

Trabalho de Conclusão de Curso  
Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EM ÁREA COM VAZAMENTO DE  
COMBUSTÍVEIS POR MEIO DA INTEGRAÇÃO DE DADOS  
GEOFÍSICOS E GEOQUÍMICOS NO MUNICÍPIO DE SÃO MANUEL -  
SP

Lívia Portes Innocenti Helene

Prof. Dr. César Augusto Moreira

Rio Claro - SP

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

LÍVIA PORTES INNOCENTI HELENE

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EM ÁREA COM  
VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS POR MEIO DA  
INTEGRAÇÃO DE DADOS GEOFÍSICOS E GEOQUÍMICOS  
NO MUNICÍPIO DE SÃO MANUEL – SP

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Rio Claro – SP

2015

LÍVIA PORTES INNOCENTI HELENE

DIAGNÓSTICO AMBIENTAL EM ÁREA COM  
VAZAMENTO DE COMBUSTÍVEIS POR MEIO DA  
INTEGRAÇÃO DE DADOS GEOFÍSICOS E GEOQUÍMICOS  
NO MUNICÍPIO DE SÃO MANUEL – SP

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. César Augusto Moreira (orientador)

Prof Dr. Antonio Celso de Oliveira Braga

Prof Dr. Walter Malagutti

Rio Claro, 29 de janeiro de 2015.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

## AGRADECIMENTOS

Dedico este Trabalho de Conclusão de Curso aos meus amados pais, Celisa Portes Innocenti Helene e Álvaro Atilio Innocenti Helene que me deram todas as oportunidades para que eu chegasse até aqui e me apoiaram de todas as maneiras durante todo esse trajeto da graduação. Pessoas iluminadas na minha vida, gratidão imensa por todo amor que sempre me deram e pela sorte de ser filha de pessoas tão admiráveis.

Agradeço a toda minha família pelo suporte, em especial ao meus irmãos, Gabriel e Caio Portes Innocenti Helene, minhas alegrias, meu primo João Arthur Riccardi, por toda ajuda que sempre me deu, minha avó Zilda, a mulher mais guerreira e carinhosa que conheci e aos meus tios, tias e primos. Um obrigada especial ao meu namorado João Lucas, que sempre buscou me ajudar, me dando suporte e carinho em todos os momentos, sendo minha maior segurança.

A todos que fizeram parte da minha graduação: todos meus colegas da turma EA10, trazendo sempre boas discussões e bons momentos durante as mais de 50 disciplinas cursadas; a todos os membros da EJEAmb, por todo crescimento profissional e pessoal que me proporcionaram, 2 anos de muito aprendizado e conquistas; e aos grandes professores que encontramos durante todo o percurso da graduação.

Dedico também este trabalho àqueles que fizeram minha vida universitária valer a pena, minhas amadas amigas Aline Yoshida, Fernanda Cavallari, Fernanda Esteves, Juliana Soares, Raquel Reis e Tatiana Sakagami, e aos meus queridos amigos André Romanholi, Edson Matsumura e Ettore Tosi. Pessoas que foram essenciais durante esses 5 anos e se tornaram pro resto da vida, sem palavras para agradecer por tudo que são e fizeram.

Um muitíssimo obrigado ao Prof. Dr. César Augusto Moreira que permitiu que esse trabalho pudesse ser realizado, colocando dedicação e energia em minha pesquisa e de muitos outros, nunca deixando de fazer um bom trabalho. Definição de um líder profissional que faz as coisas acontecerem, professor nato que tem a capacidade de ensinar muito em uma simples conversa. Obrigada por toda dedicação.

Por último mais não menos importante, agradeço à Deus por todas as graças recebidas e por ter colocado todas essas pessoas iluminadas em minha vida.

## RESUMO

A contaminação do meio físico ocorre como resultado da falta de planejamento e manejo inadequado de produtos perigosos. Devido à dificuldade da caracterização e estudo dos solos e das águas subterrâneas a contaminação dos mesmos foi por muito tempo negligenciada. A caracterização dessas áreas por meio de técnicas de investigação através de métodos diretos como análises físicas e químicas, são muito utilizadas no diagnóstico e monitoramento. Porém, apesar de apresentarem resultados quantitativos, esse método não é representativo em termos espaciais. A proposta do trabalho é trazer a geofísica com complementação do diagnóstico, trazendo o elemento espacial para a detecção da pluma de contaminação. Na área em estudo ocorreu um acidente ferroviário em 1999 em que três vagões tombaram e derramaram 240.000 L de diesel no solo. O principal objetivo é avaliar a presença de contaminantes em fase residual e dissolvida em subsuperfície, a partir da técnica de Tomografia Elétrica (ETR), compreender os efeitos do processo de atenuação natural na degradação de hidrocarbonetos e alterações em propriedades elétricas em solo e águas subterrâneas. Os resultados permitiram definir três padrões distintos de resistividade em região com presença de fase dissolvida, definida num histórico de análises químicas: baixos valores ( $>60\Omega.m$ ) associada a presença de hidrocarbonetos em avançado estágio de degradação, valores intermediários ( $260\Omega.m$  e  $511\Omega.m$ ) indicativo da coexistência de hidrocarbonetos em fase residual e dissolvida, e elevados valores ( $>1000\Omega.m$ ) que revelam o predomínio de fase residual com degradação incipiente, possivelmente em concentrações de alta toxicidade para ação efetiva de processos de biodegradação. O diagnóstico de área com potencial acúmulo de fase residual pode subsidiar o planejamento de técnicas de remediação e promover a completa descontaminação da área.

## ABSTRACT

The contamination of the physical environment occurs as a result of the lack of planning and inadequate management of hazardous products. Due to the difficulty of the characterization and study of soil and groundwater, the contamination has been long neglected. The characterization of these areas by research techniques through direct methods such as physical and chemical analysis, are widely used in the diagnosis and monitoring. However, despite presenting quantitative results, this method is not representative in spatial terms. The purpose of this work is to bring geophysical complementation with the diagnosis, bringing the spatial element for the detection of the contamination plume. In the study area, there was a railway accident in 1999 in which three wagons fell and spilled 240,000 L of diesel onto the soil. The main objective is to assess the presence of contaminants in the residual phase and dissolved in the subsurface, using the technique of Electrical Tomography (ETR), understand the effects of natural attenuation process in the degradation of hydrocarbons and changes in electrical properties in soil and groundwater. The results allowed the definition of three distinct patterns of resistivity region with presence of dissolved phase, set in a historical chemical analyzes: low values ( $> 60\Omega.m$ ) associated with the presence of hydrocarbons in an advanced stage of degradation, intermediate values ( $260\Omega.me 511\Omega .m$ ) indicative of coexistence of residual hydrocarbons and dissolved phase, and high values ( $> 1000\Omega.m$ ), which reveal the prevalence of residual phase with incipient degradation, possibly in high toxicity concentrations for effective action of biodegradation processes. The diagnostic of areas with potential accumulation of residual phase can subsidize the planning of remediation techniques and promote the complete decontamination of the area

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Localização da área de estudos	<b>12</b>
<b>Figura 2</b>	Detalhamento da área de estudos	<b>13</b>
<b>Figura 3</b>	Mapa potenciométrico da área de estudos	<b>15</b>
<b>Figura 4</b>	Zonas de degradação de hidrocarbonetos	<b>21</b>
<b>Figura 5</b>	Propagação de campo elétrico em meio tridimensional por meio de um dispositivo de quatro eletrodos	<b>24</b>
<b>Figura 6</b>	Esquema dos arranjos (a) Wenner e (b) Schlumberger	<b>25</b>
<b>Figura 7</b>	Esquema do arranjo Wenner-Schlumberger	<b>25</b>
<b>Figura 8</b>	Local de estudos com disposição das linhas, área de escoamento superficial, pluma de contaminação de benzeno e canal de drenagem	<b>28</b>
<b>Figura 9</b>	Preparação das linhas de campo	<b>29</b>
<b>Figura 10</b>	Operação do equipamento	<b>29</b>
<b>Figura 11</b>	Modelos de inversão de resistividade	<b>31</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Análise da água subterrânea para 2000 (em $\mu\text{g/l}$ )	<b>14</b>
<b>Tabela 2</b>	Análise da água subterrânea para 2003 (em $\mu\text{g/l}$ )	<b>15</b>
<b>Tabela 3</b>	Comparação dos resultados analíticos de benzeno para amostras de água subterrânea (em $\mu\text{g/l}$ )	<b>16</b>
<b>Tabela 4</b>	Comparação dos resultados analíticos de tolueno para amostras de água subterrânea (em $\mu\text{g/l}$ )	<b>17</b>
<b>Tabela 5</b>	Comparação dos resultados analíticos de xileno para amostras de água subterrânea (em $\mu\text{g/l}$ )	<b>17</b>



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	09
2. OBJETIVOS.....	11
3. LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO DA ÁREA.....	12
3.1 Dados Geoquímicos.....	14
4. COMPORTAMENTO DE HIDROCARBONETOS EM SOLO E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	19
5. DIAGNÓSTICO DE ÁREAS CONTAMINADAS.....	22
6. GEOFÍSICA.....	24
6.1 Geofísica aplicada em estudos de contaminação por hidrocarbonetos.....	26
7. METODOLOGIA.....	28
8. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
9. CONCLUSÃO.....	34
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

## 1. INTRODUÇÃO

Simultaneamente ao processo de desenvolvimento econômico, a contaminação do meio físico ocorre como resultado da falta de planejamento e do manejo inadequado de matérias primas, produtos e resíduos perigosos que em concentrações acima dos valores recomendados apresentam riscos à saúde, à qualidade de vida e ao ambiente.

No caso das águas subterrâneas, a contaminação por produtos químicos orgânicos é um problema que causa grande preocupação. Diante da variabilidade em termos de densidade e solubilidade em água, ao atingir o solo e águas subterrâneas, os contaminantes podem tornar este recurso não potável ao consumo humano. Os compostos orgânicos mais comuns capazes de causar impactos no ambiente subterrâneo são os solventes clorados e os hidrocarbonetos derivados do petróleo (BAIRD, 2002).

A origem da contaminação de solos e do ambiente hídrico por hidrocarbonetos ocorre geralmente devido a acidentes no seu transporte, rompimento de dutos ou por armazenamento inadequado. Somente no estado de São Paulo, os registros de áreas contaminadas cadastradas subiram de 225 para 4.572 num período de dez anos. Os principais grupos de contaminantes encontrados nessas áreas são os solventes aromáticos, representados pelos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), os metais e os solventes halogenados (CETESB, 2012).

Por muito tempo, a contaminação dos solos e das águas subterrâneas foi negligenciada pela dificuldade da caracterização da zona de contaminação. Quando em contato com o meio físico, a trajetória e o transporte de contaminantes orgânicos pode ser modelada segundo dois estágios. O primeiro compreende todos aqueles que ocorrem inteiramente acima do nível freático, na zona vadosa, e o segundo considera os processos de transporte dentro do aquífero freático, (NEWELL et al., 1995).

A caracterização dessas áreas pode ser feita por meio de técnicas investigação através de métodos diretos, como análises físicas e análises químicas de amostras do meio. Os resultados quantitativos apresentados por esses métodos são muito utilizadas no diagnóstico e monitoramento, porém não são representativos em termos espaciais, pois a amostragem de solo ou água é pontual e localizada.

Tendo em vista a necessidade de determinar espacialmente a pluma de contaminação para fins de diagnóstico e projetos de remediação mais precisos, a geofísica se apresenta como um instrumento de investigação não invasiva, de baixo custo e com ampla cobertura

lateralmente e em profundidade. Utilizada de forma crescente nos últimos anos, é considerada pela agência ambiental do Estado de São Paulo como ferramenta de diagnósticos no gerenciamento de áreas contaminadas (CETESB, 2001).

A geofísica utiliza das propriedades físicas dos materiais como densidade, magnetismo, condutividade elétrica, radioatividade e etc. como ferramenta de estudo (MUSSETT & KHAN, 2000) e de detecção e mapeamento da subsuperfície. Os principais derivados de petróleo podem ser detectados pelos métodos geofísicos.

Os hidrocarbonetos de cadeia longa derivados do petróleo, por exemplo, possuem pouca condutividade elétrica devido a fortes ligações de hidrogênio e arquitetura da molécula que não permitem a passagem de corrente elétrica. Assim, os métodos elétricos são capazes de mapear esse contaminante em subsuperfície, tendo diversos trabalhos desenvolvidos sobre o tema.

Diante da possibilidade de delimitação de contaminantes, os métodos geofísicos possibilitam não só o diagnóstico como também permitem uma análise da evolução e a persistência do hidrocarboneto no meio contaminado: técnica de monitoramento da atenuação do contaminante.

Em contato com o meio subterrâneo, os contaminantes estão sujeitos a interações físicas, químicas e biológicas que são capazes de reduzi-los em massa, concentração ou toxicidade. Esses processos podem ser intensificados com medidas antrópicas de remediação, no entanto, em condições ambientais favoráveis a atenuação acontece naturalmente (EPA, 1998).

O processo de atenuação natural, assim como outras técnicas, é uma forma de remediação que deve ser constantemente monitorada para que o contaminante não afete a saúde humana ou a qualidade do meio ambiente (EPA, 1998). Dessa forma, os métodos geofísicos são instrumentos valiosos no monitoramento de atenuação natural do contaminante em subsuperfície.

## 2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse estudo é a realização de diagnóstico geofísico de área com ocorrência de acidente ferroviário com vazamento de óleo diesel e histórico de monitoramento de dados geoquímicos do solos e águas subterrâneas.

Os objetivos secundários são:

- Levantamento de histórico de diagnóstico geoquímico em área de vazamento de combustíveis líquidos ocorrido em ferrovia no município de São Manuel (SP) em 1999, juntamente à Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB).
- Adquirir dados geofísicos por meio do método da Eletrorresistividade, para estimativa de contraste de propriedades físicas e delimitação de áreas contaminadas.
- Analisar de forma conjunta, dados geoquímicos e geofísicos para compreensão de processos e produtos relacionados à atenuação natural de hidrocarbonetos em solo e água subterrânea para fins de diagnóstico.

### 3. LOCALIZAÇÃO E HISTÓRICO DA ÁREA

A área de estudos está localizada na Fazenda Ribeirão do Paraíso, zona rural do município de São Manuel – SP, especificamente no quilômetro 296 da rede ferroviária, entre os municípios de Rubião Júnior e Bauru. A área pode ser acessada pela Rodovia Geraldo de Barros (SP 304), a partir da Rodovia Marechal Rondon (SP 300) (Figura 1).



Figura 1 – Localização da área de estudos (Modificado de Google Earth, 2014)

Em dezembro de 1999 ocorreu um acidente ferroviário envolvendo a empresa Ferrobán – Ferrovias Bandeirantes - que consistiu no descarrilamento e tombamento de três vagões que transportavam óleo combustível pelo trecho Rubião Júnior – Bauru (Km 296). Os trilhos se encontravam em más condições de conservação e cerca de 240.000 litros de óleo vazaram dos vagões e contaminaram a superfície (CETESB, 2006).

A propriedade onde ocorreu o acidente recebeu da Ferrobán as primeiras medidas de recuperação e contenção do material retido na superfície. O espalhamento das grandes quantidades de óleo chegou a atingir as águas superficiais e subterrâneas, contaminando o

Córrego da Igualdade, que tem seu curso próximo ao local do acidente e abastece o reservatório de captação de água do município.

A área impactada foi de aproximadamente 30.000 m<sup>2</sup>. A Ferroban foi responsabilizada pela retirada do material da superfície e pela elaboração do relatório de impacto ambiental e análise de risco e o encaminhamento de tais documentos para supervisão da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, órgão ambiental do Estado de São Paulo responsável por esse tipo de ocorrência.

No momento do acidente, as grandes quantidades de óleo vazado foram escoadas pela canaleta superficial ao lado da ferrovia atingindo a área de nascente (Figura 2). O canal de drenagem permitiu o escoamento do óleo até o Córrego da Igualdade sob a ferrovia, com impacto inicial no poço de captação para abastecimento do município.

Devido às grandes quantidades de óleo vazado e ao solo arenoso, o tempo de exposição do contaminante permitiu que ele infiltrasse nas outras camadas do solo e acompanhasse o fluxo subterrâneo contaminando uma grande área (Figura 2).

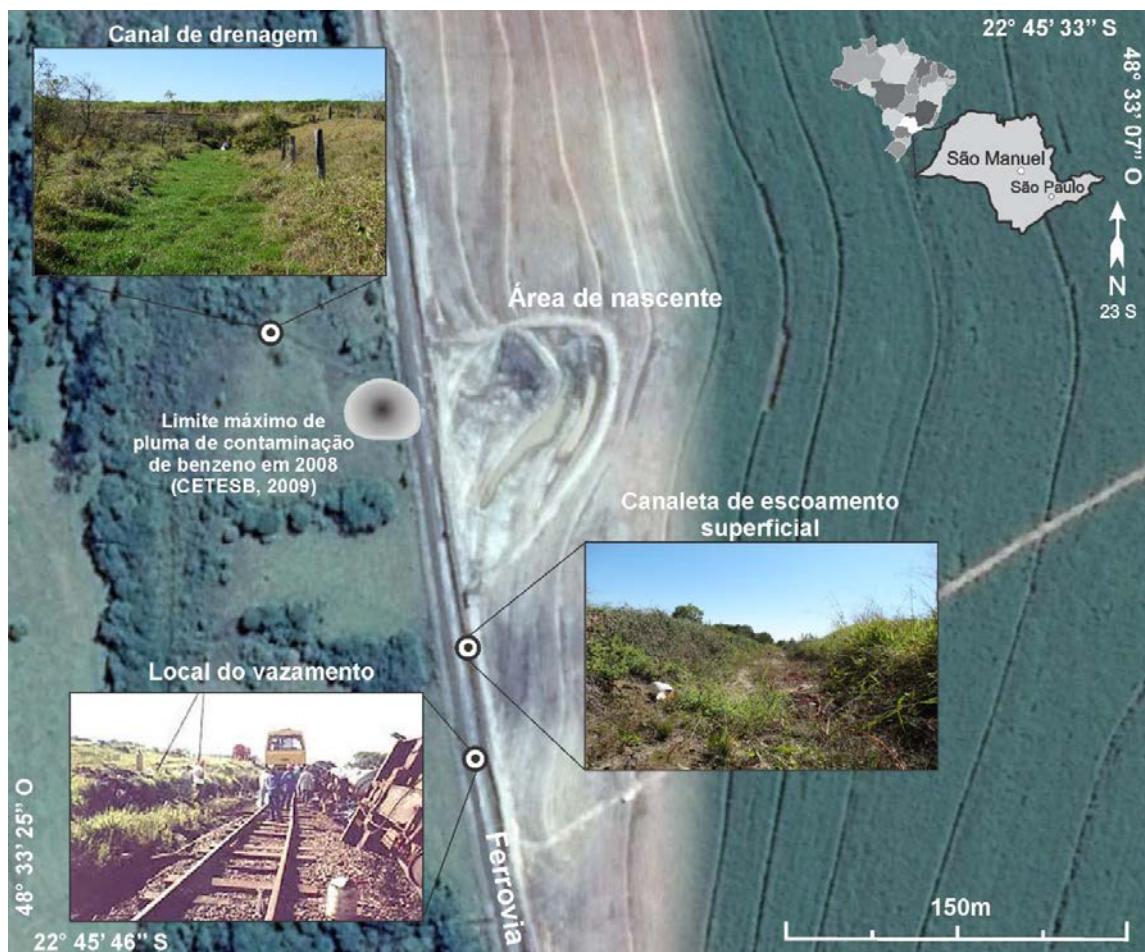


Figura 2 – Detalhamento da área de estudos (Adaptado de Google Earth)

### 3.1 Dados Geoquímicos

Em outubro de 2000 foram iniciadas as primeiras sondagens para mapeamento de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) e instalações de cinco poços de monitoramento (PM-01, PM-02, PM-03, PM-04, PM-05) para avaliação da contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

Através do uso do método *Low-Flow* foram coletadas amostras de todos os poços para análises químicas quanto à presença de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) e compostos orgânicos como Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) (Tabela 1).

Tabela 1 – Análises da água subterrânea para 2000 (em µg/l) (CETESB, 2006).

Parâmetros	PM-01	PM-02	PM-03	PM-04	PM-05	Padrão CETESB	Padrão Holandês
Benzeno	<10	<10	<10	420	<10	5	
Tolueno	<10	<10	<10	360	<10	700	
Etilbenzeno	<10	<10	<10	33	<10	300	
Xilenos	<10	<10	<10	271	<10	500	
TPH	<500	<500	<500	610	<500	-	600

O poço do monitoramento PM-04 apresentou quantidades de composto Benzeno, Tolueno e TPH acima dos valores orientadores da CETESB. Os demais poços não apresentaram concentrações detectáveis pelo aparelho de medição (<10 µg/l).

As sondagens realizadas no local e a instalação dos poços de monitoramento permitiram uma caracterização geológica e hidrogeológica da área. Nos perfis construídos foram identificados solos areno-argilosos, com presença de matéria orgânica, com espessura de 0,3m a 1,0m, sobreposto a arenitos finos pertencentes à Formação Adamantina, Grupo Bauru, sequência da Bacia Sedimentar do Paraná. (CETESB, 2006).

Afloram próximos à drenagem, sedimentos aluvionares de idade Quaternária constituídos por areia quartzosa média à grossa. (CETESB, 2006).

Os dados hidrogeológicos revelam que o nível de freático é raso, com no máximo 2,9m de profundidade na região mais elevada da topografia, e subaflorante próximo à drenagem. O fluxo de água subterrânea segue a topografia local, de sudeste para noroeste, sentido ao Córrego da Igualdade e ao lago de captação de água (Figura 3).







O poço PM-04, apresentou concentrações de benzeno acima dos valores de referência da CETESB. O poço PM-08, também apresentou concentrações superiores às de referência para benzeno, tolueno e xileno. Em ambos foi reconhecido fase livre dos hidrocarbonetos.

Em março de 2006, foram realizados novos estudos na área visando cumprir exigências do parecer técnico elaborado pela CETESB. A partir de pontos de maior concentração de gases medidos em solo, foram instalados mais quatro poços de monitoramento: PM-09, PM-10, PM-11 e PM-12. Os resultados das análises BTEX indicam que os poços PM-04 e PM-08 ainda apresentavam concentrações acima dos valores recomendados, assim como o poço instalado PM-10 (Tabelas 3 a 5).

O estudo coletou amostras das águas superficiais e de sedimentos da lagoa de captação e do Córrego da Igualdade para análise da presença dos compostos BTEX e PAH. As análises declararam ausência de contaminantes acima dos valores de referência da CETESB.

Em março de 2008, foi realizada uma campanha para monitoramento da pluma do contaminante dissolvida em água subterrânea. Para isso, todos os poços foram novamente amostrados para os compostos BTEX e PAH, assim como o poço cacimba e o ponto de captação de água do município.

As tabelas 3, 4 e 5 apresentam os resultados das análises de Benzeno, Tolueno e Xilenos respectivamente, num comparativo com amostragens anteriores. Os dados revelam a ação de processos de atenuação natural na área, com uma diminuição das concentrações dos contaminantes. Contudo, o poço de monitoramento PM-04 ainda possui valores superiores ao recomendado pela CETESB para o composto benzeno.

Como complementação dos estudos da Ferroban, foi elaborado um modelo matemático de primeira ordem de fluxo e transporte da massa de contaminantes. O modelo consiste em um balanço de massa simples que permite projetar uma simulação de degradações aeróbias e anaeróbias, tendo como dados de entrada os valores iniciais de contaminantes, a concentração ao longo dos anos, a condutividade hidráulica, o gradiente e a porosidade.

O modelo calculou extrapolações de degradação de cinco e dez anos a partir do ano de 2008, cujo resultado mostrou que a pluma de contaminação não sofrerá expansão (CETESB, 2008). Entretanto, o modelo utilizado para o cálculo, apesar de bastante completo na entrada de dados, é conservador, pois não considera o esgotamento do contaminante ou assume um meio homogêneo de degradação.

Assim, a CETESB recomendou um monitoramento por quatro ciclos hidrológicos, para considerar a área sem contaminação. Foram analisadas amostras de outubro de 2008,

junho de 2009, outubro de 2009, outubro de 2010 e março de 2011, e mais quatro poços foram construídos, PM-13, PM-14, PM-15 e PM-16 (Tabelas 3, 4 e 5) (CETESB, 2011).

Como parte da exigência da CETESB, em 2008 foi elaborada uma avaliação da área impactada que analisou o risco de receptores entrarem em contato com os compostos presentes nas águas subterrâneas, através da inalação dos compostos volatizados ou ingestão de água. Entretanto, os estudos não mostraram risco aparente de contaminação devido a trânsito incipiente de pessoas na área e pelas baixas concentrações residuais do contaminante.

Os resultados de outubro de 2008 apontam resíduos de benzeno nos poços PM-04 e PM-08, sendo que esse último apresentou valores acima dos orientadores permitidos. Em junho de 2009, o poço PM-04 apresentou benzeno acima dos valores de referência.

A campanha de outubro de 2009 apresentou residuais de benzeno abaixo do recomendado, enquanto que em outubro de 2010 o benzeno apresentou teores abaixo do nível de detecção analítica. Por outro lado, em março de 2011, as concentrações foram superiores aos valores recomendados (Tabela 3 a 5) (CETESB, 2011; CETESB 2009; CETESB, 2010).

A última campanha de monitoramento foi realizada em 2011, após esse período a CETESB considerou o local sem contaminação.

Tabela 3 – Comparação dos resultados analíticos de Benzeno para amostras de água subterrânea (em µg/l) (CETESB,2011).

BENZENO										
Poços	Data									Valor orientador
	Nov 2000	Dez 2003	Ago 2006	Mar 2008	Out 2008	Jun 2009	Out 2009	Out 2010	Mar 2011	
PM-01	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	<5,0	5
PM-02	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	*	
PM-03	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-04	420	76	55,1	15	2,81	5,7	4,1	<5,0	5,8	
PM-05	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	*	*	*	*	*	
PM-06	-	<L.D.	<L.D.	*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-07	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-08	-	350	20,1	3	28,2	<1,0	<L.D.	*	<5,0	
PM-09	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-10	-	-	24,3	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-11	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	*	*	*	
PM-12	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	

L.D.:Limite de Detecção Analítico do Laboratório\*Poço obstruído ou destruído.

Tabela 4 – Comparação dos resultados analíticos de Tolueno para amostras de água subterrânea (em µg/l) (CETESB,2011).

TOLUENO										
Poços	Data									Valor orientador
	Nov 2000	Dez 2003	Ago 2006	Mar 2008	Out 2008	Jun 2009	Out 2009	Out 2010	Mar 2011	
PM-01	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	<5,0	700
PM-02	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	*	
PM-03	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-04	360	100	59,7	39	14,8	18,5	11,9	<5,0	7,3	
PM-05	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	*	*	*	*	*	
PM-06	-	<L.D.	<L.D.	*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-07	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-08	-	740	14,8	14	68,8	<L.D.	<1,0	*	<5,0	
PM-09	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-10	-	-	20,5	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	
PM-11	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	*	*	*	
PM-12	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<5,0	<5,0	

L.D.: Limite de Detecção Analítico do Laboratório \*Poço obstruído ou destruído.

Tabela 5 – Comparação dos resultados analíticos de Xilenos (µg/l) para amostras de água subterrânea (CETESB,2011).

XILENOS										
Poços	Data									Valor orientador
	Nov 2000	Dez 2003	Ago 2006	Mar 2008	Out 2008	Jun 2009	Out 2009	Out 2010	Mar 2011	
PM-01	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	<15,0	500
PM-02	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	*	
PM-03	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	<1,0	
PM-04	271	266	403,1	166	205,5	184,8	95,4	18	46	
PM-05	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	*	*	*	*	*	
PM-06	-	<L.D.	<L.D.	*	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	<15,0	
PM-07	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	<15,0	
PM-08	-	800	-	66	152,7	12,2	5	*	<15,0	
PM-09	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	<15,0	
PM-10	-	-	115,6	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	<15,0	
PM-11	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	*	*	*	*	
PM-12	-	-	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<15,0	<51,0	

L.D.: Limite de Detecção Analítico do Laboratório \*Poço obstruído ou destruído.

#### 4. COMPORTAMENTO DE HIDROCARBONETOS EM SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Ocorrências de inconformidades no funcionamento de empreendimentos potencialmente contaminadores podem ocasionar impactos negativos ao meio ambiente, situações que tipificam o risco ambiental (SANCHEZ, 2006). Esses riscos são normalmente classificados como riscos crônicos, quando se manifestam em longo prazo e são mais difíceis de serem reconhecidos, ou riscos agudos, decorrentes de impactos imediatos.

A contaminação dos solos e das águas subterrâneas por hidrocarbonetos do petróleo são consideradas como situação de risco pois, em concentrações elevadas, seus componentes afetam a qualidade do meio e, se em contato direto com seres humanos, podem apresentar riscos à saúde.

Os derrames de óleo também ocorrem de forma crônica ou aguda. Quando a fonte de contaminação é, por exemplo, por meio de um tanque de armazenamento subterrâneo que vazava pequenas quantidades de óleo em um determinado período de tempo, a contaminação é caracterizada como crônica. Por outro lado, se um duto que transporta óleo rompe, uma grande vazão atinge a superfície, impactando o local imediatamente (Sanchez, 2006).

Uma vez que os hidrocarbonetos derivados do petróleo atingem o solo, eles podem sofrer evaporação ou infiltrar e atingir as águas subterrâneas. Quando em contato com essas águas, estão sujeitos à dissolução ou à permanência na fase livre residual. Tal fase, chamada de líquida não-aquosa, NAPL – (Non Aqueous Phase Liquids), pode preencher os poros do solo de modo que esses passam a ser uma fonte de contaminação do aquífero (BAIRD, 2002).

Atingido o aquífero, os NAPL se dividem de acordo com a sua densidade relativa à da água em fase leve, LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids) representada pelos compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) e fase densa, DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids), composta pelo grupo de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH). (DAY *et al.*, 2000).

Os NAPLs possuem grande potencial de contaminação nos solos e águas subterrâneas, entretanto, por serem produtos orgânicos estão sujeitos a degradação natural.

Sem a intervenção humana e sob condições ambientais favoráveis os compostos sofrem redução em sua massa, toxicidade, volume e concentração através de processos físicos, químicos e biológicos. Esse processo de atenuação natural ocorre tanto na zona saturada quanto na zona insaturada do solo. Esses processos incluem além da biodegradação, mecanismos de dispersão, diluição, volatilização e sorção (EPA, 1998).

A dispersão e a diluição dos contaminantes dependem quase que exclusivamente das características físicas do aquífero, como a condutividade hidráulica, que influencia no transporte da água subterrânea. Essa condutividade, quando alta, aumenta a extensão da contaminação, mas diminui a concentração média devido à diluição. Logo, em concentrações mais baixas, os microrganismos encontram ambientes mais favoráveis para a realização dos processos naturais de degradação (WILSON & JONES, 1993).

Quanto à volatilização dos compostos, essa é relativamente baixa, uma vez que a área superficial entre o contaminante presente no solo ou na água com a atmosfera é pequena, sendo muitas vezes negligenciada nos diagnósticos. Estudos demonstram que menos de 5 % da fase dissolvida de BTEX é realmente perdida para a atmosfera por meio da volatilização (EPA, 1998).

Outro destino comum dos contaminantes são os poros do solo. Devido à hidrofobia das moléculas dos hidrocarbonetos e aos mecanismos de sorção provocados principalmente pelos argilominerais, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês do solo, esses compostos tendem a ficar retidos nesses poros ou em fraturas (THOMAS & WARD, 1989).

A afinidade do contaminante com a matriz do solo pode não ser suficiente para isolar o contaminante da água subterrânea permanentemente. A sorção não remove a massa de contaminante nem retarda sua migração e dependendo da taxa de desorção podem voltar a contaminar as águas subterrâneas. (THOMAS & WARD, 1989; WILSON & JONES, 1993)

O principal mecanismo de atenuação natural de contaminantes nos solos e nas águas subterrâneas é a biodegradação, na qual os microrganismos transformam os hidrocarbonetos em ácidos orgânicos ou os oxidam por completo (mineralização). A geração desses ácidos orgânicos em grandes quantidades, passa a atacar os grãos minerais num processo que resulta na dissolução mineral e liberação de íons para a zona saturada (MOREIRA *et al.*, 2006).

Essa transformação é limitada principalmente pela disponibilidade de receptores de elétrons e de hidrocarbonetos. Esses, assumem o papel de doadores de elétrons na degradação, e por isso precisam estar bioquimicamente acessíveis para os microrganismos. Além disso, outros parâmetros como pH, temperatura, salinidade e potencial redox também são importantes para que a biodegradação ocorra (EPA, 1998).

Em condições aeróbicas, onde o oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons, a biodegradação é mais efetiva, possibilitando a degradação completa dos hidrocarbonetos em produtos não tóxicos como gás carbônico e água. (EPA, 1998)

A disponibilidade de oxigênio fica condicionada ao fluxo das águas subterrâneas (DAY *et al.*, 2000), logo podem surgir ambientes anaeróbicos, fazendo com que os microrganismos passem a utilizar como receptores de elétrons elementos como o nitrato, o ferro (III), o sulfato, o manganês (IV) ou o dióxido de carbono. Dessa maneira, a biodegradação depende da renovação desses íons no ambiente subterrâneo (Figura 4).

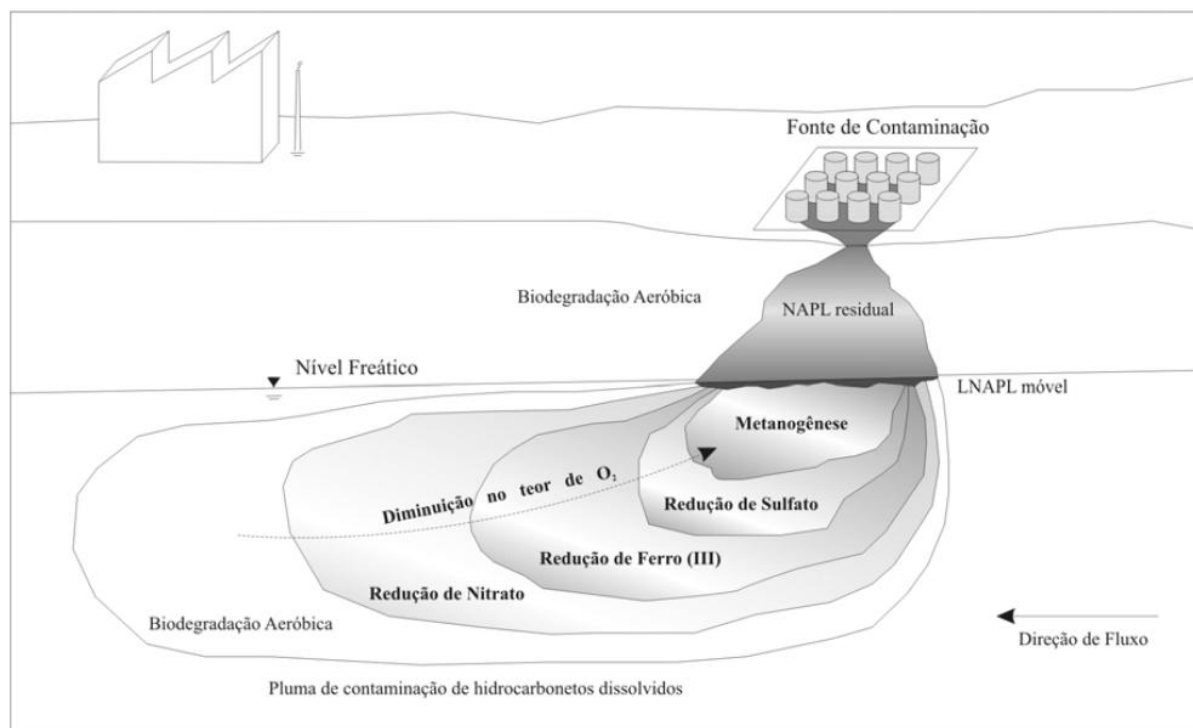


Figura 4 – Degradação de hidrocarbonetos (Adaptado de Rabus & Heider, 1998).

Como ilustrado na figura, na ausência de oxigênio os microrganismos seguem um caminho preferencial de degradação, utilizando como receptores primários os nitratos, em seguida, o Fe (III), sulfato e gás carbônico. O início da degradação ocorre nas zonas periféricas da pluma, pois o contaminante em grandes concentrações torna o ambiente desfavorável para o desenvolvimento dos microrganismos (RABUS & HEIDER, 1998).

Os níveis de nitrato diminuem devido à desnitrificação; aumenta os níveis de Ferro (II) pela redução do Ferro (III) e diminui a concentração de sulfato, reduzido a ácido sulfídrico. Esses processos acarretam no aumento da acidez do aquífero. Quando o  $\text{CO}_2$  é usado como receptor de elétrons, o metano surge na fase de metanogênese (RABUS & HEIDER, 1998).

As diversas reações desencadeadas pelos processos anaeróbicos de degradação possuem relação direta com o potencial redox do aquífero, podendo causar modificações em suas propriedades físicas.

## 5. DIAGNÓSTICO DE ÁREAS CONTAMINADAS

O diagnóstico de uma área contaminada é iniciado por meio de uma caracterização dinâmica do local, identificando tridimensionalmente a massa do contaminante realizando a correspondência entre sua distribuição e as condições geoquímicas e microbiológicas da área (Barcelona, 2000). Esforços de caracterização do local fornecem a base para o projeto de monitoramento de longo prazo e devem continuar em todo o ciclo de remediação.

Segundo o manual de gerenciamento de áreas contaminadas da CETESB (2001), devem ser coletados dados sobre o local e sobre o tipo de contaminante com o objetivo de definir a propagação da pluma e identificar os riscos inerentes a esse impacto. O procedimento que deve ser aplicado quando em posse de uma ocorrência, é a investigação preliminar, seguida de avaliação confirmatória, diagnóstico e remediação.

As técnicas investigativas podem ser por meio de métodos diretos, como as sondagens e amostragens de solo e água, ou com métodos indiretos como instrumentos geofísicos e medidores de gases voláteis.

Os métodos diretos apresentam resultados importantes no diagnóstico de áreas contaminadas, pois medem com precisão a concentração do composto presente na amostra de solo ou de água, porém são métodos invasivos e necessitam de perfuração e instalação de poços para a coleta de amostras. A realização das análises não permite a verificação lateral e espacial da área contaminada.

A medição de gases voláteis é uma alternativa para o diagnóstico pois investiga a superfície identificando as concentrações dos gases provenientes da volatilização dos contaminantes. Apesar de efetivo, o método possui grandes limitações já que o composto presente nas subsuperfície pode se apresentar em movimento, logo as regiões onde ocorreram as maiores concentrações de gases não necessariamente indicam a localização das grandes massas de contaminantes. Além disso, alguns contaminantes são pouco voláteis, impossibilitando a sua identificação (EPA, 1998).

Uma alternativa que vem sendo muito utilizada não só no diagnóstico de áreas contaminadas, mas em estudos ambientais diversos, é o uso de técnicas geofísicas.

As análises geofísicas permitem uma visualização espacial do contaminante no meio subterrâneo, sendo possível identificar a pluma de contaminação. Os métodos mais adequados, indicados pela CETESB (2001) e mais comumente usados na investigação de solos e águas contaminadas são os métodos de geo-radar (GPR) que faz uso da permissividade dielétrica por meio de ondas refratadas e refletidas; o eletromagnético indutivo

(EM) que avalia a condutividade elétrica da subsuperfície por meio da indução de campo eletromagnético no subsolo; a eletroresistividade (ER) que obtém dados sobre a resistividade injetando corrente elétrica no solo; e a magnetometria usada na determinação de anomalias de materiais ferromagnéticos.

Como recomendado, para uma análise completa do local contaminado, a coleta de dados deve ser feita de maneira dinâmica, abrangendo o uso combinado tanto de métodos diretos quanto indiretos de investigação. O mesmo vale para o monitoramento, a rapidez e precisão da aplicação dos métodos indiretos servem de subsídio confiável para o monitoramento, que podem ser confirmados a partir dos métodos diretos.

Tão importante quanto as investigações confirmatórias, são as alternativas de remediação. Técnicas que objetivam recuperar o local contaminado por meio da remoção do material contaminado, contenção do material dificultando o seu transporte ou eliminando o potencial tóxico do contaminante (atenuação) (SCHMIDT, 2010).

Determinar qual a técnica mais adequada de remediação depende de um conhecimento do contaminante e do local impactado. Informações como forma de ocorrência da contaminação, localização e extensão da área contaminada, dados físicos do local, identificação de riscos para a população e principalmente a viabilidade técnica, econômica e legal do sistema de remediação são determinantes na escolha da técnica (SCHMIDT, 2010).

Uma alternativa muito utilizada na remediação de áreas contaminadas devido a sua facilidade e custo benefício é o processo de atenuação natural. Em condições favoráveis, os processos físicos, químicos e biológicos ocorrem naturalmente, e em comunhão com os mecanismos de transporte, atingem o objetivo da remediação sem a interferência de ações antrópicas (EPA, 1998).

A utilização da atenuação natural deve ser utilizada quando o fluxo do contaminante é conhecido, quando o ambiente possui condições favoráveis para degradação dos compostos por microrganismo (receptores de elétrons) e quando os objetivos da remediação (atendimento de padrões especificados por legislação) são atingidos em um período de tempo compatível em relação ao risco potencial e aplicação de outras técnicas (EPA, 1998).

Por outro lado, a grande quantidade de dados que devem ser coletados e a adversidade do meio que se comporta de maneira heterogênia, podem dificultar a utilização da técnica. Além disso, o monitoramento é importante para todo tipo de remediação escolhida, mas para a atenuação natural é elemento crucial pela falta de controle da migração do contaminante (EPA 1998).



## 6. GEOFÍSICA

Inicialmente aplicados com o objetivo principal de prospecção mineral e mapeamento de rochas e estruturas, os métodos geofísicos são muito utilizados em estudos ambientais com pesquisas relacionadas à hidrogeologia, como detecção de aquíferos, e também para investigação de contaminantes no solo e em águas subterrâneas (MUSSETT & KHAN, 2000).

Um dos métodos geofísicos empregados em pesquisas de investigação do subsolo é o método da Eletrorresistividade. Fundamentado na Lei de Ohm, o método utiliza-se da resistividade elétrica para investigar a subsuperfície. A resistividade pode ser entendida como a dificuldade da passagem da corrente elétrica nos diferentes tipos de materiais, sendo possível assim caracterizá-los sem a necessidade de investigação direta (BRAGA, 2007).

Os métodos podem ser aplicados em estudos ambientais porque são sensíveis as variações de resistividade elétrica dos diferentes componentes do meio. Assim, a resistividade elétrica pode indicar corpos muito condutores (apresentando baixa resistividade) ou então isolantes (com resistividade elevada), com campo de aplicação variando desde o conteúdo mineral do solo, a presença de compostos na água e a produção de gás.

Essa investigação da subsuperfície através da passagem de corrente elétrica no solo produz um potencial elétrico ( $\Delta V$ ) que é captado por meio de um circuito receptor que permite a medição e análise do parâmetro (Figura 5).

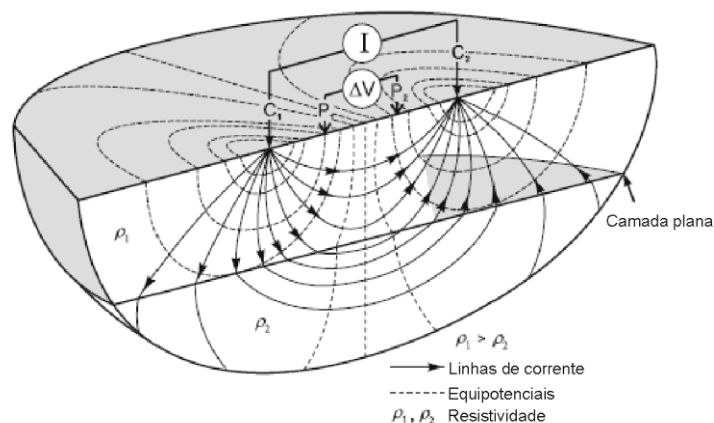


Figura 5 -Propagação de campo elétrico em meio tridimensional, por meio de um dispositivo de quatro eletrodos (Adaptado de Knödel *et al.*, 2007).

Os dados obtidos em campo são normalmente avaliados e apresentados pela proporção de tensão e da corrente tal como medido no campo sobre um solo não homogêneo. Esses dados são convertidos em valores de resistividade aparente, expressos em Ohm por metro

( $\Omega\text{m}$ ). Esta transformação é feita pela multiplicação da resistividade aparente com o fator geométrico ( $K$ ) que depende do tipo arranjo utilizado (VOGELANG, 1995).

Os tipos de arranjos de eletrodos mais utilizados nesse tipo de investigação são: Wenner, Schlumberger e Dipolo-Dipolo.

No arranjo Wenner todos os eletrodos estão separados pela mesma distância “ $a$ ” e, desta forma, devem ser deslocados simultaneamente, de modo a manter a simetria do dispositivo. O arranjo Schlumberger os eletrodos de potencial ficam separados por uma distância fixa “ $a$ ” e os eletrodos de corrente se distanciam dos eletrodos de potencial por uma distância “ $b$ ” (SEIMETZ, 2012) (Figura 6). O arranjo Dipolo-Dipolo possui uma separação completa entre os eletrodos de corrente e de voltagem (MILSON & ERIKSEN, 2011).

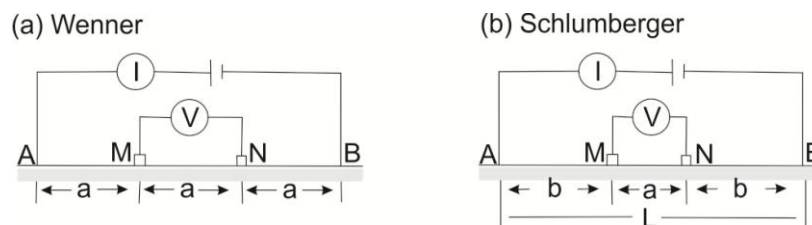


Figura 6 - Esquema dos arranjos (a) Wenner e (b) Schlumberger (KNÖDEL *et al.*, 2007).

O Wenner-Schlumberger é um arranjo híbrido, que combina os arranjos Wenner e Schlumberger, e é o mais apropriado para o presente trabalho (Figura 7), visto que permite uma profundidade de investigação maior diante do espaço disponível para abertura das linhas. Além disso, este arranjo é pouco susceptível a ruídos (MUSSETT & KHAN, 2000).

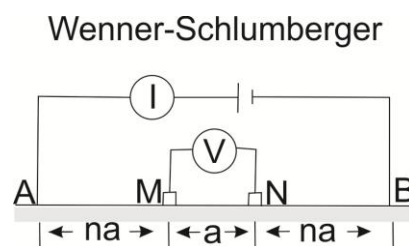


Figura 7 - Esquema do arranjo Wenner-Schlumberger (KNÖDEL *et al.*, 2007).

Segundo Seimetz (2012), a principal divergência entre os arranjos Schlumberger e Wenner-Schlumberger reside no fato de que, para este último, a distância que separa os eletrodos de potencial dos de corrente é um múltiplo da distância que separa os eletrodos de corrente. Sendo assim, a distância “ $b$ ” do arranjo Schlumberger é substituída pela distância “ $na$ ” no arranjo Wenner-Schlumberger (Figura 6 e 7).

### 6.1 Geofísica aplicada em estudos de contaminações por hidrocarbonetos

Para estudos de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados do petróleo, os métodos geofísicos permitem a detecção dos compostos tanto em solo quanto na água subterrânea.

Diversos estudos demonstram que os microorganismos indígenas do ambiente subterrâneo são capazes de degradar os hidrocarbonetos por meio de reações de oxi-redução. A degradação por microorganismos produz subprodutos reativos que interagem com o meio. Os receptores de elétrons necessários para a degradação normalmente ocorrem em estados oxidados, e conforme vão sendo consumidos, a água subterrânea se torna mais redutora e o potencial redox da água desce (EPA, 1998).

Os processos microbiológicos de oxi-redução são graduais e condicionados aos teores de contaminantes, num padrão previsível quanto aos tipos de aceptores elétricos (CHAPELLE *et al.*, 2000) (Figura 4). Os produtos desta atividade alteram a resistividade do meio a um grau perceptível ao instrumental geofísico, algo que possibilita a identificação e o monitoramento de contaminante em solo e águas subterâneas.

O trabalho de Sauck (2000) identifica as várias zonas de contaminação em água subterâneas e descreve como o comportamento dos compostos em subsuperfície interferem nas respostas geofísicas obtidas.

Os hidrocarbonetos possuem elevada resistividade em fase livre, dados de campo, entretando, reportam anomalias de alta resistividade e baixa resistividade. Fatores como a produção de ácidos orgânicos durante a biodegradação dos composto por microorganismos causam esse tipo de anomalia. O monóxido de carbono, produto final da degradação, reage com a água e produz ácido carbônico.

Como consequência da presença desses ácidos, a redução do pH provoca a lixiviação de sais solúveis presentes nos grãos minerais, tornando a água enriquecida em sólidos dissolvidos. O efeito imediato de dissolução dos grãos é um aumento na condutividade elétrica da água (SAUCK, 2000).

A fase livre representa apenas parte do hidrocarboneto quando em contato com o ambiente subterrâneo e logo muda com o tempo devido aos mecanismos de transporte e de degradação.

As aparentes divergências de respostas geofísicas para estudos com hidrocarbonetos podem ser explicadas pelo tempo de exposição do contaminante aos microrganismos e fatores necessários para degradação. Derrames antigos, apresentam anomalias de baixa resistividade,

pois o tempo de exposição do contaminante foi suficiente para que a biodegradação ocorresse e modificasse as características do meio. Já derrames recentes, apresentam maior quantidade de fase livre sendo pouco degradados, mantendo a resistividade elevada original do petróleo.(MOREIRA, 2006).

Com o objetivo de identificar um padrão na variabilidade da resistividade do local contaminado, o trabalho de Braga & Cardinali (2005) buscou realizar medidas de resistividade e cargabilidade em escala laboratorial (reduzida) a fim de entender a interação entre o contaminante e o meio geológico para aplicação em escalas de passivos ambientais reais. Os estudos foram realizados em meio arenoso e areno-argiloso e os ensaios de campo realizados logo depois a contaminação e depois de decorrido um tempo. Os resultados demonstraram alta resistividade no início da contaminação e baixa decorrido um tempo.

Em escala real, utilizando a técnica do caminhamento elétrico em solo argiloso, o trabalho de Moreira *et al.*, (2006) permitiu identificar a zona de contaminação de hidrocarbonetos residuais de indústria química em Araras – SP. O estudo conclui que as anomalias de baixa resistividade encontradas são devido a alterações nas propriedades físicas do meio causada pelos íons dispersos na zona saturada, enquanto que o local onde as anomalias de alta resistividade estão presentes corresponderam a exata localização da fonte de contaminação (fonte mais recente de exposição).

Em Cubatão, Baessa *et al.*, (2010) desenvolveram estudo geofísico em área de pólo industrial contaminada por hidrocarbonetos com as técnicas de Sondagem Elétrica Vertical e Imagem Elétrica 3D analisando as variações verticais de resistividade. Os resultados reafirmam os estudos de Sauck (2000) sobre o modelo geoeletrico para áreas contaminadas de LNAPLs, em que os valores de resistividade tiveram grande variação com menor resistividade em locais de contaminação mais antigos.

É importante ressaltar que o meio geológico influencia na eficiência da detecção da contaminação pelos métodos geofísicos. Terrenos argiloso por exemplo, possuem naturalmente baixa resistividade elétrica, numa escala de valores semelhante ao meio contaminado, fator que pode mascarar a detecção de contaminantes inorgânicos.

Esses trabalhos evidenciam o comportamento e as respostas geofísicas dos contaminantes de hidrocarbonetos de petróleo em solos e água subterrâneas, confirmando a passagem de meio de caráter resistivo para condutivo pela biodegradação por microrganismos presentes no meio de forma intensa ocasionando o aumento da condutividade por meio da produção de biofilmes e surfactantes além de ácidos orgânicos (ATEKWANA *et al.*, 2004).

## 7. METODOLOGIA

A coleta de dados geofísicos foi realizada pelo método da eletrorresistividade, por meio do arranjo de eletrodos Wenner-Schlumberger e a técnica do caminhamento elétrico que permite uma investigação lateral-vertical do local de interesse.

Primeiramente, foram dispostas 6 linhas de campo com comprimentos de 104 metros cada com espaçamento de eletrodos de 2 em 2 metros. O local de posicionamento das linhas foi eleito de acordo com os dados geoquímicos adquiridos previamente, que determinaram o local onde as amostras indicaram residual de contaminante.

As linhas foram dispostas paralelas a ferrovia com distanciamento de 12,5 metros cada, sendo a linha 1 na nascente na parte superior do local (Figura 8), a linha 2 no canal de escoamento de drenagem ao lado da ferrovia e as demais linhas na Fazenda Ribeirão Paraíso seguindo de acordo com a topografia.

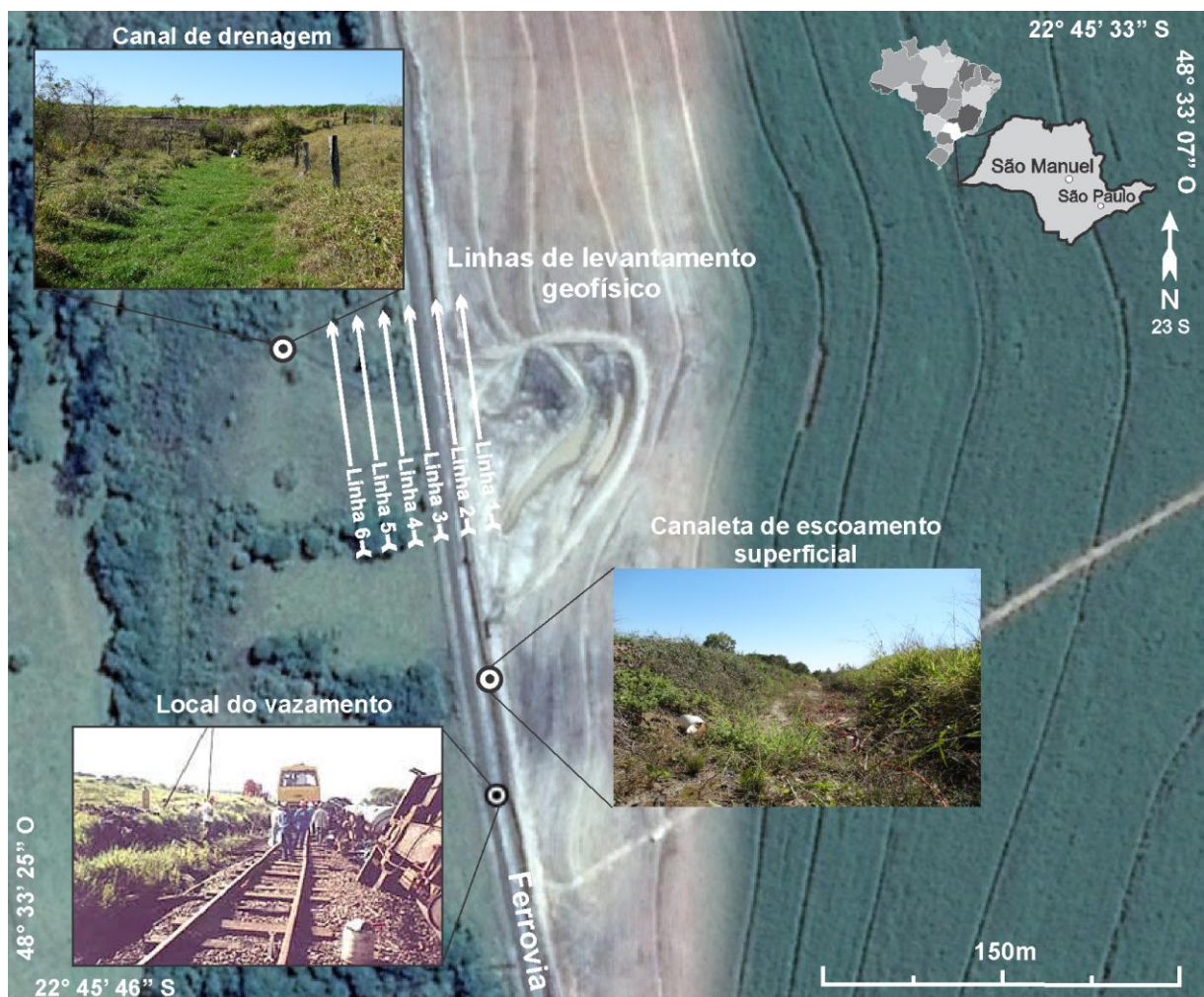


Figura 8 – Local de estudo com disposição das linhas, área de escoamento superficial, pluma de contaminação de benzeno e canal de drenagem. (Baseado em CETESB 2008).



O equipamento utilizado foi o resistivímetro Terrameter LS, fabricado pela ABEM (Suécia), com resolução de  $1 \mu V$ . Este equipamento é calibrado para medidas de resistividade por meio de ciclos periódicos de corrente elétrica alternada e de baixa frequência procedimento que permite a filtragem de ruídos do sinal adquirido (Figuras 9 e 10).



Figura 9 – Preparação das linhas de campo.



Figura 10 – Operação do equipamento.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados geofísicos obtidos dos dados de campo foram processados no programa Res2dinv que apresenta um perfil do ensaio de caminhamento elétrico de resistividade (distância x profundidade) em escala gráfica logarítmica e intervalos de interpolação de valores em cores (Figura 11). Este é um programa que determina automaticamente um modelo bidimensional de subsuperfície, a partir de dados de resistividade ou cargabilidade obtidos em ensaios de caminhamento elétrico (GRIFFITHS & BARKER, 1993).

O modelo 2D utilizado no programa divide a pseudo-seção em blocos retangulares, que representarão a pseudo-seção pelo ajuste das medidas de campo. Esta otimização procura reduzir a diferença entre os valores de resistividade aparente, calculados e medidos em campo, pelo ajuste da resistividade do modelo de blocos, cuja diferença é expressa pelo erro RMS (Root Mean Squared) (LOKE & BARKER, 1996).

Os modelos de inversão foram padronizados numa escala única de cores e valores, para que sejam permitidas análises comparativas entre linhas, com cores quentes com maior resistividade e as cores frias com resistividade baixa. Os dados revelam uma variação de valores entre  $17\Omega.m$  e  $1965\Omega.m$ , com predomínio de altos valores nas porções mais próximas da superfície e redução gradativa dos valores com o aumento da profundidade (Figura 11).

Localizada na nascente a montante do local de estudo e paralela a ferrovia, a linha 1 apresentou valores altos e intermediários próximos a superfície e uma ampla zona de baixa resistividade em profundidade. Os valores de alta resistividade próximos à superfície são atribuídos ao solo arenoso seco ao passo que os valores intermediários são regiões de acumulação de umidade. Os valores abaixo de  $60\Omega.m$  em profundidade são indicativos de saturação do solo ou de hidrocarbonetos em fase residual altamente degradados, visto que nessa região houve acúmulo de diesel devido ao acidente ferroviário.

A linha 2 foi disposta ao longo da canaleta de escoamento superficial por onde houve o fluxo de diesel vazado no acidente. Entre as posições 60m e 80m o solo superficial é extremamente úmido, caracterizado na seção por valores de resistividade entre  $260\Omega.m$  e  $511\Omega.m$ . Em profundidade ocorre valores relativamente maiores, entre  $260\Omega.m$  e  $750\Omega.m$  e valores abaixo de  $60\Omega.m$  apenas nas porções mais profundas. Este aumento nos valores de resistividade desta linha e sua proximidade da área com maiores concentrações de hidrocarbonetos no aquífero podem ser indicativos da presença de fase residual em condições intermediárias de degradação.

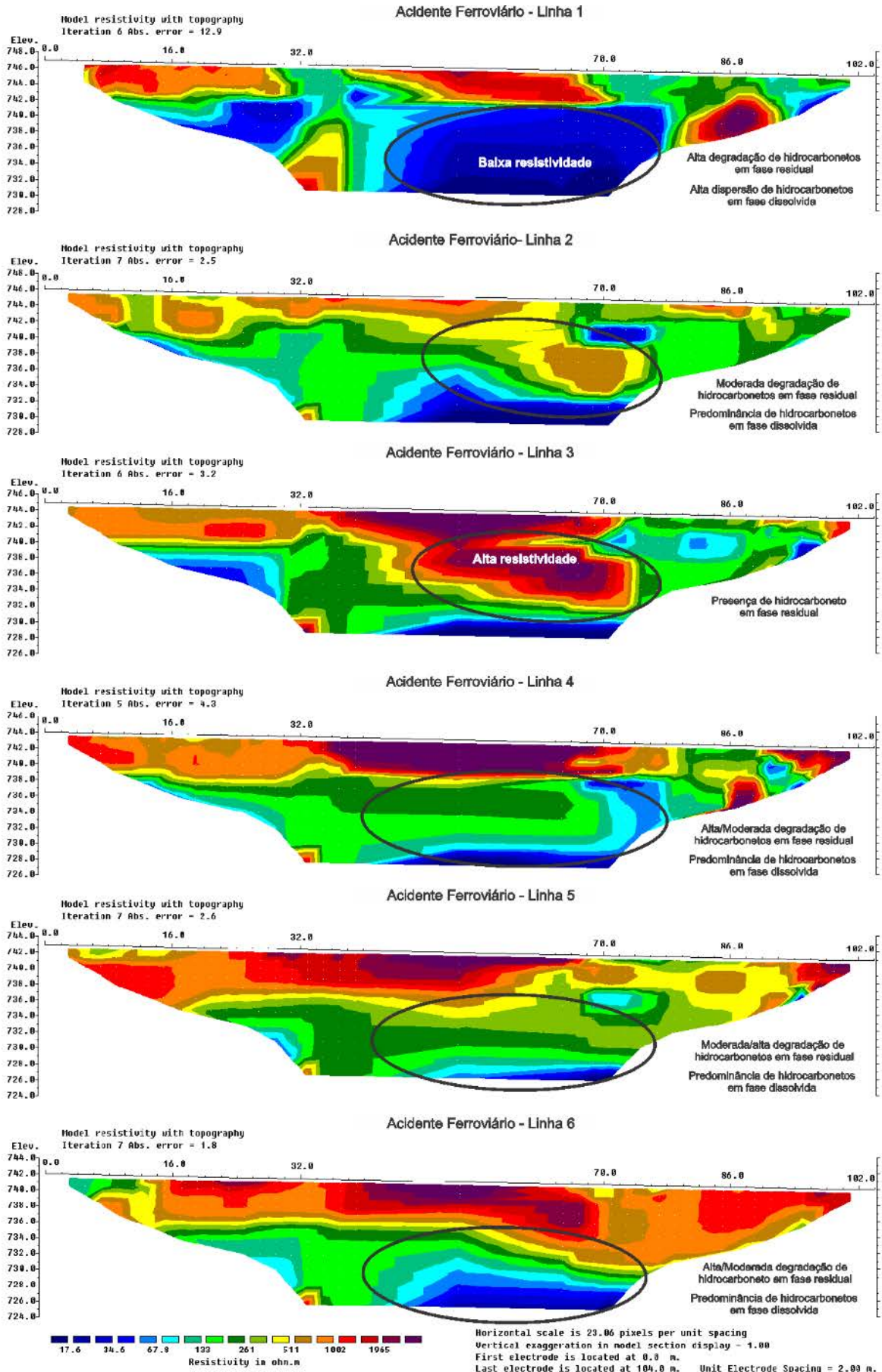


Figura 11 – Modelos de inversão de resistividade.



A linha 3 cruza a área de maior concentração de hidrocarbonetos em fase dissolvida, caracterizada por intervalo com resistividade superior a  $1000\Omega.m$  na faixa central em profundidade, que pode estar relacionada a presença de fase residual de hidrocarbonetos em altas concentrações no solo e matriz da zona saturada. A existência de fase dissolvida no aquífero, após 14 anos do vazamento de diesel na área, é atribuída a liberações de hidrocarbonetos acumuladas nos poros do solo e saprolito, cuja degradação possibilita sua migração para fase dissolvida no nível do aquífero.

Na linha 4 ocorrem valores acima de  $1000\Omega.m$  em sua porção central próximo da superfície, sucedida em profundidade por valores em torno de  $260\Omega.m$ , relativamente menores quando comparados a seção 3 posicionada a 12,5m a montante desta. O posicionamento desta linha na área de ocorrência de fase dissolvida e a relativa queda nos valores de resistividade em profundidade podem indicar a ação de processos de degradação de hidrocarbonetos em fase residual de forma mais acentuada.

Os padrões de resistividade que caracterizam as linhas 5 e 6 são indicativos da ação crescentemente intensiva de processos de degradação de fase residual, diante da queda nos valores de resistividade no intervalo do aquífero no sentido da linha 6, a jusante do local de acúmulo de hidrocarbonetos. Esta queda gradativa da resistividade pode indicar ainda a conversão mais efetiva de fase residual em fase dissolvida, além do gradativo retorno as condições naturais da área mediante o completo consumo dos hidrocarbonetos por ação de processos de atenuação natural.

A linha 1 e a linha 2 foram as regiões primeiramente atingidas pelo diesel no momento do acidente. As grandes quantidades de óleo vazado e o solo arenoso permitiram a infiltração do contaminante nas outras camadas do solo, que seguiu o fluxo subterrâneo atingindo a topografia mais baixa. Nessas linhas os resultados geofísicos evidenciam a presença de hidrocarbonetos em fase final de degradação devido a degradação pelos microrganismos presentes no solo.

O tempo de residência do contaminante na subsuperfície, mas principalmente a renovação de receptores de elétrons proporcionada pela área de nascente, tornaram o ambiente adequado para uma rápida e eficaz a ação dos microrganismos, sendo possível a degradação do contaminante.

Por outro lado, a linha 3, apresenta zonas de alta resistividade característica de hidrocarbonetos pouco degradados. Nesta região os dados geoquímicos mostram uma

variação de concentração de benzeno (Tabela 3) que indicam concentrações de hidrocarbonetos em fase dissolvida nas amostras de água subterrânea.

Como a degradação é condicionada pelo fluxo de água subterrânea e sua renovação em oxigênio e receptores de elétrons, essa região não apresentou essas condições específicas para que a degradação ocorresse de fato.

A fase residual do contaminante indicadas nas amostras geoquímicas preenchem os poros do solo, fator que dificulta a renovação dos receptores de elétrons como o oxigênio por exemplo. Além disso, o centro da contaminação é um ambiente hostil para os microrganismos, as altas concentrações impedem o seu desenvolvimento e por consequência a degradação dos hidrocarbonetos,

As amostras apresentam uma variação na concentração de benzeno durante as campanhas realizadas, pois estão condicionadas ao desprendimento do hidrocarboneto dos poros no solo seco e sua possível detecção na água subterrânea (Tabela 3). Logo, as concentrações variaram devido a sazonalidades climáticas, ou seja, alternância de períodos de estiagem (processos aneróbios) e períodos de chuva (processos aeróbios).

As linhas de caminhamento 4, 5 e 6 apresentam zona de baixa resistividade. Em relação a linha 3, a resistividade dessas áreas são menores por estarem mais distantes do hidrocarboneto residual e em concentrações favoráveis a degradação. Logo, nessa região assim como nas linhas 1 e 2, os hidrocarbonetos já se encontram praticamente degradados por completo, evidenciando a ação dos mecanismos de atenuação natural.

## 9. CONCLUSÃO

O transporte de combustíveis por meio de ferrovias que interligam as refinarias e os grandes centros consumidores é uma realidade no cenário nacional e principalmente na região sudeste, em razão do custo benefício vantajoso em relação às rodovias, devido a possibilidade de movimentar grandes volumes. Em caso de não conformidade durante o transporte, os acidentes resultam em grandes vazamentos e por consequência grande impacto ambiental.

Transcorridos 14 anos após o acidente estudado nesse trabalho, os resultados apontam a persistência de hidrocarbonetos em fase residual e dissolvida em solo e águas subterrâneas. O histórico de dados geoquímicos obtidos em análises das águas subterrâneas revela uma tendência de redução nos teores de benzeno, acompanhada por aumentos pontuais nos teores mesmo após vários anos de ocorrência do acidente.

Este fato indica a ação de processos de atenuação natural, que resultam em diversos graus de degradação de hidrocarbonetos em fase residual e liberação esporádica para o aquífero, sob a forma de compostos de fase dissolvida. Neste sentido, o aporte de fase dissolvida cessará definitivamente somente após o completo consumo de fase residual de hidrocarbonetos retida no solo.

Ambas as fases de hidrocarbonetos foram passíveis de reconhecimento por meio do método da Eletrorresistividade, diante os contrastes com o ambiente não contaminado. As áreas de predomínio de baixos teores de fase dissolvida são caracterizadas por baixos valores de resistividade ( $> 60\Omega.m$ ). As áreas intermediárias, onde ocorre fase dissolvida e residual em baixos teores, são caracterizadas por valores intermediários ( $260\Omega.m$  e  $511\Omega.m$ ). A região com os maiores teores de fase dissolvida foi caracterizada por elevados valores de resistividade ( $>1000\Omega.m$ ), indicativo da presença de elevados concentrações de fase residual, diante da alta resistividade típica de hidrocarbonetos pouco degradados. Padrões semelhantes são descritos nos trabalhos de Atekwana *et al.* (2000), Cassidy *et al.* 2001, Moreira *et al.* (2009), Delgado-Rodríguez *et al.* (2014).

O cruzamento de dados geoquímicos e geofísicos possibilitou um diagnóstico amplo e efetivo para compreensão da atual situação da área contaminada, além de possibilitar a identificação de locais prioritários para ações de remediação em solo, algo extremamente difícil somente a partir de análises químicas da água subterrânea. Diante deste cenário, a geofísica é uma alternativa que complementa os estudos geoquímicos, sendo ambos muito importantes num diagnóstico integrado e amplo.

O processo de atenuação natural tem sido eficiente na área de estudos devido a renovação dos receptores de elétrons, fundamentais para a degradação de hidrocarbonatos por meio de microrganismos, principalmente devido a elevada condutividade hidráulica local. Entretanto, mesmo após 14 anos de seção da fonte superficial, ainda persiste fase residual no solo, fato que impede ou restringe o desenvolvimento de diversas atividades no local.

A persistência do contaminante pode ser atribuída à falta de condições de degradação ideal para os microrganismos ou à ausência dos mesmo no local de estudo. A fim de reduzir a incerteza, o uso de análises microbiológicas é recomendado, principalmente nos locais onde ainda há evidências de hidrocarboneto pouco degradado.

A aplicação de técnicas de remediação nos locais com elevados teores de fase residual certamente deve acelerar a descontaminação da área e extinguir o aporte de fase dissolvida no aquífero, acelerando a liberação da área para outros us.

A complexidade na análise e interpretação conjunta de dados geofísicos e geoquímicos e a possibilidade de discussões acerca de diversos fatores pouco explorados neste trabalho, contribuem no sentido de estudos futuros e uso de outros métodos geofísicos.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, E. L. Imageamento de Resistividade Elétrica de Áreas Contaminadas Utilizando Arranjos Poço-Superfície. 2012. 111 f. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ATEKWANA, E. A.; ATEKWANA, E. A.; ROWE, R.S.; WERKEMA, D.; LEGALL, F. D. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in a aquifer contaminated with hydrocarbon. *Journal of Applied Geophysics*, vol 56, p. 281-294, 2004

ATEKWANA EA, SAUCK WA & WERKEMA Jr DD. Investigations of geoelectrical signature at hydrocarbon contaminated site. *Journal of Applied Geophysics*, vol 44, p. 167-180, 2000.

BAIRD, C. Química Ambiental. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 f.

BAESSA, M. P. M.; OLIVA, A.; KIANG, C.H. Imageamento Elétrico 3D em área contaminada por hidrocarboneto no pólo industrial de Cubatão – SP. *Revista Brasileira de Geofísica*, vol. 28 (4), p. 609-617, 2010.

BARCELONA, M. J. Role of Redox Processes and Spatial and Temporal Variability in Site Characterization. In: *Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration*, 2000, Dallas, Texas.

BRAGA, A. C. O.; CARDINALI, M. T. Aplicação da resistividade e cargabilidade em estudos de contaminação de sedimentos por derivados de hidrocarbonetos. *Revista Brasileira de Geofísica*, vol. 23(2), p. 181-190, 2005

BRAGA, A. C. O. Geofísica aplicada: Métodos geoeletricos aplicados nos estudos de captação e contaminação das águas subterrâneas. Rio Claro, SP., 2007 (Apostila).

CHAPELLE, F.H.; LANDMEYER, J. E.; BRADLEY, P.M. Identifying the distribution of Terminal electron-accepting Processes (TEAPS) in Ground-water Systems. In: *Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration*, 2000, Dallas, Texas.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Secretaria do Meio Ambiente. Relações de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Ferrobán-Ferrovias Bandeirantes S.A. Monitoramento Hidrogeológico – 6ª campanha. São Manuel – SP, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Ferrobán-Ferrovias Bandeirantes S.A. Monitoramento Hidrogeológico. São Manuel – SP, 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Ferrobán-Ferrovias Bandeirantes S.A. Fluxo e transporte de massa de contaminante e monitoramento de qualidade da água subterrânea. São Manuel – SP, 2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Ferrobán-Ferrovias Bandeirantes S.A. Investigação complementar para avaliação de risco na área atingida por vazamento de combustíveis. São Manuel – SP, 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Secretaria do Meio Ambiente. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo, 2001.

DAY, M.J.; REINKE R.F.; THOMSON J.A.M. Fate and transport of fuel components (including MTBE) below slightly leaking underground storage tanks in ground water: prevention, detection & remediation conference and exposition. Special focus: natural attenuation and gasoline oxygenates. National Ground Water Association, Anaheim California, p. 296-305, 2000.

FORTE, E. J.; AZEVEDO, M.S.; OLIVEIRA, R.C.; ALMEIDA, R. Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: Estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho – Rondônia. Química Nova, vol. 30, num. 07, p. 1539-1544, 2007. Disponível em <<http://www.readcube.com/articles/10.1590/S0100-40422007000700008>> Acesso em: 13 jun. 2014.

GRIFFITHS, D. H.; BAKER, R. D. Two-dimensional resistivity imaging and modeling in areas of complex geology. Journal of Applied Geophysics, 29, 2, 211-226, 1993.

KNÖDEL, K.; LANGE, G.; VOIGT, H.J. 2007. Environmental Geology – Handbook of fields methods and case studies. Springer, 1357 pp.

LOKE, M. H.; BAKER, R. D., Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by quasi-Newton method. Geophysical Prospecting, 44, 131-152, 1996.

MILSOM, J.J; ERIKSEN, A. Field Geophysics. 4ª Edição. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. 297p.

MOREIRA, C. A.; DOURADO, J. C.; BRAGA, A. C. O., Aplicação da técnica de caminhamento elétrico em área contaminada por derivados de petróleo. Revista Brasileira de Geofísica, vol. 24(3), p. 383-392, 2006.

MOREIRA, C. A.; DOURADO, J. C.; BRAGA, A. C. O., Aplicação da técnica de caminhamento elétrico em área contaminada por derivados de petróleo. Revista Brasileira de Geofísica, vol. 24(3), p. 383-392, 2006.

MOREIRA, C. A & BRAGA, A. C. O. Aplicação de métodos geofísicos no monitoramento de área contaminada sob atenuação natural. Engenharia Sanitária e Ambiental, 14, 2, p. 257-264, 2009.

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

MUSSETT, A. E.; KHAN, M. A. Look into the Earth: an introduction to geological geophysics. New York: Cambridge University Press, 2009. 493 p.

NANNI, A. S. Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos e metais na área de refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS. 2003. 156 f. Dissertação (Mestrado em Geociência) – Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

NEWELL CJ, ACREE SA, ROSS RR & HULLING SG. Light Nonaqueous Phase Liquids. Ground Water Issue, Environmental Protection Agency, Oklahoma, p. 25, 1995.

RABUS R & HEIDER J. Initial reactions of anaerobic metabolism of alkylbenzenes in denitrifying and sulfate-reducing bacteria. *Archives of Microbiology*, v 170, p. 377–384, 1998.

SAUCK, W. A. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, Kalamazoo, vol 44, p.151-165, 2000.

SANCHEZ, L. E. Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos. 1ª edição. Oficina de textos, 2006.

SEIMETZ, E. X. Estudos geofísicos ao longo do futuro trecho norte do metrô de Brasília. 97 p. Dissertação de mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

SCHMIDT, C.A.B. Remediação *in situ* de solos e água subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs). Coletânea em Saneamento Ambiental – Série Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental, Volume 1. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2010

THOMAS JM & WARD CH. In situ bioremediation of organic contaminants in the subsurface. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 760–766, 1989.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water. EPA/600/R-98/128. Washington, DC, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Use of monitored natural attenuation at Superfund, RCRA corrective action, and Underground Storage Tank sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Directive 9200. p. 4–17, Chapter IX Monitored Natural Attenuation, final version, 2004.

VOLGELSANG, D. Environmental Geophysics A practical guide. 1ª edição. Berlin: Springer, 1995. 173 f.

WILSON SC & JONES KC. Bioremediation of soils contaminated with Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs): a review. *Environmental Pollution*, 81: 229–249, 1993.