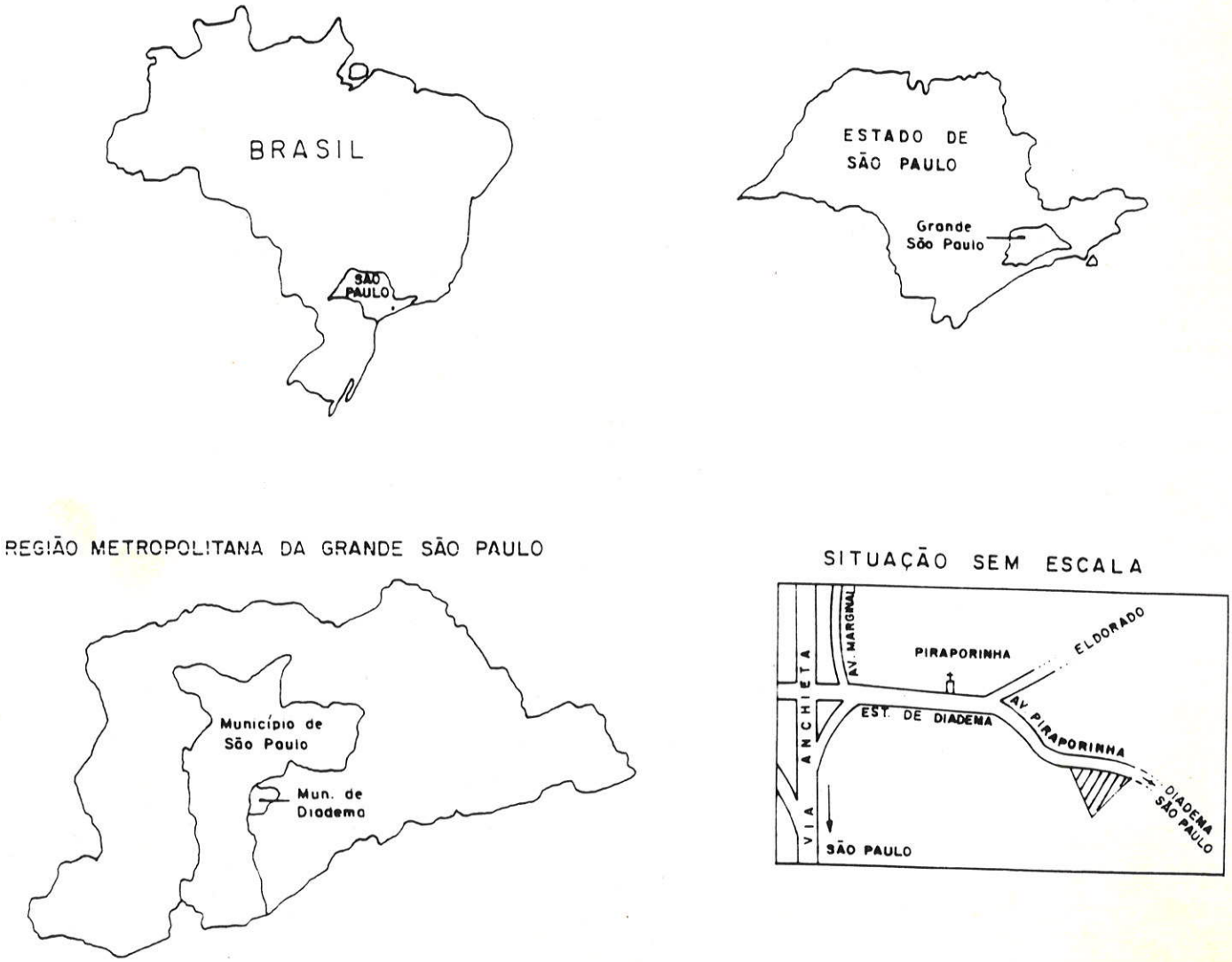
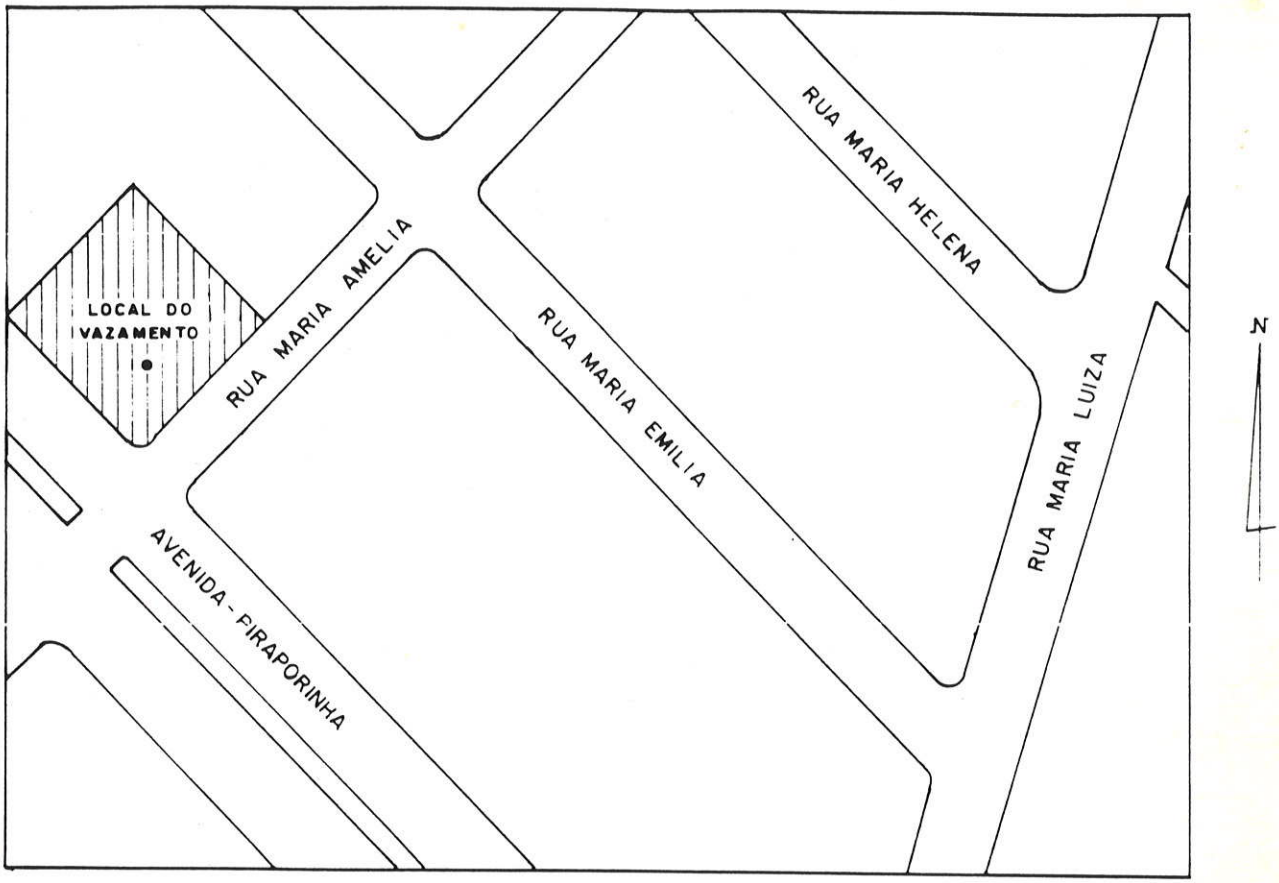


Figura 4.1 - Localização da Area (Continuação)



ESCALA 1: 1150

4.3. Metodologia

4.3.1. Levantamento Preliminar de Dados

O início dos trabalhos apoiou-se em pesquisa bibliográfica e visitas de campo para a caracterização prévia da geologia. Foi realizado o cadastramento dos poços rasos existentes no local, nivelamento plani-altimétrico e medição dos níveis d´água de alguns deles para idealização inicial do fluxo da água subterrânea através do esboço de um mapa potenciométrico.

Ainda na fase de levantamento de dados, foram realizadas entrevistas com as pessoas envolvidas no problema, visando obter-se datas para caracterização da velocidade do contaminante e do volume de produto derramado.

Foram inspecionados todos os poços rasos das casas no sentido de se realizar uma avaliação sumária da extensão e do desenvolvimento da pluma de contaminação gerada pela fase dissolvida do produto.

Foram acompanhados alguns esgotamentos de poços, realizados por sucção em superfície, na tentativa de se obter informações quanto ao rebaixamento provocado por estes esgotamentos.

4.3.2. Investigação do Vazamento

O tanque de armazenamento subterrâneo que provocou o vazamento foi inspecionado visando-se a localização da posição espacial do furo, em função da qual poderia se estimar a partir de que volume de produto inserido em seu interior ocorreria o vazamento.

Levantou-se e analisou-se a documentação referente ao movimento diário do posto de serviços em questão desde 6 de junho de 1990, data de sua inauguração, até 23 de agosto de 1990, data da substituição do tanque avariado, visando-se estimar a data em que ocorreu o início do vazamento e seu tempo aproximado de duração.

4.3.3. Locação e Instalação de Poços de Observação

A avaliação prévia da extensão da contaminação gerada pelos compostos orgânicos apolares presentes na gasolina através da utilização de métodos indiretos não penetrativos, baseados na alteração das características geofísicas do subsolo, como condutividade e resistividade, não fornecem contrastes adequados como aqueles gerados por plumas formadas por íons dissolvidos. A localização em área com alto grau de urbanização, com várias fontes de interferência (fios elétricos, calçamentos, utilidades etc.), também concorreram para impossibilitar que instrumentos eletromagnéticos indutivos ou de eletrorresistividade,

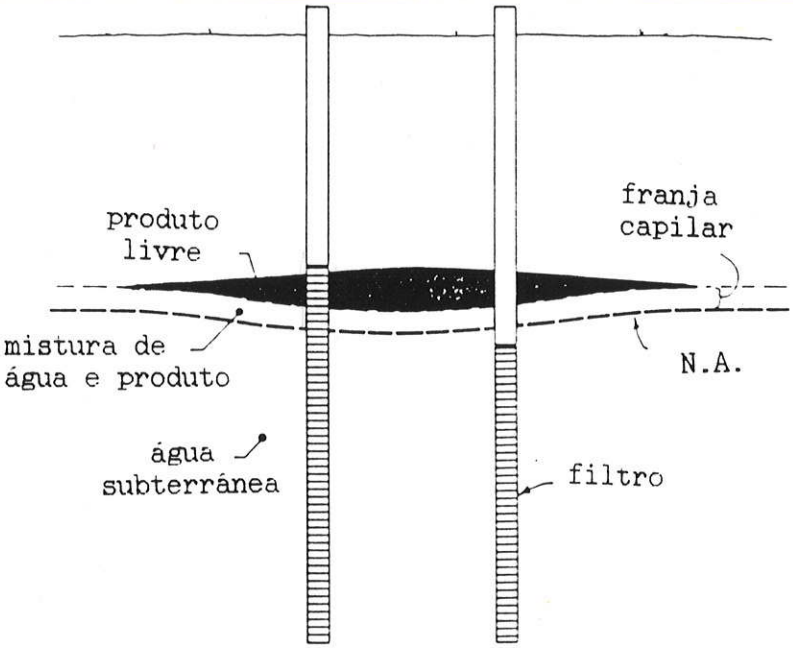
amplamente conhecidos e aplicados em locais sem interferência e onde o contaminante contenha eletrólitos, pudessem ser utilizados no delineamento indireto da distribuição do produto em subsuperfície, orientando o posicionamento dos poços de monitoramento.

Assim, o trabalho de locação dos poços de observação do lençol freático pautou-se na distribuição da contaminação observada nos poços rasos atingidos e no esboço do mapa potenciométrico obtido previamente. As informações obtidas através da perfuração de cada novo poço de observação forneciam insumos para o refinamento da idealização prévia, reorientando continuamente a locação do próximo poço. A avaliação no campo da contaminação dos poços que estavam sendo perfurados foi realizada por análise olfativa das amostras que eram retiradas. O acompanhamento com instrumentos como detectores de vapores ("sniffers") e cromatógrafos portáteis não pode ser feito pela indisponibilidade de consegui-los.

Foram utilizados dois diâmetros distintos para a perfuração dos poços de observação. Aqueles realizados em pontos proximais em relação à origem do vazamento (mais a montante), foram abertos em 8" (oito polegadas) e os poços de observação mais distais (a jusante) foram abertos em menor diâmetro, 4" (quatro polegadas). Esta escolha foi realizada visando futuros trabalhos de remediação, reservando-se os poços a montante para inserção de produtos e os de jusante exclusivamente para monitoramento da evolução da pluma.

Convém ressaltar que a denominação "poço de observação" refere-se à sua definição original, apresentando filtro em toda a extensão da zona saturada penetrada. Neste caso de contaminação em particular, onde o contaminante é menos denso que água subterrânea, formando uma fase livre que flutua sobre a superfície do lençol freático, o filtro deve prolongar-se pelo menos 1 m acima do ponto onde o N.A. sazonal é o mais elevado, de modo a possibilitar o monitoramento da fase livre do produto, no caso de sua existência naquele ponto. A Figura 4.2 ilustra o problema da colocação de filtro inadequada.

Figura 4.2 - Posição do Filtro (Miller e Magnuson, 1986)



A instalação de piezômetros, que apresentam filtro numa pequena extensão somente (para medir-se a carga hidráulica num ponto ao longo da porção saturada do aqüífero), é optativa para a determinação da presença de fluxo não horizontal, o qual, uma vez ocorrendo, poderia gerar problemas de circulação de água dentro do poço de observação, mascarando o monitoramento da pluma de contaminação.

A acuidade das análises e os valores obtidos para a concentração do contaminante na água subterrânea e no solo podem ser irremediavelmente comprometidos pela realização da perfuração dos poços de observação através da introdução de um contaminante exógeno oriundo, por exemplo, dos motores dos equipamentos, de graxa ou óleos lubrificantes utilizados nas ferramentas, ou mesmo da água utilizada nos trabalhos. A perfuração deve ser realizada com o máximo de cuidado, sendo observada a limpeza dos materiais utilizados e o cuidado dos operadores com relação a produtos que possam provocar uma contaminação cruzada no poço que se está instalando.

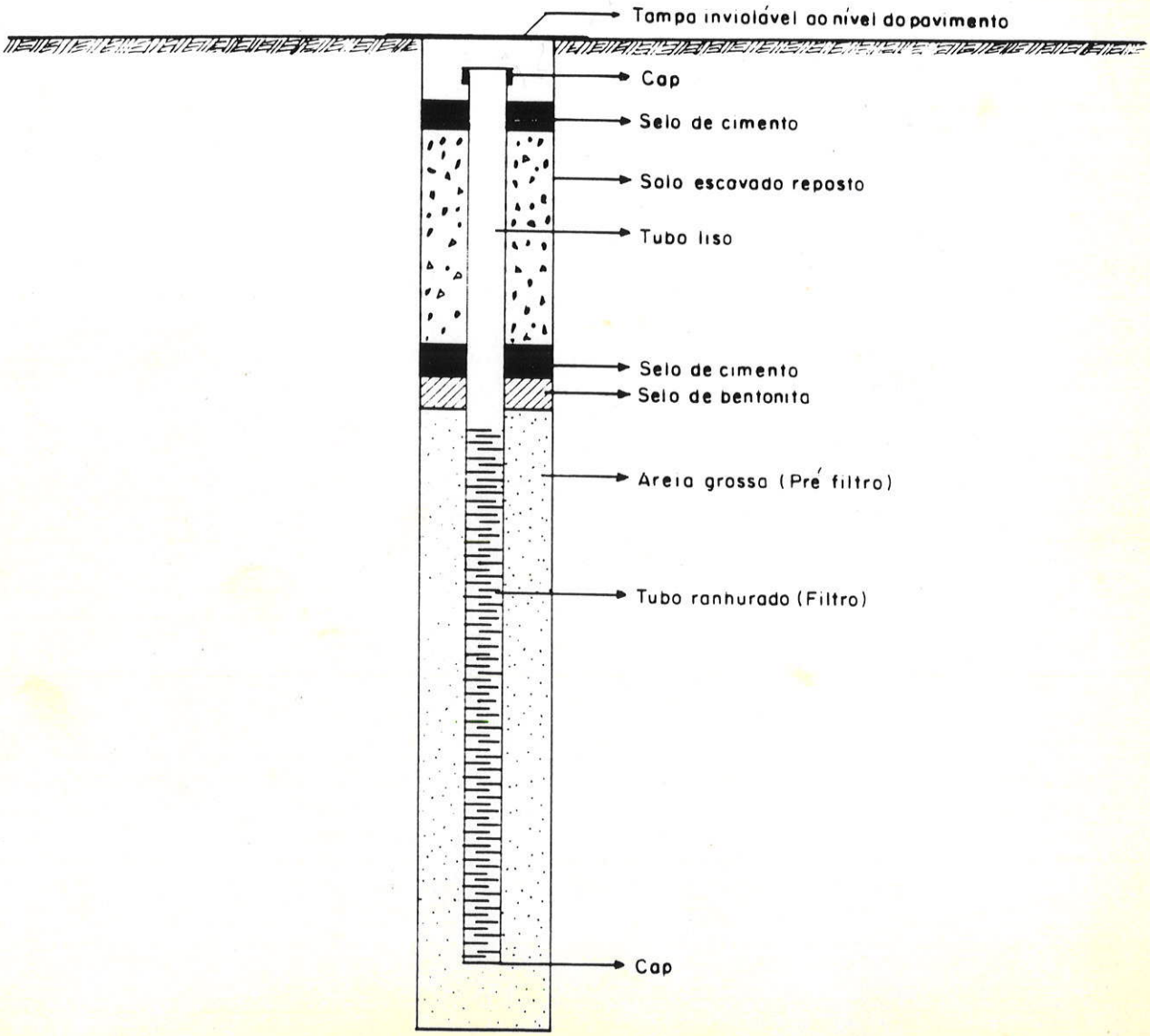
Os poços foram escavados manualmente com trado escavadeira. Em determinados poços foi utilizado o trado espiral sem tubo de revestimento, pois a litologia não proporcionou instabilidade das paredes. Foram feitos testes de penetração do tipo SPT ("Standard Penetration Test") a cada 50 cm com amostrador partido ("split spoon") do tipo Terzaghi-Peck. Este teste consiste na cravação de um amostrador de 2" (duas polegadas) de diâmetro externo e 1 3/8" (uma e três oitavos de polegada) de diâmetro interno através da queda de um peso de 65 kg de uma altura de 75 cm. O amostrador é cravado no total de 45 cm em três etapas de 15 cm. Foi realizada posteriormente a descrição táctil-visual das amostras assim obtidas de modo a obter-se uma boa caracterização do modelo tridimensional da geologia do pacote atingido pela contaminação.

Os poços mais proximais em relação ao local do vazamento, abertos com um diâmetro de 8´´ (oito polegadas), foram revestidos com tubos geomecânicos de 4´´ (quatro polegadas) com juntas e caps rosqueadas. A exigência desta configuração, a despeito da norma 06.010 da CETESB que regula a instalação de poços de observação de agüíferos freáticos e determina a utilização de tubos com junta soldada, se justifica pois a introdução da cola para soldar juntas, que possui a presença de solventes voláteis na sua composição, concorre para a adição de contaminantes e geração de contaminação cruzada nas amostras coletadas para análise química. Ressalte-se que para a construção de poços para o monitoramento de orgânicos a norma é deficiente.

Foi utilizada como pré-filtro areia de granulometria milimétrica previamente lavada, observando-se aqui também a não indução de uma contaminação cruzada através da introdução de novos materiais. A quantidade de pré-filtro utilizado para cada poço foi a suficiente para que se preenchesse o espaço anelar de 50 cm acima do filtro de cada poço. Acima do pré-filtro, uma camada de cimento de aproximadamente 1 m superposta a uma outra da mesma espessura de bentonita serviram para selar a parte do poço em contato com a água subterrânea. O restante do espaço anelar foi preenchido com o próprio material limpo retirado

durante a escavação do poço. O último metro foi preenchido com cimento para a construção de uma proteção sanitária. Como as instalações foram realizadas em área urbana, como passeios públicos, as "bocas" dos poços foram mantidas pouco abaixo do nível do chão, utilizando-se a fixação de chapas de metal de 4 mm imediatamente acima de suas tampas e ao mesmo nível do terreno, com a dupla finalidade de proteger os mesmos contra vandalismos e evitar acidentes com pedestres no local. Finalmente, no interior do espaço entre a chapa metálica e o selo de proteção sanitária, envolto por tubo de 10´´ (dez polegadas), procedeu-se à instalação de drenos, com a finalidade de se impedir que o eventual acesso de águas pluviais pudesse gerar a sua infiltração para o interior do poço, com a criação de um veículo para possíveis contaminações cruzadas.

Figura 4.3 - Esquema dos Poços de Observação



Os poços mais distais em relação ao ponto de vazamento, foram abertos em 4'' (quatro polegadas) e revestidos com tubos de 2,5'' (duas e meia polegadas), também com juntas e caps rosqueadas. O filtro foi feito com tubos de PVC, perfurados e envoltos por tela de nylon. O restante do procedimento corresponde exatamente ao descrito para a realização dos poços de maior diâmetro. A Figura 4.3 ilustra o esquema de instalação dos poços de observação.

4.3.4. Coleta de amostras indeformadas

Paralelamente à instalação de poços de observação de pequeno diâmetro, realizou-se a escavação de um poço de diâmetro métrico para a obtenção de amostras indeformadas de material das zonas saturada e insaturada para a realização de ensaios de laboratório. O poço foi escavado manualmente, com o material sendo retirado através de baldes e elevados com o auxílio de um sarilho, tendo sido atingida a profundidade de 6 m, correspondente a 30 cm abaixo do N.A. no local do poço, portanto pertencente já à zona saturada do aqüífero.

Foram coletadas amostras indeformadas de duas formas distintas. A primeira delas produziu amostras de grande volume, com as dimensões de 20x20x30 cm. Ao redor destas amostras foi introduzida uma caixa, correspondendo a um paralelepipedo reto retângulo sem suas bases superior e inferior, com dimensões que superavam as da amostra em 2 cm para cada aresta, de modo a produzir um espaço de 1 cm entre a amostra e a parede da caixa para ser preenchido por parafina previamente fundida até uma altura de 1 cm acima do topo da amostra. A amostra foi então retirada do solo e invertida, adicionando-se uma camada de 1 cm de parafina à sua base inferior. A solidificação desta parafina proporcionou a formação de um invólucro protetor, funcionando como estrutura externa que impediu ao mesmo tempo a deformação da amostra e a perda de sua umidade natural. As amostras foram transportadas dentro das próprias caixas que serviram de molde para a parafina. Estas amostras foram coletadas na zona insaturada, a 4,0 m de profundidade, e a 6,00 m na zona saturada, medidos a partir da base superior da amostra.

O segundo tipo de coleta de amostras foi feito com a utilização do amostrador de Uhland modificado, que consiste em um anel metálico de 300 cm^3 de volume, com diâmetro e altura iguais a 7,2 cm (correspondendo a um cilindro reto, cuja seção vertical que passa por seu eixo é um quadrado), encamisado por um cilindro de aço que é cravado com o auxilio de um peso que corre livremente por uma haste vertical. As amostras assim obtidas foram mantidas no próprio anel metálico, envoltas em papel aluminio e transportadas para o laboratório. Foram retiradas 6 amostras deste tipo na zona saturada do aqüífero.

4.3.5. Plani-altimetria e Potenciometria

Após o cadastramento de todos os poços rasos existentes nas residências e da perfuração dos oito poços de pequeno diâmetro, realizou-se o levantamento plani-altimétrico de todos eles, obtendo-se suas coordenadas e suas cotas em relação ao nível do mar.

Os pontos levantados nos servicos de plani-altimetria foram marcados com tinta vermelha para servirem de referência na medida dos níveis d´água. Estes, por sua vez, foram medidos com o auxílio de uma sonda interface modelo "ORS Environmental Equipment Interface Probe", que permite a medição do nivel d´água e a espessura da fase livre de produto, caso ela ocorra.

4.3.6. Testes de Condutividade Hidráulica

4.3.6.1. Teste de Condutividade Hidráulica "in situ"

A determinação da condutividade hidráulica "in situ" foi realizada por "slug-test", por se tratar de um método rápido e barato, se comparado a um teste de bombeamento, por exemplo. Este teste foi desenvolvido por Hvorslev (1951), baseado numa variação instantânea de carga no piezômetro, podendo ser realizado num único poço ou piezômetro. Para tanto, o aqüífero foi assumido como homogêneo, isotrópico e infinito, no qual água e aqüífero são incompressiveis.

Hvorslev, 1951, observou que a taxa de fluxo para o interior do poço (ou para o exterior), q, poderia ser calculada a partir da elevação ou rebaixamento do nivel d´água e da equação de um cilindro:

$$q\ dt = A\ dh \qquad [4.1]$$

$$q\ dt = \pi\ r^2\ dh \qquad [4.2]$$

$$q = \frac{\pi\ r^2\ dh}{dt} = F\ K\ (H - h) \qquad [4.3]$$

onde,

q = taxa de fluxo [L^3/T]
A = área da seção transversal do poço (tubo de revestimento [L^2]
r = raio do revestimento do poço [L]
H = carga hidráulica estática ou N.E. [L]
h = carga hidráulica dentro do poço no tempo t [L]
F = fator que depende da forma e dimensões do piezômetro [L]
K = Condutividade hidráulica [L/T]

A equação 4.3 representa a relação da taxa de variação do volume de água dentro do poço com o fluxo volumétrico de Darcy dentro do raio do poço, medido do eixo do poço até o final do pré-filtro.

$$H - h = \frac{\pi\ r^2\ dh}{F\ K\ dt} \qquad [4.4]$$

Hvorslev definiu $To = \dfrac{\pi r^2}{F\ K}$ como o tempo de resposta básico.

$$H - h = To \frac{dh}{dt} \qquad [4.5]$$

A resolução da equação diferencial parcial ordinária 4.5 com condição inicial h = Ho para t = 0 é:

$$\frac{H - h}{H - Ho} = e^{-t/To} \qquad [4.6]$$

ou:

$$\ln \frac{H - h}{H - Ho} = - \frac{t}{To} \qquad [4.7]$$

Quando os valores de (H - h/H - Ho) são plotados versus t num gráfico monolog, os pontos apresentam a forma aproximada de uma reta. Por regressão linear obtém-se a reta média dos pontos. Para (H - h/H - Ho) = 0,37, (ln 0,37 = -1) temos:

$$- \frac{t}{To} = - 1 \qquad [4.8]$$

e, portanto,

$$t = To$$

Desta forma pode-se determinar graficamente o valor de To, que é a abscissa que corresponde à ordenada 0,37. Como:

$$To = \frac{\pi r^2}{F\ K} \qquad [4.9]$$

$$K = \frac{\pi r^2}{F\ To} \qquad [4.10]$$

Para um piezômetro de comprimento L e raio **R**, para L/R > 8 (Hvorslev, 1951):

$$F = \frac{2\ \pi\ L}{\ln(L/R)} \qquad [4.11]$$

e assim, tem-se:

$$K = \frac{r^2\ \ln(L/R)}{2\ L\ To} \qquad [4.12]$$

Hvorslev fornece ainda fórmulas para o fator F para outras configurações de poços e para meios anisotrópicos.

O procedimento de campo consistiu na imersão de uma sonda teste no interior do poço ou piezômetro provocando um aumento súbito na carga hidráulica. Foram utilizadas sondas de PVC com diâmetros de 1 (uma) e 3 (três) polegadas, com deslocamentos volumétricos de 1,16 e 9,36 litros, respectivamente. Anotou-se o valor deste nível mais elevado inicial para o tempo igual a zero e tomou-se valores do nível a intervalos regulares de tempo durante a recuperação do nível d´água original. Após a recuperação, retirou-se rapidamente a sonda teste, provocando-se um súbito rebaixamento do nível d´água, repetiu-se a operação de anotação dos valores de nível feita anteriormente durante a nova recuperação de nível.

Pode-se acrescentar, a título de regra prática de campo, que os valores de nível d´água a serem acompanhados são aqueles que satisfaçam a condição:

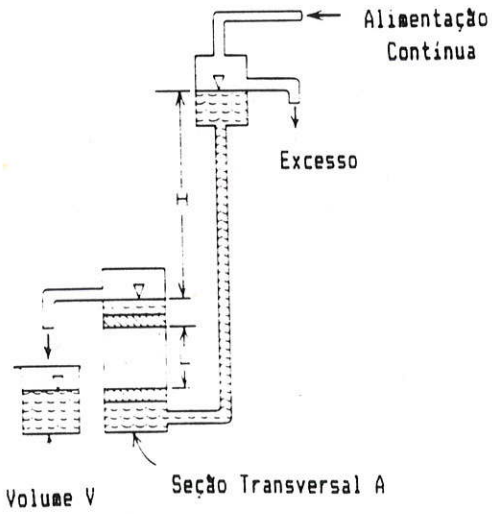
$$0{,}1 < \frac{H - h}{H - Ho} < 1{,}0 \qquad [4.13]$$

Isto significa que as medições para a recuperação do nível tanto na inserção quanto na retirada da sonda teste poderão ser encerradas quando a recuperação atingir 10% do H máximo alcançado para a elevação ou rebaixamento, que corresponde ao H - Ho obtido em t = 0.

4.3.6.2. Testes de Condutividade Hidráulica em Laboratório

As amostras indeformadas obtidas na escavação do poço raso foram submetidas a testes de permeabilidade em laboratório. As amostras indeformadas de dimensões 20x20x30 cm foram utilizadas em um permeâmetro de carga constante, como o exibido na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Permeâmetro de carga constante (Freeze e Cherry, 1979)



A camada de parafina foi retirada das bases superior e inferior, permanecendo as camadas laterais como paredes do próprio permeâmetro. O conjunto amostra + parafina foi assentado sobre uma caixa contendo areia e uma entrada de água em sua lateral. Todo o permeâmetro foi vedado com silicone e a água circulou no sentido ascendente. Foram também realizados testes utilizando como vedantes massa para fixação de vidro e argila.

As 6 (seis) amostras obtidas a uma mesma profundidade (6,0 m) com o amostrador de Uhland modificado para cilindros volumétricos de 300 cm^3, cedido pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, retiradas com o anel metálico e envoltas por papel alumínio, foram desembaladas em laboratório e tiveram suas bases superior e inferior envoltas por papel - filtro. Ficaram submetidas à saturação durante um intervalo de 24 horas através da completa imersão em água.

Foram posteriormente atravessadas por um fluxo descendente de água para determinação da condutividade hidráulica. Neste processo, o próprio anel em que a amostra é retirada do local funciona como parte do permeâmetro. A coluna d´água, medida a partir da base das amostras, foi a mesma para todas e igual a 13,5 cm. Cada amostra foi percorrida por água durante um intervalo de tempo pré-determinado de 30 min, sendo medido o volume de água que a atravessou. Este procedimento foi repetido mais duas vezes para cada amostra. O resultado obtido é considerado válido para uma amostra se os volumes obtidos em três medidas consecutivas para o mesmo intervalo de tempo forem iguais.

Este procedimento foi descrito por Klute, 1965 in Tognon, 1991, segundo a seguinte expressão:

$$K = \frac{Q}{A.t} \cdot \frac{L}{dH} \qquad [4.14]$$

onde,

K = coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica da amostra saturada $[L/T^{-1}]$

A = área da seção transversal da amostra $[L^2]$

Q = volume de água medido $[L^3]$

L = comprimento da amostra [L]

dH = diferença de potencial hidráulico entre o topo e a base da amostra [L]

Os resultados válidos obtidos para as amostras são comparados entre si para se avaliar a validade do resultado do conjunto de amostras.

4.3.7. Densidade e Porosidade do Aqüífero

A densidade do aqüífero foi determinada utilizando-se as mesmas amostras obtidas com o amostrador de Uhland modificado previamente empregadas nos testes de condutividade hidráulica em laboratório. Para sua determinação, utilizou-se o método do anel de volume constante descrito por Blake, 1965.

As amostras tiveram seus pesos saturados anotados e posteriormente, após terem sido submetidas aos testes de permeabilidade, foram secas em estufa a 105°C, tendo seus pesos secos anotados.

4.3.8. Coleta de Amostras de Solo para Análise Química

O solo da região próxima ao vazamento foi amostrado e analisado para a determinação das concentrações de produto nele retido. A amostra foi obtida através da realização de um poço e posterior penetração de um tubo metálico do tipo shelby. As profundidades de coleta estão mostradas na Tabela 4.1. Todo o processo de amostragem foi realizado com a utilização de luvas cirúrgicas esterilizadas, um par para cada amostragem. O tubo utilizado foi previamente lavado com água e detergente, seco com soprador térmico, lavado novamente com dois tipos diferentes de solventes orgânicos, um deles polar e outro apolar, tendo sido seco com o soprador térmico após cada lavagem; finalmente foi realizada a lavagem com um solvente altamente volátil para se retirar os possíveis traços de produto. O tubo recebeu sua secagem final e foi reutilizado para nova amostragem.

Tabela 4.1 - Profundidades das amostras de solo

Amostra	Profundidade (m)
A1-01	7,50
A1-02A	8,00
A1-02B	8,25
A2-03	5,50
A2-04A	6,00
A2-04B	6,25
A2-05	6,50
A2-06A	7,00
A2-06B	7,25
A2-07	7,50
A2-08A	8,00
A2-08B	8,25

As amostras com extensão A e B foram retiradas em duplicata, correspondendo, entretanto, a uma única amostra.

As amostras assim obtidas foram colocadas em vidros esterilizados e hermeticamente fechadas com tampa de teflon, sendo posteriormente enviadas ao laboratório para serem analisadas.

4.3.9. Coleta de Amostras de Agua para Análise Quimica

A água enviada para análise foi coletada dentro dos padrões de coleta sugeridos pela E.P.A. - Environmental Protection Agency, americana. Assim, foram coletadas com um amostrador de válvula de pé construído exclusivamente para este fim que minimizou a turbulência da água dentro do poço no momento da coleta, permitindo ainda o escoamento da água contaminada obtida para o interior do frasco de análise com uma velocidade inferior a 100 ml por minuto, para se evitar a perda de voláteis.

Todos os frascos utilizados foram previamente limpos e esterilizados no laboratório, sendo hermeticamente fechados com tampa de teflon, da mesma forma que os frascos utilizados nas análises de solo.

Todo o procedimento de coleta de amostras foi realizado com luvas cirúrgicas esterilizadas, um novo par a cada nova operação, e o amostrador foi submetido ao mesmo processo de limpeza aplicado ao amostrador de solo, observando os cuidados para se evitar contaminação cruzada. Foram enviadas também duplicatas de determinadas amostras para se aferir a qualidade dos resultados das análises.

4.3.10. Análises químicas

As amostras enviadas para análise, tanto as de solo quanto as de água, foram submetidas ao mesmo processo para a análise de compostos orgânicos voláties. As análises seguiram o método 5030 da EPA - Environmental Protection Agency, que descreve a preparação e a extração dos orgânicos voláteis pelo processo conhecido como "purge-and-trap", associado ao método 8020 que descreve o processo de cromatografia gasosa com detector de fotoionização.

4.3.11. Definição da Extensão da Contaminação

Os resultados das análises foram plotados em planta nos respectivos poços em que foram coletadas no sentido de se definir a pluma de contaminação através do contorno das curvas de isoconcentração obtidas pela sua interpolação. A aceleração do decréscimo das concentrações sugeriu a utilização de um espaçamento logarítmico natural entre duas curvas sucessivas, conferindo-lhes visualização mais clara.

4.4 Apresentação e Discussão dos Resultados

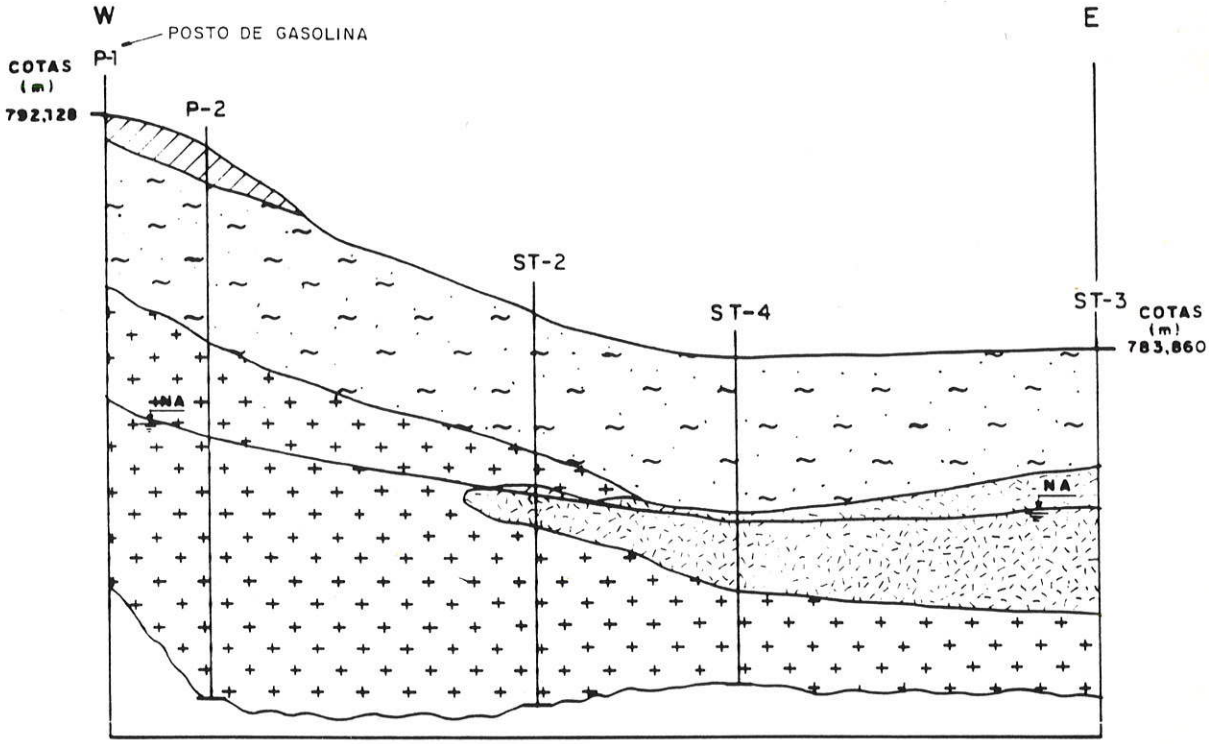
4.4.1. Geologia

A área está situada sobre solo de alteração de rochas de idade pré-cambriana, próximo à borda da bacia sedimentar de São Paulo. As rochas originais são caracterizadas como mica-xistos de médio grau metamórfico, estando também associadas a xistos miloníticos de zonas de falha (Coutinho, 1980). São observados diques pegmatíticos, ricos em quartzo, feldspatos e micas, cortando os xistos; de modo similar, encontram-se muito alterados.

Os perfis obtidos a partir da interpretação da descrição das amostras obtidas das sondagens durante a perfuração dos poços estão exibidos abaixo. O perfil da Figura 4.5A foi realizado na direção W-E, coincidente com a direção preferencial do fluxo da água subterrânea. O perfil da Figura 4.5B foi realizado a SSW-NNE, diagonal ao primeiro. Os perfis individuais dos poços obtidos com as sondagens estão no Anexo I, no final deste trabalho. A locação em planta destas sondagens correspondem aos poços homônimos mostrados na Figura 4.6.

Pode-se observar no perfil da Figura 4.6 a ocorrência dos sedimentos arenosos típicos dos estratos basais da Bacia de São Paulo. Esta ocorrência foi observada no poço ST-5.

A granulometria do material poroso que constitui o aqüífero é composta predominantemente pela fração silte e argila, formada essencialmente de cristais de mica da rocha matriz.

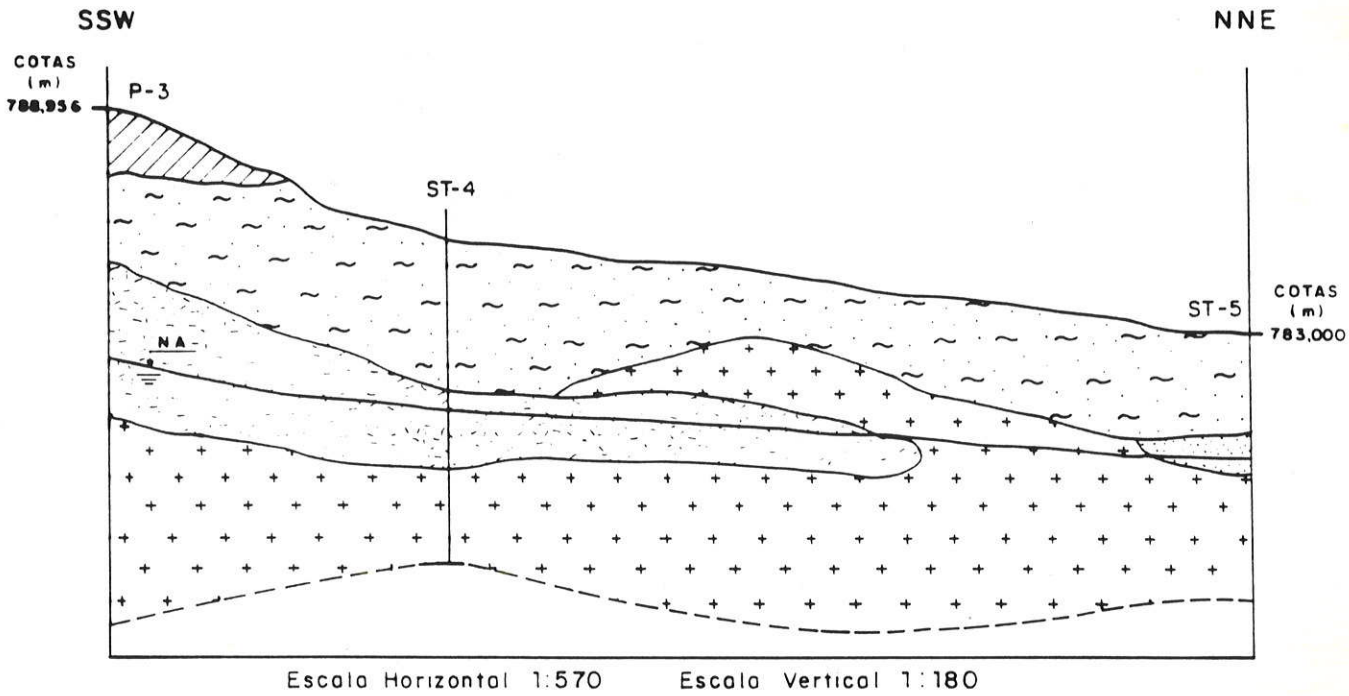


Escala Horizontal 1:620 Escala Vertical 1:180

LEGENDA

- Aterro
- Colúvio (argila porosa, pouco arenosa, vermelha)
- Pegmatito alterado (argila cinza e amarela ou branca, com grânulos de quartzo e mica
- Mica xisto alterado (silte pouco arenosa, micáceo, marrom avermelhado)

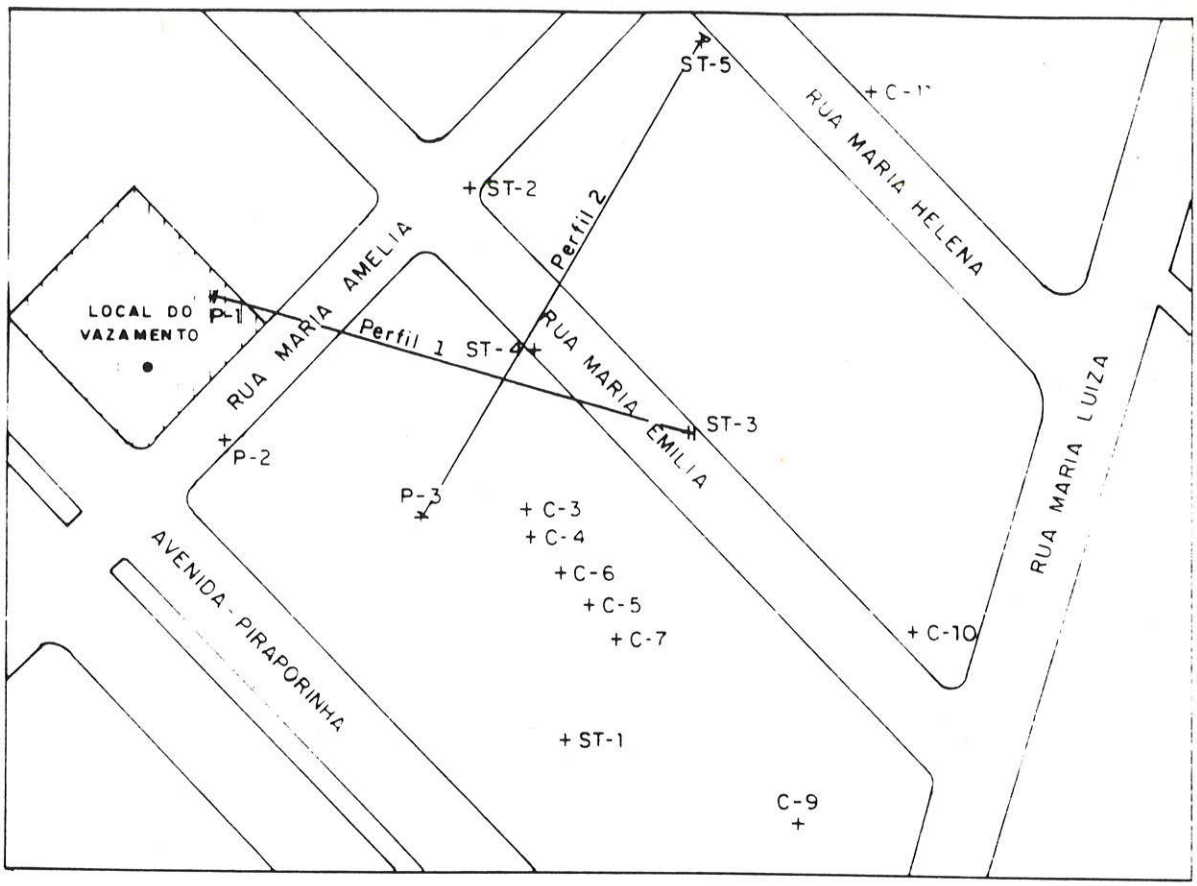
FIGURA 4.5A – Perfil geológico do local entre os poços P-1 e ST-3



LEGENDA

- Aterro
- Colúvio (argila porosa, pouco arenosa, vermelha)
- Pegmatito alterado (argila cinza e amarela ou branca, com grânulos de quartzo e mica)
- Sedimentos da Bacia de São Paulo (areia média, pouco argilosa, branco acinzentada a branco amarelada
- Mica xisto alterado (silte pouco arenoso, micáceo, marrom avermelhado)

FIGURA 4.5B - Perfil geológico do local entre os poços P-3 e ST-5



ESCALA 1:1150

FIGURA 4.6 - Vista em planta da posição dos perfis geológicos

A topografia do terreno está apresentada na Figura 4.7 da página posterior, que também situa a planta das ruas da área.

4.4.2. Hidrogeologia

O aqüífero atingido pela contaminação proveniente do vazamento do tanque de armazenamento subterrâneo é do tipo freático, caracterizado por uma zona não saturada variando de 8 (oito) metros no local do vazamento a 2-3 (dois a três) metros a jusante, devido à variação da topografia. A zona saturada atinge espessuras superiores a 7 (sete) metros, ponto onde foi perfurado o poço mais profundo (P-1). Neste ponto foi encontrada

rocha alterada a pouco alterada, apresentando as caracteristicas de sua matriz original bem preservadas.

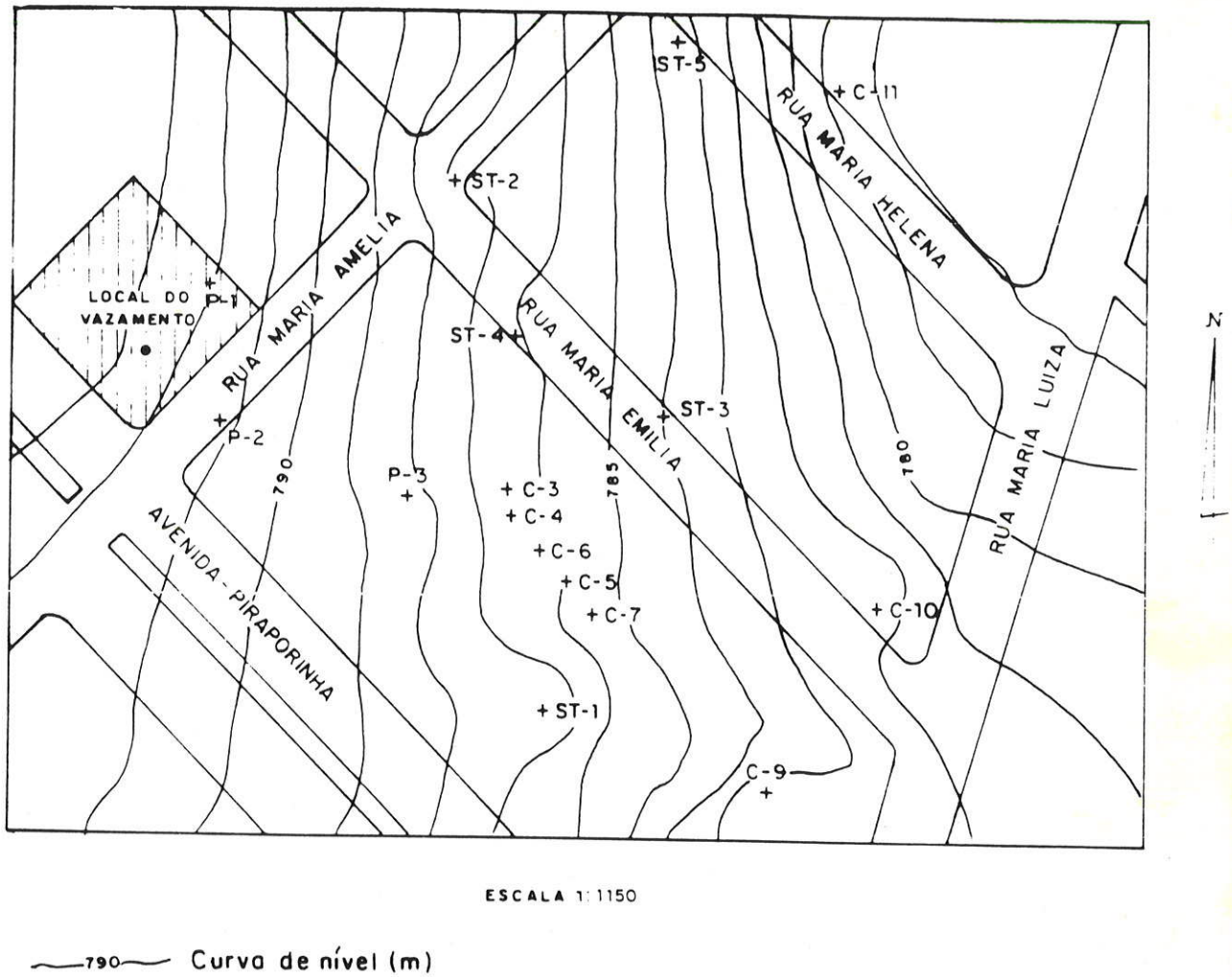
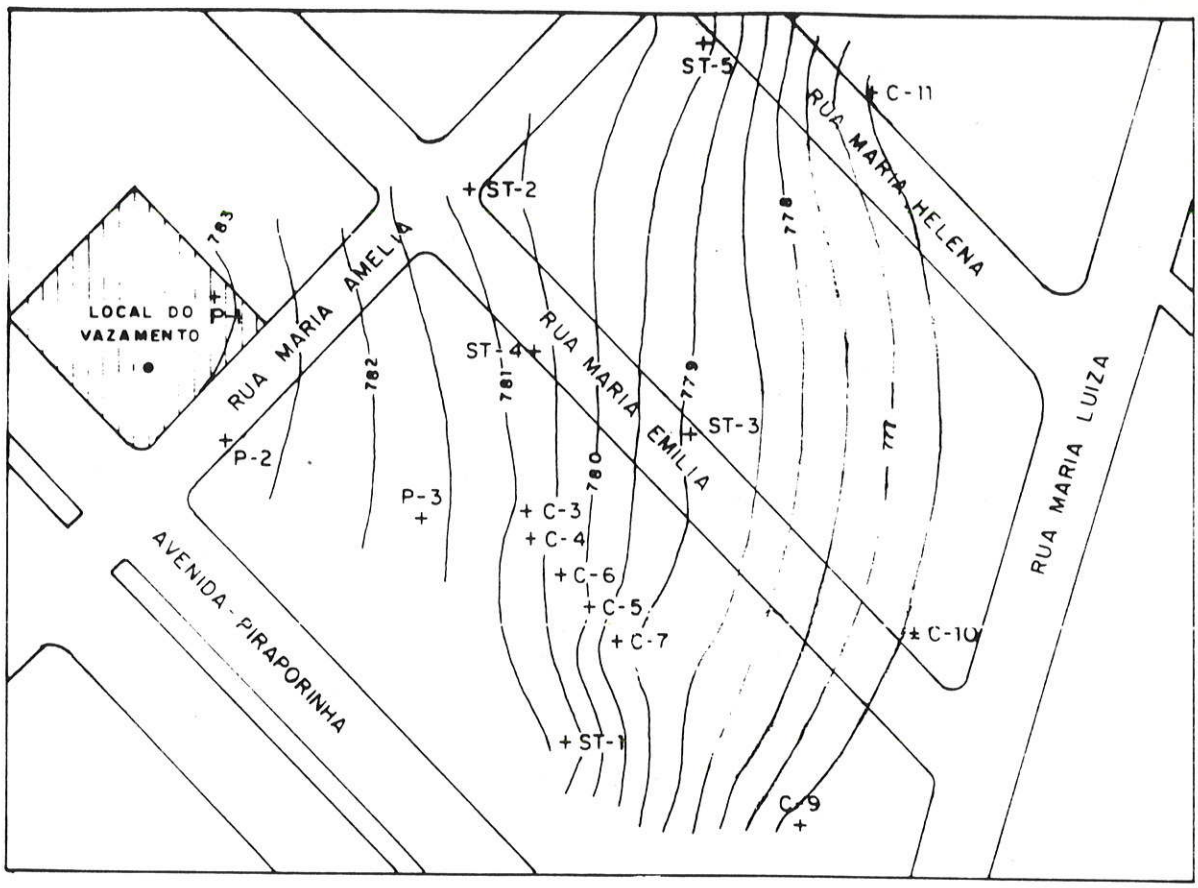


FIGURA 4.7 – Planta planialtimétrica

4.4.2.1. Potenciometria

Foram cadastrados 11 (onze) poços rasos e realizados 8 (oito) poços de observação. Como referência plani-altimétrica e potenciométrica foram utilizados os poços P-1 a P-3, ST-1 a ST-5, C-7, C-9 e C-10. O mapa potenciométrico resultante está na Figura 4.8, a seguir.



779 Linha equipotencial (m)

ESCALA 1 1150

C - Poço cacimba (Ø= 1,0 m)

P - Poço tubular (Ø= 10,1cm)

ST - Poço tubular (Ø= 3,2 cm)

FIGURA 4.8- Mapa potenciométrico

A direção preferencial do fluxo da água subterrânea no local está orientada aproximadamente S30E. Os testes de condutividade hidráulica realizados ("slug-test") não permitem a determinação da anisotropia do aqüífero, caso ela exista, pois em sua definição o aqüífero é assumido como isotrópico.

4.4.2.2. Condutividade Hidráulica

4.4.2.2.1. "In situ"

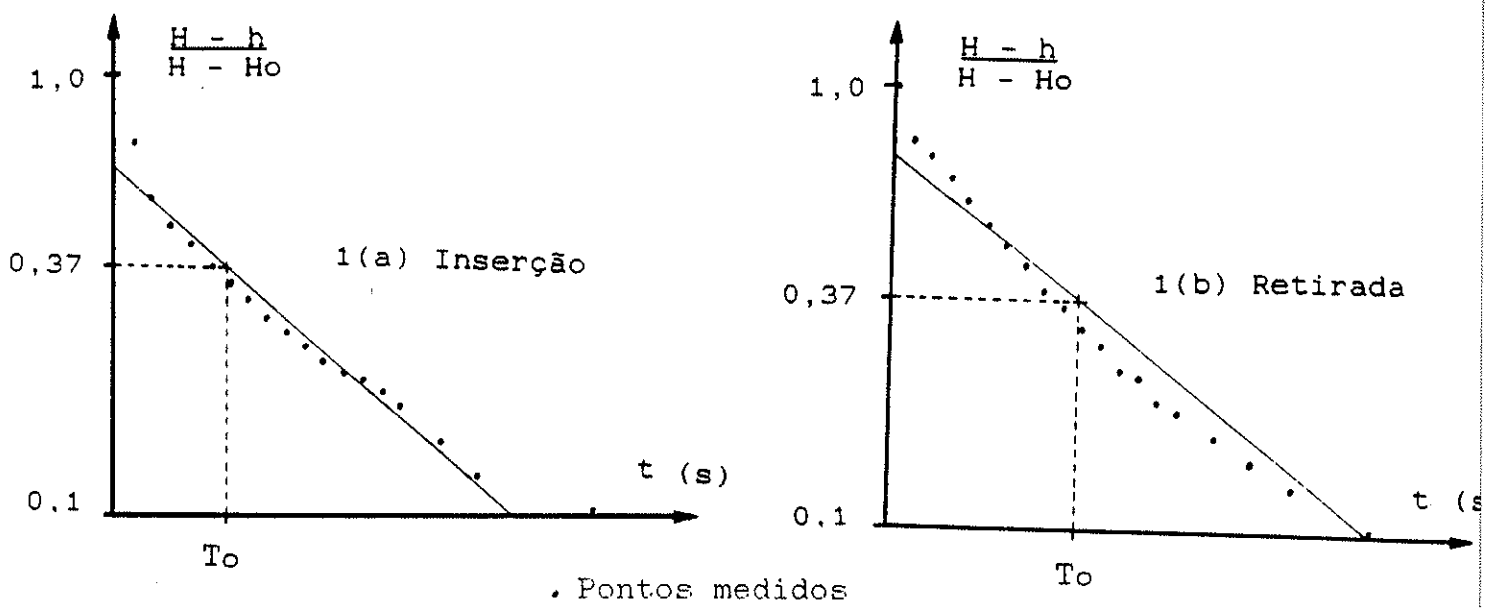
A condutividade hidráulica foi determinada "in situ" através de "slug-tests". Os valores obtidos para a inserção e retirada da sonda teste no poço P-1, usado como exemplo, estão anotados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores para recuperação do nível d´água para o poço P-1

Inserção		Retirada	
Tempo (min)	N.A. (m)	Tempo (min)	N.A. (m)
0	7,631	0	8,906
1	7,796	1	8,669
2	7,801	2	8,574
3	7,842	3	8,522
4	7,882	4	8,488
5	7,920	5	8,455
6	7,946	6	8,433
7	7,970	7	8,409
8	7,992	8	8,391
9	8,012	9	8,376
10	8,030	10	8,363
11	8,042	11	8,346
12	8,056	12	8,338
13	8,066	13	8,331
14	8,075	14	8,323
15	8,083	15	8,313
17	8,093	17	8,302
19	8,104	19	8,290
21	8,113	21	8,273
25	8,127	25	8,259
29	8,137	29	8,241

A plotagem dos valores de (H - h/H - Ho) versus tempo num gráfico monolog está apresentado na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Gráficos Exibindo a Plotagem dos Valores do "Slug-test" do poço P-1



A abscissa para a ordenada 0,37 corresponde aos tempos de resposta básico definidos por Hvorslev, 1951. Através da equação 4.12, obteve-se os valores de condutividade hidráulica $K = 3,986 \times 10^{-4}$ cm/s e $K = 5,029 \times 10^{-4}$ cm/s para a inserção e retirada da sonda teste, respectivamente.

Foram realizados testes em quatro poços, ST-1 ($K = 3,26 \times 10^{-4}$ cm/s), P-1 ($4,5 \times 10^{-4}$ cm/s), P-3 ($K = 5,7 \times 10^{-4}$ cm/s) e ST-3 ($K = 4,8 \times 10^{-4}$ cm/s).

4.4.2.2.2. Em laboratório

As amostras de grandes dimensões (20 x 20 x 30 cm) ensaiadas em permeâmetro de carga constante apresentaram percolação preferencial entre a camada de parafina usada como parede do permeâmetro e a amostra.

Foram realizadas substituições do material, sendo utilizados "massa de vidraceiro", silicone, argila sustentada por estrutura de vidro e vários tipos de colas de diferentes graus de adesão e propriedades. Em todos os casos houve percolação preferencial, inviabilizando a experiência.

Das 6 (seis) amostras de menores dimensões (300 cm^3) obtidas com a mostrador de Uhland e submetidas ao teste descrito no item 4.3.6.2, foram obtidos os seguintes resultados:

Tabela 4.3 - Ensaio de Condutividade Hidráulica em Laboratório.

Amostra	dH (cm)	Volume percolado (ml)			K (cm/s)
		1ª	2ª	3ª	
A1	13,5	5,0	5,0	5,0	$3,45 \times 10^{-3}$
A2	13,5	5,0	5,0	5,0	$3,45 \times 10^{-3}$
A3	13,5	5,0	5,0	5,0	$3,45 \times 10^{-3}$
A4	13,5	5,0	5,0	5,0	$3,45 \times 10^{-3}$
A5	13,5	5,0	5,0	5,0	$3,45 \times 10^{-3}$
A6	13,5	30,0	35,0	40,0	$2,50 \times 10^{-1}$

Valores para tempo de percolação de 30 minutos.

O valor obtido para a condutividade hidráulica foi coerente para os três ensaios realizados com cada amostra, excetuando-se a amostra A-6, que apresentou percolação preferencial. Os resultados comparativos entre as amostras que mostraram bons resultados também foram coerentes. O valor encontrado de $K = 3,45 \times 10^{-3}$ cm/s é aproximadamente 15 (quinze) vezes maior que aquele encontrado nos testes realizados "in situ".

4.4.2.3. Densidade e Porosidade

Os valores de densidade e porosidade das amostras indeformadas de volume 300 cm^3 obtidas com o amostrador de Uhland foram calculados a partir dos dados expostos na Tabela 4.4. abaixo.

Tabela 4.4 - Dados utilizados para o cálculo da densidade e porosidade.

Amostra	P_S (g)	P_B (g)	M_A (g)	D_S (g/cm^3)	D_B (g/cm^3)	n (cm^3/cm^3)
A1	400,44	555,43	154,99	1,3348	1,8514	0,5166
A2	414,30	563,32	149,02	1,3810	1,8777	0,4967
A3	393,17	550,37	157,20	1,3106	1,8346	0,5240
A4	376,95	541,66	164,71	1,2565	1,8055	0,5490
A5	410,78	566,38	155,60	1,3693	1,8879	0,5187
A6	391,98	549,88	157,90	1,3066	1,8329	0,5263

onde,

P_S = Peso da amostra seca a 105°C
P_B = Peso da amostra saturada
M_A = Massa de água contida na amostra
D_S = Densidade global seca
D_B = Densidade global saturada
n = Porosidade total

O valor médio da densidade global foi $\overline{D_B}$ = 1,327 g/cm^3 e o da densidade global seca foi $\overline{D_S}$ = 1,848 g/cm^3. O valor médio obtido para a porosidade total foi $\overline{n}$ = 52,19 %.

4.4.2.4. Velocidade da Agua Subterrânea

Utilizando-se um gradiente médio obtido a partir do mapa potenciométrico, entre dois pontos formando uma reta paralela à direção preferencial de fluxo, i = 0,0709; condutividade hidráulica horizontal K = 4,5 x 10^{-4} cm/s e um valor conservador estimado de porosidade efetiva para fluxo n_{ef} = 15%, a velocidade da água subterrânea é da ordem de 0,184 m/dia.

A velocidade de percolação vertical para a água, calculada com o valor de condutividade hidráulica obtido para Kz = 3,45 x 10^{-3} cm/s e gradiente i = 1, é da ordem de 19,8 m/dia, também considerando-se o mesmo valor conservador de 15% para a porosidade efetiva para fluxo. Este valor, calculado independentemente da ocorrência de fluxos verticais de água subterrânea na porção saturada do aqüífero, pressupõe uma mesma ordem de grandeza para a velocidade de percolação vertical da gasolina até atingir o lençol freático, admitindo-se que o grande volume de produto derramado tenha saturado completamente a curta distância de 3 m que separa a porção mais inferior do tanque e o lençol propriamente dito.

4.4.3. Caracterização da Contaminação

4.4.3.1. Contaminação do solo

Os resultados das análises de solo coletadas em 9 de abril de 1991 e analisadas em 19 de abril de 1991 estão dispostos na Tabela 4.5 a seguir.

A acuidade das análises foi verificada através da introdução de um composto com quantidade conhecida ("spiked"). O resultado desta verificação é apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 - Resultados das análises de solo

Amostra	Benzeno (µg/kg)	Tolueno (µg/kg)	Etilbenzeno (µg/kg)	Xilenos (µg/kg)	TPH (mg/kg)
A1-01	NR	NR	NR	NR	6,0
A1-02	170	1300	820	6000	NR
A2-03	NR	NR	NR	NR	ND
A2-04	ND	28	14	120	NR
A2-05	NR	NR	NR	NR	ND
A2-06	22	44	5	41	NR
A2-07	NR	NR	NR	NR	ND
A2-08	160	260	28	170	NR
L.D.	5	5	5	15	5

NR = Não realizado ND = Não detectado

L.D. = Limite de Detecção

Tabela 4.6 - Acuidade das análises de solo

Análise	"Spiked" (µg/kg)	Medido (µg/kg)	% recup.	Limites (%)
TPH(*)	75	83,5	111	75-123
Benzeno	1.000	980	98	60-120
Tolueno	1.000	990	99	45-138
Etilbenzeno	1.000	980	98	45-138
Xilenos	3.000	3.200	101	45-138

(*) Concentrações em mg/kg

A tabela acima mostra os valores medidos para um composto de concentração conhecida. A relação entre a quantidade que entra no cromatógrafo para ser analisada e a que é medida no detector em sua saída fornece a porcentagem de recuperação. Os limites, determinados pela USEPA na especificação do método, correspondem aos valores de porcentagem de recuperação entre os quais a análise é tida como válida. Resultados fora destes intervalos são considerados inválidos e a análise é repetida.

Os resultados das análises de solo indicam que as concentrações aumentam para as amostras mais próximas do lençol freático (A1-01, A1-02 e A2-08), com 4 das três análises realizadas para TPH apresentando valores abaixo do limite de detecção (5 mg/kg). Entretanto, o intervalo de tempo entre a coleta das amostras e suas abertura para análise (10 dias) pode ser considerado muito dilatado para amostras nas quais não foi adicionado bactericida. Este atraso deveu-se a problemas nos aeroportos para a liberação das mesmas. Desta forma, os resultados obtidos espelham parcialmente as concentrações encontradas no campo, que apresentam valores superiores aos encontrados.

4.4.3.2. Contaminação da Agua Subterrânea

A distribuição de concentrações e extensão da pluma de contaminação baseou-se em análises realizadas por cromatografia gasosa das amostras coletadas como descrito em 4.3.9. Os resultados das análises químicas para as amostras de água coletadas em 17 de junho de 1991 e analisadas em 19 de junho de 1991 estão apresentados na Tabela 4.7 abaixo. Os limites para a porcentagem de recuperação para as análises de BTEX em água estão entre 40 e 120%. Os cromatogramas relativos a estas análises encontram-se no Anexo II.

Tabela 4.7 - Resultados das análises de amostras de água

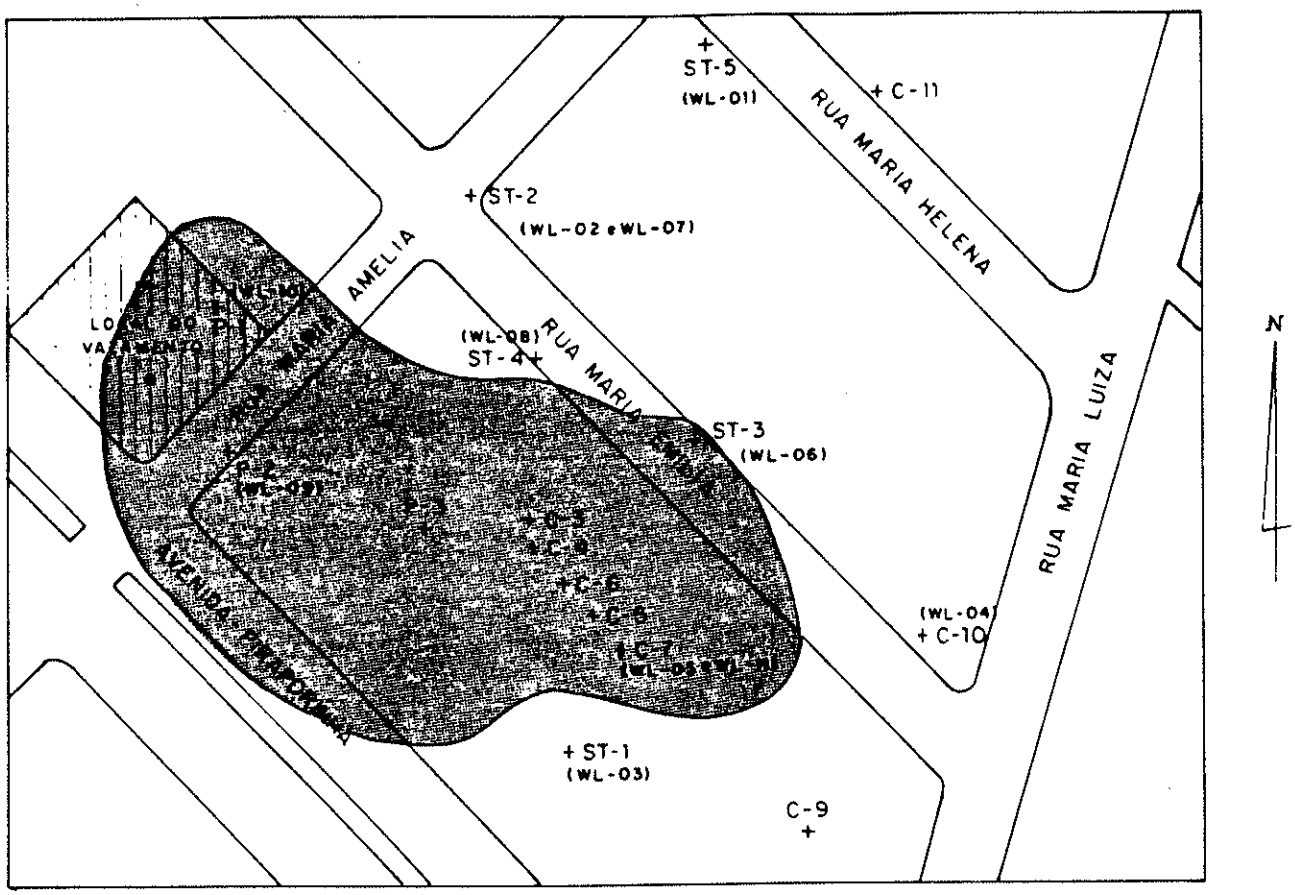
Poço	Amostra	B (µg/kg)	T (µg/kg)	E (µg/kg)	X (µg/kg)	% recup.
ST-5	WL-01	ND	ND	ND	ND	105,8
ST-2	WL-02	ND	ND	ND	ND	99,1
ST-1	WL-03	0,49	ND	ND	ND	98,3
C-10	WL-04	0,74	1,0	0,49	ND	98,4
C-7	WL-05	75	29	2,5	10	100,1
ST-3	WL-06	13	0,88	0,37	6,1	102,2

Tabela 4.7 - Resultados das análises de amostras de água (cont.)

Poço	Amostra	B (µg/kg)	T (µg/kg)	E (µg/kg)	X (µg/kg)	% recup.
ST-2(*)	WL-07	ND	ND	0,72	ND	99,2
ST-4	WL-08	0,6	ND	ND	4,5	101,0
P-2	WL-09	2.400	8.600	640	5.700	103,1
P-1	WL-10	620	2.000	96	2.000	100,7
C-7	WL-11	43	24	ND	4,2	94,2
P-2(*)	WL-13	1.700	6.600	390	3.800	110,0
Limite de Detecção		2,0	3,0	3,0	3,0	--

(*) duplicatas

O baixo nível de contaminação da maioria das amostras deve-se essencialmente à localização dos poços de onde as mesmas foram colhidas, preferencialmente nas bordas da pluma de contaminação. Eventualmente alguns localizados fora destes limites.



ESCALA 1:1150

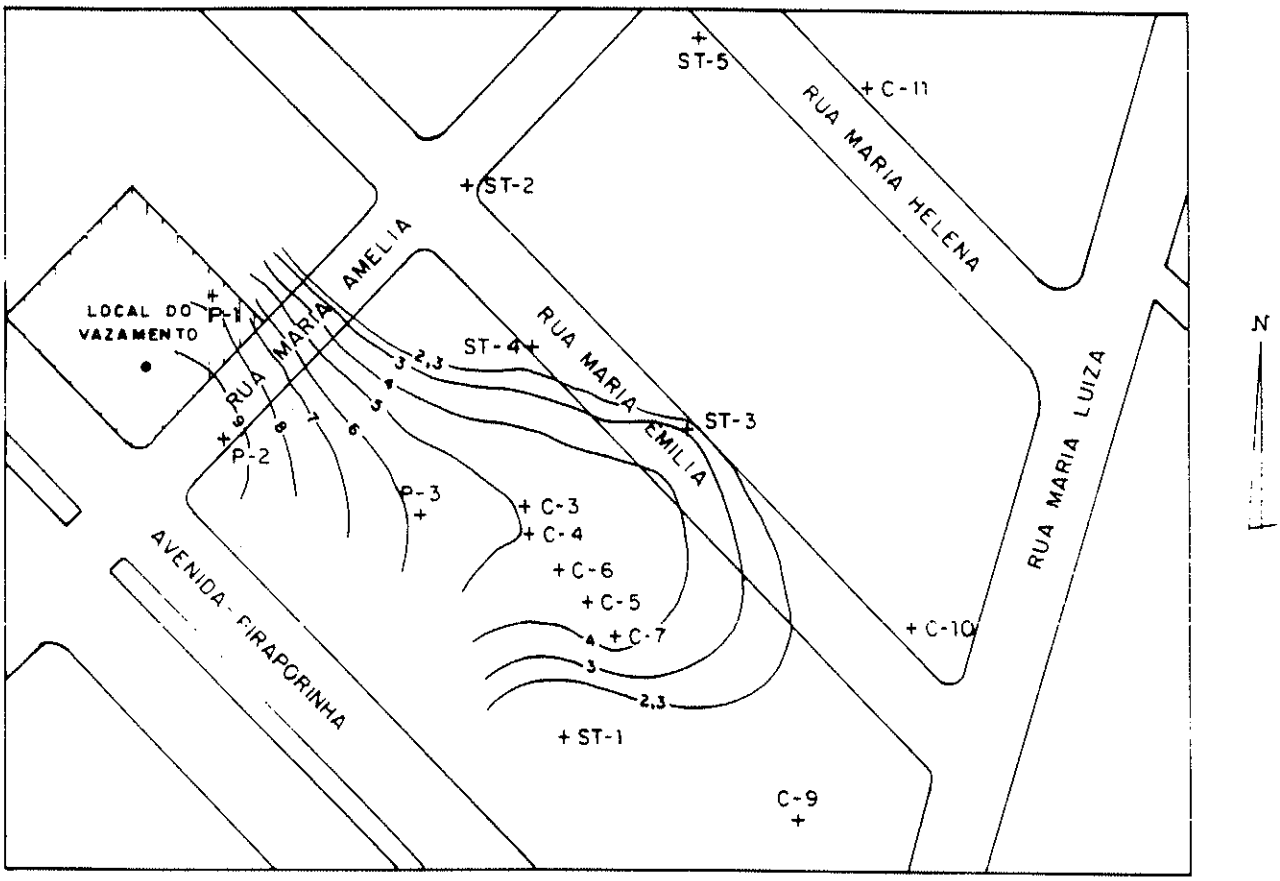
Limite da pluma (10 ppb)

C - Poços-cacimba

Pe ST Poços tubulares

WL Código das amostras coletadas

FIGURA 4.10- Limite da pluma total (curva de 10 PPB)
(Oliveira e Silva, 1992)



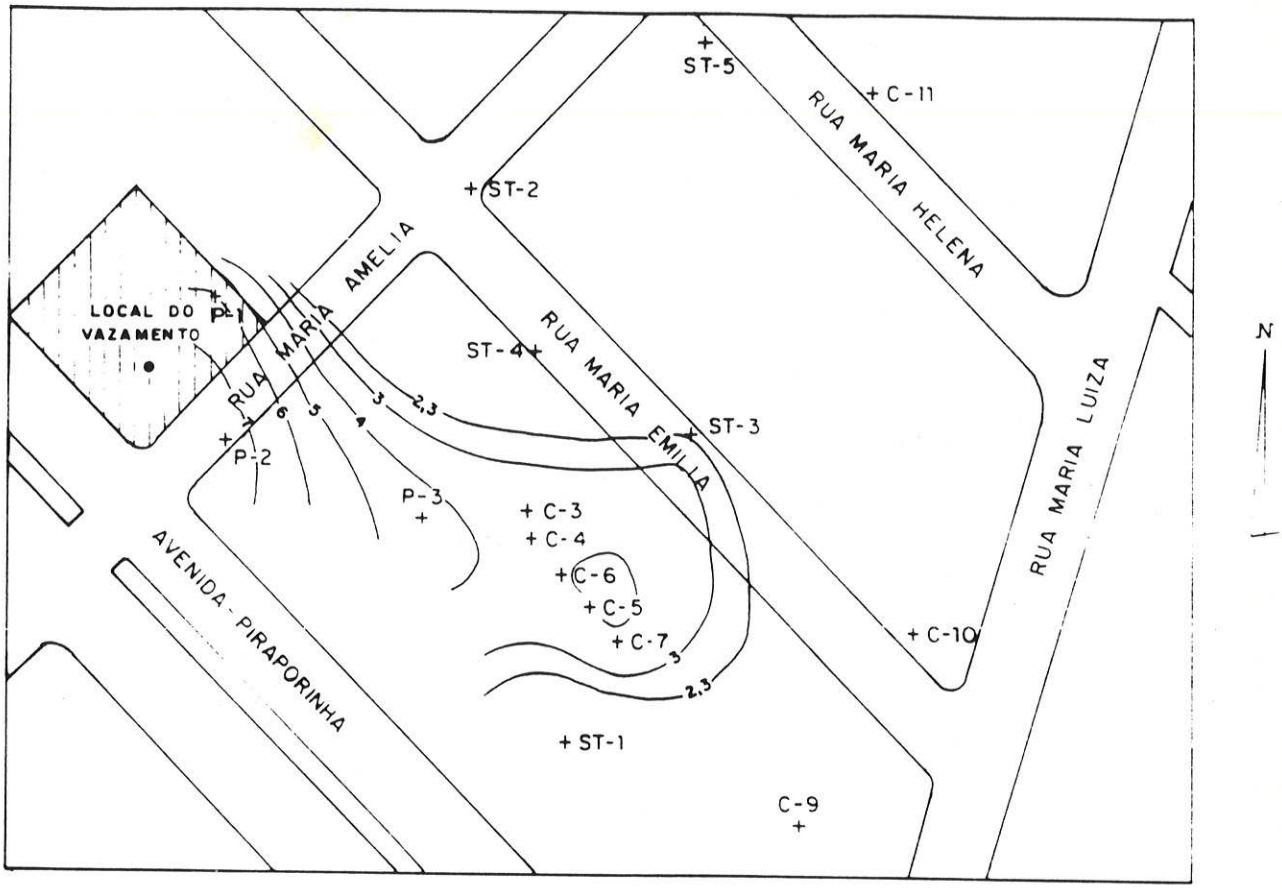
ESCALA 1' 1150

(*) Bezeno, Toluenо, Etilbenzeno e Xileno

Os valores das curvas de isoconcentração estão em logarítmo natural das concentrações em ppb, com a correlação abaixo

ln C	2,3	3	4	5	6	7	8	9
Concentração (ppb)	10	20	54	150	400	1.100	3.000	8.100

FIGURA 4.11 - Curvas de isoconcentração para BTEX *
(Oliveira e Silva, 1992)

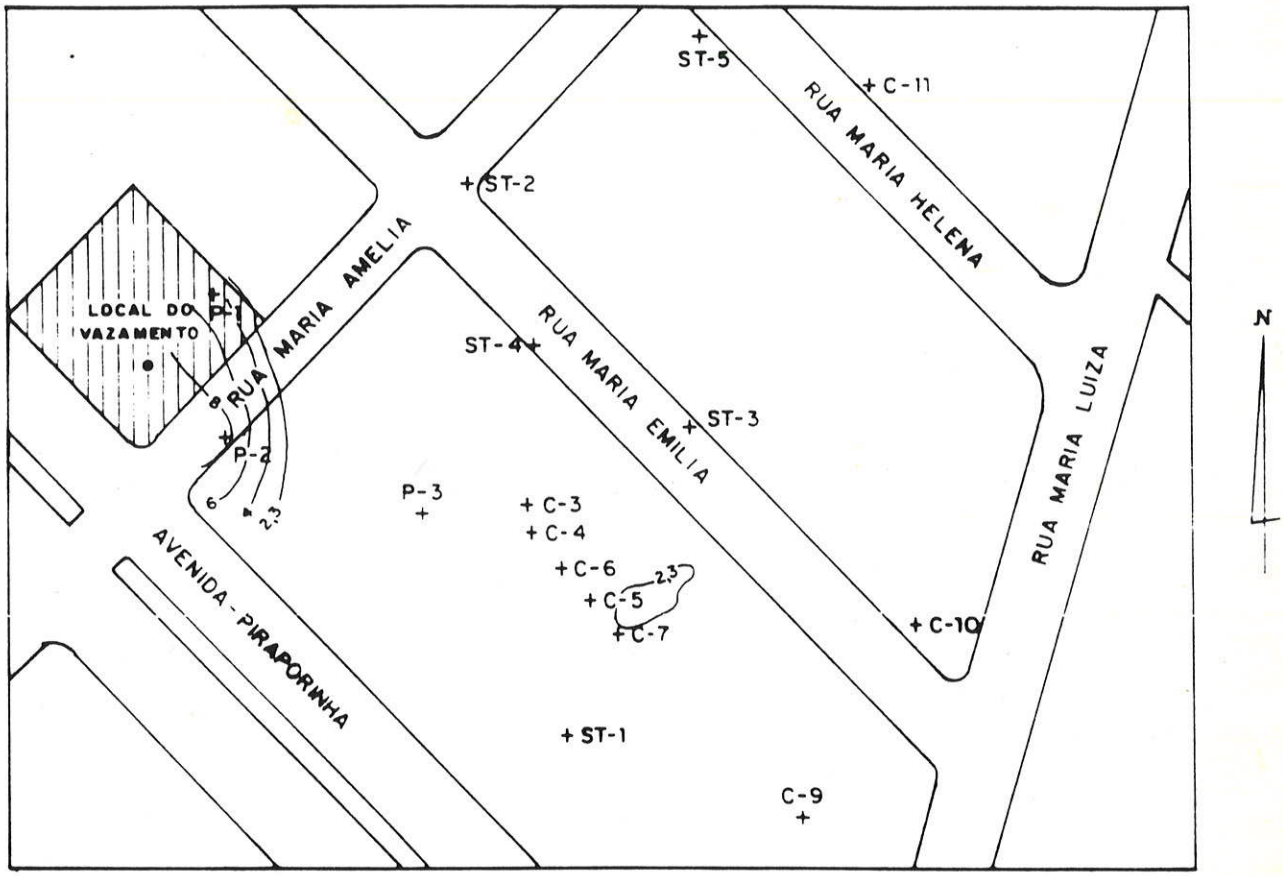


ESCALA 1:1150

Os valores das curvas de isoconcentração estão em logarítmo natural das concentrações em ppb, com a correlação abaixo

ln C	2,3	3	4	5	6	7
Concentração (ppb)	10	20	54	150	400	1.100

FIGURA 4.12 - Curvas de isoconcentração para benzeno
(Oliveira e Silva, 1992)

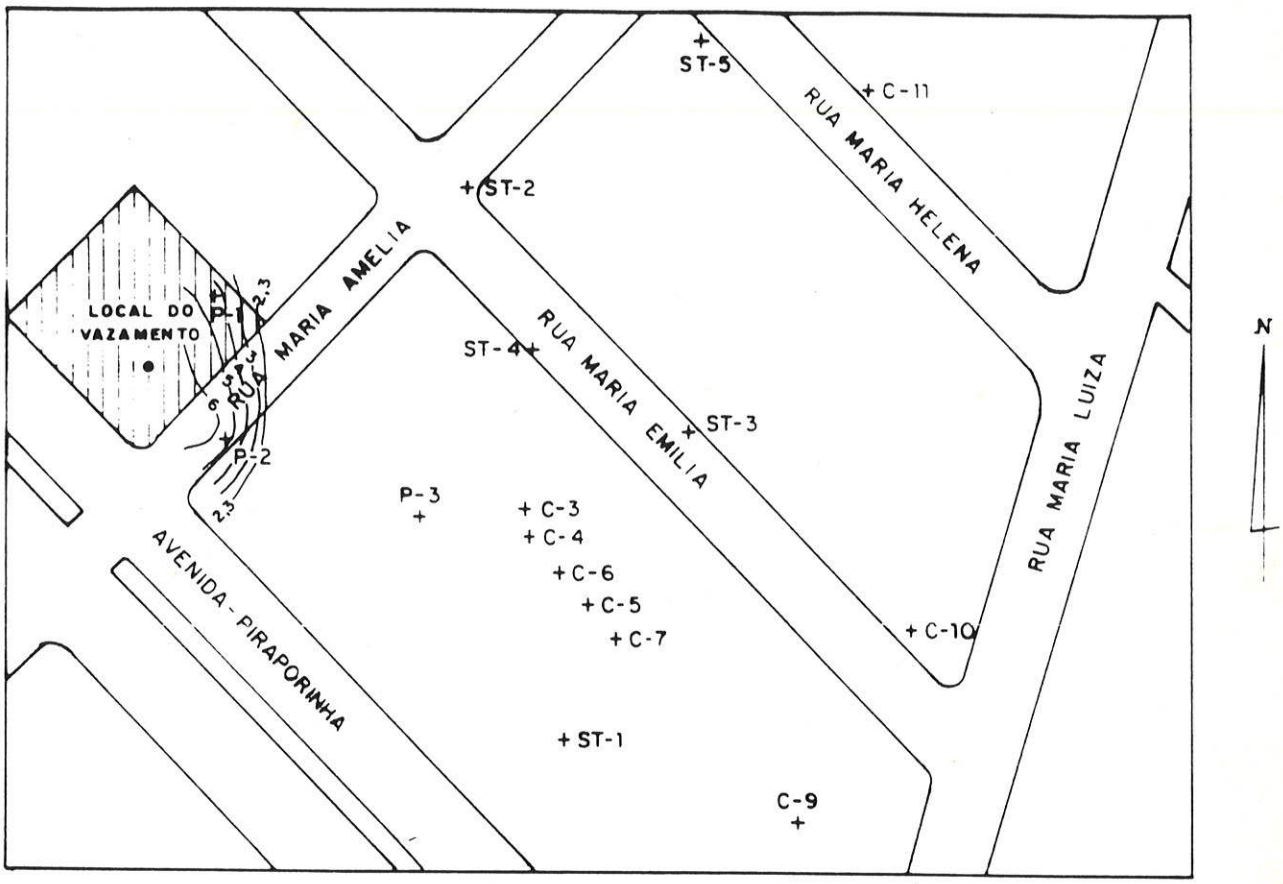


ESCALA 1:1150

Os valores das curvas de isoconcentração estão em logarítma natural das concentrações em ppb, com a correlação abaixo

ln C	2,3	4	6	8
Concentração (ppb)	10	54	400	3.000

FIGURA 4.13 - Curvas de isoconcentração de tolueno (Oliveira e Silva, 1992)

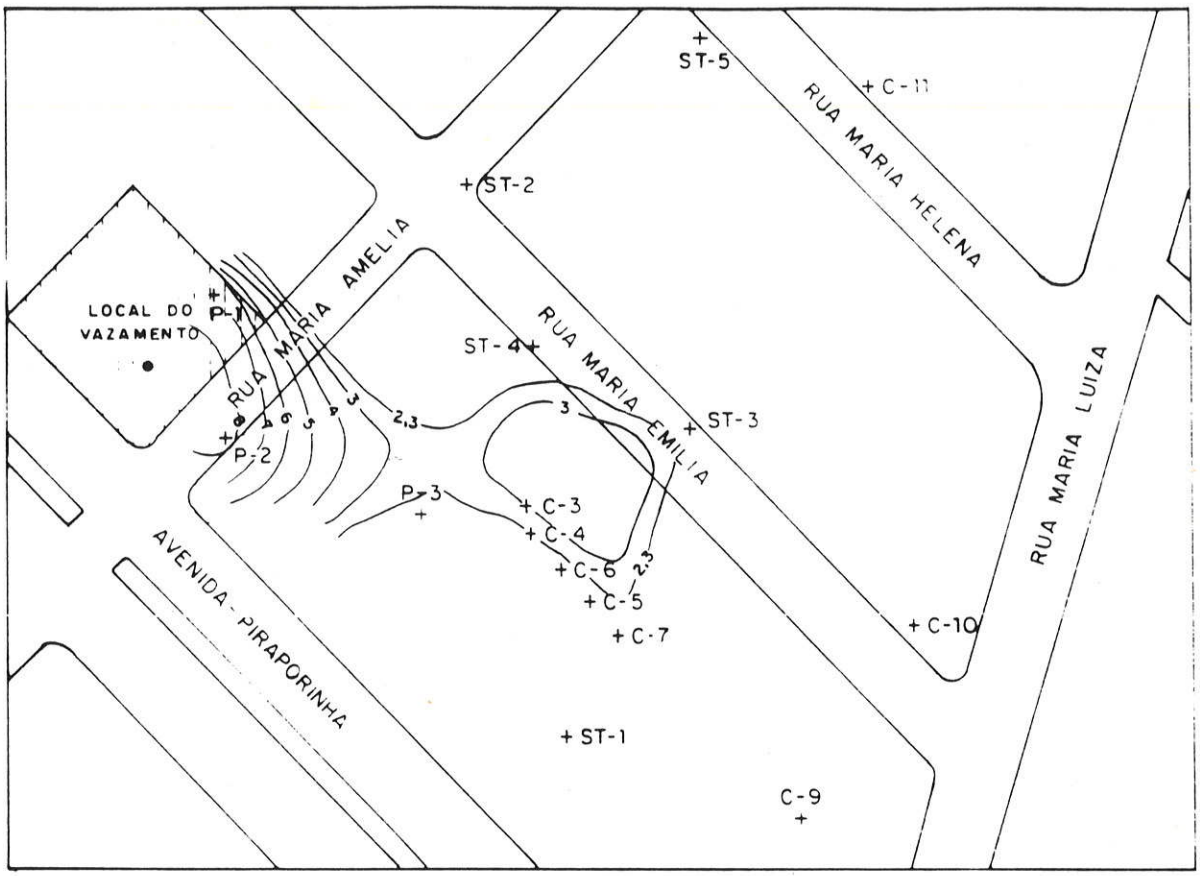


ESCALA 1:1150

Os valores das curvas de isoconcentração estão em logarítmo natural das concentrações,com a correlação abaixo

Ln C	2,3	3	4	5	6
Concentração (ppb)	10	20	54	150	400

FIGURA 4.14– Curvas de isoconcentração de etilbenzeno (Oliveira e Silva, 1992)



ESCALA 1 1150

Os valores das curvas de isoconcentração estão em logarítmo natural das concentrações em ppb, com a correlação abaixo

ln C	2,3	3	4	5	6	7	8
Concentração (ppb)	10	20	54	150	400	1.100	3.000

FIGURA 4.15 - Curvas de isoconcentração para xilenos
(Oliveira e Silva, 1992)

Os valores assim obtidos foram plotados em planta para a avaliação da extensão da contaminação. Como já foi mencionado no item 4.3.11, as curvas de isoconcentração foram determinadas com espaçamento logarítmico natural, considerado o mais compatível com a aceleração do decréscimo das concentrações dos pontos de valores mais elevados, próximos ao ponto de vazamento, aos pontos mais distais, nas bordas da pluma de contaminação. Disto resultaram a apresentação em planta da área atingida pela pluma de contaminação, os mapas de isoconcentrações para BTEX total, para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais em particular. Para o contorno da pluma foi considerado o valor do limite de potabilidade sugerido pela OMS - Organização Munidial de Saúde e aceito pela CETESB, de 10 ppb para benzeno.

De maneira geral, a pluma apresenta um previsível decréscimo de concentrações do ponto onde ocorreu o vazamento para suas bordas, provocados pela dispersão hidrodinâmica dos contaminantes e decaimento biológico. Entretanto, a jusante do ponto de maiores concentrações, próximo aos poços C-5, C-6 e C-7, ocorre um incremento de concentrações que pode ser notado nas plumas específicas de benzeno, tolueno e xilenos. Pouco a montante deste incremento, a pluma apresenta um "afunilamento", mais evidente nas plumas de benzeno e xilenos. Estes fatos são explicados pela série de esgotamentos determinados pela CETESB realizados nos poços C-3, C-4 e em outro cerca de 5 metros a montante, já completado com areia e cimentado no início deste trabalho. Estes esgotamentos, que provocaram rebaixamentos de 5 (cinco) a 8 (oito) metros, aconteceram em intervalos diários durante duas semanas, a partir do dia 29 de agosto de 1990, e 3 (três) vezes por semana os próximos dois meses (excluso o poço obturado) e visavam a eliminação da fase livre de produto presente no aqüífero.

Estes bombeamentos foram realizados com grande vazão em intervalos de tempo reduzidos, produzindo cones de depressão profundos. Um dos efeitos conseguidos foi a desejada eliminação da fase livre de produto. Outro, não previsto, resultou da grande profundidade dos cones. O produto em fase livre ao se dirigir para o poço impregnou grande parte do aqüífero, passando

para a fase sorvida abaixo do lençol freático, funcionando atualmente como uma outra fonte de contaminação para as águas subterrâneas.

Isto evidencia que a recuperação do produto em fase livre deve obedecer a um rebaixamento mínimo, que evite a criação de uma fase sorvida de grandes proporções.

O intervalo temporal entre a data dos bombeamentos (set/out 90) e a da realização das análises (jun 91) justifica a existência de um "círculo" de concentrações mais elevadas encontrar-se a jusante daqueles pontos.

4.4.3.3. Velocidade dos Contaminantes

4.4.3.3.1. Fase Livre

A velocidade do contaminante em sua fase livre foi determinada indiretamente através das datas do vazamento e do aparecimento do produto nos poços.

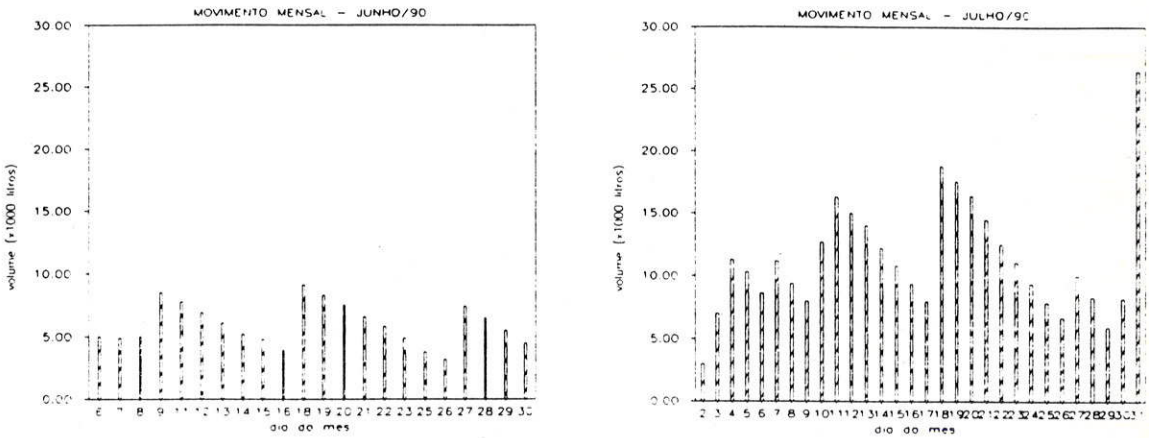
A data do início do vazamento foi obtida pela análise dos boletins de controle de movimento diário do posto, desde a data de sua inauguração (6 jun 90) até o dia 23 de agosto de 1990, data da substituição do tanque avariado. Estes boletins fornecem o total de combustíveis armazenados no posto, individualizados em gasolina e álcool.

A inspeção realizada no tanque que foi retirado do local demonstrou a presença de um defeito na sua fabricação, uma rachadura na solda entre as chapas que o compõem, localizada na altura intermediária entre os pontos superior e inferior do mesmo. Com uma capacidade de armazenamento de 15.000 litros, o volume máximo que poderia ser armazenado sem vazamento corresponderia a 7.500 litros.

Como o posto em questão possui três tanques desta capacidade para o armazenamento de gasolina, a cada novo recebimento de produto este é distribuído de forma equânime

entre eles, segundo declarações do gerente do posto. Desta forma, o vazamento teria início seguramente quando a quantidade total de gasolina armazenada ultrapassasse 17.500 litros, o que ocorreu a 10 de julho de 1990, como mostram os diagramas abaixo, referentes ao controle de movimento diário.

Figura 4.16 - Histogramas do Armazenamento de Combustível Meses de Junho e Julho de 1990.



Entretanto, o tanque em questão alimenta a bomba de maior movimento do posto, e a primeira a entrar em operação, podendo-se admitir que o volume no interior deste tanque pudesse ser maior que nos outros dois tanques. Desta forma, o vazamento poderia ter ocorrido anteriormente, a partir do dia 18 de junho de 1990.

O início do surgimento de produto foi observado no dia 6 de setembro de 1990 pela proprietária da casa de número 73 da rua Maria Emilia, localizada a 56 metros a jusante. Podemos concluir, portanto, que a velocidade do contaminante em sua fase livre ficou compreendida entre 0,66 e 1,00 m/dia.

A velocidade do contaminante foi superior à da água subterrânea entre 3,6 e 5,4 vezes. Esta diferença se justifica em parte pelas características de viscosidade e densidade da gasolina, que apresentará condutividade própria, e parte pelo vazamento de produto em si, cuja quantidade (10 m^3 aproximadamente), estimada pela companhia distribuidora pelos registros da bomba daquele tanque, provocou uma elevação nos gradientes locais, precipitando o produto para o interior do poço, em cuja área de influência o produto livre fluiu.

4.4.3.3.2. Fase Dissolvida

Como pode ser observado nas figuras das plumas específicas de cada contaminante, suas velocidades de percolação não são iguais. Como foi mostrado no item 3.4, utilizando-se a equação 3.4, foram calculados os valores para os coeficientes de retardamento dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Foram calculadas também as velocidades retardadas de cada um deles. Para tanto, foram utilizados os valores de Koc como encontrados em Fetter, 1988 (pp.403-404). A discussão quanto à precisão destes valores ainda está em aberto, podendo ser encontrada em Cleary, 1991 (pp. 253-261). O valor da porosidade efetiva para fluxo foi estimado em 15% (o mesmo valor conservador utilizado para o cálculo da velocidade da água subterrânea). A densidade global foi D_B = 1,845 g/cm^3, determinada em laboratório. O valor da fração de carbono orgânico da porção saturada do agüífero, em cuja profundidade a quantididade de matéria orgânica é mínima, foi estimado em foc = 0,001. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 4.8. Os coeficientes Kow, Koc e K_D já foram definidos anteriormente.

As velocidades obtidas desta forma não podem ser consideradas como as que ocorreram nas bordas da pluma, onde os valores de concentração são menores. Estes valores devem ser considerados em função do centro massa da pluma de contaminação, pois não foram considerados os efeitos de dispersão hidrodinâmica nestes cálculos.

Tabela 4.8 - Valores de Coeficiente de Retardamento e Velocidade Retardada

Composto	Kow	Koc	K_D	R_f	Classe de Mobilidade	Vc (m/dia)
Benzeno	154	97	0,097	2,19	alta	0,084
Tolueno	384	242	0,242	3,98	moderada	0,046
Etilbenzeno	987	622	0,622	8,65	baixa	0,021
Xilenos	576	363	0,363	5,46	mod.-baixa	0,034

Desta forma, considerando-se a pluma na sua porção mais proximal ao ponto onde ocorreu o vazamento, espacialmente anterior ao afunilamento provocado pelos bombeamentos (com conseqüente diluição), onde se encontram suas maiores concentrações, pode-se observar que o benzeno progrediu cerca de 40 metros no intervalo aproximado de um ano, contra 30 metros do valor calculado. Para o mesmo intervalo de tempo, o etilbenzeno apresentou valor observado e calculado de 10 e 7,5 metros, respectivamente. Para o tolueno, 10 e 16,5 metros; e para os xilenos, 25 e 12,24 metros, respectivamente. Ainda no mesmo intervalo de tempo, a água subterrânea percorreu a distância de 70 metros, aproximadamente.

Embora os valores absolutos das distâncias percorridas pelos contaminantes aparentem discrepância, as diferenças entre os percentuais observado e calculado da distância percorrida pelos contaminantes em relação à distânica percorrida pela água subterrânea demonstram que isto não é fato. Estas diferenças oscilam entre 3,6% para o etilbenzeno até 20% para o tolueno, passando por 14,3% para o benzeno e 18,2% para os xilenos.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos permitem a visualização dos métodos mais adequados para a remediação do sitio contaminado.

A área superficial da pluma da Figura 4.10 corresponde a aproximadamente 5.315 m^2. Admitindo-se uma espessura saturada e contaminada da ordem de 7 m (obtida no poço P-2), para a porosidade de 0,5219, o volume de água contaminada naquela data era de aproximadamente 37.200 m^3.

Supondo-se a remediação deste volume de água contaminada através de bombeamento e tratamento em superfície, utilizando-se uma bateria de poços que proporcionassem uma taxa de bombeamento de 100 m^3 por dia (aqüífero freático), seriam necessários 372 dias para se remover todo o volume de poros preenchido por água contaminada do aqüífero. Desprezando-se os efeitos de dispersão e considerando-se somente advecção.

Hidrocarbonetos provenientes da gasolina são contaminantes não conservativos, estão sujeitos a sorção e retardamento. Desta forma, os tempos de bombeamento necessários para sua remediação serão diretamente proporcionais a R_f. Estes tempos devem, portanto, ser multiplicados pelos seus respectivos valores de fator de retardamento, uma vez que migram em velocidade menor que a da água subterrânea. O contaminante que determinará o tempo necessário para o bombeamento será o etilbenzeno, que apresenta o maior valor para o fator de retardamento dentre os compostos analisados, demorando mais para ser eliminado. Como o etilbenzeno apresenta R_f = 8,65, o tempo total de bombeamento será de aproximadamente 3.217 dias, ou 8 anos e 10 meses. O volume total de água a ser retirado para a remediação será de 8,65 x 37.200 = 321.780 m^3.

Naturalmente, o tratamento e a disposição deste formidável volume de água e o prazo necessário tornam a utilização exclusiva do processo de tratamento por bombeamento inviável.

Desta forma, os processos de remediação mais adequados e indicados para este caso incluem um método para o produto retido no solo e outro para a fase dissolvida na água subterrânea. A eliminação da fase sorvida é fundamental para cessar a ação de fonte contínua que esta representa.

Os produtos voláteis que permanecem no solo na forma de vapor podem ser retirados através da instalação e manutenção de poços de extração de vapor de solo, quer de forma passiva quer de forma ativa. Em ambos os casos é necessária a instalação de poços que possibilitem a liberação dos gases. Na forma passiva os gases são eliminados lenta e naturalmente, enquanto que na forma ativa estes são succionados, aumentando-se o rendimento do processo. A efetividade deste sistema dependerá da intensidade do vácuo aplicado, da umidade do solo, da distância da fonte de contaminação e da posição entre os pontos de entrada de ar e dos poços de recuperação.

Os compostos presentes na fase dissolvida podem ser remediados através de biodegradação, processo pelo qual o crescimento e atividade de microorganismos no subsolo são estimulados. Estes microorganismos, através de seus processos metabólicos, degradam os hidrocarbonetos provenientes da gasolina. Analogamente ao processo de retirada de vapores do solo, o processo de biodegradação também pode ser realizado de forma passiva ou ativa. A primeira forma consiste em adicionar-se oxigênio e nutrientes diretamente ao aqüífero, ao passo que na segunda a água de jusante é bombeada para a superfície, onde o contaminante é retirado por volatilização, sendo reinjetada a montante através de poços ou trincheira após a mistura de oxigênio e nutrientes.

6. CONCLUSÕES

O aqüífero atingido pela contaminação é do tipo freático em rocha muito a medianamente alterada. O mapa potenciométrico mostrou que as linhas potenciométricas estão concordantes com as curvas de nível na área estudada.

A direção preferencial da orientação da pluma de contaminação permite estabelecer que o aqüífero apresenta comportamento horizontal isotrópico, com as condutividades hidráulicas $K_X = K_Y = 4,5 \times 10^{-4}$ cm/s.

Os resultados dos testes com amostras indeformadas indicaram que o mesmo comportamento isotrópico não se verifica em relação ao eixo vertical, com condutividade hidráulica $K_Z = 3,45 \times 10^{-3}$ cm/s.

A velocidade da água subterrânea foi estimada em 0,184 m/dia, com direção preferencial aproximada S30E.

As concentrações encontradas de BTEX no solo e água subterrânea atingiram valores de 6.000 ppb e 17.000 ppb, respectivamente, acima dos valores de potabilidade sugeridos pela OMS - Organização Mundial de Saúde.

A influência dos bombeamentos realizados para a retirada da fase livre de produto foi responsável por um "afunilamento" observado na parte central da pluma de contaminação.

A fase livre do contaminante apresentou velocidade superior à da água subterrânea entre 3,6 a 5,4 vezes. Esta diferença se justifica em parte pela característica de viscosidade da gasolina, que apresenta condutividade própria, e parte pelo vazamento de produto em si, cuja quantidade (10 m^3) provocou uma elevação de gradientes local precipitando o produto para o interior do poço tomado como referência, em cuja área de influência o produto livre fluiu.

As velocidades retardadas calculadas para os contaminantes resultaram em 0,084 m/dia para o benzeno, 0,046 m/dia para o tolueno, 0,021 m/dia para o etilbenzeno e 0,034 m/dia para os xilenos.

A diferença entre os percentuais da distância percorrida pelo centro de massa da pluma observada e da distância calculada pelas velocidades retardadas em relação à distância percorrida pela água subterrânea, para o mesmo intervalo de tempo, variou de 3,6% para o etilbenzeno até 20% para o tolueno, passando por 14,3% para o benzeno e 18,2% para os xilenos.

Os valores dos fatores de retardamento obtidos, assim como as características dos compostos contaminantes afastam a possibilidade de utilização exclusiva de tratamento por bombeamento e sugerem que se adote os métodos de extração de vapores do solo e biodegradação para a remediação do sítio contaminado.

Finalmente, o exemplo do Municipio de São Paulo mostrou a dimensão do problema de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo (TAS). Foram apresentadas sugestões para que uma legislação especifica seja criada a esse respeito.

Através do estudo de um caso de contaminação, foi desenvolvida uma metodologia para a avaliação de sítios contaminados por gasolina.

7. BIBLIOGRAFIA

BARKER, J.F.; PATRICK, G.C.; MAJOR, D. (1987) *Natural Attenuation of Aromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer.* Groundwater Monitoring Review, p. 64-71.

BLAKE, G.R. (1965) *Particle density.* In: **BLACK, C.A.**, ed. *Methods of Soil Analysis.* Madison, American Society of Agronomy, pt. 1, p. 371-3.(Agronomy,9).

CLEARY, R.W. (1991) *Qualidade da Agua Subterrânea.* Capitulo 3 de Hidrologia Ambiental, vol. III, Coleção ABRH de Recursos Hídricos, Rio de Janeiro, Brasil, Editora da UFRJ, 411 pp.

COUTINHO, J.M.V. (1980) *Mapa Geológico da Grande São Paulo.* EMPLASA.

CROW, W.L.; ANDERSON, E.P.; MINUGH, E.M. (1987) *Subsurface Venting of Vapors Emanating from Hydrocarbon Product on Ground Water.* Groundwater Monitoring Review, p. 51-57.

EL-ZOOBI, M.A.; RUCH, G.E.; GROVES, F.R. (1990) *Effect of Cosolvents on Hydrocarbon Partition Coefficients for Hydrocarbon Mixtures and Water.* Environmental Science and Technology, vol. 24 no.9, p. 1332-1338.

FETTER, C.W. JR. (1988) *Applied Hydrogeology.* Charles E. Merrill Publishing CO., 592 pp.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979) *Groundwater.* Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 604 pp.

GROUNDWATER TECHNOLOGY INC. (1983) *Estimation of lost product distribution in the subsurface.* Confidential Client. GTI, Chadds Ford, Pennsylvania.

HIRATA, R.C.A. (1990) *Amostradores de Vapores do Solo (AVS): o desenvolvimento de uma técnica para detecção de água subterrânea contaminada por solventes orgânicos voláteis. O estudo de caso de Porto Feliz (SP).* Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 170 pp.

HVORSLEV, M.J. (1951) *Time Lag and Soil Permeability in Groundwater Observations.* Bulletin no. 36. Waterways Experiment Station Corps of Engineers. U.S. Army, Vicksbourg, Miss, 50 pp.

JOHNSON, P.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; COLTHART, J.D. (1990a) *Quantitative Analysis for the Cleanup of Hydrocarbon-Contaminated Soils by In-Situ Soil Venting.* Ground Water, vol. 28 no.3, p. 413-429.

JOHNSON, P.C., STANLEY, C.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; BYERS, D.L.; COLTHART, J.D. (1990b) *A Practical Approach to the Design, Operation and Monitoring of In Situ Soil-Venting Systems.* Groundwater Monitoring Review, p. 159-178.

JURY, W.A.; RUSSO, D.; STREILE, G.; EL ABD, H. (1990) *Evaluation of Volatilization by Organic Chemicals Residing Below thru Soil Surface.* Water Resources Research, vol. 26 no. 1, p. 13-20.

KREAMER, D.K.; STETZENBACH, K.J. (1990) *Development of a Standard, Pure-Compound Base Gasoline Mixture for Use as a Reference in Field and Laboratory Experiments.* Groundwater Monitoring Review, p. 135-145.

MILLER, D.W. e **MAGNUSON, P.L.** (1986) *Investigating Underground Storage Spills - A case history.* Geraghty & Miller, Inc. New York.

OLIVEIRA, E.; CLEARY, R.W.; CUNHA, R.C.A.; PACHECO, A. (1990) *Gasoline Hydrocarbons Groundwater Pollution Potential in Metropolitan São Paulo.* Proceedings of International Seminar of Pollution, Protection and Control of Ground Water, IAWPRC-ABAS. Porto Alegre, RS.

OLIVEIRA, E.; SILVA, A. (1992) *Poluição por Vazamento de Gasolina - Caso de Estudo.* GTA - Geologia e Tecnologia Ambiental (Inédito)

PACHECO, A. (1984) *Análise das caracteristicas técnicas e da legislação para uso e proteção das águas subterrâneas em meio urbano.* Tese de Doutoramento, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 170 pp.

SHOEMAKER, C.A.; CULVER, T.B.; LION, L.W.; PETERSON, M.G. (1990) *Analytical Models of the Impact of Two-Phase Sorption on Subsurface Transport of Volatile Chemicals.* Water Resources Research, vol. 26 no. 4, p. 745-758.

TESTA, S.M.; PACZKOWSKI, M.T. (1989) *Volume Determination and Recoverability of Free Hydrocarbon.* Groundwater Monitoring Review, p. 120-128.

TINOCO, M.P.; PANNUTI, E.L.; MOHALLEM, R.; SANCHEZ, M.G.; KOSMISKAS, J.P.; TERADA, M. (1990) *Agua subterrânea na Região Metropolitana de São Paulo - Atuação da SABESP.* Anais do 6º Congress. Bras. de Aguas Subter., Porto Alegre, RS. ABAS. pp. 246-252.

TOGNON, A. A. (1991) *Propriedades fisico-hidricas do latossolo roxo da região de Guaira-SP sob diferentes sistemas de cultivo.* Dissertação de Mestrado. ESALQ-USP. Piracicaba 67 pp.

WILSON, S.B.; BROWN, R.A. (1989) *In Situ Bioreclamation: A Cost-Effective Technology to Remediate Subsurface Organic Contamination.* Groundwater Monitoring Review, p. 173-179.

8. REFERENCIAS

ABNT (NB-190) (1972) *Fabricação e Instalação de Tanques Subterrâneos para Postos de Serviço de Distribuição de Combustíveis Líquidos.* Associação Brasileira de Normas Técnicas, 4 pp.

ANDERSON, E.V. (1987) *EPA is set to propose tough fuel volatility regulations.* Chemical and Engineering News.

BLAKE, S.B.; FRYBERGER, J.S. (1983) *Containment and Recovery of Refined Hydrocarbons from Groundwater.* Proceedings of Ground Water and Petroleum Hydrocarbons - Protection, Detection and Restoration. PACE, Toronto, Ontario.

BLAKE, S.B.; HALL, R.A. (1984) *Monitoring petroleum spills with wells: some problems and solutions.* Proceedings, Fourth National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring. NWWA, Dublin, Ohio.

CETESB (1988) *Norma para construção de poços de monitoramento do agüífero freático.* Norma 06.010

CHIOU, C.T.; FREED, V.H.; SCHMEDDING, D.W.; KOHNERT, R.L. (1977) *Partition coeffients and bioaccumulation of selected organic compounds.* Environ. Sci. Tech., vol.11, pp. 475-478.

CLEARY, R.W.; MILLER, D.W.; PINDER, G.F. (1990) *The Princeton Groundwater Pollution and Hydrology Short Course. Chap. 4: Case Histories. Hydrogeologic Site Assessment and Underground Storage Tank (UST) Releases.* (based on Geraghty and Miller, Inc.). Omni Env. Corp., Princeton, NJ. 630 pp.

CNP-ABNT-IBP (P-NB-216) *Instruções Gerais e Norma Brasileira para Armazenamento de Petróleo e seus Derivados Líquidos.* Diário Oficial da União, 13 de outubro de 1971.

CóDIGO DE EDIFICAÇõES DO MUNICIPIO DE SAO PAULO (1975) Lei 8.266 de 20 de junho de 1975, artigos 420 a 441, alterada pela Lei 10.169, de 20 de outubro de 1986.

CONCAWE (1979) *Protection of groundwater from oil pollution.* Concawe Report no. 3/79, The Hague.

HALL, R.; BLAKE, S.B.; CHAMPLIN, S.C. Jr. (1984) *Determination of hydrocarbon thickness in sediments using borehole data.* Fourth National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring, NWWA, Columbus, Ohio.

KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S.; SCOTT, T.A. (1979) *Sorption of hydrofobic pollutants on natural sediments and soils.* Water Research, vol. 13, pp. 241-248.

KLUTE, A. (1965) *Laboratory Measurements of Hidraulic Condutictivity of Satureted Soil.* In: **BLACK C.A.**, ed. *Methods of soil analysis.* Madison, American Society of Agronomy, 1965 pt. 1, p. 210-21 (Agronomy,9).

RAO, D.; DAVIDSON, J. (1980) *Estimation of pesticide retention and transformation parameters required in nonpoint source pollution models.* In OVERCASH e DAVIDSON (Eds.), Environmental Impact of Nonpoint Pollution. Ann Arbor, Michigan, Ann Arbor Science.

ROEHRIG, J. (1991) *Remediacão de Sitios Contaminados através da Extracão de Vapores do Solo.* Dissertação de Mestrado. FEL-UNICAMP. Campinas 154 pp.

SCHWARZENBACH, R.P.; WESTALL, J. (1981) *Transport of non-polar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory Sorption Studies.* Environ. Sci. Tech., vol. 15, pp. 1370-1375.

SIGSBY, J.E. Jr.; TEJADA, S.; RAY, W.; LANG, J.M.; DUNCAN, J.W. (1987) *Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars.* Environmental Science and Technology, vol. 21 no. 5, p. 466-475.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1985) *Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Groundwater* - Parts I and II (revised 1985). EPA/600/6-85/002a (Part I, 609 pp.), EPA/600/6-85/002b (Part II, 444 pp.). Athens, GA, Environmental Research Lab.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1985) *RCRA Orientation Manual.* EPA/530/SW/86/001. Office of Solid Waste, 75 pp.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1988) Superfund exposure assessment manual. EPA Report n. EPA/600/1-88/001. Washington, D.C., Office of Remedial Response, 157 pp.

VAN EE, J. J. (1986). *New Approach to the Evaluation of Leak Detection Monitors for Underground Storage Tanks.* Proc. of Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemicals in Ground Water: Preservation, Detection and Restoration. Houston, Texas.

WADDEN, R.A.; UNO, I.; WAKAMATSU, S. (1986). Source discrimination of short-term hydrocarbon samples measured aloft. *Environmental Science and Technology*, vol. 20 no. 5, p. 473-483.

ANEXO I

Perfis Individuais das Sondagens

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO PEDOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA	RESISTENCIA A PENETRAÇÃO (TERZAGHI & PECK) NUMEROS DE GOLPES	GRÁFICO
TRADO Ø = 3"	0,15		ATERRO	PISO DE CONCRETO			
	0,65		COLUVIÃO	SILTE MICACEO, MARROM			
		1		ARGILA POROSA, SILTOSA, AMARELA		1/15 · 1/15 · 3/17	
	2,00	2			MOLE	1/15 · 1/14 · 2/18	
						1/25 · 1/10 · 2/13	
		3		ARGILA POROSA, SILTOSA, VERMELHA		1/20 · 1/15 · 1/10	
						1/20 · 1/15 · 1/10	
	4,50	4				1/18 · 1/14 · 2/18	
		5	SOLO DE ALTERAÇÃO DE GNAISSE		FOFO	1/25 · 1/10 · 1/10	
						1/15 · 2/18 · 2/14	
		6		SILTE COM AREIA GROSSA, MICACEO, MARROM AVERMELHADO.	POUCO COMPACTO	1/15 · 3/15 · 3/15	
						2/15 · 3/15 · 4/15	
		7				1/20 · 2/15 · 3/15	
						1/15 · 2/15 · 3/15	
		8				1/15 · 3/15 · 3/15	
						1/15 · 3/15 · 3/15	
		9				2/16 · 3/14 · 4/15	
						2/15 · 3/18 · 4/14	
		10				2/15 · 3/16 · 4/15	
						2/15 · 3/15 · 4/15	
		11				2/15 · 3/16 · 5/15	
						2/15 · 3/15 · 4/15	
	12,50	12			MEDIO COMPACTO	2/15 · 4/15 · 6/15	
		13		N.A.= 7,65 m 27/03/91			
		14					
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO 20/10 minutos

SONDAGEM Nº P- 1

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA OU COMPACIDADE	RESISTÊNCIA A PENETRAÇÃO — NÚMEROS DE GOLPES (1º / 2º / 3º)	GRÁFICO
	0,80		ATERRO	ARGILA AMARELA COM BRITA			
TRADO Ø=8"		1	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, VERMELHA	MOLE	1/15 · 1/15 · 2/15	
		2				1/15 · 1/15 · 2/16	
						1/17 · 1/15 · 1/15	
		3			MUITO MOLE	1/25 · 2/20 · —	
					MOLE	1/15 · 1/15 · 2/15	
		4				1/15 · 1/14 · 2/16	
						1/15 · 2/17 · 2/15	
	5,00					2/17 · 2/20 · 1/10	
		5	SOLO DE ALTERAÇÃO DE GNAISSE	SILTE POUCO ARENOSO, MICÁCEO, MARROM AVERMELHADO.	POUCO COMPACTO	2/17 · 2/15 · 3/15	
		6				2/18 · 2/14 · 4/15	
						2/15 · 3/15 · 4/16	
		7				1/15 · 2/15 · 3/15	
						2/15 · 3/15 · 3/15	
		8				2/16 · 3/14 · 4/15	
						1/16 · 4/15 · 4/15	
		9				2/17 · 3/15 · 4/15	
						2/17 · 3/15 · 4/15	
		10				2/15 · 3/15 · 5/16	
		11			MEDIO COMPACTO	3/10 · 4/14 · 7/15	
		12				3/15 · 5/15 · 7/15	
	12,80						
		13		pegmatito alterado cinza, branco, com grandes de mica e quartzo.	POUCO COMPACTO	2/15 · 3/15 · 3/16	
	14,50	14		14,50 N.A. = 7,50m 27/03/91	FOFO	2/17 · 2/13 · 2/15	
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO 05/10 minutos

SONDAGEM Nº P-2

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA	RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO (TIPO DE AMOSTRADOR: TERZAGHI & PECK; Ø EXTERNO DE 2"; PESO DE 65Kg; Ø INTERNO DE 1,5/8"; ALTURA 75cm) NÚMEROS DE GOLPES	GRÁFICO
TRADO 3"9	1,80	1	ATERRO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, AMARELA	MOLE	2/15 3/15 2/15	
	4,00	2, 3	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, VERMELHA		1/20 1/10 2/13; 1/15 2/15 3/16; 1/15 2/16 1/13; 1/17 1/13 1/18	
	8,00	4, 5, 6, 7	PEGMATITO ALTERADO	ARGILA CINZA E AMARELA, COM GRANULOS DE QUARTZO E MICA.	MOLE; MÉDIA; RIJA; MÉDIA	1/16 1/14 2/15; 1/16 1/15 3/15; 1/15 2/15 3/15; 2/15 3/15 4/15; 2/15 4/15 6/15; 3/15 6/15 6/15; 3/15 4/15 6/15; 3/15 5/15 5/15; 2/15 4/15 4/15	
	13,50	8, 9, 10, 11, 12, 13	SOLO DE ALTERAÇÃO DE GNAISSE	SILTE ARENOSO, MARROM AVERMELHADO.	POUCO COMPACTA; MEDIE COMPACTA	1/15 2/15 4/15; —/—/—; 3/15 5/15 5/15; —/—/—; 3/16 5/15 5/15; —/—/—; 3/15 4/15 6/15; —/—/—; 2/17 4/15 5/15; —/—/—; 2/15 4/15 9/15	
		14, 15, 16, 17, 18, 19, 20		N.A.= 6,60m 27/03/91		—/—/—; —/—/—; —/—/—; —/—/—; —/—/—; —/—/—; —/—/—	

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO (m/10 minutos)

SONDAGEM Nº P-3

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA COMPACIDADE	RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO — NÚMEROS DE GOLPES (TIPO DE AMOSTRADOR: TERZAGHI & PECK)	GRÁFICO
TRADO Ø = 4"		1	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, VERMELHA.	MTO. MOLE	1 1 / 30 15	
					MOLE	1 1 1 / 20 15 10	
	2,50	2				1 1 2 / 17 14 16	
		3	SOLO DE ALTERAÇÃO DE GNAISSE		FOFO	1 1 1 / 20 15 10	
					POUCO COMPACTO	1 2 3 / 15 15 15	
		4			FOFO	1 2 2 / 15 15 15	
					POUCO COMPACTO	1 2 4 / 15 15 17	
		5				2 3 4 / 15 17 15	
						2 3 4 / 15 16 16	
		6		SILTE ARENOSO, MICÁCEO, MARROM AVERMELHADO.	FOFO	2 3 4 / 15 15 15	
						1 2 2 / 16 16 15	
		7			POUCO COMPACTO	1 2 3 / 15 15 16	
	7,50					1 3 4 / 15 15 15	
		8			MEDTE. COMPACTO	2 4 10 / 15 15 15	
				marrom amarelado.		2 4 7 / 15 15 15	
		9			POUCO COMPACTO	3 3 5 / 16 14 16	
	10,00				MEDTE COMPACTO	3 5 7 / 15 15 15	
		10		N.A. = 6,35m 27/03/91			
		11					
		12					
		13					
		14					
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO 10/10 minutos

SONDAGEM Nº ST- 1

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA COMPACIDADE	RESISTENCIA À PENETRAÇÃO — TIPO DE AMOSTRADOR: TERZAGHI & PECK — Ø EXTERNO DE 2" — PESO DE 65Kg — Ø INTERNO DE 1 3/8" — QUEDAS 75cm — NÚMEROS DE GOLPES	GRÁFICO (10 20 30 40 50)
TRADO Ø=4"	3,50	1, 2, 3	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, VERMELHA	MOLE	1/17 2/15 3/15; 1/15 2/15 3/15; 1/18 2/19 1/10; 1/17 1/15 2/15; 1/13 2/16 1/16; 2/20 1/10 2/15	
	4,50	4	SOLO DE ALTERAÇÃO DE GNAISSE		POUCO COMPACTO	2/20 2/10 3/15	
					FOFO	2/16 3/15 1/15	
	5,50	5		pegmatito alterado silte com grandes de mica e quartzo, amarelo e branco	POUCO COMPACTO	2/15 2/17 4/13; 1/15 2/16 3/15	
					FOFO	2/15 2/15 2/15	
		6				2/15 3/15 4/15	
		7		SILTE ARENOSO, MARROM AVERMELHADO	POUCO COMPACTO	1/15 3/15 5/15; 1/15 3/15 3/15; 2/15 4/15 4/15	
		8					
		9					
		10					
	11,15	11		N.A.=4,50m 27/03/91			
		12					
		13					
		14					
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO (20/10 minutos)

SONDAGEM Nº ST-2

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA OU COMPACIDADE	RESISTENCIA À PENETRAÇÃO (TIPO DE AMOSTRADOR: TERZAGHI & PECK; Ø EXTERNO DE 2"; Ø INTERNO DE 1 3/8"; PESO DE 65Kg; ALTURA DE 75cm) NÚMEROS DE GOLPES	GRÁFICO
TRADO Ø=4"	0,10			PISO DE CONCRETO.			
	1,70	1	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, SILTOSA, POUCO ARENOSA, AMARELA	MOLE	1/15 · 1/15 · 2/15 · 1/30 · 2/20	
	3,00	2	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, SILTOSA, POUCO ARENOSA, VERMELHA	MOLE	1/15 · 2/15 · 2/15 · 1/15 · 1/15 · 1/15 · 1/15 · 2/15 · 2/15	
		3	PEGMATITO ALTERADO	ARGILA PLASTICA, COM FOLHAS DE MICA, CINZA CLARA. (IMPERMEAVEL)	MOLE	1/15 · 2/15 · 2/15 · 1/15 · 2/20 · 2/10 · 1/14 · 2/16 · 2/15	
	5,40	4	PEGMATITO ALTERADO	ARGILA PLASTICA, COM FOLHAS DE MICA, CINZA CLARA. (IMPERMEAVEL)	DURA	4/15 · 8/15 · 13/15 · 7/15 · 8/15 · 8/15	
	7,00	5	PEGMATITO ALTERADO	SILTE ARGILOSO, COM AREIA GROSSA, MICACEO, CINZA E BRANCO.	MÉDIO	2/15 · 6/15 · 6/15 · 3/15 · 7/15 · 4/15	
	9,20	6	SOLO DE ALT. DE GNAISSE	SILTE ARENOSO, MARROM AVERMELHADO.	POUCO COMPACTO	2/15 · 2/15 · 3/15 · 4/16 · 5/14 · 8/15	
		7		N.A. = 4,15m 27/03/91			
		8					
		9					
		10					
		11					
		12					
		13					
		14					
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO (cm/10 minutos)

SONDAGEM Nº ST-3

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA AMOSTRA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA	RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO — NÚMEROS DE GOLPES	GRÁFICO
TRADO Ø = 4"	0,10			CONCRETO			
		1	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, VERMELHA.	MOLE	1/15 1/15 2/15	
						1/15 1/15 2/15	
		2				1/15 2/15 2/15	
						1/20 2/11 2/18	
		3				1/20 2/11 1/18	
						1/17 2/20 1/08	
	4,00					1/18 1/12 1/15	
	4,60	4	PEGMATITO ALTERADO	cinza		1/16 2/15 2/15	
		5		CAULIM COM MICA E QUARTZO.	FOFO	1/23 1/08 1/14	
				branco		1/15 2/17 1/13	
	6,00						
		6	SOLO DE ALT DE GNAISSE	SILTE ARENOSO, MICÁCEO, MARROM AVERM	MEDIE COMPACTO	2/15 3/15 6/15	
		7				2/15 2/15 4/15	
	8,50	8			POUCO COMPACTO	2/15 4/15 4/15	
				N.A = 4,35m 27/03/91			
		9					
		10					
		11					
		12					
		13					
		14					
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO 20/10 minutos

SONDAGEM Nº ST-4

COTA E MÉTODO DE PERFURAÇÃO	PROFUNDIDADE DA CAMADA	AMOSTRAS	INTERPRETAÇÃO GEOLÓGICA	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS	CONSISTÊNCIA	RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO (TIPO DE AMOSTRADOR: TERZAGHI & PECK; Ø EXTERNO DE 2"; Ø INTERNO DE 1 3/8"; PESO DE 65kg; ALTURA DE 75cm) NÚMEROS DE GOLPES	GRÁFICO (10 20 30 40 50)
TRADO 3" 4"	2,50	1	COLUVIÃO	ARGILA POROSA, POUCO ARENOSA, AMARELA.	MOLE	1/15 2/15 2/15	
		2			MÉDIA	1/13 3/17 3/15	
						1/20 1/10 3/15	
	7,50	3	SEDIMENTOS DA BACIA DE SÃO PAULO	AREIA MÉDIA, POUCO ARGILOSA, CINZA E AMARELA	POUCO COMPACTA	1/13 3/16 4/15	
						4/15 3/15 4/15	
						3/17 2/13 2/15	
		4			MÉDIA	2/15 3/15 4/15	
		5	S. DE ALT. DE GNAISSE	SILTE ARGILOSO, POUCO ARENOSO, MICÁCEO, MARROM AVERMELHADO		2/15 3/15 4/15	
		6			MOLE	2/18 2/15 3/13	
	10,00	7		N.A.= 3,10m 27/03/91			
		8					
		9					
		10					
		11					
		12					
		13					
		14					
		15					
		16					
		17					
		18					
		19					
		20					

OBS.

SPT

PENETRAÇÃO POR TEMPO cm/10 minutos

SONDAGEM Nº ST- 5

ANEXO II

Cromatogramas das Análises de Agua

Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAE-7-19-91-009

Report: 58001

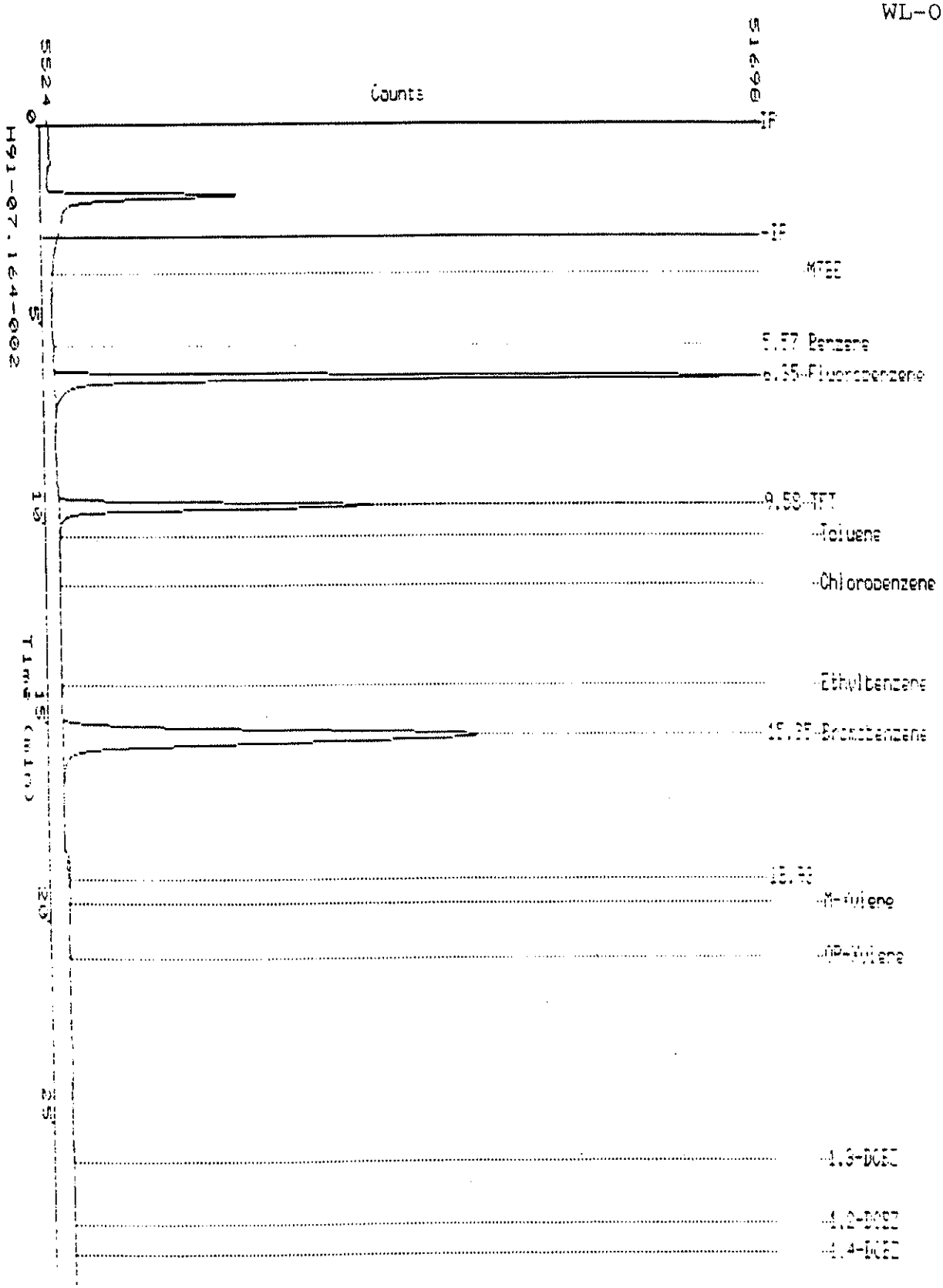
Acquired: 19-JUL-1991 17:28:25

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

100

WL-01



Instituto de Geociencias
TOMBO TS78-L-2

Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAR-7-19-91-010

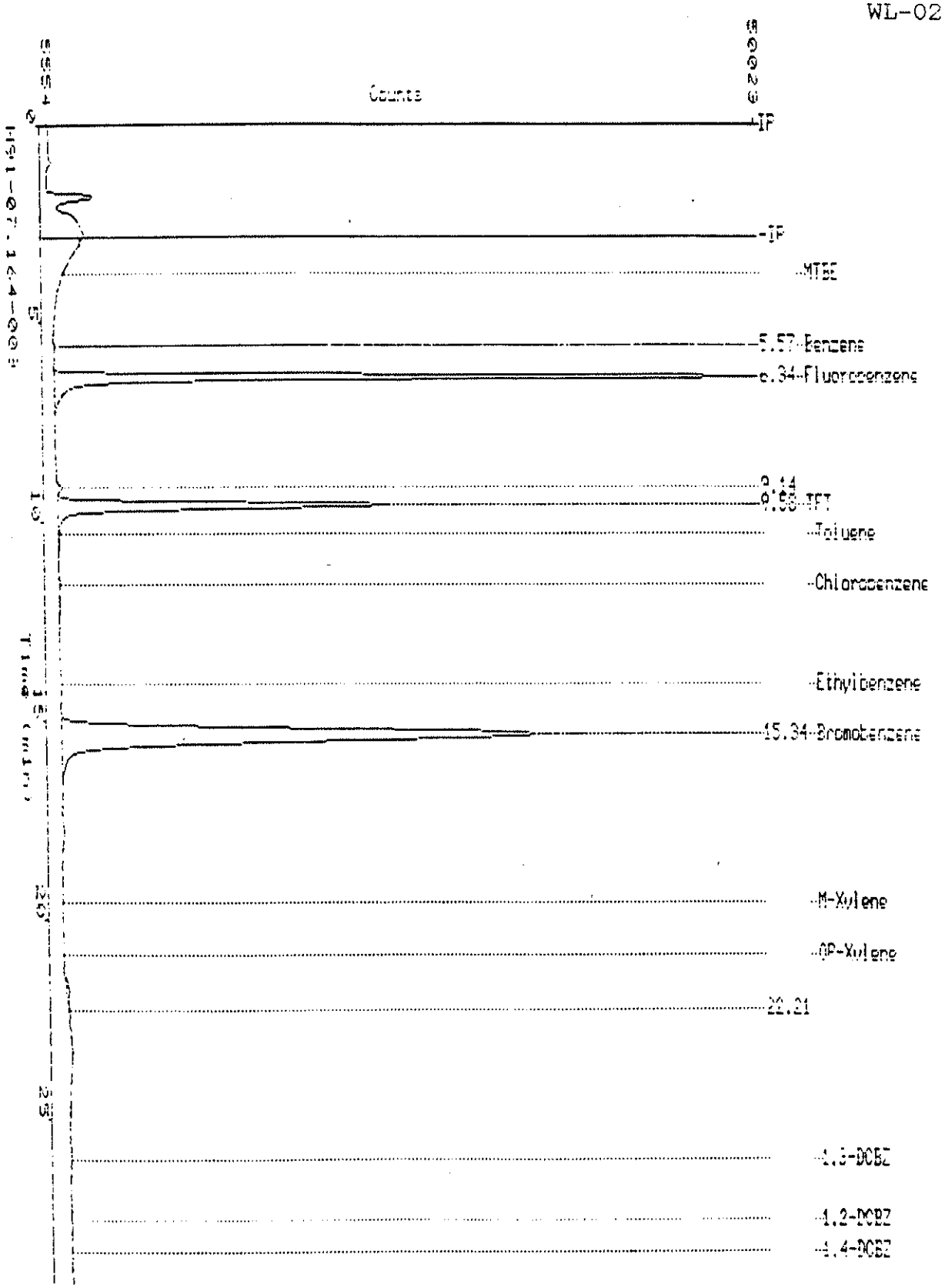
Report: 55002

Acquired: 19-JUL-1991 18:08:42

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-02



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAR-7-19-91-011

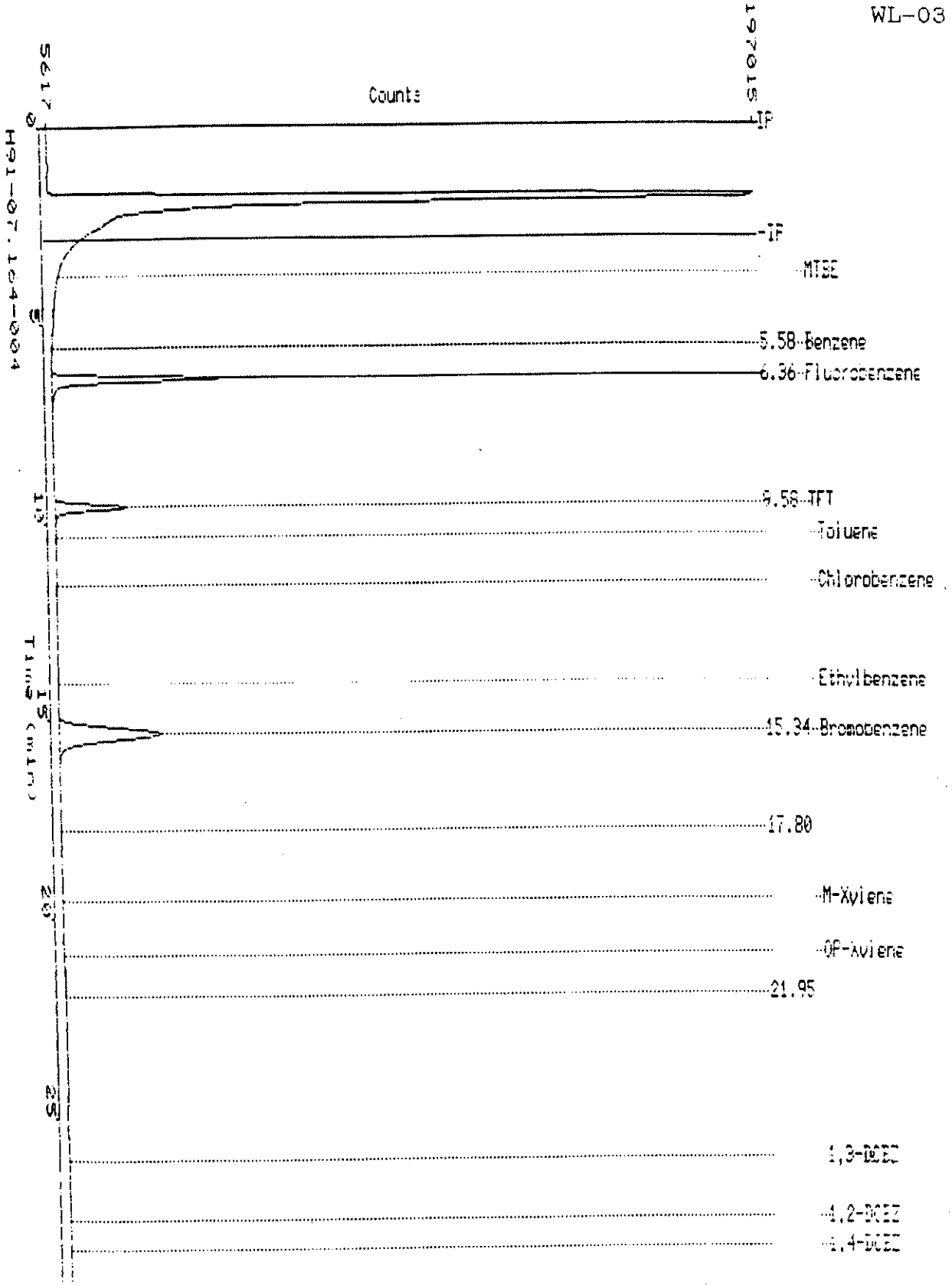
Report: 58003

Acquired: 19-JUL-1991 18:48:54

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-03



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-012

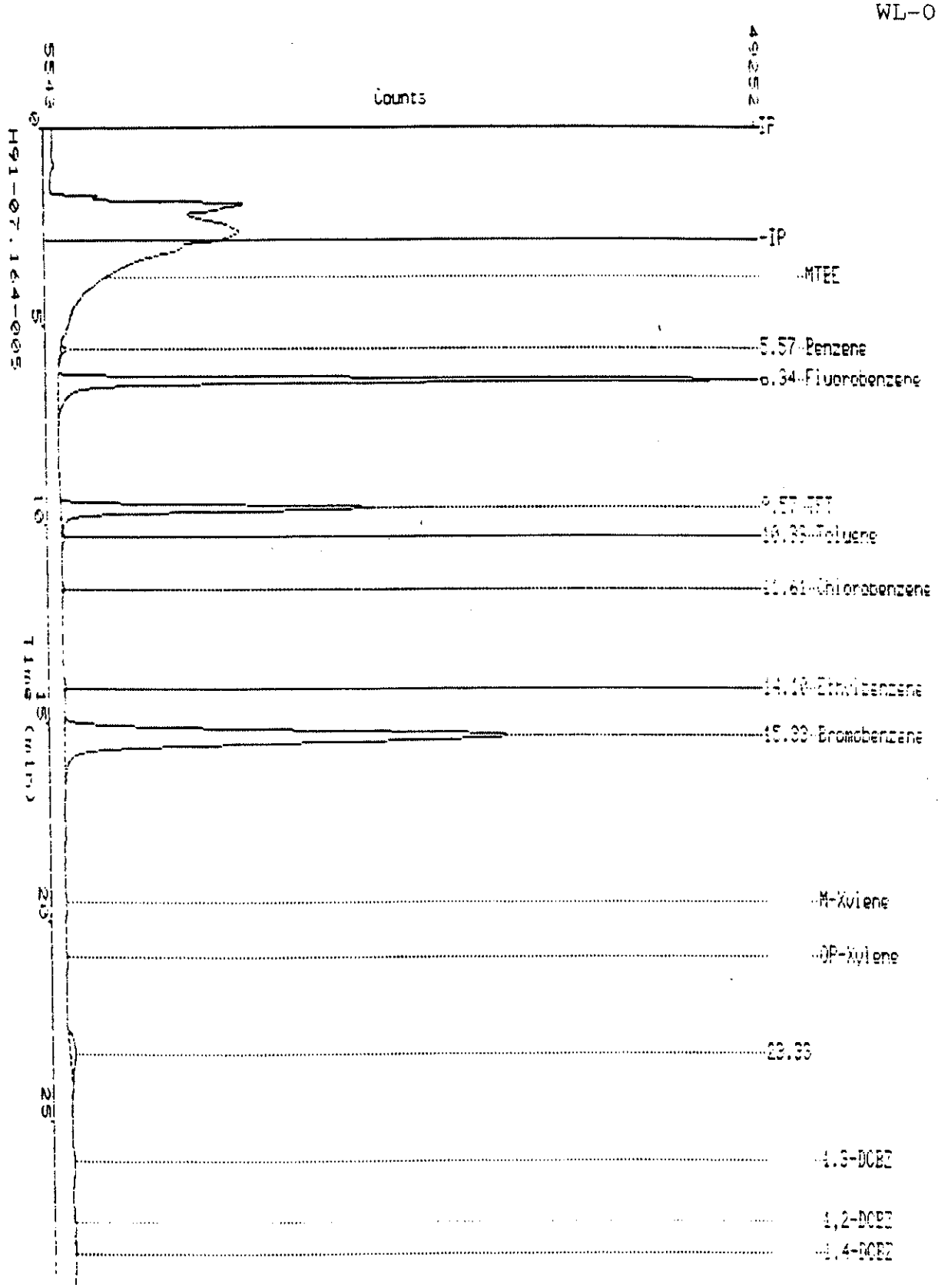
Report: 58004

Acquired: 19-JUL-1991 19:29:11

Time range: 0.00-30.00

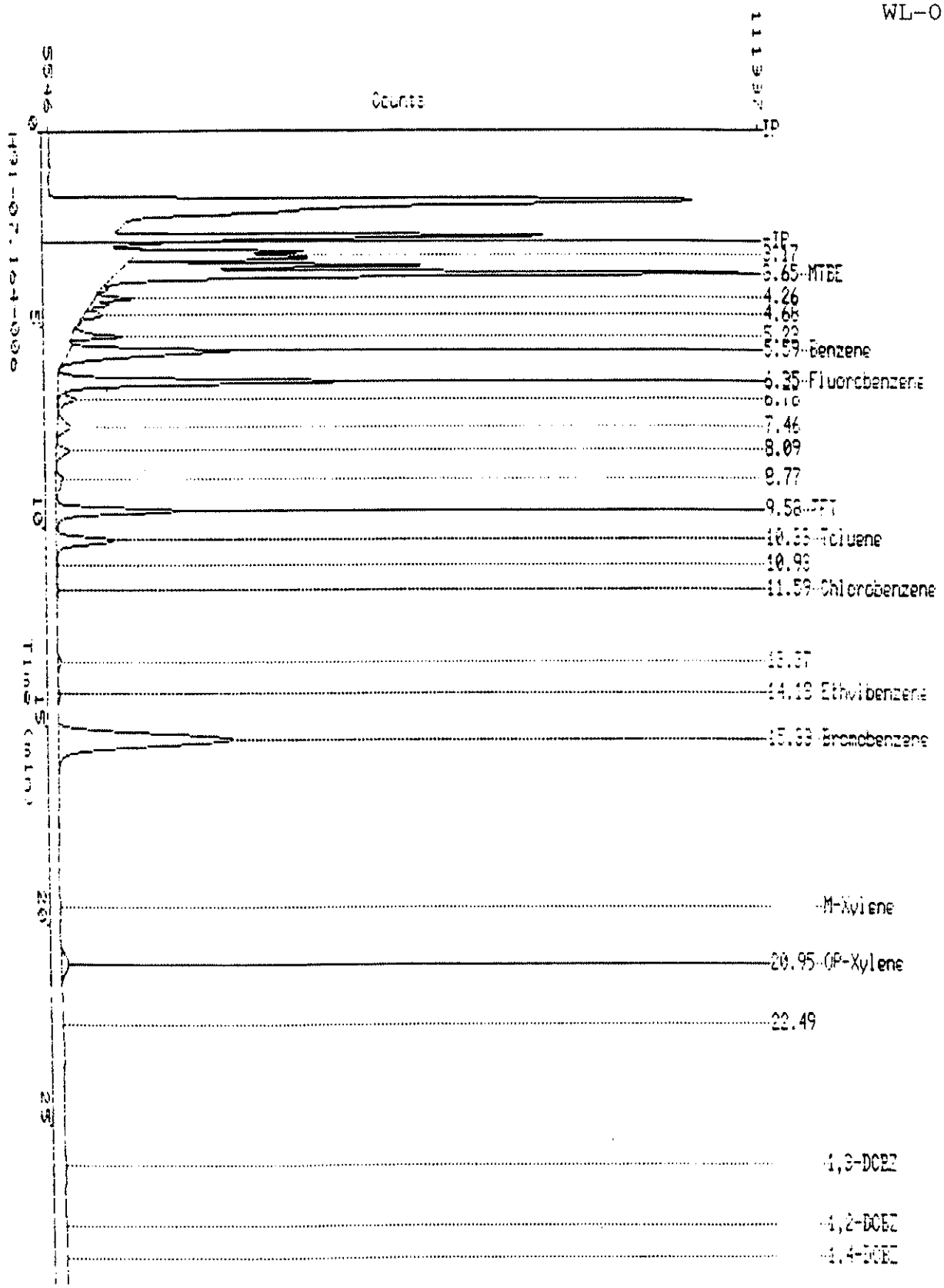
Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-04



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAE-7-19-91-013
Report: 58005
Acquired: 19-JUL-1991 20:09:23
Time range: 0.00-30.00
Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-05



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-014

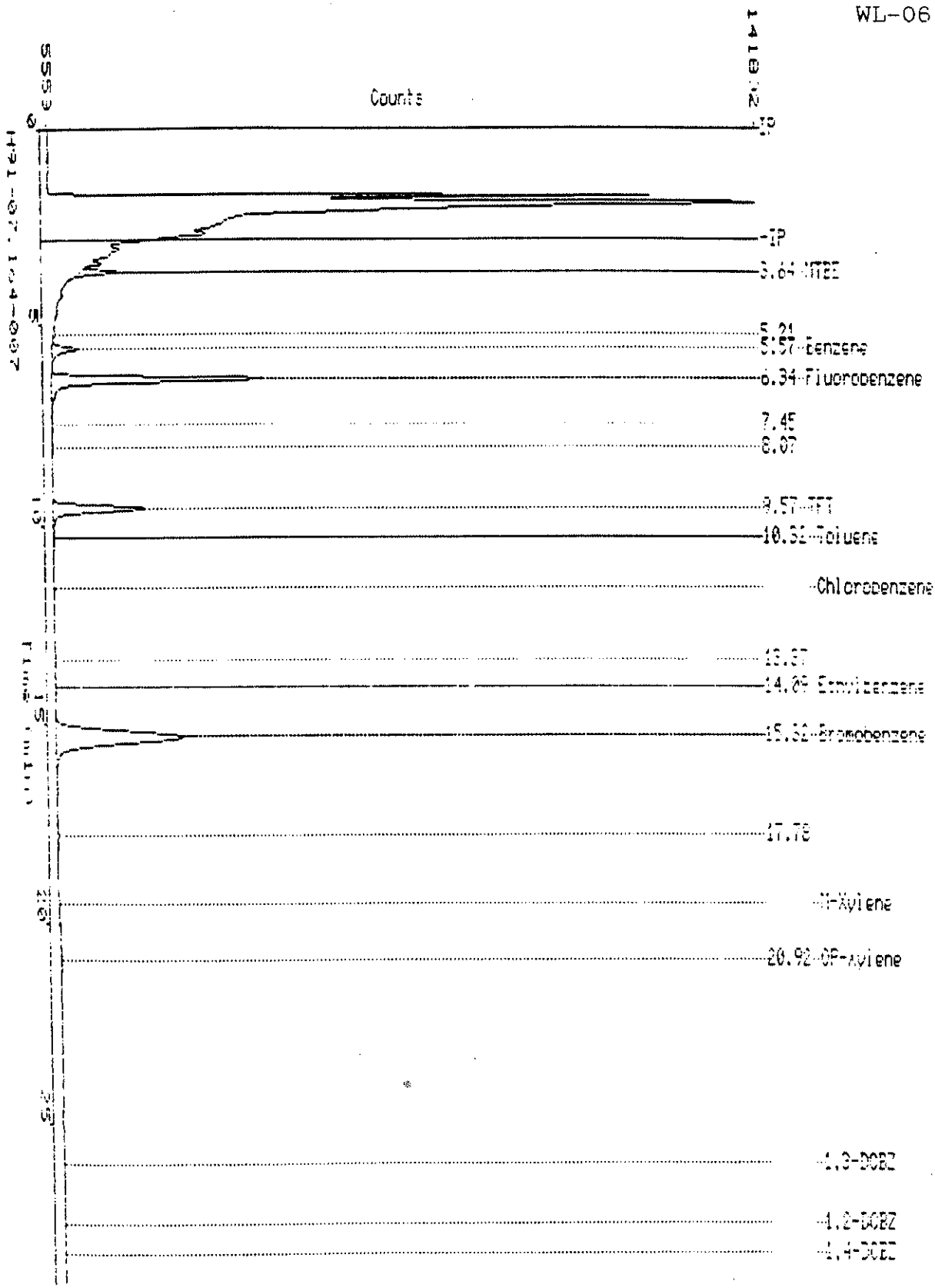
Report: 58006

Acquired: 19-JUL-1991 20:49:30

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-06



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-015

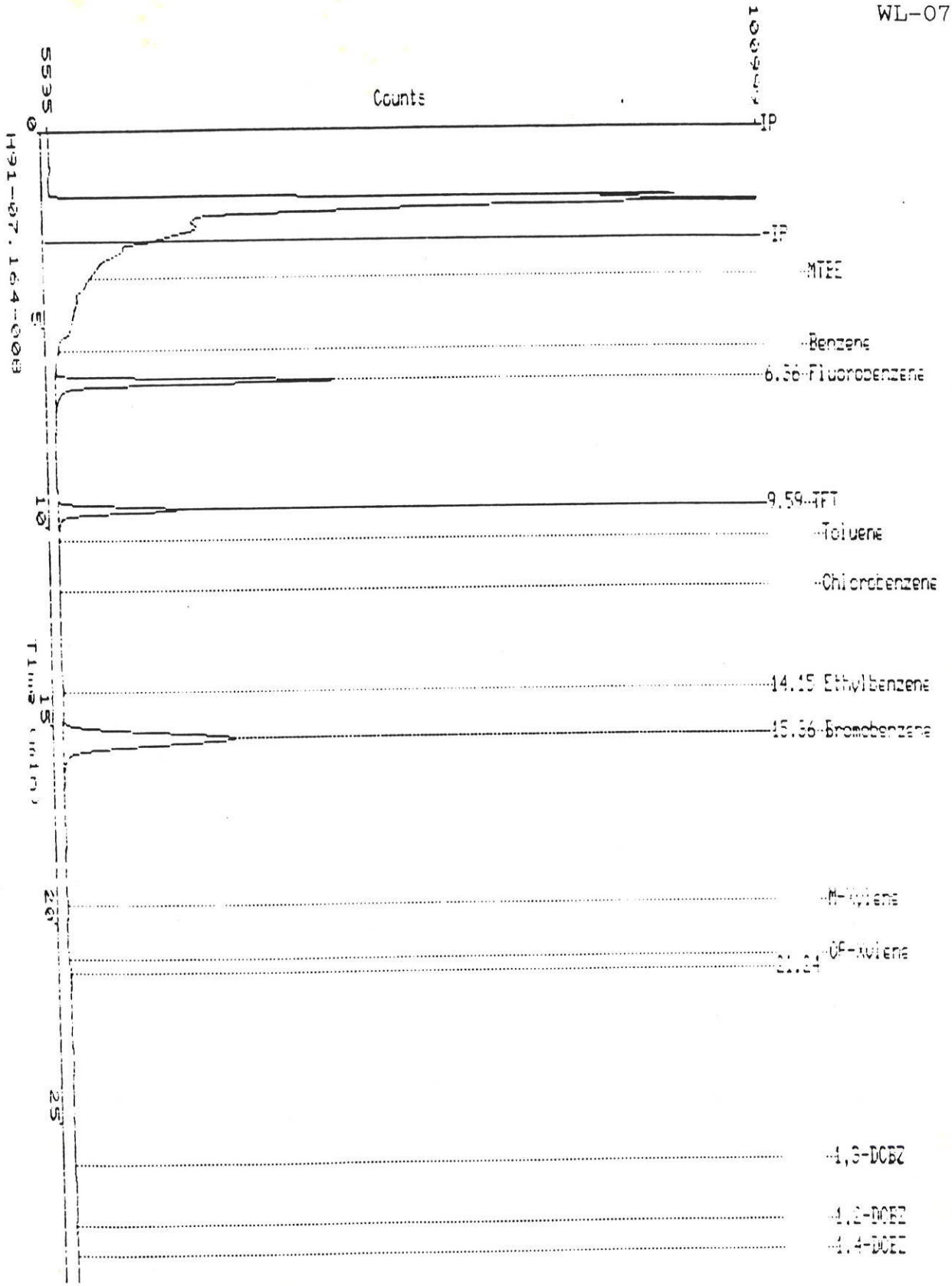
Report: 58007

Acquired: 19-JUL-1991 21:30:04

Time range: 0.00-30.00

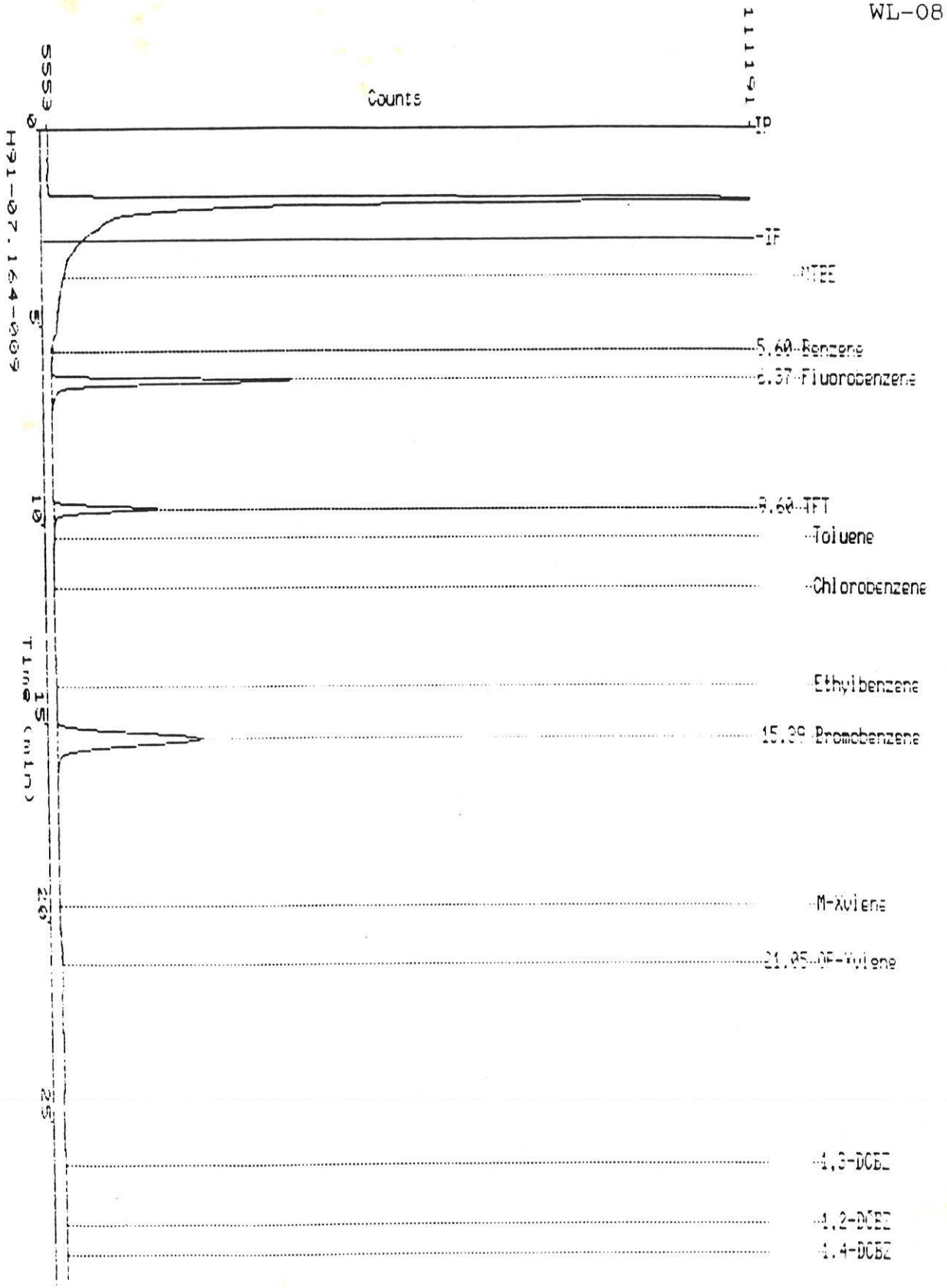
Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-07



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-016
Report: 58008
Acquired: 19-JUL-1991 22:10:53
Time range: 0.00-30.00
Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-08



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-017

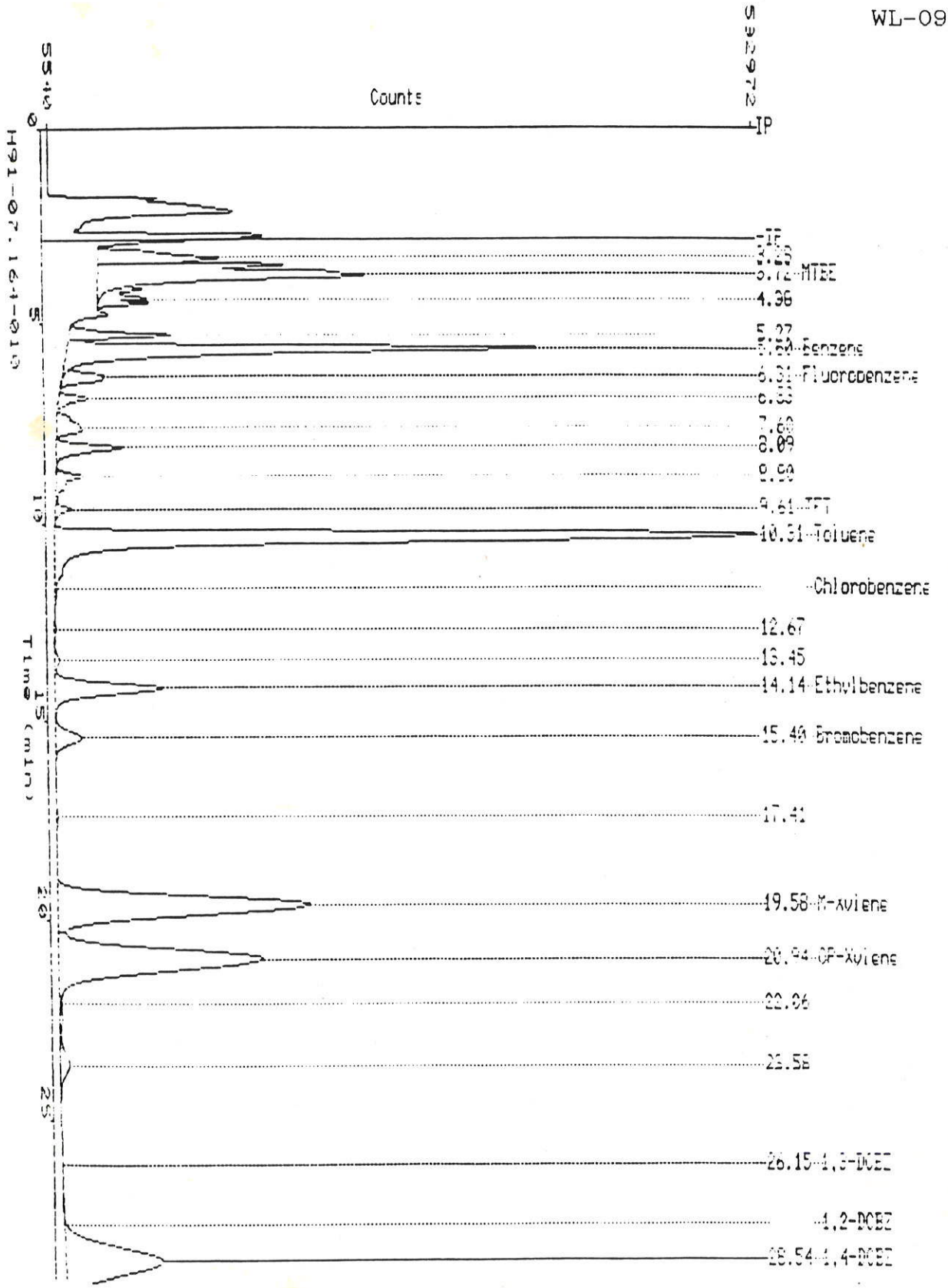
Report: 58009

Acquired: 19-JUL-1991 22:51:49

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/ofiset: 1.0/0

WL-09



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-018

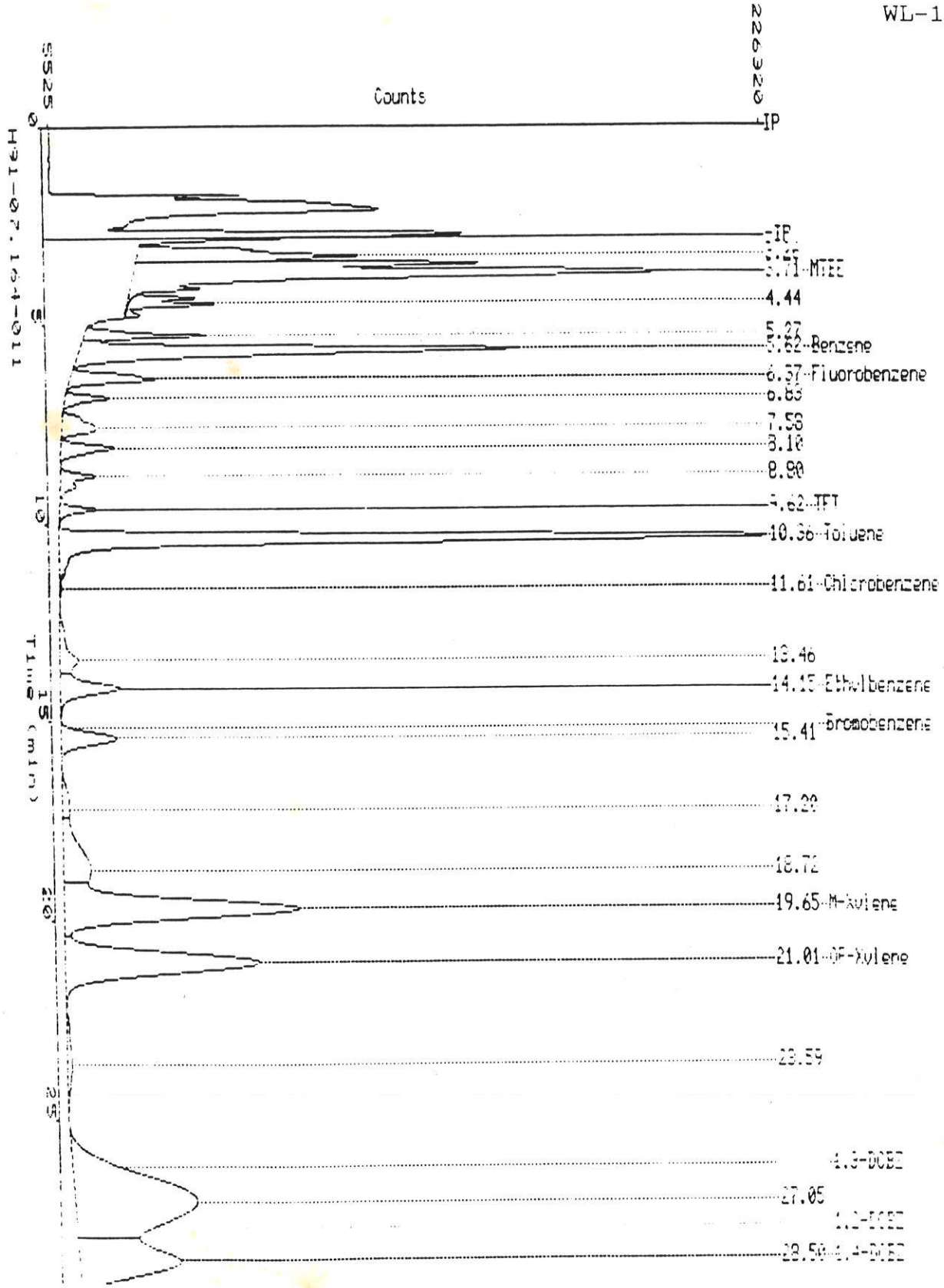
Report: 58010

Acquired: 19-JUL-1991 23:32:44

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-10



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]KBB-7-22-91-008

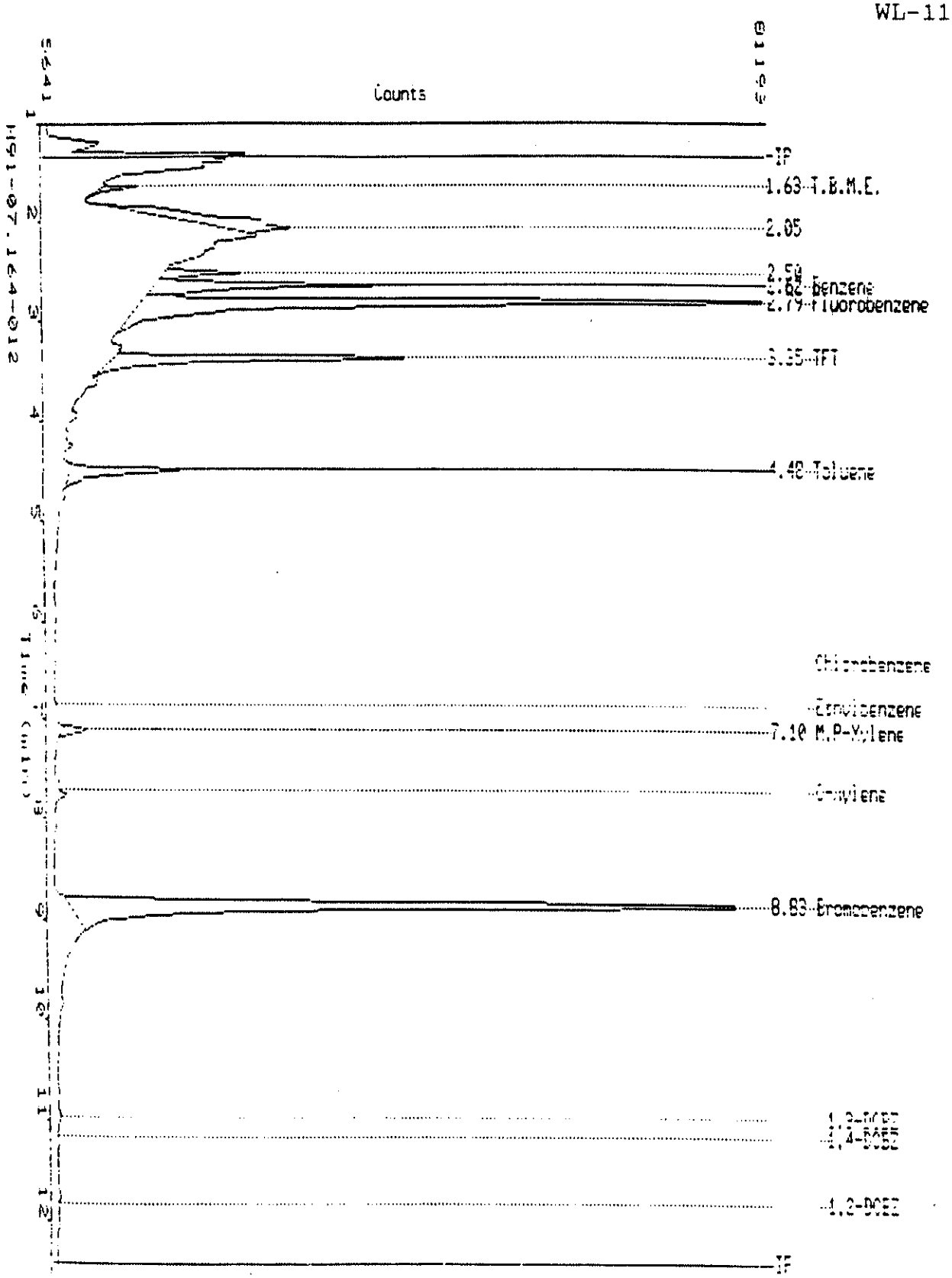
Report: 58317

Acquired: 22-JUL-1991 16:51:13

Time range: 1.00-13.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-11



Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]KEE-7-22-91-009

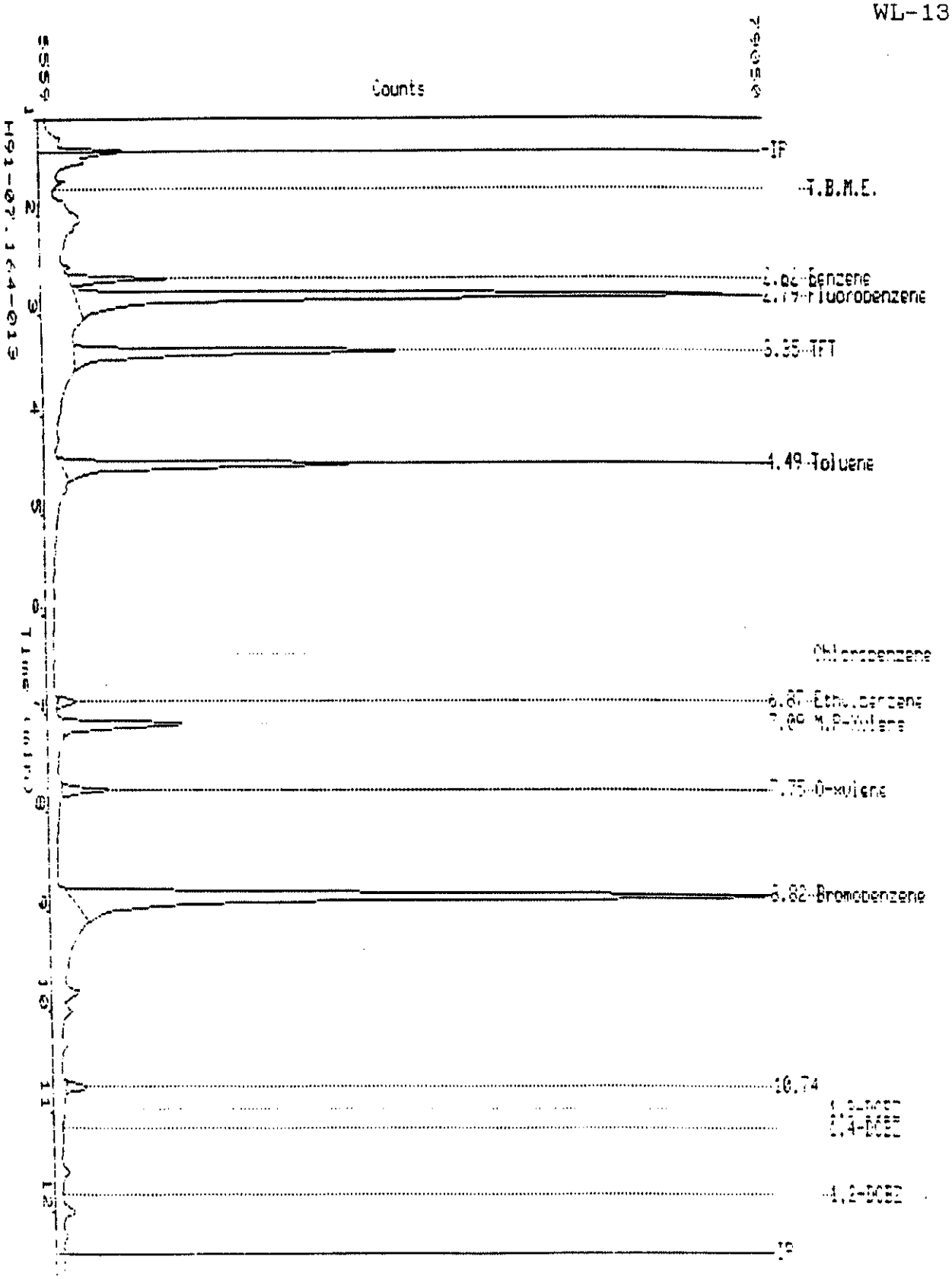
Report: 58318

Acquired: 22-JUL-1991 17:23:19

Time range: 1.00-13.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

WL-13

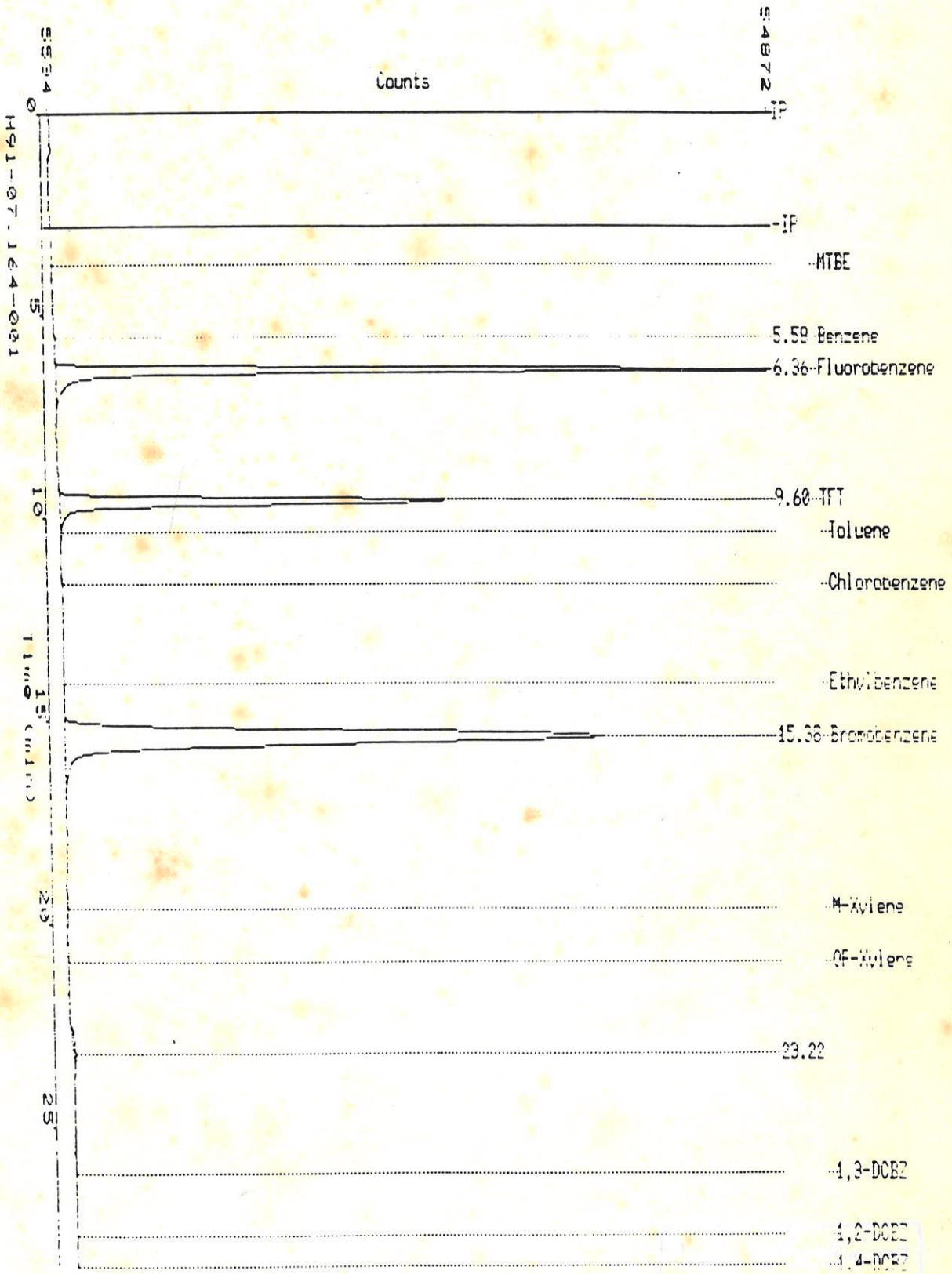


Data file: NAI$DIR:[NAI.BTEX]MAB-7-19-91-008

Report: 58000

Acquired: 19-JUL-1991 16:48:05

Time range: 0.00-30.00

Vert. scale/offset: 1.0/0

LAB BLANK