

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS POR  
HIDROCARBONETOS

Eder Queiroz Barbosa

Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto

Rio Claro (SP)

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

EDER QUEIROZ BARBOSA

## RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONDAMINAÇÃO DE SOLOS POR HIDROCARBONETOS

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP  
2013

EDER QUEIROZ BARBOSA

RADÔNIO COMO INDICADOR DE CONTAMINAÇÃO DE  
SOLOS POR HIDROCARBONETOS

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Câmpus de Rio Claro, da Universidade  
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,  
para obtenção do grau de Engenheiro  
Ambiental.

Comissão Examinadora

Dr. Daniel Marcos Bonotto (orientador)

Dr. Antonio Celso de Oliveira Braga

Marcelo Loureiro Garcia

Rio Claro, 6 de Novembro de 2013.

---

assinatura do aluno

---

assinatura do orientador

## DEDICATÓRIA

À Deus pela plenitude e graça da vida e dos dons concedidos.

Aos meus pais (Rui e Edite) pelo qual tenho eterno amor, reconhecimento (pelo exemplo de vida e família) e sem os quais eu jamais teria realizado esta caminhada.

Aos meus irmãos (Christiane e Rui Junior) pela essencial existência, pela virtuosidade e apoio.

Aos insubstituíveis e eternos Alvaro (Lacko) e Seu Henrique por terem inspirado grande parte de minha vida e por representarem mais dois grandes pais que tenho a honra de usufruir.

À minha querida vó de Ó (que descansa na graça divina) e à Dona Adelina (minha mãe Rio Clarensse).

Aos meus amigos (Marcus, Henrique, Douglas e Jilso).

À minha noiva (Deyze) pelo carinho, apoio e companheirismo.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter guiado meus passos ao longo de minha graduação, distante do amparo e serenidade da família e de grandes amigos(as). Este trabalho é fruto da plenitude divina e da virtuosidade que só dele provém.

Agradeço, em especial, o PRH-05 – ANP pelo incentivo, apoio e infra-estrutura concedidos para o desenvolvimento e conclusão deste projeto. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Dimas Dias Brito pela nobre oportunidade concedida, e pelo privilégio de trabalhar junto a uma equipe comprometida, prestativa e por muitas vezes atenciosa; por isso ratifico meus agradecimentos ao Sec. Zé Maria, ao Rodrigo Goya e aos demais profissionais que gerenciam esta iniciativa.

À Unesp (campus de Rio Claro) e a todos os profissionais (Professores, Pesquisadores, Funcionários) que apoiaram e forneceram o conhecimento e amparo (Juliana Galhardi e Bruce) para que obtivéssemos a formação necessária. Destaco aqui os prestigiosos e valorosos Professores que me acompanharam nesta caminhada; primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Marcos Bonotto, que é um profissional valoroso e de meu pleno respeito e admiração; também agradeço ao honorável Prof. Dr. Gerson Antonio Santarine que tem sido uma parte íntegra da família que resguardo nesta minha nova vida; e também a célebres Professores que com sua sabedoria e inteligência me forneceram abundantes sementes para a minha continuidade universitária, são eles o Prof. Dr. Jairo Jiménez Rueda, Dr. Marcelo Loureiro Garcia e Dra. Maria Margarita Torres Moreno e Prof. Dr. Marcus Azevum Alves de Castro.

Agradeço e dedico este trabalho a todas as pessoas anteriormente mencionadas, mas faço vigorar agora todos aqueles que são únicos em minha vida e que por isso são parte íntegra das conquistas que obtive até aqui, e pelo qual continuo a minha caminhada, sempre buscando consolidar mais frutos que possam retribuir, de forma singela porém esperançosa, uma pequena parte de toda a grandiosidade e importância que detém em minha existência. À minha maravilhosa e eterna família, em especial meus amados pais e irmãos (Rui Barbosa, Edite Queiroz Barbosa, Christiane Barbosa e Rui Barbosa Junior) por tudo o que representam e pelo essencial papel que desempenham em minha vida, obrigado de todo o coração.

Dedico este trabalho também aos meus sobrinhos (Matheus, Duda, Léo, Rafael), e aos meus eternos e prestigiosos amigos de caminhada, que estão sempre unidos nas

alegrias e tristezas, na saúde e na doença, nos grandes anseios e no verdadeiro prezar pelo bem-estar, sucesso e felicidade de seus semelhantes (Marcus Brites, Henrique Yamaki, Douglas Utida, Jilso Ribeiro e Heverton – toquinho da amizade).

Os últimos anos de formação, longe de casa, resguardaram momentos delicados e de grande preocupação, adversidades vêm e vão durante toda a vida, porém às que cruzaram os últimos anos foram significativas, algumas de grande valor, outras de grande tristeza. Valendo-me dessas palavras venho aqui dedicar este trabalho ao meu eterno e amado Alvaro Luiz Polônio (e família, em especial, André, Fátima, Gabriel e Heloisa), este que sempre terá seu lugar resguardado em meu coração como o grande amigo (e também paizão que é), por isso espero que Deus sempre o abençoe e que saiba que do lado de cá sempre terá também um eterno amigo e filho, pois estes são frutos que não se perdem mais. Às minhas queridas e eternas avós (Dona Marlene e Vó de Ó) que nos deixaram ao longo desta caminhada para abraçarem a plenitude de Deus, com carinho e amor este trabalho também resguarda a plenitude de raros e intransponíveis momentos vividos ao lado destas grandes mulheres, obrigado, sempre estarão em meu coração.

Dedico este trabalho também aos meus colegas de graduação, mas valho-me aqui com profundo agradecimento a família que construí em Rio Claro e que estará sempre em meu coração (Dona Adelina e família, Seu Antônio – Tonhão e Dona Conceição), estes que forneceram abrigo, cuidado e o carinho que direcionam fraternalmente a todos que tem a honra e o prestígio de usufruir de suas vidas.

Finalmente, dedico este trabalho a minha linda, especial e única, Deyze Dayane Lima, afinal o amor é uma semente que deve ser plantada em corações férteis e dotados das grandes virtudes que podem sustentar uma união plena (e plena união), por isso agradeço-a, esperando (perseverantemente) que esta vida ainda possa resguardar muitas realizações, como esta, e muitas recíprocas de minha parte à você e a todos que estão destacados nestes singelos parágrafos, além dos que não estão mencionados mas que tem eterno reconhecimento e residência em meu coração.

*“Os sonhos não determinam o lugar onde iremos chegar, mas produzem a força necessária para tirar-nos do lugar em que estamos. Sonhem com as estrelas para que vocês possam pisar pelo menos na Lua. Sonhem com a Lua para que possam pisar pelo menos nos altos montes. Sonhem com os altos montes para que possam ter dignidade quando atravessarem os vales das perdas e das frustrações. Bons alunos aprendem a matemática numérica, alunos fascinantes vão além, aprendem a matemática da emoção, que não tem conta exata e que rompe a regra da lógica. Nessa matemática você só aprende a multiplicar quando aprende a dividir, só consegue ganhar quando aprende a perder, só consegue receber, quando aprende a se doar.”*

*(Augusto Cury)*

*“Só temos consciência do Belo quando conhecemos o feito.  
Só temos consciência do bom quando conhecemos o mau.  
O grande e o pequeno são complementares.  
O alto e o baixo formam um todo.  
O tom e o som se harmonizam.  
O antes e o depois seguem-se respectivamente.  
O passado e o futuro geram o tempo.  
O longo e o curto se delimitam.  
O ser e o não ser engendram-se mutuamente.  
Eis porque o sábio age pelo não-agir.  
E ensina sem falar.  
Aceita tudo que lhe acontece.  
Tudo tem e nada possui.  
Tudo faz e nada espera.  
Termina sua obra e sempre está no princípio.  
E por isso sua obra é eterna e próspera.”*

*(Lao Tsé)*

## RESUMO

*Estudos anteriores demonstram que em áreas contaminadas por derramamento de combustíveis (NAPL – fase líquida não aquosa), provenientes de atividades de exploração, transporte e armazenamento, foi possível observar um decréscimo significativo da concentração de gás  $^{222}\text{Rn}$  (radônio) no solo, observando-se ainda uma distribuição não uniforme deste gás em solo superior, mesmo havendo uma situação geológica praticamente homogênea. Estas anomalias podem ser associadas com o particionamento preferencial do radônio em NAPLs. O trabalho consiste na aplicação do  $^{222}\text{Rn}$  como indicador para a localização de contaminação subsuperficial por NAPLs em uma área do município de Rio Claro (SP) onde, segundo o levantamento de “Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo” (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB), houve, no ano de 2007, a constatação de contaminação das águas subterrâneas provenientes do vazamento de combustíveis líquidos. Os desafios desta pesquisa são: Promulgar a utilização de uma nova ferramenta com maior eficiência na obtenção de resultados, além de gerar menos impactos ao meio e ter menor dispêndio; disseminar a cultura científica promovendo maior integração da C&T (cultura & tecnologia) entre universidades e empresas. A técnica emanométrica para estimar a localização, quantidade e área interfacial de NAPL na zona não-saturada e saturada possui a vantagem de localizar e determinar plumas de fase livre mesmo quando a quantidade de VOC's (Compostos Orgânicos Voláteis) que alcançam a superfície está numa concentração pequena ou inexistente. Além disso, as técnicas de medição de  $^{222}\text{Rn}$  estão bastante desenvolvidas. Os resultados obtidos demonstram que, similarmente a outros estudos, o gás  $^{222}\text{Rn}$  de solo apresenta um comportamento anômalo na área delimitada pela pluma de NAPL, sendo possível notar um déficit significativo na concentração do gás em pontos onde a saturação por NAPLs ainda é crítica. Portanto conclui-se que esta ferramenta é realmente promissora, porém deve-se ter o cuidado de avaliar as condições iniciais da área, bem como do tipo de contaminação existente, já que em condições geológicas complexas os resultados obtidos podem ser de difícil interpretação e, além disso, devido a similaridade de coeficientes de particionamento para uma ampla faixa de NAPLs, especialmente os não-voláteis podem não ser identificados sem a utilização paralela de análises convencionais de amostras de solo.*

**PALAVRAS-CHAVES:** NAPL, contaminação do solo, ar de solo, gás de solo, radônio,  $^{222}\text{Rn}$ , método de detecção, compostos orgânicos voláteis, COV, remediação.

## ABSTRACT

*Previous studies show that in areas contaminated by fuel spill (NAPL- non-aqueous phase liquids), from operational activities, transport and storage, it was possible to observe a significant decrease of  $^{222}\text{Rn}$  (radon) gas concentration in the soil, even a non-uniform distribution of this gas in top soil, even with a geological situation was practically homogeneous. These anomalies may be associated with the preference partitioning of radon in NAPLs. This work consists of applying  $^{222}\text{Rn}$  as an indicator for locating subsurface contamination by NAPLs in an area of the city of Rio Claro (SP) where, according to the "Survey of Contaminated and Rehabilitated Areas in the State of São Paulo" (Environmental Sanitation and Technology Company - CETESB), there was, in the year 2007, groundwater contamination from leaks of liquid fuels. The challenges of this research are: Promulgate the use of a new tool with greater efficiency in obtaining results, in addition to generate less impact in half and have less expenditure; disseminate scientific culture promoting greater integration of C&T (culture & technology) between universities and businesses. The emanometric technique to estimate the location, number and interfacial area of NAPL in saturated and non-saturated zone, has the advantage of locating and determining plumes of free phase even when the amount of VOC's (Volatile Organic Compounds) that reaches the surface is low or non-existent. In addition, the measurement techniques  $^{222}\text{Rn}$  are quite developed. The results obtained show that, similar to the other studies, the  $^{222}\text{Rn}$  soil gas presents an anomalous behavior in the area bounded by NAPL plume, being possible to note a significant deficit in the concentration of the gas in spots where the saturation by NAPLs is still critical. Therefore it is concluded that this tool is really promising, but we must be careful to evaluate the initial conditions of the area, as well as the type of existing contamination, because in complex geological conditions the results obtained may be of difficult interpretation and, in addition, due to the similarity of partitioning coefficients for a wide range of NAPLs, especially the non-volatile cannot be identified without using, simultaneously, a conventional analysis of soil samples.*

**KEYWORDS:** NAPL, soil contamination, soil air, soil gas, radon,  $^{222}\text{Rn}$ , detection method, organic volatile compounds, VOC, remediation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de combustíveis, 2000-2011 .....	3
Figura 2 - Produção de derivados selecionados, 2000-2011 .....	4
Figura 3 - Volume de petróleo refinado e capacidade de refino, por refinaria, 2011. ....	4
Figura 4 - Projeção da Produção de Derivados de Petróleo no Brasil, período 2013-2020.....	5
Figura 5 - Distribuição de contaminações por atividade .....	8
Figura 6 - Evolução do número de áreas cadastradas .....	8
Figura 7 - Constatação dos grupos de contaminantes .....	8
Figura 8 - Danificações nas canaletas de postos retalhistas .....	10
Figura 9 - Corrosão eletroquímica em meio básico. ....	12
Figura 10 - Corrosão eletroquímica em meio ácido .....	12
Figura 11 - Mecanismo de transporte por dispersão.....	21
Figura 12 - Fases do DNAPL e LNAPL em um vazamento.....	23
Figura 13 - Processos de Transporte do NAPL em Subsuperfície .....	25
Figura 14 - Estrutura Conceitual do Modelo C-Soil .....	26
Figura 15 - Esquema ilustrativo do processo de craqueamento do petróleo para produção de derivados .....	28
Figura 16 - Principais HPAs relacionados aos compostos presentes no óleo diesel .....	30
Figura 17 - Cenário de produção do diesel pela Petrobras 2009-2020.....	31
Figura 18 - Estruturas químicas das moléculas dos compostos BTEX .....	37
Figura 19 - Tipos e frequências de aplicação de tecnologias de remediação de solo .....	40
Figura 20 - Constatação de técnicas de remediação implantadas .....	40
Figura 21 - Séries radioativas naturais.....	42
Figura 22 - Emissão de partículas alfa ( $\alpha$ ).....	43
Figura 23 - Emissões Beta ( $\beta$ ) .....	45
Figura 24 - Representação de emissão gama pelo núcleo atômico .....	45
Figura 25 - Curva de decaimento de um radioisótopo em função do tempo .....	48
Figura 26 - Emanação de Radônio em um grão de solo .....	52
Figura 27 - Gráfico da variação da concentração de Radônio no solo durante o dia e a noite.....	53

Figura 28 - Gráfico da variação da concentração de Radônio durante o dia e durante o ano, respectivamente .....	54
Figura 29 - Princípio do cálculo do coeficiente de particionamento de radônio por NAPL em zona saturada.....	55
Figura 30 - Parâmetro de Hildebrand para alguns NAPLs relevantes (e da água) à aproximadamente 20°C vs. o coeficiente de particionamento KNAPL/air (Kw/air para a água).....	56
Figura 31 - Esboço esquemático do Princípio de Redução Local do Gás Radônio na água subterrânea, com gráfico comparativo dos resultados obtidos para as concentrações percentuais de radônio e benzeno baseadas em valores de referência (background) da área selecionada em estudo elaborado por Schubert .....	57
Figura 32 - Dependência da concentração de equilíbrio do radônio do gás de solo sobre a saturação de fluidos do espaço poroso (SF) e sobre a parcela de NAPL presente neste fluido (XNAPL) (Schubert et al. 2000), a concentração de equilíbrio do radônio para um solo praticamente seco (SF=0) foi fixada em 100% .....	58
Figura 33 - Esboço esquemático do Princípio de Redução Local do Gás Radônio em zona insaturada (vadosa), devido a contaminação por NAPL.....	59
Figura 34 - Mapa litológico do município de Rio Claro - SP.....	62
Figura 35 - Mapa pedológico de Rio Claro - SP.....	63
Figura 36 - Modelo do fluxo de águas subterrâneas.....	65
Figura 37 - Localização dos pontos locados para amostragem de gases de solo e água subterrânea	68
Figura 38 - AlphaPUMP .....	70
Figura 39 - AlphaGuard PQ 2000 PRO .....	70
Figura 40 - Equipamento AlphaGuard expelindo gases da câmara para realização de nova medida e procedimento para perfuração a trado.....	71
Figura 41 - MB-Systemtechnik VOC's Monitor & Alarm M 100.....	72
Figura 42 - Ferramentas e Materiais utilizados na vedação da câmara para vedação na análise de VOC's .....	72
Figura 43 - Furo realizado para sondagem e câmara de vedação com dispositivo para detecção de VOC's .....	73
Figura 44 - Malha de pontos amostrados para radônio e VOC's (2012.....	79
Figura 45 - Tratamento Estatístico dos Dados Obtidos <i>in situ</i> para <sup>222</sup> Rn.....	82
Figura 46 - Isolinhas para atividade de radônio em 2D referente ao limite entre os 3 perfis amostrados .....	83
Figura 47 - Modelo 3D de isolinhas de atividade de radônio.....	83
Figura 48 - Variação da atividade de radônio para os 3 perfis (cortes) demarcados pela modelagem 2D de isolinhas .....	84

<b>Figura 49 - Variação da atividade de radônio para o perfil 4 demarcados pela modelagem 2D de isolinhas .....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 50 - Tratamento Estatístico dos Dados referentes aos VOC's .....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 51 - Isolinhas para VOC's em 2D referente ao limite entre os 3 perfis amostrados .....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 52 - Esquema de Posto com enumeração das principais estruturas .....</b>	<b>104</b>
<b>Figura 53 - Tanque jaquetado de parede dupla .....</b>	<b>105</b>
<b>Figura 54 - Tubulações de Polietileno de Alta Densidade .....</b>	<b>105</b>
<b>Figura 55 - Válvula de Retenção Junto a Bomba de Abastecimento .....</b>	<b>106</b>
<b>Figura 56 - Descarga Selada .....</b>	<b>106</b>
<b>Figura 57 - Câmaras de Contenção de Descarga .....</b>	<b>107</b>
<b>Figura 58 - Câmaras de Contenção sob as Bombas de Abastecimento .....</b>	<b>107</b>
<b>Figura 59 - Câmaras de Contenção de Tanques (SUMP) .....</b>	<b>108</b>
<b>Figura 60 - Sistema de Monitoramento de Tanque .....</b>	<b>108</b>
<b>Figura 61 - Pavimentação .....</b>	<b>109</b>
<b>Figura 62 - Canaletas .....</b>	<b>109</b>
<b>Figura 63 - Caixa separadora de água e óleo .....</b>	<b>110</b>
<b>Figura 64 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um filtro de coalescência .....</b>	<b>110</b>
<b>Figura 65 - Evolução da importação de derivados energéticos e não energéticos de petróleo 2002-2011 .....</b>	<b>119</b>
<b>Figura 66 - Evolução das vendas nacionais, pelas distribuidoras dos principais derivados de petróleo 2002-2011 .....</b>	<b>119</b>
<b>Figura 67 - Vendas de etanol e gasolina automotiva no Brasil 2002-2011 .....</b>	<b>120</b>
<b>Figura 68 - Índice de não conformidade de tanol hidratado, gasolina C e óleo diesel no Brasil 2002-2011 .....</b>	<b>120</b>

# LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 1 - Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo (CETESB, 2011) .....	7
Tabela 2 - Causa dos Acidentes em Postos de Combustíveis. (CETESB, 2006) .....	10
Quadro 1 - Principais Leis e Resoluções que Regulamentam o Exercício da Atividade de Postos Retalhistas (TCU, 2004).....	14
Quadro 2 - Normas Técnicas para Postos de Combustíveis (MARANHÃO, 2007).....	16
Tabela 3 - Composição Molar da Gasolina por Tipo de Grupo e N° de Carbonos .....	32
Quadro 3 - Técnicas de remediação para zona não-saturada (MARIANO, 2006) .....	41
Quadro 4 - Características das radiações em função de sua origem (TAUHATA, 2003) .....	46
Quadro 5 - Cronologia do Radônio (COTHERN, 1987 apud BARBOSA, 2011) .....	49
Quadro 6 - Concentração de $^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}$ nas rochas e solos (BARBOSA, 2011).....	51
Tabela 4 - Coeficientes de particionamento do Radônio (KNAPL/w) e (KNAPL/air) para fontes complexas de NAPLs e para Tolueno puro à 20°C (SCHUBERT et al. 2005) .....	57
Quadro 7 - Metodologia para determinação do número de amostras de solo e água.....	67
Quadro 8 - Especificações do aparelho detector de VOC's (IAQ) .....	71
Quadro 9 - Sondagem F1 (13,00 m): à jusante dos tanques e abaixo da troca de óleo.....	75
Quadro 10 - Sondagem F2 (13,00 m): à jusante das bombas e abaixo da conveniência .....	75
Quadro 11 - Sondagem F3 (13,00 m): à jusante das bombas.....	75
Tabela 5 – Resultados obtidos e valores comparativos para água (CETESB, 2005) .....	77
Tabela 6 – Resultados obtidos e valores comparativos para solo (CETESB, 2005).....	77
Tabela 7 – Dados de atividade de radônio do gás de solo .....	80
Tabela 8 – Dados de análise de compostos orgânicos voláteis do gás de solo .....	86
Tabela 9 – Quantidade de Transportadores-revendedores-retalhistas (TRRs) de combustíveis, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 31/12/2011.....	113
Tabela 10 – Vendas de gasolina C, pelas distribuidoras, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2002-2011.....	114
Tabela 11 – Vendas de óleo diesel, pelas distribuidoras, por Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2002-2011.....	115
Tabela 11 – Vendas de etanol hidratado, pelas distribuidoras, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2002-2011.....	117

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	2
<b>2.1. Justificativa</b> .....	2
2.1.1. Evolução da produção de derivados de Petróleo .....	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
<b>3.1. Áreas Contaminadas</b> .....	6
3.1.1. Contaminação em postos de combustíveis.....	9
3.1.2. Mecanismo de Corrosão.....	11
3.1.3. Outros aspectos geradores de vazamentos .....	12
<b>3.2. Legislação e Normas</b> .....	14
3.2.1. Normas Técnicas para Postos de Combustíveis.....	15
3.2.2. O Licenciamento Ambiental no Estado de São Paulo.....	17
<b>3.3. Impactos Ambientais sobre o Solo</b> .....	19
3.3.1. Comportamento dos Químico-Orgânicos no Solo .....	20
3.3.1.1. <i>Adevecção</i> .....	20
3.3.1.2. <i>Dispersão</i> .....	20
3.3.1.3. <i>Reações Químicas e Bioquímicas</i> .....	21
3.3.2. Fases da Contaminação por NAPLs.....	23
<b>3.4. Metodologia de Avaliação de Risco</b> .....	25
3.4.1. Metodologia Aplicada ao Estado de São Paulo.....	27
<b>3.5. Combustíveis</b> .....	28
3.5.1. Óleo diesel.....	29
3.5.1.1. <i>Tipos de óleo diesel automotivos</i> .....	30
3.5.2. Gasolina.....	31
3.5.2.1. <i>Tipos de gasolina automotivas</i> .....	33
3.5.3. Álcool hidratado.....	34
3.5.4. Álcool anidro.....	34
<b>3.6. Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs)</b> .....	36
<b>3.7. BTEX</b> .....	36
<b>3.8. Remediação</b> .....	38
3.8.1. Remediação da Zona Vadosa .....	41
<b>3.9. Radioatividade</b> .....	41

3.9.1. Radiações Corpusculares.....	42
3.9.1.1. Radiação alfa ou partícula alfa ( $\alpha$ ) .....	43
3.9.1.2. Radiação beta ou partícula beta ( $\beta$ ) .....	44
3.9.1.2.1. Decaimento $\beta^-$ .....	44
3.9.1.2.2. Decaimento $\beta^+$ .....	44
3.9.1.3. Radiação gama ou raios gama ( $\gamma$ ) .....	45
3.9.1.4. Raios X .....	45
3.9.2. Leis Da Desintegração Radioativa .....	47
3.9.2.1. Unidades de energia de radiação .....	47
3.9.2.2. Meia-vida .....	47
3.9.2.3. Atividade.....	48
<b>3.10. O gás Radônio .....</b>	<b>49</b>
3.10.1. $^{222}\text{Rn}$ dos Solos .....	50
3.10.2. Emissão .....	51
3.10.3. A relação $^{222}\text{Rn}$ / NAPLs .....	54
3.10.4. Vantagens comparativas na aplicação do $^{222}\text{Rn}$ .....	59
<b>4. ÁREA DE ESTUDO .....</b>	<b>60</b>
<b>4.1. Caracterização do Posto .....</b>	<b>61</b>
4.1.1. Classificação do Posto .....	61
4.1.2. Morfologia da Área .....	61
4.1.3. Geologia Regional .....	61
4.1.4. Hidrogeologia .....	63
4.1.5. Uso do Solo .....	63
4.1.6. Condutividade Hidráulica .....	63
4.1.7. Velocidade das águas subterrâneas .....	64
4.1.8. Ensaio de Infiltração .....	64
<b>5. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
<b>5.1. Metodologias Aplicadas para Reconhecimento da Área .....</b>	<b>66</b>
<b>5.2. Metodologia para Definição do Número e Posição das Sondagens .....</b>	<b>67</b>
<b>5.3. Metodologia Para Execução de Sondagens.....</b>	<b>67</b>
<b>5.4. Metodologia Para Coleta de Amostras e Realização das Análises Químicas .....</b>	<b>68</b>
<b>5.5. Metodologia Aplicada para Análises Radiométricas .....</b>	<b>69</b>
<b>5.6. Metodologia Aplicada para Análise de VOC's .....</b>	<b>71</b>
<b>5.7. Tratamento Estatístico de Medidas com Erros Aleatórios .....</b>	<b>73</b>

5.7.1. Propagação de Erros em Cálculos .....	74
5.7.2. Soma e Subtração de Grandezas com Erro .....	74
<b>6. RESULTADOS .....</b>	<b>74</b>
<b>6.1. Resultados apresentados no laudo de 2007 (Processo CETESB) .....</b>	<b>75</b>
6.1.1. Resultados Laboratoriais .....	76
6.1.2. Resultados das amostras de solo e água .....	77
<b>6.2. Análise De <sup>222</sup>Rn do Gás de Solo .....</b>	<b>78</b>
<b>6.3. Análise de VOC's .....</b>	<b>85</b>
<b>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>87</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
8.1. Bibliografia Consultada .....	89
8.2. Bibliografia Citada.....	96
<b>ANEXOS .....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO 1 - RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO 2 - EVOLUÇÃO DA IMPORTAÇÃO E VENDA DE COMBUSTÍVEIS NO BRASIL (TABELAS E GRÁFICOS) .....</b>	<b>112</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A constatação da contaminação química de solos e águas subterrâneas vem constituindo-se em fator de alarme às autoridades competentes e toda a sociedade. A poluição ambiental é assunto de interesse público e vem desenvolvendo crescente preocupação em decorrência da interferência que pode causar na qualidade de vida das populações. Vários são os problemas gerados pelas áreas contaminadas. Sánchez (1998) aponta quatro problemas principais: existência de riscos à segurança das pessoas e das propriedades, riscos à saúde pública e dos ecossistemas, restrições ao desenvolvimento urbano e redução do valor imobiliário das propriedades (MARIANO, 2006).

Beaulieu (1998) descreve que o mundo industrializado começou a se conscientizar dos problemas causados pelas áreas contaminadas no final da década de 70 e início da década de 80, após a ocorrência de "casos espetaculares", como "Love Canal", nos Estados Unidos, "Lekkerkerk", na Holanda e "Ville la Salle", no Canadá. Após estes eventos foram criadas políticas e legislações em vários países, províncias e estados (CETESB, 2001).

Uma das fontes de contaminação que tem ganhado destaque nos últimos anos são os derramamentos de combustíveis derivados de petróleo. Em cada ponto na produção, distribuição e consumo, o petróleo é, invariavelmente, armazenado em tanques com potencial de derramamento significativo.

Para a concepção de medidas adequadas de remediação, o conhecimento da distribuição dos contaminantes no terreno é obrigatório (SCHUBERT, 2005). Na contaminação por derivados de petróleo a fase composta por hidrocarbonetos recebe a denominação de NAPL (*non-aqueous phase liquid*) ou fase líquida não aquosa (FETTER, 1999). Existem dois tipos de NAPL (FERREIRA & ZUQUETTE, 1998; FETTER, 1999; YAMADA, 2004):

- ❖ LNAPLs (*light non aqueous phase liquids* ou líquido de fase não aquosa leve) - que possuem densidade menor que a água e estão associados com a produção, refino e distribuição de produtos do petróleo, como gasolina, diesel, querosene, acetona e benzeno;

- ❖ DNAPLs (*dense non aqueous phase liquids* ou líquido de fase não aquosa denso) - que são mais densos que a água e estão relacionados a uma ampla variedade de atividades industriais.

Na década de 70, houve um aumento considerável no número de postos varejistas de combustíveis implantados no país, sendo que atualmente eles compõem uma parte significativa do total de empreendimentos implantados nos centros urbanos (TROVÃO, 2006 e LUCENA, 2007). Segundo consta no último levantamento feito pela CETESB no final de 2011, os postos de sistemas retalhistas de combustíveis representam 78% das áreas contaminadas (3.217 registros dos 4.131 totalizados) no Estado de São Paulo.

Vazamento de tanques de armazenagem subterrânea ou aérea, disposição inadequada de resíduos de petróleo e derramamentos acidentais são as principais vias de contaminação do solo e águas subterrâneas provocando, além do prejuízo econômico, riscos de incêndios e explosões quando se acumulam em estruturas subterrâneas tais como galerias de esgoto, drenagens e redes telefônicas, também a promoção da mortandade de espécies animais e vegetais (NANDIM *et al.*, 2000 *apud* LUCENA, 2007). Experiências demonstram que tanques construídos em chapas de aço, por ação da corrosão, acabam vazando num período médio de 20 anos a partir de sua instalação (OLIVEIRA, 1992).

Neste contexto presume-se que as fontes de contaminação, devido ao tempo em que inúmeros postos foram construídos, estejam aumentando, proporcionando riscos à saúde humana e à proteção ambiental, tornando-se imprescindível o aprimoramento técnico-científico nos instrumentos de resposta e detecção destes contaminantes.

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho consiste na avaliação do gás radônio ( $^{222}\text{Rn}$ ) em solo superficial, como indicador para a localização de contaminação subsuperficial por NAPLs em uma área do município de Rio Claro (SP) onde, segundo o levantamento de “Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo” (CETESB), houve o vazamento de combustíveis líquidos e contaminação do lençol freático.

### **2.1. Justificativa**

O exame direto da saturação de NAPL por meio da retirada de amostras de solo e análise laboratorial é caro e requer bastante tempo. A injeção de traçadores e/ou marcadores pode exigir despesas adicionais e gerar problemas técnicos ou legais.

Em comparação com a análise de vapor do solo e métodos geofísicos, a técnica emanométrica para estimar a localização, quantidade e área interfacial de NAPL na zona saturada e não saturada (vadosa) possui a vantagem de localizar e determinar plumas de fase livre mesmo quando a concentração de VOCs que alcança a superfície é pequena ou inexistente. Além disso, as técnicas de medição de  $^{222}\text{Rn}$  estão bastante desenvolvidas.

De acordo com o cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo de dezembro de 2011, o município de Rio Claro responde por 25 áreas confirmadas ou com indícios de contaminação, sendo 18 (72%) delas relacionadas a postos de revenda de combustíveis, dentre as quais 11 (44%) por contaminação do solo e/ou subsolo.

Neste contexto, o presente trabalho pretende avaliar a viabilidade da aplicação do  $^{222}\text{Rn}$  como indicador de contaminação subsuperficial por NAPLs, em contraste com a análise do

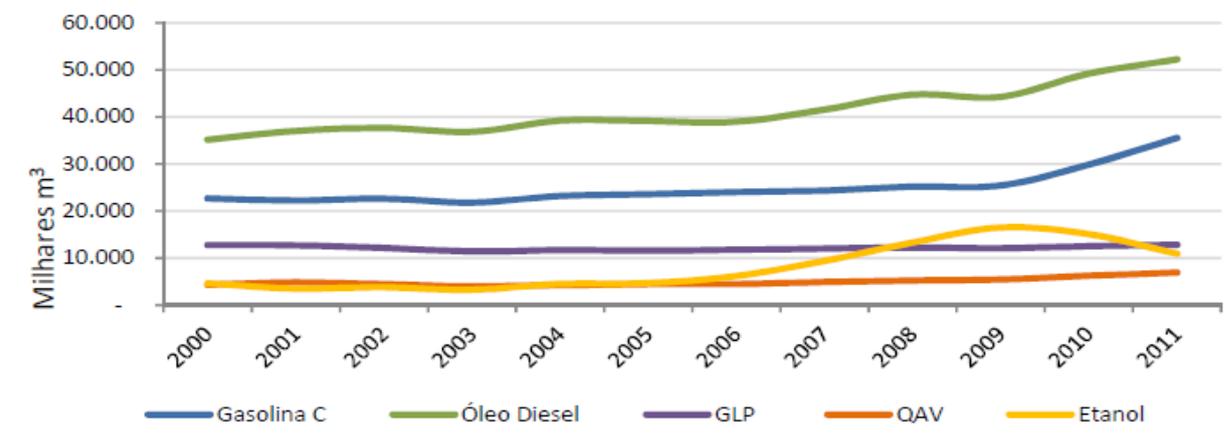
Índice da Qualidade do Ar (IAQ) com base em Compostos Orgânicos Voláteis no solo, em um antigo terreno onde de Rio Claro onde ocorreu a contaminação de águas subterrâneas no ano de 2007, devido as atividades de um sistema retalhista de combustíveis. Desta forma, e levando em consideração o tempo no qual o posto está desativado (interdição no ano de 2009), pretende-se realizar uma comparação entre os dois métodos e verificar a similaridade ou distinção entre os resultados.

A crescente demanda por combustíveis, bem como por subprodutos do refinamento do petróleo, são fatores que tornam ainda mais alarmante a necessidade de métodos que possam trazer respostas imediatas para tomadas de decisão a fim de minimizar os impactos das contaminações provenientes das atividades de produção, transporte, armazenamento e distribuição de derivados de petróleo.

### 2.1.1. Evolução da produção de derivados de Petróleo

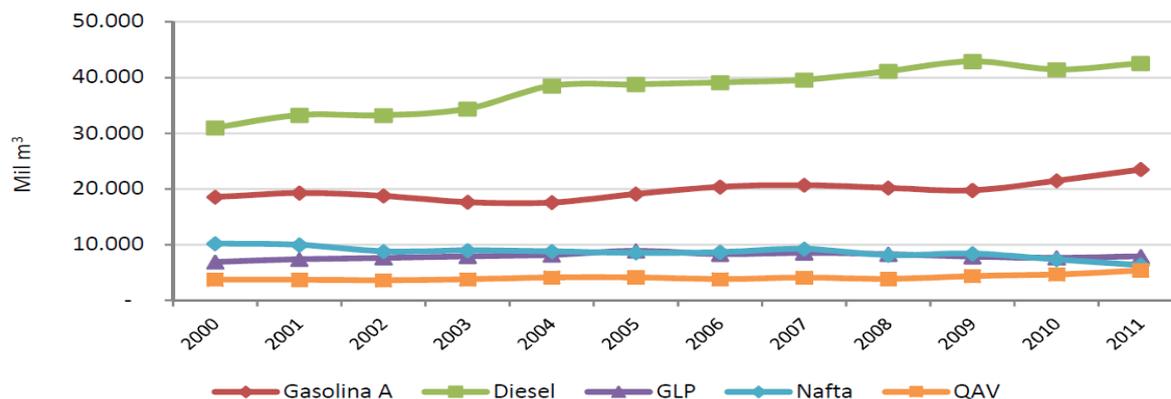
Apesar do aumento na produção nacional de combustíveis, a dependência de importações para suprir a demanda apresenta tendência de ligeira alta, que tem se acentuado nos últimos dois anos (Figs. 1 e 2). O Anexo 2 deste trabalho traz informações detalhadas da evolução da importação e venda de combustíveis no Brasil.

**Figura 1 - Consumo de combustíveis, 2000-2011.**



Fonte: ANP, Anuário Estatístico 2012.

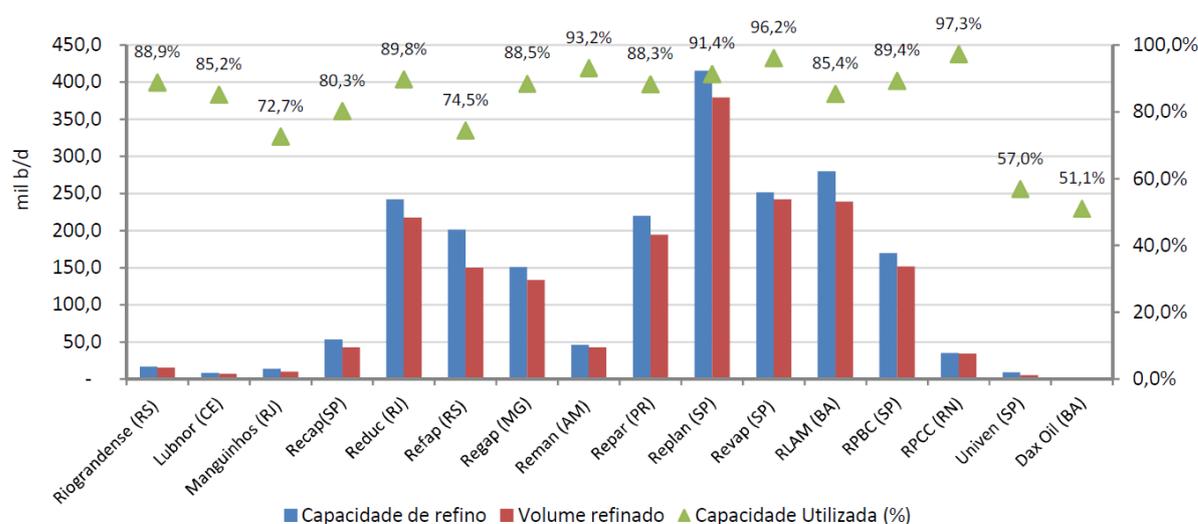
**Figura 2 - Produção de derivados selecionados, 2000-2011.**



Fonte: ANP, Anuário Estatístico 2012.

A condição de exportador líquido de petróleo que o país tem experimentado desde 2008 sugere que as centrais encontram-se na capacidade de refino do produto, como pode ser visto na Fig. 3. Muitas refinarias brasileiras fecharam 2011 próximas do seu limite.

**Figura 3 - Volume de petróleo refinado e capacidade de refino, por refinaria, 2011.**

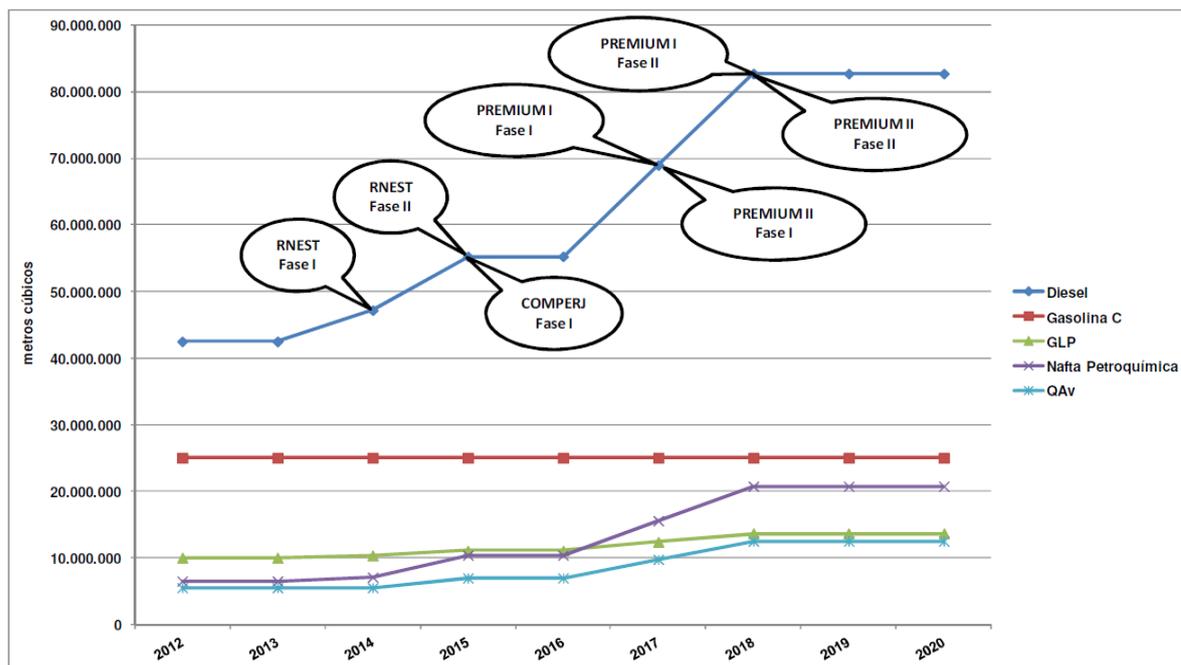


Fonte: ANP, Anuário Estatístico 2012.

De acordo com o último Plano de Negócios e Gestão divulgado pela Petrobras em agosto de 2012, serão investidos, até 2016, US\$ 31,2 bilhões na ampliação do parque de refino nacional (valor correspondente a 44% do total de investimentos destinados ao abastecimento), visando a redução da importação de derivados de petróleo.

A Fig. 4 apresenta a projeção da oferta de combustíveis selecionados até 2020, considerando a implementação das operações das novas refinarias.

**Figura 4 - Projeção da Produção de Derivados de Petróleo no Brasil, período 2013-2020.**



Fonte: ANP, Anuário Estatístico 2012.

A motivação para a realização deste trabalho está inserida principalmente no contexto da aplicação de uma ferramenta que possa condicionar novos mecanismos de detecção para NAPLs de forma bem sucedida e com baixos custos, já que estes respondem por uma ampla gama de áreas contaminadas no território nacional, especialmente no Estado de São Paulo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os registros de acidentes ambientais atuais revelam que os postos de combustíveis são um dos principais causadores deste tipo de ocorrência no país, justificando os motivos de preocupação da sociedade em geral. Antes de 2000, os postos de combustíveis já eram fiscalizados pelos estados e/ou prefeituras, através de suas secretarias e órgãos ambientais, entretanto esta fiscalização não era tão criteriosa como atualmente (MARANHÃO et al., 2007).

A partir da Resolução Conama nº 273, de 29 de novembro de 2000, o licenciamento de postos de combustíveis tornou-se obrigatório em todo território nacional, exigindo que todos os estados ou municípios fiscalizassem esta atividade. Com base nessa Resolução, surgiram legislações estaduais mais específicas, definindo, inclusive, critérios construtivos mínimos estabelecidos por normas técnicas da ABNT (MARANHÃO et al, 2007).

Para o proprietário do posto as consequências das contaminações são graves, pois muitas vezes é necessária a interdição do empreendimento com a paralisação das vendas e aplicação de multas que, segundo dados da EPA para custeamento da recuperação ambiental,

podem ser da ordem de US\$ 125 mil para a extração do combustível e tratamento do solo (EPA, 2002 *apud* KAIPPER, 2003).

O impacto econômico da contaminação é, de fato, um problema. Os custos de remediação são elevados e algumas áreas contaminadas são de instalações abandonadas, dificultando a definição dos responsáveis pelo crime ambiental. Para tentar resolver esta questão, em 2005, o estado de São Paulo elaborou um projeto de lei (PL 368/2005), similar ao *Superfund* nos EUA, para a criação de um Fundo Estadual para Prevenção e Remediação de Áreas Contaminadas – FEPRAC, visando financiar inicialmente as remediações de áreas contaminadas sem responsáveis identificados (FURTADO, 2005 *apud* MARANHÃO et al, 2007); esse projeto de lei foi aprovado, tornando-se a Lei nº 13.577, de 08/07/2009.

O alto custo e dificuldades tecnológicas associadas à remediação de solos e aquíferos contaminados causaram o desenvolvimento de metodologias de análise de contaminação por derivados de petróleo, viabilizando a minimização dos impactos gerados e potencializando a avaliação de áreas degradadas por meio de considerações de análises de risco como ferramenta para a tomada de decisões. Assim os padrões são estabelecidos considerando-se as condições e os riscos do local contaminado, relacionados à saúde humana e ao meio ambiente.

No Brasil, as avaliações de riscos das áreas contaminadas por vazamentos de combustíveis são realizadas, principalmente, com base na metodologia ACBR (Ações Corretivas Baseada no Risco), que foi adaptada da norma norte americana ASTM E1739 – 95 (MARANHÃO et al, 2007).

### **3.1. Áreas Contaminadas**

Uma área contaminada pode ser definida como um local ou terreno onde é comprovada a poluição ou a contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que foram depositados, enterrados, armazenados ou infiltrados de uma forma planejada, natural ou acidental. A origem dessas áreas contaminadas está de certa forma relacionada ao desconhecimento, no passado, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas, tendo como consequência a ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos. Nessa área, os possíveis poluentes ou contaminantes podem localizar-se em subsuperfície nos diversos compartimentos do ambiente, como por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturadas (vadosa) e saturadas. Além disso, há a possibilidade de se concentrarem nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções (CETESB, 2001).

Esses poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se tanto pelo ar quanto pelo próprio solo, pelas águas subterrâneas e superficiais, alterando as características naturais e determinando impactos negativos. Segundo o Setor de Apoio a Programas Especiais da Diretoria de Licenciamento e Gestão Ambiental da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), os moradores que foram expostos a áreas contaminadas podem sofrer algum tipo de risco em sua saúde. Os riscos dependem muito das características e concentrações dos contaminantes existentes na área, podendo ser nomeados como agudos, iminentes ou crônicos (GEOTECNIA AMBIENTAL, 2003).

No caso de risco agudo, a exposição a altas concentrações de contaminantes pode provocar danos à saúde e ao meio ambiente. Situações de risco crônico, ou seja, com exposição a baixas concentrações, podem provocar danos à saúde, mas somente nos casos de longo período de exposição. Já no risco iminente há elevada probabilidade de acontecer graves danos à saúde. Além desses riscos, a existência de uma área contaminada pode gerar problemas, como comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com a desvalorização das propriedades e também ao meio ambiente (GEOTECNIA AMBIENTAL, 2003).

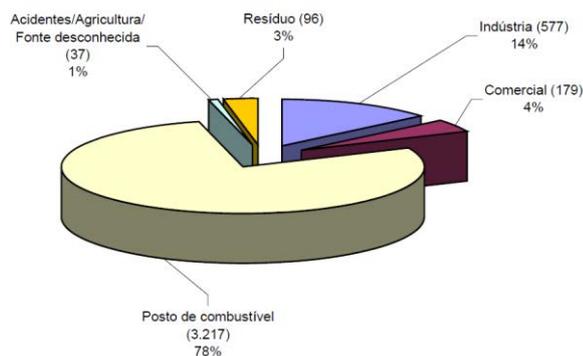
A Tabela 1 e Figs. 5, 6 e 7 apresentam a relação de áreas contaminadas no estado de São Paulo por região e atividade econômica, conforme registro de dezembro de 2011.

**Tabela 1 - Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo.**

Região	Atividade					
	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de combustíveis	Acidentes/Desconhecida/Agricultura	Total
São Paulo	52	146	30	1.093	8	1.329
RMSP – outros	35	148	23	492	10	708
Interior	68	192	43	1.231	15	1.549
Litoral	20	43	24	226	3	316
Vale do Paraíba	4	48	1	175	1	229
Total	179	577	121	3.217	37	4.131

Fonte: CETESB, 2011.

**Figura 5 - Distribuição de contaminações por atividade.**



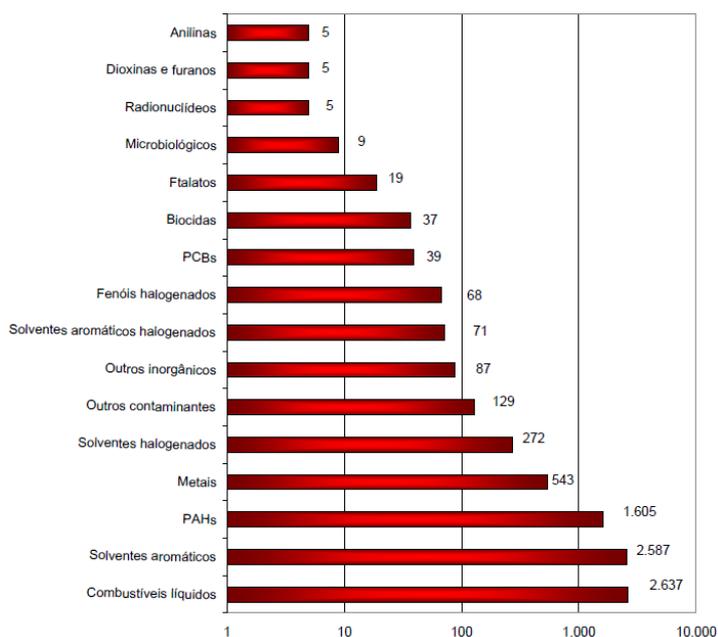
Fonte: CETESB, 2011.

**Figura 6 - Evolução do número de áreas cadastradas.**



Fonte: CETESB, 2011.

**Figura 7 - Constatação dos grupos de contaminantes.**



Fonte: CETESB, 2011.

### 3.1.1. Contaminação em postos de combustíveis

A contaminação de solos e águas subterrâneas causada pelos postos de serviço é, na grande maioria dos casos, provocada por vazamentos em tanques e tubulações subterrâneas ou constantes e sucessivos extravasamentos junto às bombas e bocais de enchimento (MARANHÃO et al, 2007). De acordo com estudo realizado pela CETESB sobre as causas dos acidentes nos postos de combustíveis em São Paulo, entre o período de 1984 até novembro de 2006, verificaram-se as porcentagens apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Causa dos Acidentes em Postos de Combustíveis.**

<b>Causas</b>	<b>%</b>
Tanque	31,5
Passivo Ambiental	17,7
Tubulação	16,3
Extravasamento	8,1
Descarte	5,4
Outros	5,4
Desativado	4,6
Tubulação e Tanque	4,0
Bomba	3,0
Não identificada	2,1
Caixa separadora	1,8

Fonte: CETESB, 2006

No Brasil, na década de 70, houve um grande incentivo no aumento do número de postos de gasolina. Nessa época, a vida útil dos tanques enterrados era estimada em média entre 20 a 25 anos. Como esse prazo se extinguiu, as ocorrências de vazamentos nos postos de gasolina, que já não são poucas, segundo dados de órgãos ambientais do país, ainda podem aumentar. É importante salientar que nessa época não existiam conhecimentos relacionados à corrosividade causada pelo solo (JÚNIOR & PASQUALETTO, 2008).

Além disso, devem-se considerar os problemas estruturais dos postos de combustível, nem sempre amparados em obras de engenharia eficientes. Dessa forma, acabam sofrendo danos significativos em sua pavimentação e/ou sistema de contenção de descarga de efluentes/águas pluviais, muitas vezes desconsiderados pela administração, mas que também geram fontes alternativas para a infiltração de contaminantes no solo e demais vias (Fig. 8).

**Figura 8 - Danificações nas canaletas de postos retalhistas.**



Fonte: [http://zeppini.com.br/zeppini/wp-content/photos/\\_leo\\_na\\_pista.JPG](http://zeppini.com.br/zeppini/wp-content/photos/_leo_na_pista.JPG)

Normalmente os vazamentos em tanques de combustíveis se dão por pequenas infiltrações (de 2 a 3 litros por dia) que persistem por anos de operação contaminando o subsolo, as águas subterrâneas e superficiais, atingindo áreas fora do limite do posto. Por isso, existe uma grande dificuldade em detectar estes pequenos vazamentos, que passam despercebidos pelos administradores dos postos, os quais só tomam providências quando há uma perda significativa de combustível (MARANHÃO et al, 2007).

Estas perdas são consideradas, majoritariamente, como resultantes do processo de colocação do combustível nos tanques dos veículos e dos níveis normais de evaporação. A ausência de sensores capazes de detectar vazamentos reduz a sensibilidade de controle das perdas de combustíveis. Segundo a CETESB, merecem destaque as seguintes ocorrências:

- ❖ perdas através do controle de estoque pelo método manual (considerado muito rudimentar), que utiliza uma régua de medição, cuja confiabilidade não é total, pois existe a possibilidade de que as pequenas variações no volume do produto estocado não sejam detectadas ou sejam consideradas como perdas aceitáveis associadas à evaporação do produto.

- ❖ vazamentos durante a operação de abastecimento dos veículos. Dentre as principais causas, destacam-se as falhas operacionais no acionamento do sistema automático de bloqueio do fluxo dos bicos de abastecimento e a movimentação do veículo durante o abastecimento.

- ❖ vazamentos durante a operação de descarregamento de combustível próximo aos bocais de descarga, provocados pelo transbordamento do tanque ou pelo derramamento do produto ainda presente na tubulação de descarga do caminhão-tanque, ao final da operação.

Geralmente os acidentes são percebidos somente após o afloramento do produto em galerias de esgoto, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações e poços de abastecimento d'água. Os vazamentos em tanques de armazenamento de combustíveis que se apresentam com o maior percentual (31,5%) são gerados principalmente por corrosão nos pontos de solda das chapas causadas por agentes do subsolo

(acidez, salinidade, correntes elétricas, umidade, flutuação do lençol freático, concentração de oxigênio no solo, etc.) (MARANHÃO et al, 2007).

### 3.1.2. Mecanismos de Corrosão

Estatísticas norte-americanas recentes indicam que 91% dos tanques subterrâneos sofrem corrosão a partir do seu exterior, enquanto que apenas 9% deles sofrem corrosão a partir da parte interna. A corrosão a partir da parte interna dos tanques subterrâneos está normalmente relacionada aos componentes do produto comercializado, como é o caso do óleo diesel com altos teores de enxofre, que facilita a degradação das chapas metálicas, sendo que a oxidação tenderá a ser mais intensa na parte vazia dos tanques, pela presença de oxigênio (MARANHÃO et al, 2007).

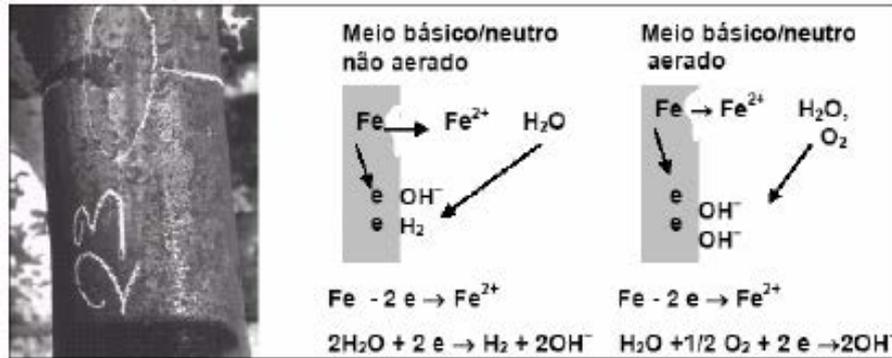
A corrosão química é um processo que corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, metálico ou não, sem a presença de água e sem a transferência de elétrons de uma área para outra. No caso de um metal ou liga, o processo consiste numa reação química entre o metal ou liga e o meio corrosivo, resultando na formação de outro produto de corrosão sobre a superfície do metal (JÚNIOR & PASQUALETTO, 2008). Por exemplo, o ferro quando em presença de gás sulfídrico, muito comum nas atmosferas próximas às refinarias, mangues e pântanos, sofre corrosão, transformando-se em sulfeto de ferro, como mostra a reação química a seguir:



Mainier (1996), diz que de acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos, sendo de interessa a corrosão em tanques enterrados para o armazenamento de combustíveis (gasolina, álcool e óleo diesel) em postos de gasolina. Estas estruturas metálicas enterradas em solos agressivos, sujeitas à presença de água doce ou salgada, dependendo da localização dos postos de gasolina, podem estar expostas à corrosão eletroquímica ou eletrolítica. Neste trabalho, será considerado apenas o solo como meio corrosivo (JÚNIOR E PASQUALETTO, 2008), sendo os processos ilustrados nas Figs. 9 e 10.

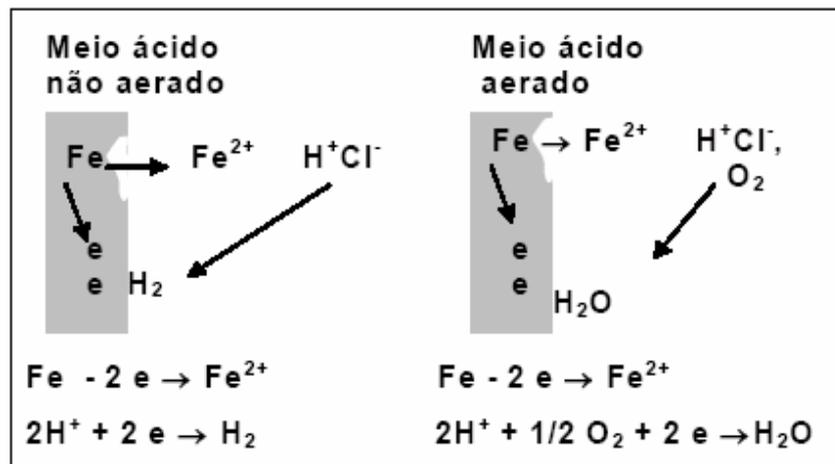
No caso dos tanques de aço-carbono enterrados, o meio corrosivo é o solo, e por mais seco que possa se apresentar, sempre há o risco de conter água, que funciona, normalmente, como excelente eletrólito para a passagem de correntes, provocando a corrosão (DUARTE, 2003).

Figura 9 - Corrosão eletroquímica em meio básico.



Fonte: JÚNIOR & PASQUALETTO, 2008.

Figura 10 - Corrosão eletroquímica em meio ácido.



Fonte: JÚNIOR & PASQUALETTO, 2008.

A corrosão nada mais é do que a reversão natural dos metais para sua condição mais estável, como são originalmente encontrados na natureza, isto é, sob a forma de mineral; o metal deixa seu estado metaestável e retorna espontaneamente à sua forma combinada (oxidada). A maior ou menor durabilidade do tanque à corrosão depende também das proteções aplicadas à chapa metálica (exemplo de proteções: parede dupla de aço-carbono, revestimento externo reforçado, parede dupla com externa não-metálica, proteção catódica, etc.) (MARANHÃO et al, 2007).

### 3.1.3. Outros aspectos geradores de vazamentos

Além da corrosão em tanques e tubulações, existem outros aspectos que têm igual importância como fontes de derramamentos ou vazamentos de combustíveis, por exemplo, as características construtivas do posto podem propiciar rotas de migração dos combustíveis (MARANHÃO et al, 2007). A CETESB (2006) destaca os aspectos mais significativos:

❖ as trincas ou afundamentos existentes no piso das pistas de abastecimento do posto, reflexos do esforço mecânico imposto pela circulação de veículos no local, principalmente, veículos pesados (caminhões e carretas). Nestas condições, as tubulações e tanques subterrâneos estão sujeitos aos efeitos da vibração e da movimentação do solo, podendo gerar rupturas, principalmente nas conexões;

❖ não pavimentação da pista de abastecimento ou construção com blocos de concreto, asfalto ou paralelepípedos, os quais permitem que, durante as operações de descarregamento ou de abastecimento dos produtos, qualquer vazamento superficial de combustível se infiltre no solo;

❖ a ausência de canaleta ou canaleta direcionada para a via pública e não para um separador de água e óleo. Desta forma, os produtos extravasados acumulam-se nas calçadas e sarjetas, atingindo as galerias de águas pluviais ou de esgotos, gerando atmosferas inflamáveis em seu interior;

❖ falta de estanqueidade das bombas de abastecimento. Neste caso é recomendável a utilização de câmara de contenção impermeável que impede o contato direto do produto vazado com o solo;

❖ instalação com tubulações metálicas galvanizadas convencionais que são mais susceptíveis a vazamentos, pois, são mais sujeitas à fragilização por esforço mecânico;

❖ câmara de calçada da boca de descarga de combustível não impermeabilizada e sem área de contenção para o caso de eventuais extravasamentos no descarregamento de combustível, sendo comum observar a presença de combustível acumulado nas bocas de descarga ou a presença de solo impregnado com o produto ao redor das mesmas;

❖ manutenções das válvulas extratoras (conhecidas também como válvulas de pé) que ao serem reinstaladas inadequadamente podem gerar vazamentos, os quais são visualmente detectados pela presença de produto impregnado na parte superior da válvula de abastecimento ou no solo, ao redor e no interior da câmara de calçada;

❖ extravasamento nos respiros durante as operações de descarga do produto, devido ao excessivo enchimento dos tanques;

❖ vazamentos através das conexões e tubulações do sistema de filtragem de óleo diesel. Os vazamentos podem ser visualmente detectados através da impregnação externa do equipamento, das suas tubulações expostas e do piso ao seu redor;

❖ as caixas separadoras de água e óleo estão sujeitas à ocorrência de trincas em sua estrutura ou mesmo ao extravasamento por excessivo acúmulo de resíduos;

Outros fatores importantes que contribuem para a contaminação são os aspectos operacionais, alguns deles relacionados à falta de treinamento ou imprudência no serviço.

### 3.2. Legislação e Normas

A Lei Federal nº 6.938/81, regulamentada pelo Decreto Federal nº 99.274/90, dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente e menciona que as atividades de armazenamento de combustíveis, lavagem de veículos, troca de óleo, geração de resíduos e emissões atmosféricas são atividades potencialmente poluidoras.

O exercício das atividades relativas ao monopólio de petróleo é regulamentado através da Lei 9.478/97, chamada Lei do Petróleo. Essa lei estabelece o Conselho Nacional de Política Energética e cria a Agência Nacional de Petróleo (ANP) – órgão vinculado ao Ministério de Minas e Energia – que exerce a regulação, contratação e fiscalização do setor, incentivando a livre concorrência e o desenvolvimento nacional, com responsabilidade pela preservação do interesse público e do meio ambiente.

As atividades de Revendedor Varejista de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível e outros combustíveis automotivos (Posto Revendedor - PR) são regulamentadas pela Portaria nº 9/97 do Ministério de Minas e Energia. Já a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis é regulamentada pela Lei nº 9.847/1999 e exercida por postos revendedores que tenham registro de revendedor varejista expedido pela ANP, conforme os termos da Portaria ANP nº 116, de 5/7/2000, modificada pela Resolução ANP nº 15, de 14/5/2007, e pela Resolução ANP nº 33, de 14/11/2008. As principais Leis e Resoluções que regulamentam o exercício da atividade de sistemas retalhistas de combustíveis, em ordem cronológica, estão listadas no Quadro 1.

#### **Quadro 1 - Principais Leis e Resoluções que Regulamentam o Exercício da Atividade de Postos Retalhistas.**

<b>Lei n.º 6.938, 31/08/1981</b>	Dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências, alterada pela Lei nº 7.804, de 18 de julho de 1989, e regulamentada pelo Decreto n.º 99.274, de seis de junho de 1990.
<b>Resolução CONAMA nº 20, 18/06/1986</b>	Estabelece a classificação das águas segundo os usos preponderantes.
<b>Resolução CONAMA nº 01, 08/02/1990</b>	Estabelece critérios e padrões para as emissões de ruídos.
<b>Resolução CONAMA nº 9, 31/08/1993</b>	Regulamenta a obrigatoriedade de recolhimento e disposição adequada de óleo lubrificante usado.
<b>Decreto n.º 1.787, 12/01/1995</b>	Dispõe sobre a utilização de gás natural para fins automotivos e dá outras providências.

<b>Lei nº 9.433, 08/01/1997</b>	Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de
<b>Lei nº 9.478, 06/08/1997</b>	Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio de petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional de Petróleo e dá outras providências.
<b>Lei n.º 9.605, 13/02/1998</b>	Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.
<b>Medida Provisória nº 1.710, 07/08/1998</b>	Acrescenta dispositivo à Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. E suas edições mensais posteriores.
<b>Decreto nº 3.179, 21/09/1999</b>	Dispõe sobre especificação das sanções aplicáveis às condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências.
<b>Resolução CONAMA nº 237, 19/12/1997</b>	Dispõe sobre o licenciamento ambiental de empreendimentos e atividades utilizadoras de recursos ambientais consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras".
<b>Lei nº 9.847, 26/10/1999</b>	Dispõe sobre a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis, de que trata a Lei nº 9.478, de seis de agosto de 1997, que estabelece sanções administrativas e dá outras providências.
<b>Resolução CONAMA nº 273, 29/11/2000</b>	Dispõe sobre a localização, construção, instalação, modificação, ampliação e operação de postos revendedores, postos de abastecimento, instalações de sistemas retalhistas e postos flutuantes de combustíveis, e dá outras

Fonte: TCU, 2004.

### 3.2.1. Normas Técnicas para Postos de Combustíveis

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) começou a elaborar normas técnicas voltadas para o armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis, seus equipamentos e acessórios de tanques combustíveis, no ano de 1992, e a partir de 1997 passou a publicar as primeiras normas para disciplinar as atividades de postos e sistemas retalhistas de combustíveis, por meio da Comissão de Estudos para Líquidos Inflamáveis e Combustíveis (MARANHÃO et al, 2007).

Essas normas tratam da construção, instalação e sistemas de proteção de tanques aéreos e subterrâneos, detecção de vazamentos em SASC, poço de monitoramento para detecção de vazamento, controle de estoque, remoção e destinação de tanques subterrâneos usados, dentre outras. Para a elaboração destas diretrizes, a ABNT se baseou em normas internacionais, especificamente a norte-americana.

Desde a publicação realizada pela ABNT, as instalações de tanques e acessórios em postos de combustíveis melhoraram bastante (GOUVEIA, 2004), pois, os equipamentos passaram a oferecer maior segurança, através da adoção de materiais mais adequados, de melhor tecnologia e com características mais rígidas de construção, como por exemplo, o controle de rastreabilidade do material usado na confecção dos tanques. No Quadro 2 são apresentadas as normas, em vigor, que abrangem os postos de combustíveis.

**Quadro 2 - Normas Técnicas para Postos de Combustíveis.**

<b>Número</b>	<b>Título</b>
<b>NBR 13212:2004</b>	Posto de serviço – Construção de tanque atmosférico subterrâneo em resina termofixa reforçada com fibras de vidro, de parede simples ou dupla.
<b>NBR 13312:2003</b>	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono.
<b>NBR 13781:2009</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis – Manuseio e instalação de tanque subterrâneo de Combustíveis.
<b>NBR 13782:2001</b>	Posto de serviço - Sistemas de proteção externa para tanque atmosférico subterrâneo em aço-carbono.
<b>NBR 13783:2009</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis – Posto revendedor veicular (Serviços) – Instalação do sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis – SASC.
<b>NBR 13784:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Seleção de métodos para detecção de vazamentos e ensaios de estanqueidade em sistemas de abastecimento subterrâneo de combustíveis (SASC).
<b>NBR 13785:2003</b>	Posto de serviço - Construção de tanque atmosférico de parede dupla, jaquetado.
<b>NBR 13786:2005</b>	Posto de serviço - Seleção dos equipamentos para sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis.
<b>NBR 13787:1997</b>	Controle de estoque dos sistemas de armazenamento subterrâneo de combustíveis (SASC) nos postos de serviço.
<b>NBR 13895:200</b>	Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem – Procedimentos.
<b>NBR 14605:2000</b>	Sistema de drenagem oleosa.
<b>NBR 14606:2000</b>	Entrada em espaço confinado.
<b>NBR 14639:2001</b>	Instalações elétricas.
<b>NBR 14722:2001</b>	Tubulação não metálica.
<b>NBR 14867:2002</b>	Tubos metálicos flexíveis.
<b>NBR 14973:2004</b>	Remoção e destinação de tanques subterrâneos usados.
<b>NBR 15005:2003</b>	Válvula antitransbordamento.
<b>NBR 15015:2006</b>	Válvulas de esfera flutuante.
<b>NBR 15072:2004</b>	Construção de tanque atmosférico subterrâneo ou aéreo em aço-carbono ou resina termofixa reforçada com fibra de vidro para óleo usado.
<b>NBR 15118:2004</b>	Câmaras de contenção construídas em polietileno.

<b>NBR 15138:2004</b>	Armazenagem de combustível - Dispositivo para descarga selada.
<b>NBR 15139:2004</b>	Armazenagem de combustível - Válvula de retenção instalada em linhas de sucção.
<b>NBR 15205:2005</b>	Armazenamento de combustível – Revestimento interno de tanque instalado, com a criação de parede dupla e espaço intersticial.
<b>NBR 15288:2005</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis — Posto revendedor veicular (serviços) — Plano de atendimento a emergências (PAE).
<b>NBR 15427:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Válvula de segurança da mangueira.
<b>NBR 15428:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Manutenção de unidade de abastecimento.
<b>NBR 15690:2009</b>	Mangueiras de abastecimento, transferência, carga e descarga de combustíveis, biocombustíveis e aditivos.
<b>NBR 17505-1:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 1:  Disposições gerais.
<b>NBR 17505-2:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 2:  Armazenamento em tanque e em vasos.
<b>NBR 17505-3:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 3:  Sistemas de tubulações.
<b>NBR 17505-4:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 4:  Armazenamento em recipientes e em tanques portáteis
<b>NBR 17505-5:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 5:  Operações.
<b>NBR 17505-6:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 6:  Instalações e equipamentos elétricos.
<b>NBR 17505-7:2006</b>	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Parte 7:  Proteção contra incêndio para parques de armazenamento com tanques estacionários.

Fonte: MARANHÃO et al., 2007.

### 3.2.2. O Licenciamento Ambiental no Estado de São Paulo

No ano 2000 foi publicada a Resolução Conama nº 273/00, determinando que o licenciamento dos postos e sistemas retalhistas passasse a ser obrigatório. O não cumprimento desta resolução sujeitaria os proprietários, arrendatários ou responsáveis pelo estabelecimento, ou pelos equipamentos, às penalidades como, multas, suspensão parcial ou total das atividades dos postos, cancelamento da licença de funcionamento ou de permissão para continuar operando, dentre outras medidas (MARANHÃO et al, 2007).

Esta resolução estabelece como competência do órgão ambiental estadual ou municipal a responsabilidade de exigir que os empreendedores das atividades de postos e sistemas retalhistas de combustíveis obtenham as seguintes licenças ambientais:

❖ Licença Prévia (LP): concedida na fase preliminar do planejamento do empreendimento, aprovando sua localização e concepção, atestando a viabilidade ambiental e estabelecendo os requisitos básicos e condicionantes a serem atendidos nas próximas fases de sua implementação;

❖ Licença de Instalação (LI): autoriza a instalação do empreendimento com as especificações constantes dos planos, programas e projetos aprovados, incluindo medidas de controle ambiental e demais condicionantes da qual constituem motivo determinante;

❖ Licença de Operação (LO): autoriza a operação da atividade, após a verificação do efetivo cumprimento do que consta das licenças anteriores, com as medidas de controle ambiental e condicionantes determinados para a operação. As Licenças Prévias e de Instalação poderão ser expedidas concomitantemente, a critério do órgão ambiental competente.

Em 2001, a Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo promulgou a Resolução nº 5/01, que estabeleceu a obrigatoriedade do cadastramento e licenciamento dos postos e sistemas retalhistas de combustíveis. A partir desta resolução, os postos de combustíveis do estado de São Paulo passaram a ser mais fiscalizados e por isso foram identificadas novas fontes de contaminação de solo e águas subterrâneas, sendo atualmente, a atividade que mais contribui para a contaminação do meio ambiente em São Paulo (MARANHÃO et al, 2007).

Em dezembro de 2002 foi estabelecida a Resolução Conama nº 319/02 (subsequente à primeira alteração estabelecida pela Resolução CONAMA 276/01 que modificou o art. 6º § 1º) dando nova redação à Resolução Conama nº 273/00 (artigos 3º e 9º) e dispendo sobre a prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis. Esta nova resolução dá ênfase aos equipamentos e sistemas destinados ao armazenamento e distribuição de combustíveis automotivos, assim como a sua montagem e instalação, determinando que os mesmos devam ser avaliados quanto à sua conformidade, no âmbito do Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade (não mais pelo Sistema Brasileiro de Certificação).

Em janeiro de 2006, a CETESB promulgou a Decisão da Diretoria nº 010-2006-C, estabelecendo novos procedimentos para licenciamento de posto e sistemas retalhistas de combustíveis e outras disposições (MARANHÃO et al, 2007). O licenciamento de postos passou a ser regulamentado pelos seguintes anexos e sub-anexos dessa Decisão:

❖ Anexo I – Procedimento para Licenciamento Ambiental de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis – Roteiro Único

❖ Anexo II – Quadros de Exigências para o Licenciamento Ambiental de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis, contendo 4 sub-anexos;

❖ Anexo III – Roteiro de Inspeção de Tanques Aéreos de Armazenamento de Combustíveis e suas Tubulações;

❖ Anexo IV – Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC), contendo 3 sub-anexos: tabela para determinação do número de sondagens, procedimento para avaliação de gases no solo e procedimento para amostragem de água subterrânea;

❖ Anexo V – Procedimento para Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistema de Armazenamento Aéreo de Combustíveis (SAAC), contendo um único sub-anexo para amostragem de água subterrânea;

❖ Anexo VI – Procedimento para Remoção de Tanques e Desmobilização de Sistema de Armazenamento e Abastecimento de Combustíveis, contendo um único sub-anexo para avaliação de gases no solo;

❖ Anexo VII – Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos – Procedimentos, contendo 3 sub-anexos: tabelas de referência dos Níveis Aceitáveis Baseados no Risco (NABR), bibliografia consultada, glossário de termos utilizados no ACBR.

Em São Paulo, A CETESB já exercia ação fiscalizadora e de caráter corretivo mediante a aplicação de penalidades de advertências e multas desde 1984, com base na Lei Estadual nº 997, de 31 de maio de 1976, e em seu regulamento aprovado pelo Decreto nº 8468, de setembro de 1976 (GOUVEIA, 2004).

### **3.3. Impactos Ambientais sobre o Solo**

O solo é um recurso natural fundamental para o equilíbrio do planeta Terra e para a sustentação da vida. Sua preservação é fundamental por constituir um recurso finito, frágil e não renovável, uma vez que está sujeito a inúmeros impactos e processos de rápida degradação, ao passo que a sua reposição se faz de maneira lenta em escala geológica de tempo. Assim, os efeitos dos impactos ambientais sobre os solos tornam-se difíceis e algumas vezes impossíveis de serem reparados.

Os solos são os grandes responsáveis pelo suporte da biodiversidade nas áreas continentais, além de terem importante papel no controle do ciclo hidrológico e do ciclo do carbono. São a base da produção agrícola, servem de suporte para a maioria das obras de

engenharia, são fonte de recursos de materiais de construção e minerais, além de serem usados como repositório de inúmeros resíduos líquidos e sólidos produzidos pelo homem (CALIJURI & CUNHA, 2013).

### 3.3.1. Comportamento dos Compostos Químico-Orgânicos no Solo

Ao alcançarem o solo, os compostos químico-orgânicos, como os pesticidas ou os hidrocarbonetos, podem seguir por uma ou mais dentre sete vias, podem:

- ❖ se volatilizar para a atmosfera sem sofrerem alteração química;
- ❖ ser adsorvidos pelo solo;
- ❖ se mover solo abaixo, como líquido, na forma de solução, e deixar o solo por processos de lixiviação;
- ❖ sofrer reações químicas dentro ou na superfície do solo;
- ❖ ser decompostos por micro-organismos;
- ❖ ser levados para córregos e rios através do escoamento superficial; e
- ❖ ser absorvidos pelas plantas ou pelos animais do solo, atingindo assim a cadeia alimentar.

O destino específico desses produtos químicos será determinado, ao menos em parte, pelas suas estruturas químicas, que são extremamente variáveis (BRADY & WEIL, 2013). Os principais mecanismos envolvidos no transporte de um soluto (poluente) em um meio poroso (solo) são:

#### 3.3.1.1. *Advecção*

O transporte da substância se dá através do fluxo do fluido no qual a mesma está dissolvida. Se esta substância for inerte, o transporte se dá à velocidade média do solvente e na direção das linhas de fluxo (DYMINSKI, 2006).

#### 3.3.1.2. *Dispersão*

É a combinação de dois mecanismos:

$$\text{DISPERSÃO} = \text{DIFUSÃO} + \text{DISPERSÃO HIDRODINÂMICA}$$

- ❖ Difusão molecular: Decorre de gradientes de concentração do contaminante no domínio do fluxo. A substância tende a migrar das regiões de maior concentração para as de menor concentração. Este processo independe da velocidade do fluido, porém, é influenciado pela turbulência (mistura mecânica).

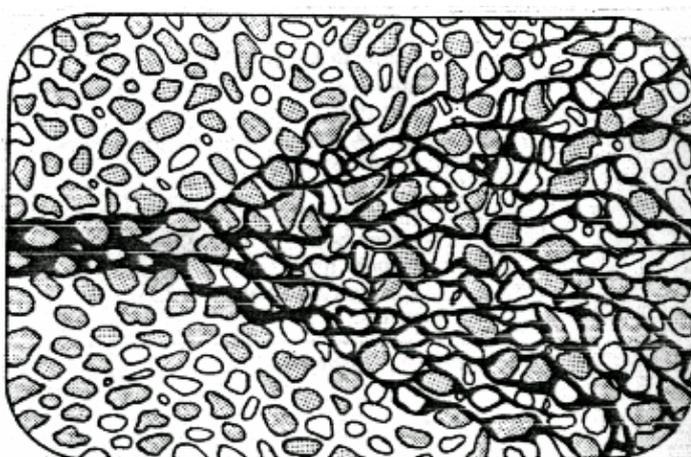
❖ Dispersão hidrodinâmica: A diferença de velocidade de fluxo nos canais (vazios) do solo faz com que a solução se disperse. É de difícil quantificação, mas pode ser descrita matematicamente, considerando diferentes valores nas direções longitudinal e lateral, dependendo das características do meio (solo ou rocha).

$$\text{MECANISMOS DE TRANSPORTE} = \text{DISPERSÃO} + \text{ADVECÇÃO}$$

(regidos pelas Leis de Fick)

Em fluxos a altas velocidades de percolação, o processo predominante de transporte de contaminantes é a dispersão mecânica (Fig. 11). Já em baixas velocidades ( $v < 1,6 \cdot 10^{-10}$  m/s, DYMINSKI, 2006), o contaminante migra através da difusão molecular. A substância se espalha por difusão mesmo em condições hidrostáticas ( $v=0$ ).

Figura 11 - Mecanismo de transporte por dispersão.



Fonte: DYMINSKI, 2006.

### 3.3.1.3. Reações Químicas e Bioquímicas

Muitas vezes, ocorrem reações entre o soluto e o solo, acarretando mudanças na concentração da solução. Estas reações podem acontecer totalmente na fase líquida ou na transferência de substâncias entre esta e a fase sólida do meio poroso ou a fase gasosa (no caso de solos não saturados).

Os processos mais relevantes são aqueles que produzem acumulação do contaminante no solo, pela transferência de substâncias para a fase sólida, recebendo o nome genérico de sorção.

Esta retenção do contaminante pelo solo resulta na diminuição da velocidade da frente de contaminação. Este fenômeno é chamado de retardamento da frente de contaminação. O retardamento é maior em solos mais ativos e diminui com o aumento da velocidade de percolação (tempo disponível para reações é menor).

A taxa de retenção de substâncias pelo solo vai diminuindo com o tempo, até tornar-se nula, atingindo aí sua capacidade de retenção. Os principais tipos de reações que causam transferência de substâncias para a estrutura sólida (e portanto com retardamento da frente de contaminação) são:

- ❖ Adsorção: As substâncias em solução aderem às partículas por forças de atração elétrica, devido a substituições iônicas na estrutura cristalina dos minerais ou quebra de ligações moleculares. Isto ocorre principalmente na fração de argila dos solos, pois, estas partículas possuem grande superfície específica e capacidade de atração de íons.

- ❖ Absorção: processo que envolve retenção de substâncias nos poros do solo.

- ❖ Sorção hidrofóbica: Retenção de substâncias orgânicas na matéria orgânica do solo, caracterizada pelo processo de partição, distribuindo o contaminante entre a solução e a matéria orgânica.

As principais reações causadoras de atenuação das substâncias no solo, por perdas ou transformação em outras substâncias, são:

- ❖ Precipitação: Quando a concentração de um contaminante excede o seu grau de solubilidade no fluido, a sua quantidade em excesso sai de solução, precipitando.

- ❖ Biodegradação: Microrganismos, através de seu metabolismo, transformam moléculas orgânicas em outras menores.

- ❖ Degradação abiótica: Envolve reações de oxidação (perda de elétrons), redução (ganho de elétrons), hidrólise (“quebra” de moléculas pela água) e isomerização.

- ❖ Volatização: Difusão do contaminante na fase gasosa.

- ❖ Decaimento radioativo: Liberação de energia, de forma espontânea, de elementos radioativos, causando diminuição da concentração dos mesmos no solo.

Existem também reações que aumentam a mobilidade dos contaminantes através do solo (efeito geralmente maléfico), dentre elas:

- ❖ Dissolução: Contrário de precipitação, podendo ocorrer, por exemplo, através de lixiviação.

- ❖ Formação de complexos ou quelação: É a formação de uma ligação coordenada entre um cátion metálico e um ânion ou molécula polar (ligante), aumentando a mobilidade potencial do metal, que fica mais solúvel.

- ❖ Co-solvência: O contaminante é dissolvido em mais de um solvente.

- ❖ Ionização: Dissociação de ácidos e bases, aumentando sua mobilidade na água.

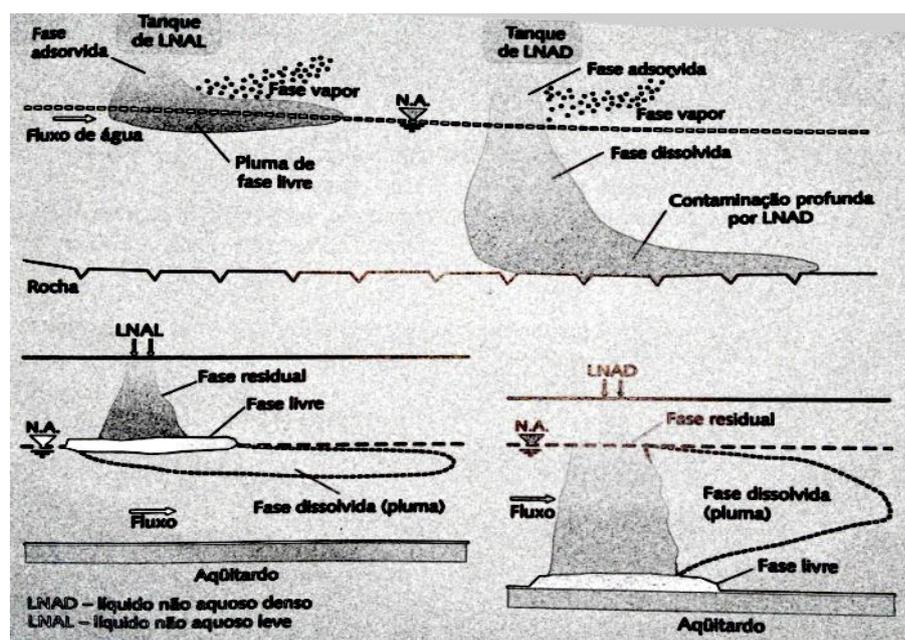
### 3.3.2. Fases da Contaminação por NAPLs

Os combustíveis derivados do petróleo são compostos por um grande número de substâncias orgânicas de diferentes propriedades físicas e químicas, como solubilidade, densidade, polaridade, temperatura de vaporização, entre outras.

Quando ocorre uma contaminação de um curso de água ou de um solo por petróleo ou alguns de seus derivados, eles se espalham pelo ambiente, ficando sujeitos a várias modificações, principalmente, em relação à sua composição. Entre os fenômenos envolvidos nesse processo encontram-se a evaporação de frações de baixo peso molecular, dissolução de alguns componentes hidrofílicos, adsorção às partículas presentes em sedimentos ou solos, oxidação fotoquímica e biodegradação (HARAYAMA et al., 2004 *apud* RESENDE, 2007).

Os compostos podem ser mais densos do que a água, o que facilita sua percolação em sentido descendente pelo aquífero, ou mais leves que a água, tendendo a flutuar no aquífero. Em uma área contaminada por hidrocarbonetos derivados do petróleo, os contaminantes podem ser encontrados na subsuperfície nas seguintes fases (Fig. 12):

Figura 12 - Fases do DNAPL e LNAPL em um vazamento.



Fonte: BOSCOV, 2008.

❖ Residual: apresenta-se na forma de gotas desconectadas presa no interior dos poros. Portanto a fase residual é uma fase de produto separada da água (ou ar; zona saturada ou insaturada) (relacionado à molhabilidade da superfície dos sedimentos pelo NAPL em relação à água ou ar) e que está imóvel em subsuperfície.

❖ Dissolvida: é constituída pela dissolução de compostos polares e por uma fração emulsionada; possui maior mobilidade, movimentando-se junto com a água subterrânea.

- ❖ Vaporizada: é a fase gasosa dos componentes voláteis.
- ❖ Adsorvida: consiste no produto que fica associado à superfície do sedimento devido a forças elétricas, esta fase está relacionada à fração orgânica do solo.
- ❖ Livre: é a fração do óleo que, sujeita a um gradiente hidráulico, percola pelos poros do solo.

Ao longo do tempo, pode ocorrer transferência de massa de contaminante entre as fases mencionadas (BOSCOV, 2008).

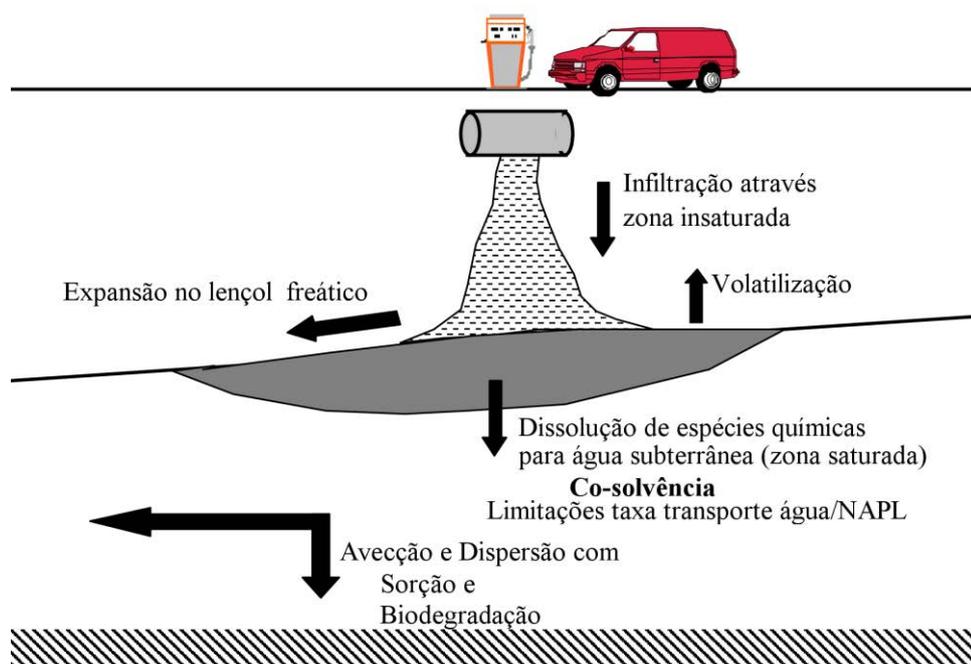
De acordo com as estatísticas da CETESB, entre o período de 1984 até novembro de 2006 (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL, 2006 *apud* MARANHÃO et al, 2007), nas ocorrências de vazamentos de tanques em postos de combustíveis no estado de São Paulo, os produtos mais identificados foram a gasolina e o óleo diesel, com percentuais de 71,1% e 18,6%, respectivamente.

Um vazamento de gasolina ou óleo diesel se assemelha ao comportamento de um contaminante não miscível em água, também chamado de NAPL. Por serem menos densos que a água, ambos seguem o comportamento do LNAPL, geralmente caracterizada por duas regiões na subsuperfície, a área da fonte (LNAPL puro) e uma pluma de contaminação, na qual os contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs) vão se espalhar na franja capilar da zona saturada, enquanto a fração dissolvida é transportada com o fluxo da água subterrânea (MARANHÃO et al, 2007).

Após o derramamento de um NAPL na superfície do terreno, o líquido migra para baixo através da zona não saturada do subsolo. Há, então, a formação de gânglios do líquido, que ficam retidos nos poros do solo, criando uma fase denominada residual. No caso dos LNAPLs, o líquido se deposita no topo da franja capilar. Em presença dos NAPLs com densidade maior que a da água (Dense Non Aqueous Phase Liquids - DNAPLs), o líquido continua a migrar para baixo através da zona saturada, até toda a sua massa ser distribuída como fase residual ou até encontrar uma camada impermeável, formando uma fase livre (MARANHÃO et al, 2007).

A concentração dos contaminantes orgânicos na subsuperfície pode ser afetada por vários processos. Normalmente esses processos incluem (Fig. 13): a infiltração do NAPL na zona insaturada da subsuperfície pelas forças gravitacional e de capilaridade, migração no topo da franja capilar e expansão do NAPL no lençol freático (pluma de contaminação), dissolução do NAPL na água, transporte com a água subterrânea em direção a jusante, bem como perdas por vaporização, sorção e degradação foto ou microbiológica (POWERS et al., 2001 *apud* KAIPPER, 2003)

Figura 13 - Processos de Transporte do NAPL em Subsuperfície.



Fonte: KAIPPER, 2003.

A tendência de um composto se mover será definida pelas suas propriedades físico-químicas (densidade, solubilidade em água, coeficientes de partição octanol/água -  $K_{ow}$ , coeficientes de partição carbono orgânico/água -  $K_{oc}$ , pressão de vapor e constante de Henry), as quais irão interferir no transporte e destino do mesmo (JERNIGAN et al., 1990 apud KAIPPER, 2003).

Os vários processos de transporte dos contaminantes também determinam diferentes rotas de exposição aos seres vivos, pois, a contaminação humana pode ocorrer não somente através da ingestão direta da água e contato com a pele durante o banho, mas também por inalação dos vapores que migraram entre os poros do solo (MARANHÃO et al, 2007).

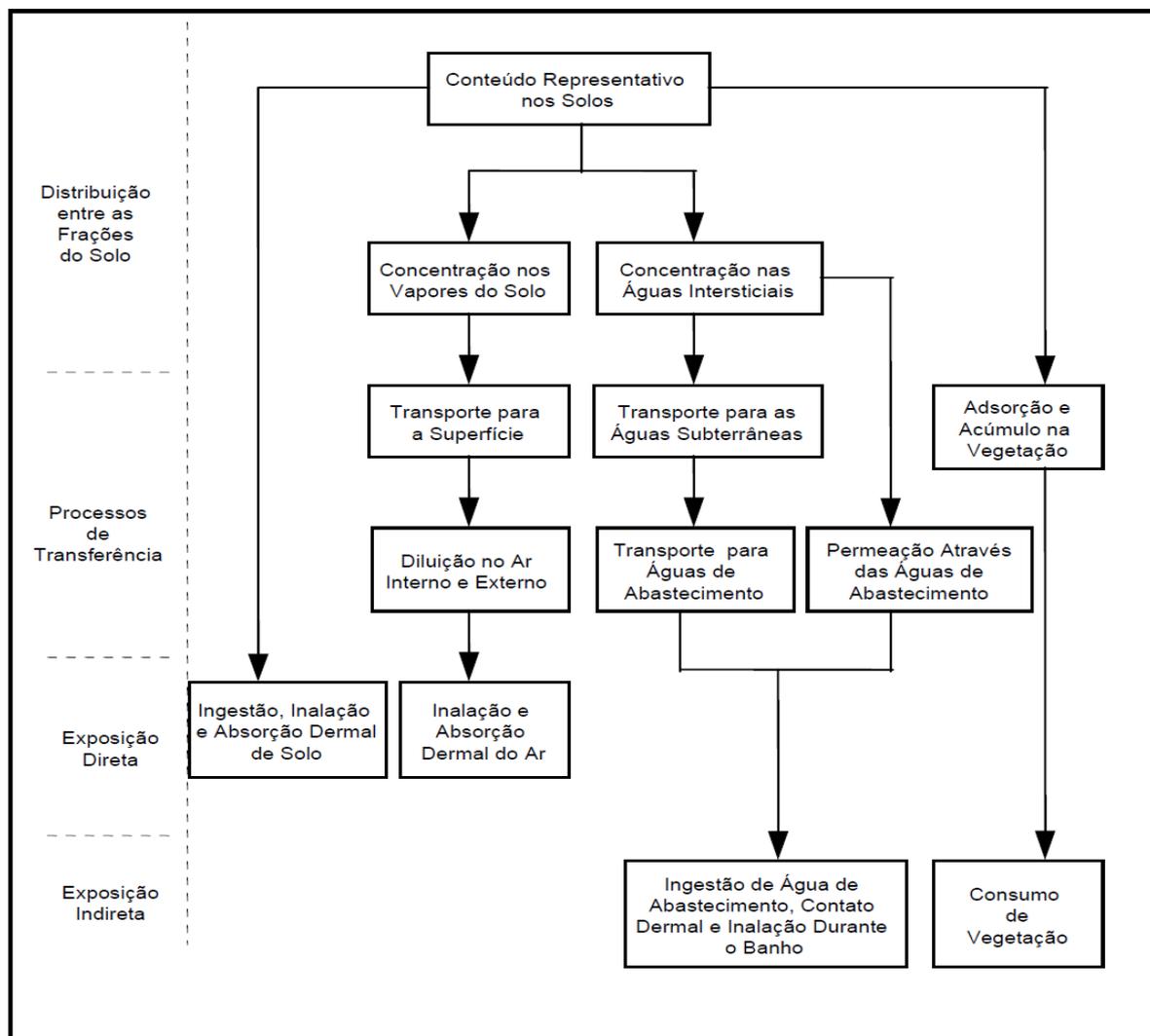
Em razão do grande número de fatores que podem gerar contaminações ambientais, as agências reguladoras estão sendo mais rigorosas atualmente com relação às instalações e os equipamentos utilizados na operação de um sistema varejista de combustíveis através de normas regulamentadoras.

### 3.4. Metodologia de Avaliação de Risco

A Holanda foi o primeiro país a desenvolver padrões de qualidade para solos e águas subterrâneas utilizando critérios numéricos para o controle e prevenção da poluição. A Lei de Proteção do Solo de 1994 do Ministério da Habitação, Planejamento Espacial e Meio Ambiente - VROM estabeleceu os padrões holandeses atualmente em vigor. Os valores

propostos por esta Lei resultaram de pesquisas científicas e conhecimentos adquiridos através de modelos matemáticos de análise de risco.

**Figura 14 - Estrutura Conceitual do Modelo C-Soil.**



Fonte: CETESB, 2006a apud MARANHÃO et al., 2007.

O modelo de análise de risco C-SOIL foi desenvolvido para avaliar a exposição humana a solos contaminados. Os modelos matemáticos do C-SOIL incorporam: distribuição entre as fases do solo; transferência a partir das diferentes fases do solo para o meio (interface) de contato; exposição direta e indireta.

Os cálculos do C-SOIL tem como ponto de partida o conteúdo do solo (VAN DEN BERG, 1991/1994). Segundo a teoria da fugacidade de Mackay & Paterson (1981) é calculada a distribuição entre as fases móveis do solo (água intersticial e vapor). As rotas de exposição disponíveis no modelo são: inalação de ar; inalação de partículas de solo; absorção dermal a partir do solo; ingestão de solos; consumo de água; inalação durante o banho; absorção dermal durante o banho; consumo de produtos agrícolas. O conceito do modelo C-SOIL está apresentado na Fig. 14.

### 3.4.1. Metodologia Aplicada ao Estado de São Paulo

Para uso no Brasil, especificamente no estado de São Paulo, a CETESB utilizou o modelo C-SOIL para elaborar a Lista de Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas. Em 2005, esta Lista foi revisada, tendo sido aprovada pela Diretoria da CETESB através do documento N° 195-2005- E. Diferentemente da Lista Holandesa, a CETESB determinou os valores de intervenção para diferentes cenários e padrões de uso (MARANHÃO et al, 2007). Foram considerados valores de intervenção distintos para áreas agrícolas, residenciais e industriais. A CETESB indica seus valores referenciais da seguinte forma:

❖ VRQ - Valor de Referência de Qualidade: é a concentração de determinada substância, no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a água subterrânea com qualidade natural; esta concentração foi determinada com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do estado de São Paulo. Esses valores devem ser utilizados como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

❖ VP - Valor de Prevenção: é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

❖ VI - Valor de Intervenção: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se o procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição agrícola (considerada como Área de Proteção Máxima – AP<sub>Max</sub>), residencial e industrial. A área será classificada como “Área Contaminada sob Investigação” quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção (VI), indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

A lista da CETESB tem sido largamente referenciada e utilizada por praticamente todos os demais órgãos ambientais brasileiros para definir a necessidade de medidas de proteção

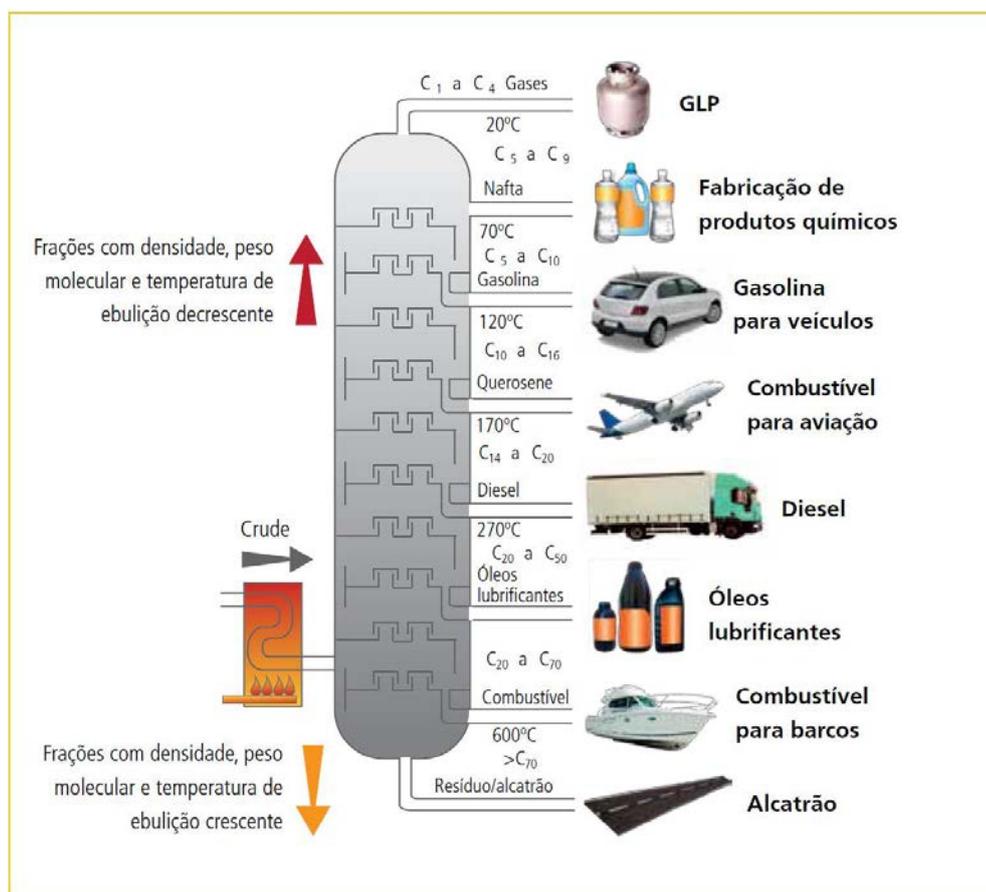
e/ou remediação do solo e águas subterrâneas, visando a proteção das pessoas e do meio ambiente. Ela está sendo utilizada atualmente na norma técnica do CRA, NT-002/2006 e no atual procedimento da CETESB para aplicação da ACBR (Ações Corretivas Baseadas em Risco) (CETESB, 2006a); os Valores de Intervenção (VI) estão sendo utilizados para efeito de comparação com as concentrações obtidas na área impactada (MARANHÃO et al, 2007).

### 3.5. Combustíveis

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos gerados ao longo de 15 a 500 milhões de anos a partir da decomposição da matéria orgânica de plantas aquáticas e animais pré-históricos. A composição do petróleo pode variar dependendo da fonte e do histórico geológico de cada jazida. Estão presentes, no petróleo, diversas classes de hidrocarbonetos como os alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (comumente chamados de naftenos), aromáticos, etc. (MARANHÃO et al, 2007).

Óleo diesel e gasolina são combustíveis produzidos a partir do petróleo pelo processo de craqueamento ou destilação do óleo cru, o qual separa as diversas frações de acordo com as aplicações definidas para as mesmas (Fig. 15).

**Figura 15 - Esquema ilustrativo do processo de craqueamento do petróleo para produção de derivados.**



Fonte: CNT, 2012.

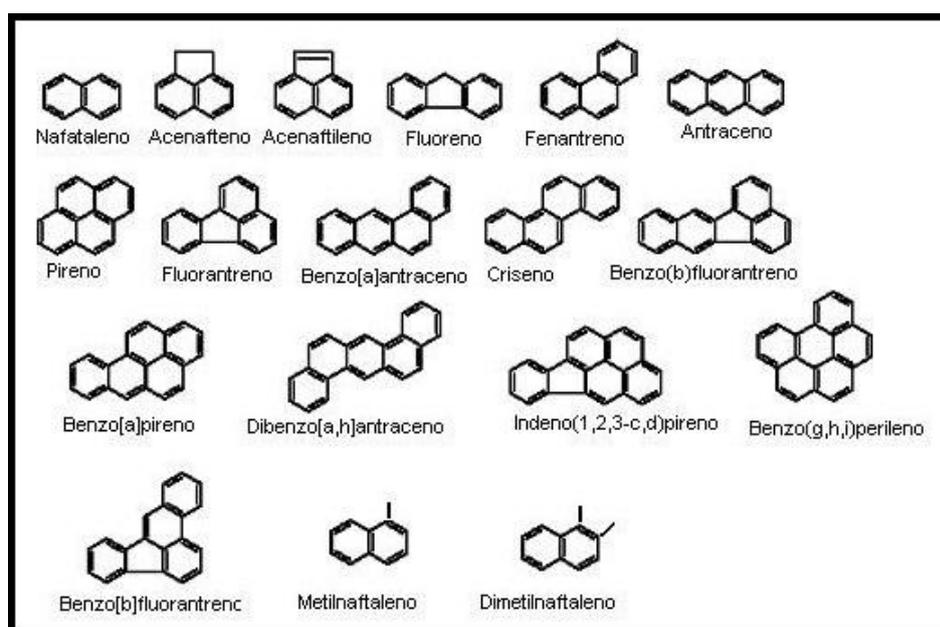
### 3.5.1. Óleo diesel

O óleo diesel é formado por uma mistura de destilados intermediários do óleo cru do petróleo, com hidrocarbonetos variando de 8 a 30 carbonos, sendo composto de aproximadamente 40% de n-alcenos, 40% de iso e cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e menores porcentagens de enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. No entanto, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo e dos métodos utilizados para produzi-lo. No diesel também poderão ser adicionados vários tipos de aditivos (inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e ignição) (LEE et al., 1992 *apud* KAIPPER, 2003).

Na investigação de contaminação por óleo diesel quanto à presença de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) são analisadas amostras de água subterrânea e solo. Neste grupo existe um subgrupo de hidrocarbonetos com característica mais tóxica e que demanda uma maior preocupação, denominado de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), do qual fazem parte os seguintes compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno (MARANHÃO et al, 2007).

Estes compostos semi-voláteis com baixa solubilidade e características recalcitrantes podem persistir por um longo período no ambiente (BARBOSA, 2006). Sabe-se que os HPAs (Fig. 16) e seus derivados estão associados ao aumento da incidência de câncer no homem (MARANHÃO et al, 2007).

**Figura 16 - Principais HPAs relacionados aos compostos presentes no óleo diesel.**



Fonte: MAZZUCO, 2004

Nos EUA, a EPA estabeleceu a inclusão destes 16 HPAs na lista dos contaminantes orgânicos prioritários, motivado pelo alto grau de toxicidade, potencial carcinogênico e mutagênico e ao fato de serem resistentes à biodegradação (KAIPPER, 2003).

#### *3.5.1.1. Tipos de óleo diesel automotivos*

No Brasil, conforme o artigo 2º da Resolução n. 42, de 16 de dezembro de 2009, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Bicompostíveis (ANP), os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em (CNT, 2012):

❖ óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, **sem adição de biodiesel**.

❖ II - óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo Diesel, de uso rodoviário, **com adição de biodiesel** no teor estabelecido pela legislação vigente.

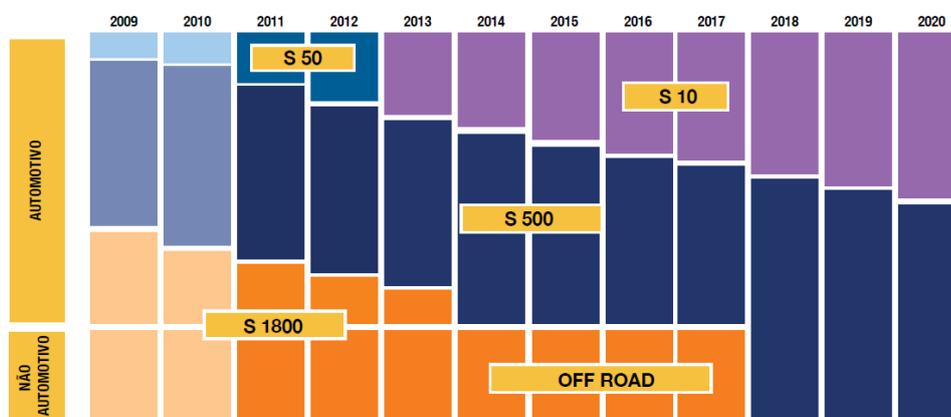
O óleo diesel com adição de biodiesel é conhecido mundialmente pela letra B, mais o número correspondente à quantidade de biodiesel adicionado à mistura. Por exemplo, B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente (CNT, 2012).

Desde 2008, em função da Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, todo óleo diesel nacional disponível ao consumidor final é acrescido de biodiesel. Em janeiro de 2005 alcançou-se a mistura de 5%. Essa mistura é denominada óleo diesel B5. O óleo diesel B5, além de corrigir a lubrificidade do óleo diesel, reduz os níveis de emissão dos veículos. Um dos principais problemas relacionados à utilização do óleo diesel como combustível é o teor de enxofre (S) nele contido. O diesel é constituído pela mistura de gasóleos, querosene e nafta, entre outros elementos químicos, dessa forma sendo constituído por hidrocarbonetos, nitrogênio e enxofre. O diesel, direcionado ao consumidor final, possui 50 mg/kg de enxofre (S50), 500 mg/kg de enxofre (S500) e 1.800 mg/kg de enxofre (S1800) (CNT, 2012).

Em função do alto teor de enxofre no combustível brasileiro, há grandes gastos do governo com o sistema de saúde pública, sobretudo nos grandes centros em que se verifica a maior concentração de poluição atmosférica. O dióxido de enxofre, em contato com a umidade atmosférica, gera o ácido sulfúrico que contribui consideravelmente para a chuva ácida. A chuva ácida pode acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas e insetos não se desenvolvam. Além disso, pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver (CNT, 2012).

A partir de 2013, o óleo diesel S50 será substituído integralmente pelo S10 e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 substituirá o óleo diesel S1800. Desta forma, a partir de 2014, o Brasil usará apenas S10 e S500 para uso rodoviário, conforme cenário 2009-2020 de produção do diesel pela Petrobras (CNT, 2012) (Fig. 17).

**Figura 17 – Cenário de produção do diesel pela Petrobras 2009-2020.**



Fonte: CNT, 2012.

### 3.5.2. Gasolina

A gasolina é constituída basicamente por hidrocarbonetos com número de carbonos que variam de 4 a 8, podendo chegar até 12 carbonos e tendo pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Estes hidrocarbonetos são, em geral, mais "leves" do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois, são formados por moléculas de menor cadeia carbônica; eles têm estruturas moleculares diversas e podem estar classificados em grupos de acordo com os tipos de cadeias carbônicas: n-parafinas, isoparafinas, naftênicos, olefinicos e aromáticos (MARANHÃO et al, 2007). A composição molar da gasolina está apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3 - Composição Molar da Gasolina por Tipo de Grupo e Nº de Carbonos.**

Nº de Carbonos	n-Parafinas	Isoparafinas	Naftênicos	Olefinicos	Aromáticos	% por igual nº de carbonos
C4	1,94	-	-	-	-	1,94
C5	1,61	3,60	0,29	0,05	-	5,55
C6	0,27	2,00	0,21	0,04	0,04	2,56
C7	0,05	1,74	0,14	-	50,90	52,80
C8	6,41	27,60	2,29	-	0,08	36,40
C9	-	0,40	-	-	-	0,40
C10	-	0,01	0,02	-	0,02	0,052
C11	-	0,01	-	-	-	0,01
<b>Percentual por Grupo</b>	10,28	35,40	2,95	0,09	51,04	-

Fonte: CATALUÑA & SILVA, 2005.

Os maiores problemas relacionados com a contaminação por gasolina são atribuídos à presença dos hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTEX (benzeno, tolueno,

etilbenzeno e xilenos), constituintes da gasolina mais solúveis em água e com maior potencial de migração na água subterrânea, contribuindo para a expansão da pluma de contaminação. Estes contaminantes também são considerados substâncias perigosas por serem depressantes do sistema nervoso central, podendo causar leucemia (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Outro fator importante que deve ser considerado na avaliação da contaminação por gasolina é que este combustível é comercializado, na maioria dos estados brasileiros, através de uma mistura de 80 % gasolina e 20% álcool etílico anidro combustível (AEAC), ou o etanol anidro (conforme disposto na Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), n.º 35, de 22 de fevereiro de 2006) (MARANHÃO et al, 2007).

A partir da década de 1970, foram intensificados os esforços, em todo o mundo, para diminuir a poluição causada pelos gases de escape dos veículos. As entidades governamentais de proteção ao meio ambiente estabeleceram limites para a emissão dos principais poluentes: o CO (monóxido de carbono), os HC (hidrocarbonetos não queimados) e os NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrogênio). Esses limites, cada vez mais severos, obrigaram os fabricantes de veículos a aprimorarem os projetos de seus motores e a abrirem mão de dispositivos especiais, os conversores catalíticos, para reduzir os poluentes (PONTES, 2002).

Como consequência, houve também a eliminação de derivados de chumbo da gasolina uma vez que esse metal envenena os catalisadores utilizados além de ser ele próprio um poluente que causa sérios danos à saúde humana. A composição da gasolina sofreu novas alterações, já que era preciso manter a octanagem elevada sem usar CTE ou CTM (chumbo-tetraetila e chumbo-tetrametila). Novos aditivos surgiram como o MTBE (metil terciário butil-éter), o ETBE (etil terciário butil-éter), o TBA (álcool butílico terciário), o MMT (metil-ciclopentadienil-manganês tricarbonila), etc; houve também o aumento do teor de aromáticos e de olefinas (PONTES, 2002).

No Brasil, foi desenvolvida uma tecnologia própria com a adição do etanol anidro à gasolina. O etanol elimina a necessidade do uso do chumbo, disponibiliza moléculas de oxigênio que melhoram a queima dos hidrocarbonetos e mantém a octanagem do combustível composto. A octanagem é a medida da capacidade da gasolina de resistir à detonação que leva à perda de potência e pode causar sérios danos ao motor. Assim, quanto maior a octanagem da gasolina, maior a sua resistência a elevadas pressões e temperaturas, possibilitando uma maior taxa de compressão do motor e, conseqüentemente, um melhor rendimento.

Estudos revelaram que o etanol presente na gasolina comercial brasileira aumenta a solubilização dos hidrocarbonetos de petróleo na água através do efeito de co-solvência, ou seja, as plumas de compostos BTEX poderão ter maiores concentrações em derramamentos de gasolina misturada com etanol do que em derramamentos de gasolina pura (KAIPPER, 2003).

Análises experimentais realizadas em laboratório revelaram que o aumento da massa total de BTEX atingiu aproximadamente 30%, para uma fração de etanol na fase aquosa de 10%. Este efeito foi mais significativo para os xilenos que são os compostos menos solúveis dentre os BTEX. Como o efeito de co-solvência é maior para os constituintes da gasolina mais hidrofóbicos (COH - Compostos Orgânicos Hidrofóbicos), é provável também que altas concentrações de etanol na água do aquífero facilitem uma maior solubilização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs, que conforme já apresentado são altamente nocivos à saúde humana (FERNANDES & CORSEUIL, 1999).

Outro produto adicionado à gasolina brasileira é o MTBE (éter metílico terc-butílico), mas, neste caso, quase que exclusivamente no estado do Rio Grande do Sul é utilizado como substituto do etanol. Embora não tenha o efeito de co-solvência do álcool, não aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo na água, o MTBE tem outros efeitos danosos como: causa odor e sabor à água, mesmo em baixas concentrações (100 µg/L); resistência à degradação biológica; suspeitas de ser um agente potencialmente cancerígeno aos seres humanos; além de causar dor de cabeça, náuseas, dificuldade de respiração, irritação nasal e nos olhos, desorientação e erupções na pele (MARANHÃO et al, 2007).

Atualmente existe um movimento internacional contra o uso do MTBE na gasolina; o estado da Califórnia proibiu a utilização em 1999 e depois a EPA recomendou a eliminação do uso deste produto em todo os EUA. Além de todo o risco à saúde humana, a adição de agentes oxidantes (álcool e MTBE, dentre outros) também influencia na composição da gasolina e conseqüentemente no comportamento dos seus constituintes no aquífero e no solo (MARANHÃO et al, 2007).

A especificação brasileira para a gasolina automotiva é estabelecida pelo Conselho Nacional do Petróleo NORMA-CNP 01/REV. 2 que acompanha a Resolução nº 1/75 de 7 de janeiro de 1975. Os testes de qualidade devem ser realizados nos próprios postos de abastecimento e pelos laboratórios da rede de distribuição do combustível.

#### *3.5.2.1. Tipos de gasolina automotivas*

No Brasil, com base no seu índice de octano, as gasolinas automotivas têm sido classificadas, de modo geral, em dois tipos, de acordo com especificações na ANP: gasolinas tipo A e tipo C, podendo ainda ser diferenciadas em Regular e Premium.

A Gasolina Tipo A é a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Não possui álcool etílico anidro em sua composição. O álcool etílico anidro é adicionado nas bases das distribuidoras. Esta gasolina não é, portanto, comercializada diretamente ao consumidor final.

Já a Gasolina Tipo C é a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em automóveis, motos, embarcações náuticas, etc. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras a partir da adição do álcool etílico anidro à gasolina tipo A.

A Gasolina C-PREMIUM apresenta uma formulação especial, pois, tem maior octanagem e, portanto, maior resistência à detonação que a gasolina comum. Também contém álcool etílico anidro em sua composição. Foi desenvolvida pela Petrobrás para atender os veículos nacionais e importados com altas taxas de compressão e alto desempenho que tenham a recomendação do fabricante de utilizar um combustível com elevada resistência à detonação. Além disso, é menos poluente que a gasolina comum.

Por fim, temos a Gasolina Aditivada que se diferencia devido ao acréscimo de um pacote de aditivos multi-funcional que tem como principal vantagem as características detergentes-dispersantes. Com isto, minimiza-se a formação de depósitos nos carburadores e nos bicos injetores, bem como no coletor de admissão e nas hastes das válvulas de admissão. Isto reduz o intervalo de limpeza dos bicos injetores e carburadores além de maior segurança como, por exemplo, reduz a probabilidade de falha em uma ultrapassagem, o que poderia provocar um acidente.

### 3.5.3. Álcool hidratado

Como o problema de importação de petróleo tornou-se cada vez mais sério, onerando o país de maneira brutal, foi criado em 1975 um programa chamado Proálcool, em que o Brasil incentivaria o uso do álcool hidratado em veículos com motores projetados para utilizar esse combustível.

O álcool hidratado é um derivado com graduação alcoólica em torno de 93,2° INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas - Percentual de álcool (em peso) de uma mistura hidro alcoólica à temperatura padrão de 20°C), em geral utilizado como combustível automotivo (SEJIMO, 2011).

### 3.5.4. Álcool anidro

O álcool anidro, utilizado como aditivo para aumento da octanagem da gasolina, possui um teor alcoólico superior a 99,3° INPM (SEJIMO, 2011). Este combustível não é utilizado para veículos movidos a álcool, para este fim utiliza-se o álcool etílico hidratado.

As vantagens ou desvantagens do uso de misturas gasolina-álcool nos motores de combustão interna têm sido comentadas e discutidas por inúmeros especialistas e técnicos. É farta a literatura existente sobre o assunto e existem duas correntes fortes, uma favorável e

outra desfavorável. Mesmo nos Estados Unidos, houve adeptos das duas escolas e também os norte-americanos usaram misturas gasolina-álcool e gasolina-benzol (IBP – 2012).

Se aceita hoje que, em proporções até o máximo de 15% ou 26% de álcool em volume, a utilização de misturas de gasolina-álcool traz vantagens apreciáveis. Em verdade, o problema do uso do álcool anidro é uma questão de preço. Sendo o álcool mais caro e tendo usos mais nobres em petroquímica, sua utilização em misturas carburantes vem diminuindo ou desaparecendo nos países de indústria petroquímica avançada. Também concorre para isto o fato de tais países terem processo de refinação que fornecem gasolinas de elevada octanagem, como o craqueamento e reforma catalítica, alquilação, polimerização, isomerização, etc. Os aspectos técnicos mais interessantes de ressaltar na adição de álcool são (IBP – 2012):

- ❖ O álcool aumenta a octanagem da gasolina. Esse aumento depende da composição da gasolina e principalmente do nível de octanagem dela. Nos baixos níveis de octanagem, o álcool tem excelente valor de mistura (*blending value*).

- ❖ O álcool tem elevado calor latente de vaporização (205 cal/g) comparado com a gasolina (80 cal/g), o que aumenta o resfriamento no motor, influenciando favoravelmente a resistência à detonação.

- ❖ O uso de álcool traz uma economia de dólares por diminuir a importação de óleo cru. Com a atual crise do petróleo e os preços vigentes, esta é uma vantagem importante.

- ❖ Permite o aproveitamento do excesso de produção de álcool-anidro produzido pelas usinas açucareiras.

- ❖ A proporção ideal de álcool nas misturas é de 15% em volume, conforme estudos técnicos realizados em vários países.

- ❖ O álcool reduz a poluição ambiental provocada pelas emissões do escapamento dos veículos.

Vários estudos realizados tanto no Brasil como no exterior revelaram que as emissões são mais baixas para o álcool do que para a gasolina. Os norte-americanos e os europeus têm estudado mais o metanol que é mais barato do que o etanol e pode ser produzido a partir de matérias-primas abundantes como o gás natural, o carvão e a madeira (IBP, 2012).

Um cuidadoso estudo efetuado pela Universidade de São Paulo revelou que no caso do etanol a emissão de CO foi 65% menor, a de HC foi 69% menor e a de NO<sub>x</sub> foi 13% menor. No entanto, a emissão de aldeídos aumentou em 400% em relação à gasolina, o que também é motivo de preocupação (IBP, 2012).

A especificação da ANP, atualmente, para a gasolina automotiva prevê uma adição de 20% de álcool anidro (etanol), o que melhora bastante o problema da poluição por veículos

nos locais de tráfego intenso como os centros de São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, etc. (IBP, 2012).

O etanol é o aditivo oxigenado mais utilizado há pelo menos 30 anos no país, podendo atingir uma porcentagem de até 25% em volume na gasolina comercial brasileira, além de ser combustível substituto para uma parcela dos veículos do país. O etanol pode ser degradado no ambiente de subsuperfície em condições aeróbias e anaeróbias muito mais rápido do que os constituintes da gasolina. O rápido consumo de etanol em subsuperfície provoca uma alta demanda de oxigênio e elevada utilização dos receptores de elétrons disponíveis, que poderiam ser utilizados na biodegradação dos compostos BTEX, aumentando, assim, a persistência destes no ambiente (CORSEUIL et al. 1998; ALVAREZ & HUNT 2002; LOVANH et al. 2002).

Os compostos BTEX são caracterizados pela alta pressão de vapor e relativa solubilidade em água. Benzeno e tolueno dissolvem preferencialmente na água subterrânea quando comparados com o etilbenzeno e os xilenos, os quais têm menor solubilidade e são mais recalcitrantes à biodegradação (KAPLAN et al., 1997 *apud* BARBOSA, 2006).

### **3.6. Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs)**

A formação de hidrocarbonetos voláteis torna-se um fator relevante de impacto ambiental, no que diz respeito às indústrias petroquímicas, estando presentes em todas as etapas do processo, desde a produção do combustível até a sua distribuição. Nessas indústrias, as principais emissões dos compostos orgânicos voláteis (COVs - VOCs), como benzeno e tolueno, na pressão de vapor próxima ou acima da atmosférica, estão relacionadas com a carga, descarga e armazenamento dos combustíveis (MACHADO, 2012).

Os COVs podem causar impactos em todas as esferas, isto é, na física (devido as emissões de COVs com a formação de ozônio), biótica (devido as emissões de COVs com danos a flora e fauna) e antrópica (devido as emissões de COVs expor as pessoas a hidrocarbonetos) (JUNQUEIRA, 2005). O grande interesse na determinação de COVs muitas vezes, se concentra nos compostos de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, também conhecidos por BTEX, devido seus altos índices de toxicidade (OLIVEIRA, 2007 *apud* MACHADO, 2012).

### **3.7. BTEX**

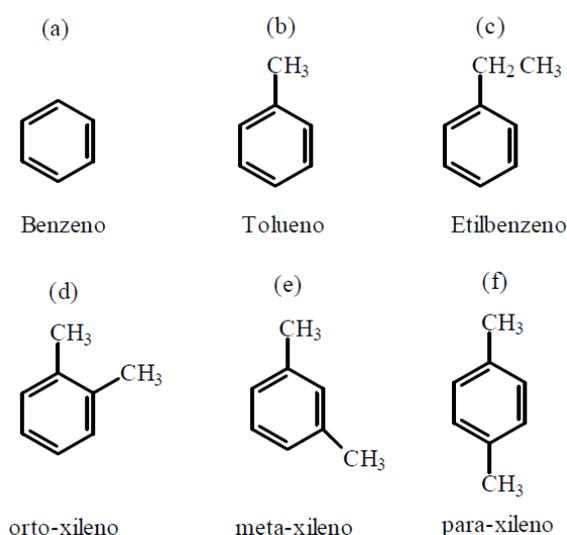
Os compostos aromáticos são aqueles que possuem em sua estrutura um ou vários anéis aromáticos, caracterizados pelas duplas ligações alternadas, originando um fenômeno chamado de ressonância. O benzeno e outros alquilbenzenos são compostos aromáticos que

possuem apenas um anel aromático. Entre esses hidrocarbonetos monoaromáticos, encontra-se uma classe particular de compostos denominados BTEX (Fig. 18): benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (RESENDE, 2007).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, BTEX, são compostos líquidos voláteis, incolores, com cheiro característico, altamente inflamável, apresentando pontos de ebulição relativamente baixos (80° à 138°), por isso, evaporando-se rapidamente. São compostos com considerável solubilidade em água (150-1800 mg/L), estando dentre os mais móveis e potencialmente tóxicos compostos quando liberados no ambiente (VIEIRA, 2004; MACHADO, 2012).

São contaminantes comuns de solos e águas, geralmente utilizados numa série de atividades industriais: extração de metais, pintura, têxtil, processamento de madeira, produtos químicos, pesticidas, detergentes e produtos do tabaco (CHAKRABORTY & COATES, 2004 *apud* RESENDE, 2007).

**Figura 18 - Estruturas químicas das moléculas dos compostos BTEX.**



**Fonte: RESENDE, 2007.**

Esses hidrocarbonetos podem chegar ao meio ambiente através da descarga dos efluentes industriais e também através de acidentes durante o processo de produção, transporte e estocagem. Entretanto, a grande parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades de refinarias de petróleo e seus derivados, em especial, a gasolina, cuja composição pode variar de 10 a 60% de compostos BTEX (GÜLENSOY & ALVAREZ, 1999 *apud* RESENDE, 2007).

Apresentam uma cinética específica quando presentes no meio. Durante migração através de solos e sedimentos em cursos d'água, a fração mais polar (compostos nitrogenados, sulfurados e oxigenados, n-alcanos de pequena cadeia e pequenos hidrocarbonetos

aromáticos) é capaz de sofrer maior espalhamento em superfície e em profundidade, enquanto a fração menos polar permanece adsorvida às partículas do solo (JOVANCICEVIC et al., 2005 *apud* RESENDE, 2007).

Dependendo da concentração e do tempo de exposição, podem causar sérios riscos à saúde, podendo gerar fadiga, irritação no nariz, olhos e garganta, fraqueza, confusão mental, convulsões, coma e até a morte. O benzeno é considerado o mais tóxico dentre os constituintes por ser potencialmente carcinogênico (MELLO, 2007 *apud* MACHADO, 2012). No entanto, o tolueno é encontrado em concentrações maiores, quando comparado as dos demais constituintes (PICELI, 2005 *apud* MACHADO, 2012).

Em relação às águas, o tolueno, etilbenzeno e os xilenos possuem padrão de potabilidade para consumo humano de 170, 200 e 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente, segundo a Portaria N° 518 do Ministério da Saúde. O benzeno é considerado o mais tóxico dentre os BTEX por se tratar de um composto carcinogênico, com padrão de potabilidade de 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (BRASIL 2005 *apud* MACHADO, 2012).

Apesar dos efeitos causados pela contaminação dos BTEXs na atmosfera, ainda não existe no Brasil regulamentação para controle da emissão desses poluentes, existindo apenas, estabelecidos pela legislação, níveis aceitáveis de BTEX em água para consumo humano e solo (LABORSOLOS, 2005 *apud* MACHADO, 2012).

### **3.8. Remediação**

Em julho de 2009, foi sancionada a Lei 13.577 que estabelece diretrizes e procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. A lei estabelece uma obrigatoriedade de atualização contínua do cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas, determina as condições para a aplicação dos procedimentos para o gerenciamento dessas regiões, enfatizando ações relativas ao processo de identificação e remediação, a seleção de locais mais importantes, a criação de mecanismos econômicos para financiar a investigação e também remediação, além de apoiar futuros processos e iniciativas para a revitalização de regiões industriais abandonadas (GEOTECNIA AMBIENTAL, 2003).

As novas regras contidas na lei exigem que as empresas atuantes no Estado de São Paulo paguem multas de até R\$ 50 milhões de reais à CETESB, caso realizem infrações ambientais que desrespeitem a legislação. Se for identificada a contaminação de um terreno, a empresa proprietária deverá apresentar uma garantia bancária de 125% do custo estimado para a solução do problema. Esse valor estipulado poderá ser usado caso a empresa descumpra o cronograma. Toda área contaminada deve ser analisada e gerenciada para que se evite a exposição dos moradores à contaminação. O empreendimento imobiliário só poderá

ser construído depois que o local passar por todas as etapas de análise e remediação proposta para o caso (GEOTECNIA AMBIENTAL, 2003).

A estratégia remediação/ limpeza do solo e aquífero deve atender aos valores de concentração de solos e água subterrânea, estabelecidos pela avaliação de risco. Para isso, é realizada a escolha da metodologia de remediação adequada, assim como as metas. A remediação tem diversos objetivos, dentre eles: *a remoção de fonte de contaminação; a redução de contaminação do solo e água subterrânea a níveis aceitáveis ambientalmente e a redução de riscos ambientais ou de exposição de trabalhadores e usuários do local e do recurso.*

Segundo a USEPA (1991), um plano típico de remediação possui quatro fases principais (MARIANO, 2006):

- ✓ contenção do produto livre e produto dissolvido;
- ✓ remoção do produto livre;
- ✓ remoção do produto dissolvido;
- ✓ remoção do produto adsorvido.

Após a implementação das ações de remediação, elas deverão ser avaliadas quanto à eficácia e cumprimento das metas estabelecidas. A remediação de uma área contaminada pode ser feita de duas maneiras, *in situ* ou *ex situ*.

❖ As remediações *in situ* podem ser realizadas por: *Sistema de bombeamento (pump and treat); Sistema de Air Sparging; Sistema de Extração de vapores (soil vapor extraction); Sistema de Extração Multifásica (MPE); Processos Oxidativos Avançados (POA); Barreiras Reativas; Barreiras Hidráulicas; Funnel Gate; Biorremediação.*

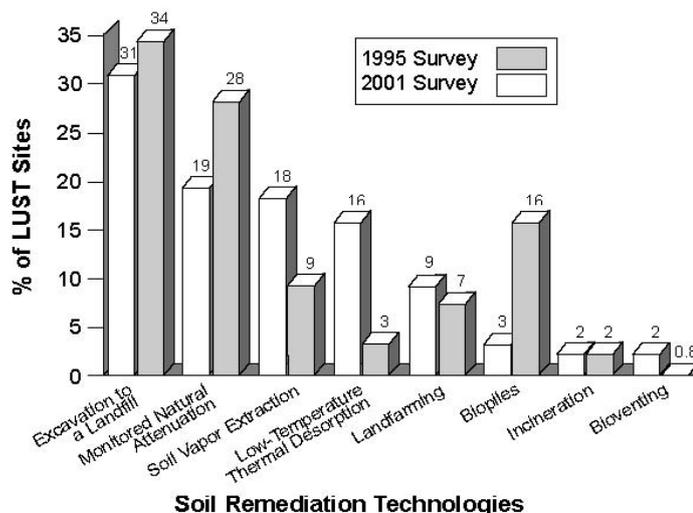
❖ As remediações *ex situ* envolvem a *escavação, remoção e tratamento/destinação final adequada.* As destinações podem ser para *Aterros KI/KII, Co-processamento, Incinerador, TDU – unidade de dessorção térmica e Biopilha.* As demais técnicas empregadas podem ser a *Recuperação de fase livre, Atenuação natural monitorada, Cobertura resíduo/solo contaminado, Biosparging, Barreira física, Encapsulamento geotécnico, Bioventing, Lavagem de solo, Decloração reativa e Fitorremediação.*

Atualmente existe uma preocupação e conscientização da sociedade em relação à qualidade ambiental, pois, a população vem tornando-se mais crítica e participativa, exigindo atuações cada vez maiores das autoridades. Desta forma, em função da crescente demanda em relação ao gerenciamento de áreas contaminadas, avanços significativos ocorreram nas últimas décadas nos estudos que visavam à recuperação ambiental (SPILBORGHS, 1997 *apud* MARIANO, 2006).

Diversas tecnologias de remediação têm sido desenvolvidas e consolidadas principalmente pelos países desenvolvidos. O Brasil, hoje mais preocupado com seus locais contaminados, começa a desenvolver suas próprias tecnologias e também a adaptar as tecnologias já estabelecidas às nossas condições ambientais (MARIANO, 2006).

As tecnologias mais utilizadas nos EUA para remediação de solos contaminados por vazamentos em tanques subterrâneos de armazenagem (*Underground Storage Tanks-UST*) são as que estão apresentadas na Fig. 19.

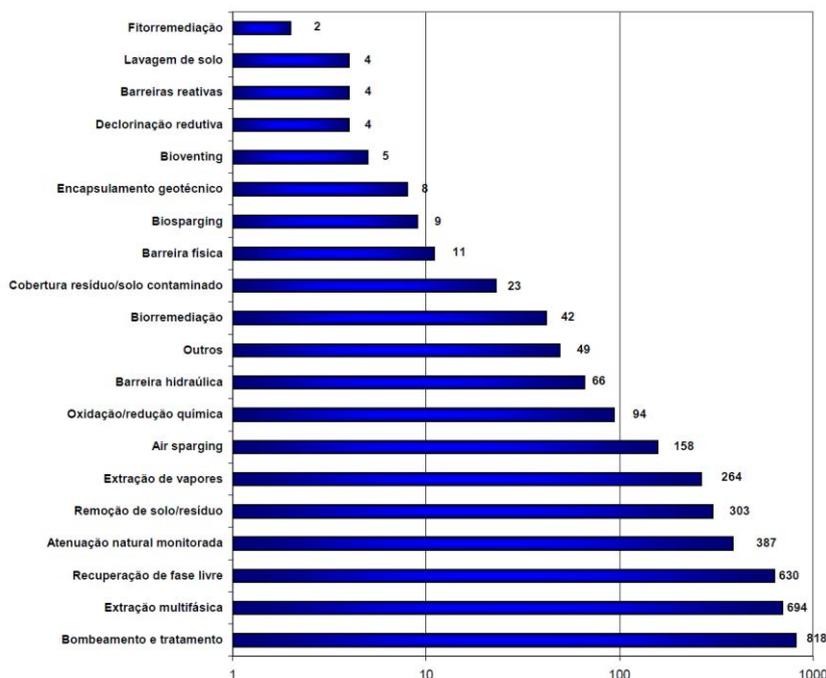
Figura 19 - Tipos e freqüências de aplicação de tecnologias de remediação de solo.



Source: Kostecki, Paul and Marc Nascarella, "Lust Cleanup Landscape Changing: Landfilling Still In, Pump and Treat on the Way Out," *Contaminated Soil Sediment and Water*, January/February 2003.

Fonte: EPA, 2004 *apud* MARANHÃO et al. 2007.

Figura 20 - Constatação de técnicas de remediação implantadas.



Fonte: CETESB, 2011.

A Fig. 19 foi obtida através do relatório da EPA “*Cleaning Up the Nation’s Waste Sites: Markets and Technology Trends- Edição 2004*” (CLEANING UP THE NATION’S WASTE SITES, 2006), que foi baseado em pesquisas realizadas por esta agência em 1995 e em 2001. Nesta pesquisa, os dados não são exclusivamente de tanques subterrâneos de postos de combustíveis, mas também de indústrias, de particulares, do governo, dentre outros (MARANHÃO et al., 2007).

O Estado de São Paulo, em função de sua intensa industrialização, apresenta uma situação mais crítica em relação a esta questão. Desta forma, a CETESB têm desenvolvido manuais e adaptado legislações, principalmente com base na Lista Holandesa (CETESB, 1996), com vistas ao controle das áreas suspeitas de contaminação ou comprovadamente contaminadas. Neste sentido, destaca-se o *Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*, que tem por função fornecer informações e metodologias a serem utilizadas para solucionar os problemas gerados por áreas contaminadas, desde a investigação preliminar até a proposição de técnicas de remediação (MARIANO, 2006).

No Estado de São Paulo, a CETESB possui estatísticas para as técnicas de remediação mais adotadas, considerando dados desde 2002 até dezembro de 2011 (Fig. 20).

### 3.8.1. Remediação da Zona Vadosa

A remediação da zona não saturada tem por objetivo evitar a contaminação da zona saturada, por ser considerada uma fonte secundária de contaminação, onde os processos de infiltração promoveriam a lixiviação e o transporte de poluentes para o aquífero (BITTON e GERBA, 1984; USEPA, 1990 e CHAPELLE, 1993 *apud* MARIANO, 2006). As técnicas de remediação da zona não saturada e da saturada podem ser realizadas “*ex situ*”, ou seja, através da retirada do material contaminado para posterior tratamento ou “*in situ*”, quando o material não é retirado (Quadro 3).

**Quadro 3 - Técnicas de remediação para zona não-saturada.**

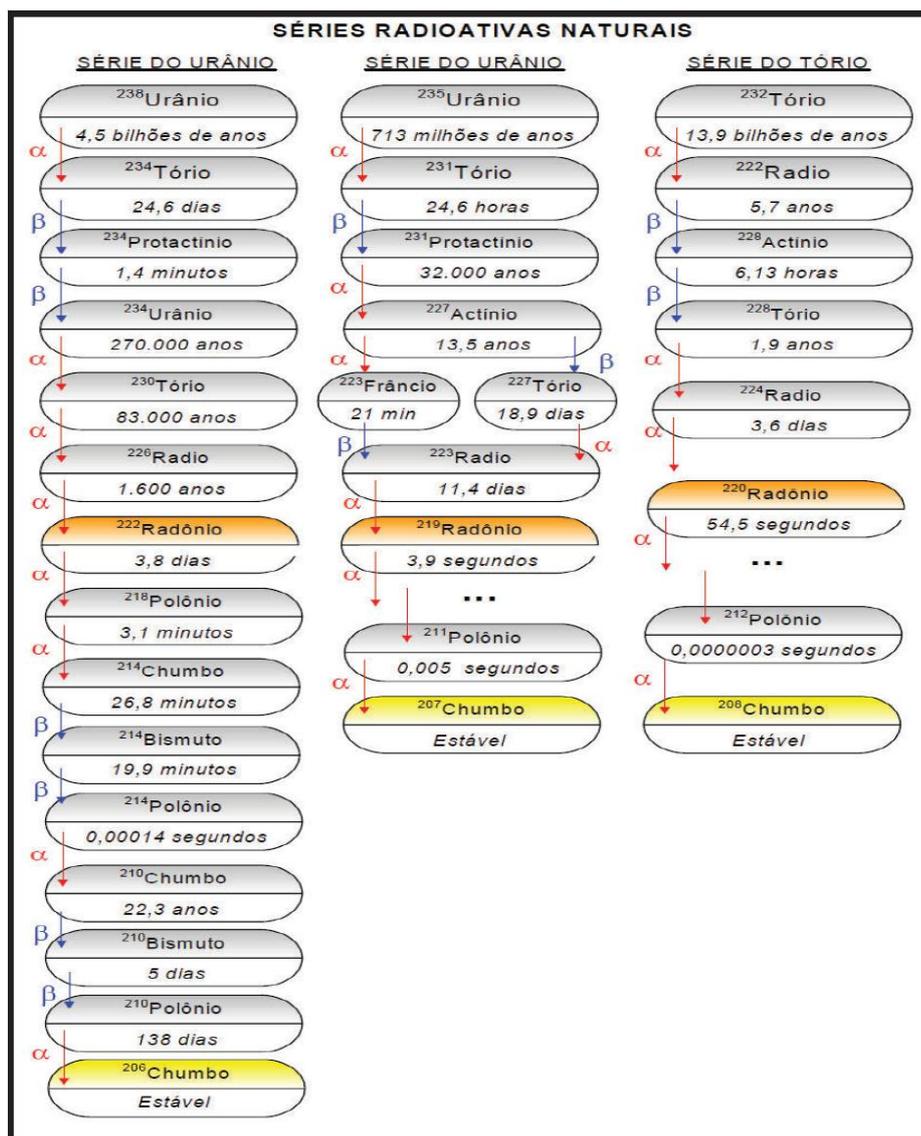
Tratamentos “ <i>ex situ</i> ”:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lavagem de solo (<i>soil wash</i>)</li> <li>• incineração</li> <li>• biorremediação:</li> </ul>
Tratamentos “ <i>in situ</i> ”:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lavagem de solo (<i>soil flushing</i>)</li> <li>• extração de compostos orgânicos voláteis (<i>SVE, bioventing</i>)</li> <li>• biorremediação</li> </ul>

Fonte: MARIANO, 2006.

## 3.9. Radioatividade

Na natureza existem três séries radioativas que regem a formação e desintegração dos radionuclídeos, também chamadas de famílias de elementos radioativos: urânio, actínio e tório (BARBOSA, 2011) (Fig. 21).

Figura 21 - Séries radioativas naturais.



Fonte: CNEN, 2004; LYMAN, 1997 *apud* MAFRA, 2011.

### 3.9.1. Radiações Corpusculares

Dentre elas destacam-se os: elétrons, prótons, nêutrons, mésons  $\pi$ , dêuterons e as partículas alfa. Assim como as radiações eletromagnéticas, as radiações corpusculares, quando providas de energia suficiente, atravessam a matéria, ionizando átomos e moléculas, consequentemente, alterando seu comportamento químico.

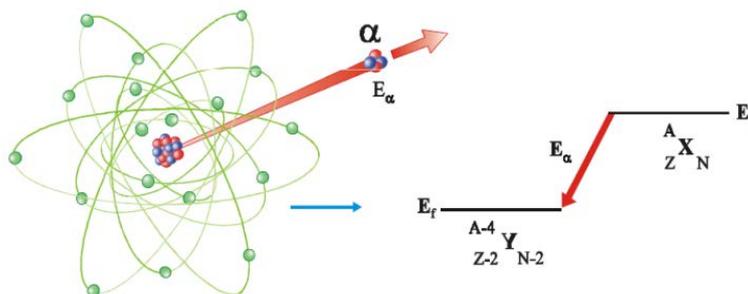
As radiações podem comprometer seriamente os organismos, pois, sua ação sobre as células pode comprometer a estrutura genética e promover mutações. No entanto, sua ação destrutiva pode ser utilizada também de forma benéfica, como é o caso da radioterapia, que visa destruir células cancerígenas.

Embora as radiações produzam efeitos gerais semelhantes nos seres vivos, cada uma possui uma natureza particular, como apresentado a seguir.

### 3.9.1.1. Radiação alfa ou partículas alfa ( $\alpha$ )

As partículas  $\alpha$  são núcleos de átomos de hélio, constituídos de dois nêutrons e dois prótons ( $Z=2$ ) (Fig. 22). Devido a sua configuração ( $\alpha_2^4$ ), trata-se de uma partícula pesada em comparação com o elétron.

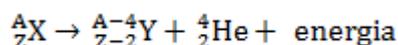
Figura 22 - Emissão de partículas alfa ( $\alpha$ ).



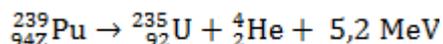
Fonte: TAUHATA, 2003.

Os núcleos alfa-emissores tem peso atômico elevado e, para alguns, a emissão pode ocorrer espontaneamente. Quando o número de prótons e nêutrons é elevado, a repulsão elétrica entre os prótons pode superar a força nuclear atrativa e a instabilidade origina a emissão alfa.

O decaimento alfa gera modificações nucleares descritas como:



Exemplo:



As transições alfa são eventos com energia bem definida e, portanto, com valores discretos (não contínuos). Podem ocorrer por caminhos alternativos, assim como as transições beta, emitindo partículas com diferentes energias. Possui energia de ligação extremamente alta, 28 MeV, quando comparada à dos núcleons (prótons ou nêutrons), 6 a 8 MeV. Por esta razão, é possível entender porque elementos com  $A > 150$  não emitem prótons e nêutrons separadamente, de forma espontânea.

A distância que uma partícula percorre até o limite de parada é denominada *alcance*. Para um determinado meio, as partículas alfa de energia equivalente possuem o mesmo alcance. Portanto, aumentando-se sua energia, há um aumento de seu alcance para um dado meio.

Por exemplo, na interação de uma partícula alfa com átomos presentes no ar atmosférico, a perda de energia por ionização no meio é em média de 33 eV (elétron-volt). Tendo uma partícula alfa uma energia cinética inicial de 4,8 MeV, emitida pelo rádio-226, o número de ionizações no meio até sua parada é de cerca de:

$$\frac{4,8 \times 10^6 \text{ eV}}{33 \text{ eV}} = 145\,000$$

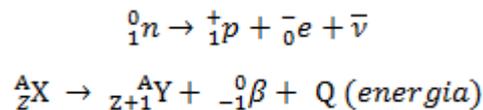
O alcance das partículas alfa é muito pequeno, fato que as torna facilmente blindáveis. Uma folha de papel de alumínio com 21  $\mu\text{m}$  blindas-as completamente.

### 3.9.1.2. Radiação beta ou partículas beta ( $\beta$ )

As partículas beta são elétrons ( $e^-$ ) e/ou pósitrons ( $e^+$ , partículas idênticas aos elétrons, exceto pelo sinal de carga). São muito mais penetrantes que as partículas alfa e também ionizam os átomos do meio material que atravessam.

#### 3.9.1.2.1. Decaimento $\beta^-$

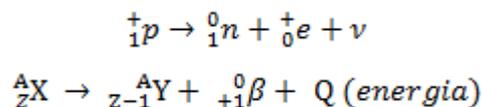
Quando um núcleo possui excesso de nêutrons e, conseqüentemente, falta de prótons, o mecanismo de compensação se dá através da transformação de um nêutron em um próton mais um elétron (emitido no processo de decaimento). Assim, a transformação se dá da seguinte maneira.



No processo, pode haver ainda excesso de energia que é emitida na forma de radiação gama.

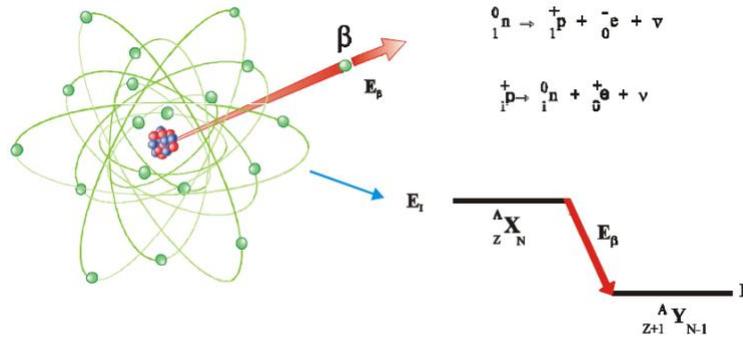
#### 3.9.1.2.2. Decaimento $\beta^+$

Neste decaimento, ocorre a transformação de um próton em um nêutron, que é acompanhada pela emissão de um pósitron.



Após transferir sua energia adicional ao meio material de interação, o pósitron captura um elétron negativo formando o positrônio que posteriormente se aniquila, gerando duas radiações gama de energia 0,511 MeV cada, emitidas em diferentes direções (Fig. 23).

Figura 23 - Emissões Beta ( $\beta$ ).



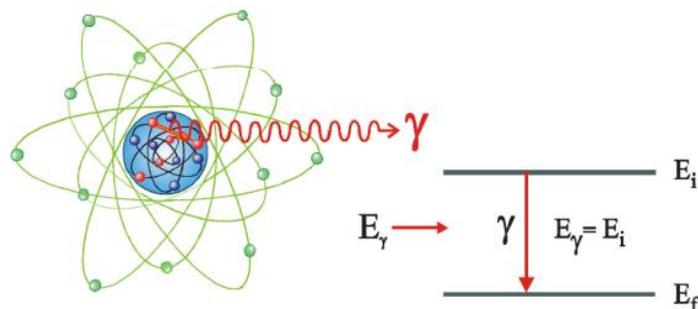
Fonte: TAUHATA, 2003.

### 3.9.1.3. Radiação gama ou raios gama ( $\gamma$ )

Os raios gama são ondas eletromagnéticas extremamente penetrantes, cuja origem é derivada da instabilidade do núcleo atômico. Quando um núcleo decai por emissão alfa ou beta, geralmente o núcleo residual tem seus núcleons excitados, fora da configuração de equilíbrio. Para atingir o estado fundamental, emitem a energia excedente na forma de radiação eletromagnética, que corresponde aos raios gama (Fig. 24).

Um fóton de radiação gama pode perder toda, ou quase toda, energia numa única interação, sendo que a distância que ele percorre antes da ocorrência dessa interação não pode ser prevista.

Figura 24 - Representação de emissão gama pelo núcleo atômico.



Fonte: TAUHATA, 2003.

A única forma de previsão do alcance deste tipo de radiação está em cálculos probabilísticos, que levam em conta a distância na qual a chance de interação é de 50%, motivo pelo qual é denominada de *distância semi-redutora*.

### 3.9.1.4. Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas como os raios gama, diferindo quanto à origem, pois são provenientes da desexcitação de elétrons. Portanto, suas características são

semelhantes à radiação  $\gamma$ , sendo o cálculo de seu alcance também de natureza probabilística. O Quadro 4 destaca os principais tipos de radiação, bem como suas propriedades.

**Quadro 4 - Características das radiações em função de sua origem.**

TIPO	DESIGNAÇÃO	EVENTO GERADOR	ENERGIA	
			valor	distribuição
fóton	Raios X característicos	Desexcitação da eletrosfera, alterada por captura eletrônica.	eV a dezenas de keV	discreta
		Desexcitação da eletrosfera, alterada por interação com partículas carregadas externas.		
		Desexcitação da eletrosfera, alterada por interação com fótons externos.		
		Interação de elétron externo com campo eletromagnético nuclear ou eletrônico.		
	Raios X de frenamento	Desexcitação nuclear.	eV a centenas de MeV	contínua
Raios gama	Aniquilação de pósitron em interação com elétron.	keV a MeV	Discreta	
	Elétron arrancado da camada eletrônica por interação com fóton, com transmissão parcial de energia.	0,511 MeV	Discreta	
Elétron	Foto-elétron	Decaimento em núcleo instável por excesso de nêutrons.	keV a MeV	Discreta ( $h\nu - B$ )
	Elétron-Compton	Transmissão de energia de excitação nuclear diretamente para a camada eletrônica; concorre com emissão gama.	keV a MeV	contínua
	Radiação $\beta^-$	Decaimento em núcleo instável por excesso de nêutrons.	keV a MeV	contínua
	Elétron de conversão	Transmissão de energia de excitação nuclear diretamente para a camada eletrônica; concorre com emissão gama.	Dezenas de keV a MeV	Discreta ( $E_\gamma - B$ )
	Elétron Auger	Desexcitação da eletrosfera por transmissão de energia a elétrons mais externos (menos ligados); concorre com raios-X característicos.	eV a dezenas de keV	discreta
	Raios $\delta$	Elétrons arrancados da eletrosfera de átomos por interação com partículas carregadas com os átomos.	eV a MeV	contínua
	Elétron de formação de par	Transformação de energia em matéria por interação de um fóton de alta energia ( $>1,022$ MeV) com o campo eletromagnético do núcleo.	eV a MeV	contínua
Pósitron	Radiação $\beta^+$	Decaimento em núcleo instável por excesso de prótons.	eV a MeV	contínua
	Pósitron de formação de par	Transformação de energia em matéria por interação de um fóton de alta energia ( $>1,022$ MeV) com o campo eletromagnético do núcleo.	eV a MeV	contínua
Partícula $\alpha$	Radiação $\alpha$	Decaimento em núcleos pesados instáveis.	MeV	discreta
Nêutron	Nêutron	Fissão espontânea.	MeV (pode ser moderado)	contínua
		Reações nucleares.		

Núcleos leves e médios	Fragmentos de fissão	Fissão espontânea.	Dezenas de MeV a centenas de MeV	contínua
		Reações nucleares.		

Fonte: TAUHATA, 2003.

### 3.9.2. Lei da Desintegração Radioativa

No processo de desintegração, o núcleo pode emitir, espontaneamente, uma partícula alfa (núcleo de  ${}^4_2\text{He}$ ), uma partícula beta (elétron ou pósitron) ou raio gama (fóton), adquirindo uma configuração mais estável. O decaimento é regido por processos físicos, e a energia liberada através das desintegrações pode ser mensurada e representada por unidades estabelecidas para a compreensão deste fenômeno.

#### 3.9.2.1. Unidades de energia da radiação

A energia da radiação e das grandezas ligadas ao átomo e núcleo é geralmente expressa em elétron-Volt ( $eV$ ). Esta unidade representa a energia cinética adquirida por um elétron ao ser acelerado por uma diferença de potencial elétrico de **1 Volt**.

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ Joule.}$$

#### 3.9.2.2. Meia-vida

Uma fonte radioativa possui, geralmente, muitos átomos e não há meios de se determinar quando, exatamente, um átomo sofrerá desintegração. O que se pode fazer é, em média, prever que dado um intervalo de tempo, chamado *meia-vida* ( $T_{1/2}$ ), metade dos núcleos presentes (portanto, metade dos átomos da amostra) ter-se-ão desintegrado.

Dessa forma, depois de decorrido a primeira meia-vida, inicia-se a contagem da segunda meia-vida, referente à metade da amostra inicial, que caminha para a consolidação de  $\frac{1}{4}$  do número inicial de átomos.

É importante salientar que quanto maior for a meia-vida de um radioelemento, menor será a velocidade do seu decaimento.

Seja  $N$  o número de núcleos radioativos no tempo  $t$  e  $-dN$  o número que decai em  $dt$  (o sinal menos é necessário porque  $N$  decresce com tempo). Dessa forma, temos:

$$-dN = \lambda N dt$$

Onde  $\lambda$  é uma constante que representa a probabilidade de decaimento:

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = -\lambda \int_0^t dt$$

A partir da integração temos:

$$\ln N \Big|_{N_0}^N = -\lambda t \Big|_0^t$$

Com isso chegamos à expressão matemática do decaimento exponencial (Fig. 25), que leva em conta a constante de decaimento  $\lambda$ , ou seja, a probabilidade de desintegração por unidade de tempo:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Dessa expressão, podemos determinar o tempo de meia-vida do radioisótopo. Parte-se do princípio de que a meia-vida é o tempo necessário para que metade do número de núcleos atômicos da amostra sofra desintegração, ou seja:

$$N = \frac{N_0}{2}$$

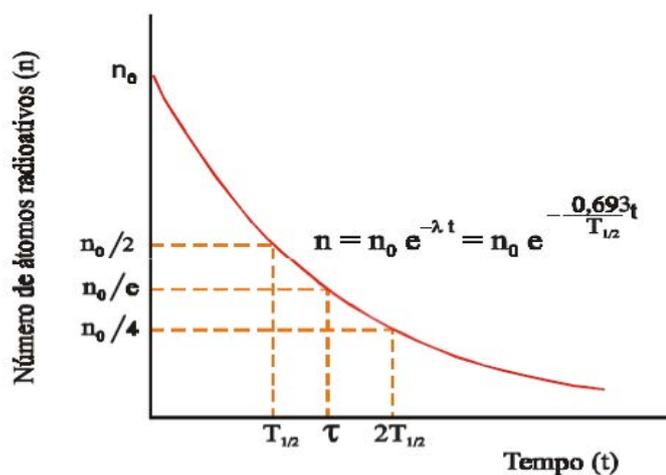
Portanto:

$$N_0 e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{N_0}{2} \Rightarrow e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{1}{2} \Rightarrow \ln e^{-\lambda T_{1/2}} = \ln \frac{1}{2} \Rightarrow \ln e^{-\lambda T_{1/2}} = \ln 1 - \ln 2$$

$$-\lambda T_{1/2} = 0 - 0,693 \Rightarrow \lambda T_{1/2} = 0,693$$

$$T_{1/2} = \frac{0,693}{\lambda}$$

Figura 25 - Curva de decaimento de um radioisótopo em função do tempo.



Fonte: Fonte: <<http://www.profpc.com.br>>.

### 3.9.2.3. Atividade

A taxa de mudança dos átomos instáveis em um determinado instante é denominada de Atividade ( $A$ ). Se  $A_0$  é a atividade inicial de um elemento radioativo em dado instante, a sua nova atividade  $A$ , após um tempo  $t$ , pode ser determinada como:

$$\begin{cases} A = \lambda N \\ A_0 = \lambda N_0 \end{cases}$$

Então:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{\lambda N}{\lambda N_0} = \frac{N_0 e^{-\lambda t}}{N_0}$$

Portanto,

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

Atividade inicial  $A_0$

1 meia vida:  $A_0/2 = A_0/2^1$

2 meias vidas:  $(A_0/2)(1/2) = A_0/4 = A_0/2^2$

3 meias vidas:  $(A_0/2)(1/2)(1/2) = A_0/8 = A_0/2^3$

Assim, decorridas  $n$  meias vidas, teremos:

$n$  meias vidas:  $A_0/2^n$

A unidade para a atividade (no SI) é o Becquerel:

$$Bq \text{ (Becquerel)} = 1 \text{ desintegração por segundo}$$

Eventualmente utiliza-se também o Curie:

$$Ci \text{ (Curie)} = 3,7 \times 10^{10} Bq$$

### 3.10. O gás Radônio

O radônio, descoberto em 1900 por Dorn (Quadro 5), é um gás inerte, incolor e possui uma densidade de  $9,73 \text{ kg/m}^3$  (a densidade do ar é  $1,2 \text{ kg/m}^3$ ). Há vinte isótopos conhecidos do radônio. Dentre eles, os principais são  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{220}\text{Rn}$  e  $^{219}\text{Rn}$ . O  $^{222}\text{Rn}$ , da série radioativa natural do  $^{238}\text{U}$ , provém do decaimento do  $^{226}\text{Ra}$  e tem uma meia-vida de 3,82 dias; o  $^{220}\text{Rn}$ , da série radioativa natural do  $^{232}\text{Th}$ , é oriundo do decaimento do  $^{224}\text{Ra}$  e tem a meia-vida de 55,6 segundos; o  $^{219}\text{Rn}$ , da série radioativa natural do  $^{235}\text{U}$ , provém do decaimento do  $^{223}\text{Ra}$  e tem meia-vida de 3,96 segundos. Todos são emissores de partículas alfa (LANL, 2003 *apud* BARBOSA, 2011).

Quadro 5 - Cronologia do Radônio.

ANO	HISTÓRIA CRONOLÓGICA DO RADÔNIO
1597	Georgius Agricola constatou grande nº de casos de câncer de pulmão em trabalhadores de minas (Saxônia e Boemia)
1879	Harting e Hess (físicos alemães) dizem que muitas mortes de trabalhadores de minas estão relacionadas com câncer de pulmão (Schneeberg)
1896	Antoine Henri Becquerel – descobriu que o sale mite radiações espontâneas

- 1898 Pierre e Marie Curie descobrem outros elementos radioativos (polônio e rádio)
- 1898 Rutherford descobre as partículas alfa e beta
- 1899 Rutherford descobre a emissão do  $^{232}\text{Th}$  (decaimento até  $^{220}\text{Rn}$ )
- 1900 Dorn descobre a emissão do  $^{238}\text{U}$  ( $^{226}\text{Ra}$  – decaimento até  $^{222}\text{Rn}$ )
- 1901 Rutherford e Brooks mostram que o radônio é um gás radioativo
- 1902 Thomson encontra radônio na água
- 1903 Rutherford e Soddy – meia-vida do radônio: 3,7 dias
- 1913 Arnstein identifica morte de trabalhador de mina por câncer de pulmão através de autópsia
- 1914 Primeira consideração de radônio em propósitos médicos
- 1921 Margaret Ulig sugere que o câncer de pulmão é causado pela emissão do radônio nas minas
- 1925 Primeira menção da palavra radônio na literatura
- 1940 Muitas evidências de que o radônio provoca câncer de pulmão
- 1941 Proposta de concentração máxima de radônio no ar de 10 pCi/l (370 Bq/m)
- 1955 Introdução do termo *working level*
- 1957 Célula de Lucas
- 1957 Novas evidências da presença de radônio na água nos EUA (Maine)
- 1984 Altas concentrações de radônio são encontradas em residências nos EUA (New Jersey)

---

Fonte: COTHERN, 1987 apud BARBOSA, 2011.

### 3.10.1. $^{222}\text{Rn}$ dos Solos

O solo é a fonte principal do gás radioativo radônio. Ele se origina do urânio ( $^{238}\text{U}$ ) encontrado nos minerais, adsorvido nos colóides do solo ou dissolvido nas águas subterrâneas. Durante bilhões de anos, o urânio passa pelo processo de decaimento radioativo, formando o rádio, o qual, por sua vez, decai ao longo de milhares de anos, transformando-se em radônio. Tanto o urânio como o rádio são sólidos. Entretanto, o radônio é um gás e pode se difundir através de fendas e poros das rochas ou de seus regolitos, até emergir na atmosfera. Solos e rochas com altos teores de urânio tenderão a produzir grandes quantidades de gás radônio (BRADY & WEIL, 2013).

O isótopo  $^{222}\text{Rn}$  é um gás nobre de ocorrência natural, formado por decaimentos radioativos na série natural do  $^{238}\text{U}$ . Trata-se de um elemento químico emissor alfa com energia de 5,48 MeV, tempo de meia vida de 3,8 dias (constante de decaimento de  $0,0001258 \text{ min}^{-1}$ ). O  $^{222}\text{Rn}$  é continuamente produzido no solo pelo decaimento do  $^{226}\text{Ra}$ , com o qual entra em equilíbrio secular após cerca de 25 dias e cuja fonte principal no ambiente é a crosta

terrestre, onde processos naturais e antrópicos são capazes de transferi-lo para a água, atmosfera e solo (BONOTTO, 2004).

A origem do  $^{222}\text{Rn}$  na crosta terrestre está ligada diretamente com o  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  e seus produtos de decaimento distribuídos no solo. Os átomos de  $^{222}\text{Rn}$ , uma vez formados no solo, alcançam o ar pela capilaridade do solo através do processo de difusão ou fluxo de pressão induzida (WILKENING, 1990 *apud* BARBOSA, 2011).

Alguns tipos de rocha mais suscetíveis à presença de urânio e rádio são responsáveis pelo aumento da concentração de radônio. Os principais são xisto, arenito, granitos, rochas vulcânicas, depósitos glaciais (GUNDERSEN, 1992 *apud* BARBOSA, 2011) (Quadro 6).

**Quadro 6 - Concentração de  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$  nas rochas e solos.**

Tipo de Rocha	Concentração (Bq/kg)	
	Urânio-238	Tório -232
<b>ÍGNEA</b>		
Basalto	7-10	10-15
Granito	40	70
<b>SEDIMENTAR</b>		
Xisto	40	12
Arenito	25	2
Crosta Continental – média	36	44
Solos	66	37

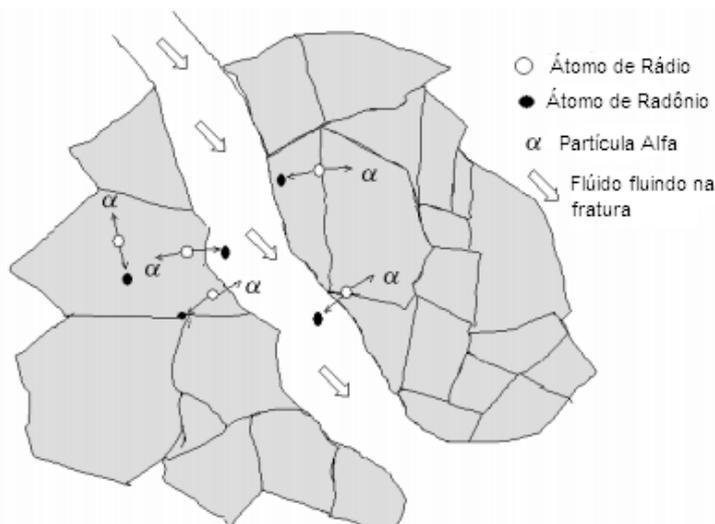
Fonte: BARBOSA, 2011.

### 3.10.2. Emissão de radônio

A efetividade do  $^{226}\text{Ra}$  em suprir o  $^{222}\text{Rn}$  para os poros do solo e atmosfera não depende apenas da concentração total do  $^{226}\text{Ra}$ , mas também da fração destes átomos que está localizada na matriz do solo ou superfície das partículas para que os átomos de  $^{222}\text{Rn}$  possam escapar pelos poros ou por capilaridade. O conceito de coeficiente de emissão está relacionado com a taxa de volume gasoso na superfície para um dado conjunto de partículas que compõem o solo.

O coeficiente de difusão de  $^{222}\text{Rn}$  no sólido é aproximadamente  $10^{-7}$  para o ar. Somente átomos formados perto da superfície das partículas do solo irão alcançar os espaços de ar no solo. A transferência dos átomos de  $^{222}\text{Rn}$  dos minerais do solo dependem também da presença de água nos espaços intersticiais dos poros. Se há um filme de água ao redor da superfície dos grãos, há uma grande probabilidade de que o  $^{222}\text{Rn}$  irá permanecer no espaço entre as partículas. Se há muita água, o processo de difusão é impedido (Fig. 26).

Figura 26 - Emissão de Radônio em um grão de solo.



Fonte: SKEPPSTROM, 2007 *apud* BARBOSA 2011.

O gás nobre radioativo radônio é um componente natural do gás de solo. Normalmente, as concentrações de radônio no solo variam entre 10 a 50 kBq/m<sup>3</sup>, ou seja, a concentração de radônio no gás do solo é de uma magnitude maior do que a da atmosfera imediatamente acima da superfície da terra (PORSTENDÖRFER et al. 1994, 1991 *apud* SCHUBERT et al., 2001). Sendo o radônio um gás nobre, ele migra através dos poros preenchidos de ar, no solo, praticamente sem influência de quaisquer interações químicas com a matriz mineral ou os componentes orgânicos do solo .

A concentração de radônio no gás de solo depende principalmente da taxa de produção de radônio na matriz do solo (que é regida pela atividade do rádio  $A_{Ra}$  [Bq/kg] e pelo coeficiente de emissão  $\epsilon$  [adimensional] da matriz mineral) e pelas propriedades físicas do solo (preenchimento de gás nos poros  $n$  [adimensional] e a densidade da matriz mineral seca  $\rho_d$  [kg/m<sup>3</sup>]). Para um solo praticamente seco, a concentração de radônio do solo pode ser escrita como (SCHUBERT et al., 2001):

$$C_{air} = \frac{\epsilon A_{Ra} \rho_d}{n} [Bq/m^3]$$

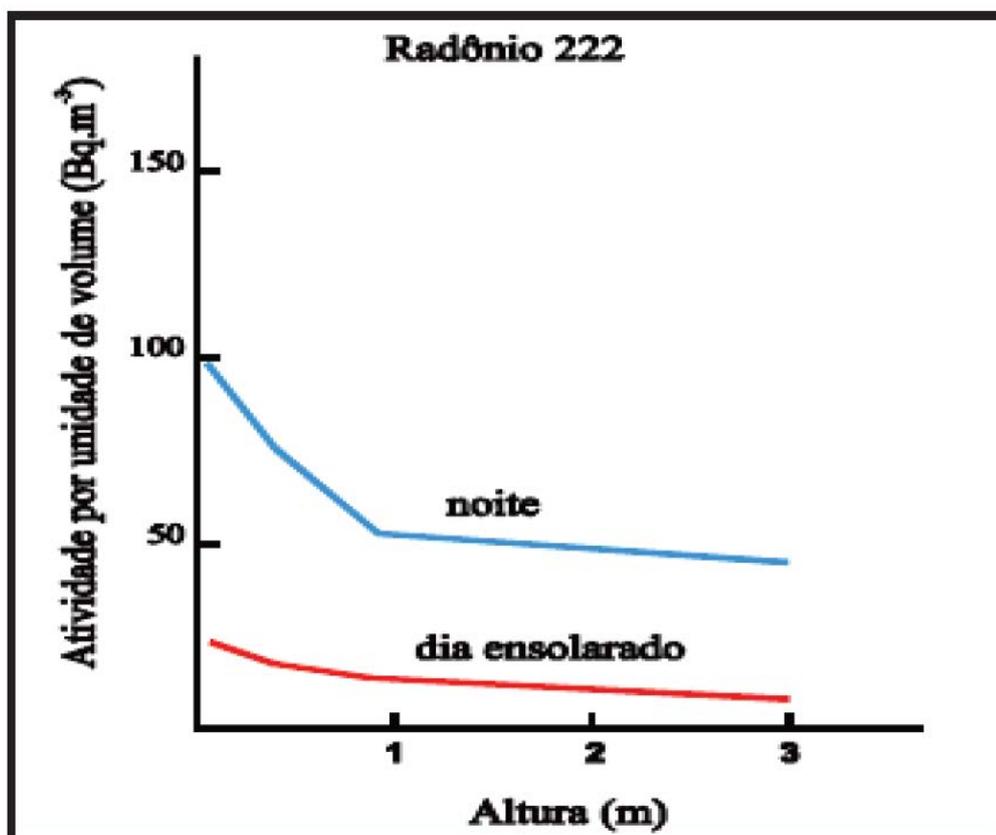
A geologia, umidade do solo e condições meteorológicas podem afetar a quantidade de <sup>222</sup>Rn exalada pelo solo (BARBOSA, 2011). A concentração do radônio varia de acordo com a posição geográfica, cobertura de gelo no solo, altura do solo, fatores meteorológicos, hora do dia e estação do ano (MAGILL et al., 2005; TAUHATA et al., 2003; KNOLL, 1989; FROEHLICH, 2010).

A solubilidade do gás radônio depende das propriedades dos ambientes físicos e químicos, sendo que pode ser absorvido em partículas orgânicas e minerais, como na argila

(CLS, 1999). Há vários fatores que influenciam a exalação do radônio do solo para o ambiente, como (Figs. 27 e 28):

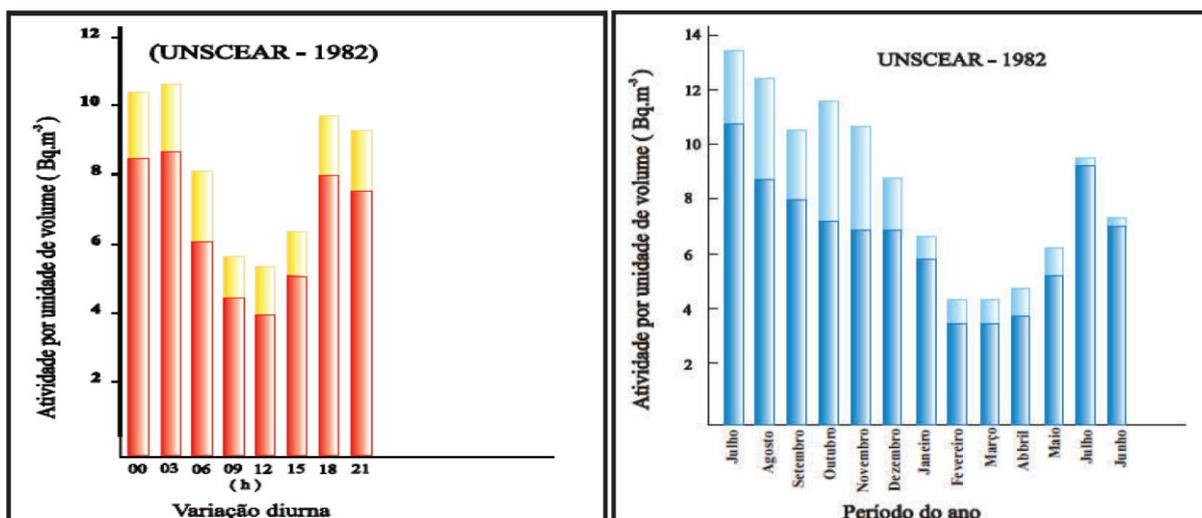
- ❖ A umidade do solo, sendo ideal quando está úmido;
- ❖ O vento, que pode despressurizar o radônio e também induzir o fluxo convectivo tanto para dentro ou para fora do solo, causando uma diminuição ou até ausência no local;
- ❖ A temperatura, pois quando o ambiente está mais quente, pode ocorrer o fluxo ascendente, e quando o solo está mais quente que o ar, pode haver a diminuição da absorção desse gás;
- ❖ A pressão atmosférica que, quando sofre diminuição, pode acentuar a emanação do gás do solo;
- ❖ As chuvas, que podem reduzir a exalação do  $Rn^{222}$  no ar e aumentar sua concentração nas profundezas do solo;
- ❖ A estação do ano, pois, no inverno há um aumento da concentração e, no verão, uma diminuição;
- ❖ Os ambientes, internos e externos, podem sofrer alterações na concentração do gás, de acordo com o horário.

Figura 27 - Gráfico da variação da concentração de Radônio no solo durante o dia e a noite.



Fonte: TAUHATA et al. 2003.

Figura 28 - Gráfico da variação da concentração de Radônio durante o dia e durante o ano, respectivamente.



Fonte: TAUHATA et al. 2003.

### 3.10.3. A relação $^{222}\text{Rn}$ / NAPLs

Em diversos trabalhos (e.g.: HUNKELER et al., 1997 ; SEMPRINI et al., 2000 ; HÖHENER & SURBECK, 2004; DAVIS et al., 2005; FAN et al., 2007; SCHUBERT et al., 2007) o radônio ( $^{222}\text{Rn}$ ) foi utilizado como indicador da contaminação de solos e/ou águas subterrâneas, possibilitando a localização de zonas contaminadas por hidrocarbonetos.

O radônio migra através dos poros preenchidos de ar da zona vadosa (zona não saturada, de aeração) do solo sem ser retardado por matriz mineral. No entanto, a propriedade que torna o radônio um indicador de NAPL é a sua solubilidade, geralmente boa em uma ampla gama de NAPLs (CLEVER, 1979 *apud* SCHUBERT et al., 2005).

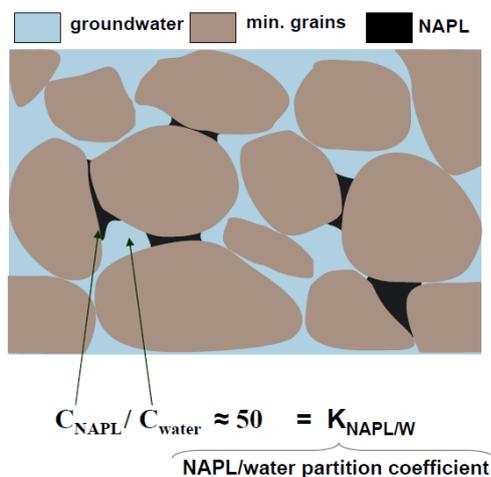
A aplicabilidade do método não depende do tipo de NAPL (não-volátil ou volátil) ou bioatividade, como é o caso do gás de solo convencional. NAPLs que se assentam no solo, como fase residual ou sobrenadante sobre as águas subterrâneas acumulam parcialmente o radônio disponível nos poros do solo, devido à boa solubilidade verificada, com isto reduzindo a concentração de radônio nas proximidades de volume de solo contaminado.

Essa redução pode ser quantitativamente relacionada com a quantidade de NAPL presente no espaço poroso, ou seja, com o grau de saturação da matriz do aquífero (SEMPRINI et al., 2000; HÖHENER & SURBEK, 2004).

Além da zona não-saturada, o radônio também tem sido empregado com sucesso na localização de plumas de contaminação por NAPLs em águas subterrâneas. O particionamento preferencial do  $^{222}\text{Rn}$  por NAPL também afeta sua concentração em águas contaminadas (Fig. 29), desta forma é possível quantificar as anomalias relacionadas ao

background de uma área geologicamente uniforme e determinar as zonas críticas, sendo possível em alguns casos delimitar a localização da pluma de contaminação.

**Figura 29 - Princípio do cálculo do coeficiente de particionamento de radônio por NAPL em zona saturada.**



Fonte: [http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Participacao\\_Eventos/17\\_evento/16.8\\_Schubert.pdf](http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Participacao_Eventos/17_evento/16.8_Schubert.pdf)

Apesar de seu comportamento praticamente inerte, o radônio geralmente apresenta boa solubilidade em uma ampla gama de NAPLs, como foi discutido por diversos autores (p.e., SCHUBERT et al., 2000; BARTON, 1991; PRAUSNITZ et al., 1986; CLEVER, 1979). Esta boa solubilidade, que é cerca de 40 vezes superior à solubilidade de radônio na água a temperaturas comparáveis, pode ser explicada quantitativamente com o Parâmetro de Hildebrand. O parâmetro de Hildebrand de uma substância pode ser definido como a raiz quadrada de sua 'densidade de energia coesiva', ou seja, a energia coesiva por unidade de volume. O parâmetro de Hildebrand pode ser escrito como (SCHUBERT et al., 2001):

$$\delta = c^{1/2} [Pa^{1/2}]$$

Sendo a densidade de energia coesiva

$$c = \frac{\Delta_l U_g}{V}, [Pa]$$

Onde  $(\Delta_l U_g)$  é a energia molar de vaporização, ou seja, a energia necessária para vaporizar um mol da substância líquida para o vapor saturado, e  $V$  o respectivo volume (BARTON, 1991 *apud* SCHUBERT et al., 2001). Usando a entalpia molar de vaporização  $(\Delta_l H_g)$  ao invés da energia molar de vaporização, temos a seguinte equação:

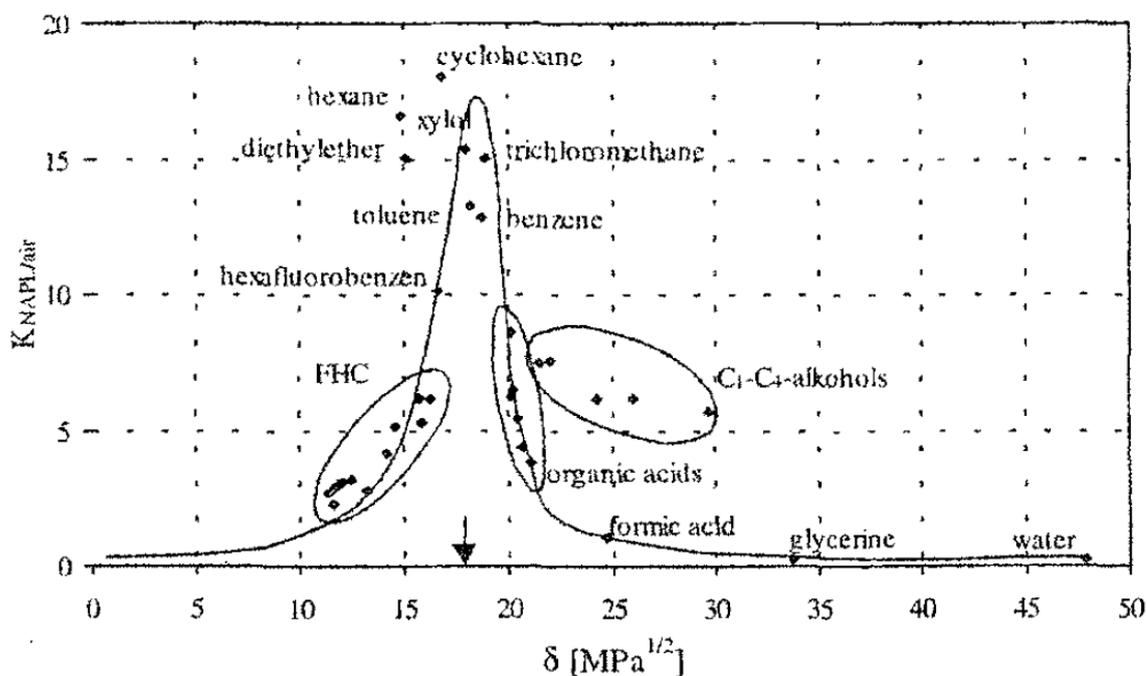
$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta_l H_g - RT}{V}}$$

Onde  $R$  é a constante geral dos gases e  $T$  a temperatura. Na equação anterior pode ser visto que o parâmetro de Hildebrand de uma substância pode ser alcançado facilmente se

forem determinados o volume molar e a entalpia molar de vaporização na temperatura de interesse, desde que a temperatura seja abaixo do ponto de ebulição da substância. Assim, o parâmetro de Hildebrand é facilmente atingível para a maioria dos NAPLs (SCHUBERT et al., 2001).

No entanto, é importante mencionar que o parâmetro de Hildebrand é, em princípio, uma propriedade de estado líquido. Quando gases são considerados, por exemplo em casos onde os parâmetros de Hildebrand de líquidos devem ser comparadas aos de gases, os gases devem ser tratados como solutos hipoteticamente líquidos à pressão atmosférica (PRAUSNITZ et al., 1986 *apud* SCHUBERT et al., 2001).

**Figura 30 - Parâmetro de Hildebrand para alguns NAPLs relevantes (e da água) à aproximadamente 20°C vs. o coeficiente de particionamento  $K_{NAPL/air}$  ( $K_{w/air}$  para a água).**



Fonte: Schubert et al., 2001

O parâmetro de Hildebrand pode ser usado para explicar a boa solubilidade de radônio em NAPLs como segue. Uma substância caracterizada por um elevado parâmetro de Hildebrand requer mais energia para dispersão do que a energia que pode ser adquirida misturando-o com uma substância de baixo parâmetro de Hildebrand. Isso, finalmente, resulta em imiscibilidade. Por outro lado, duas substâncias (gases, líquidos ou sólidos) com parâmetros semelhantes de Hildebrand ganham energia suficiente na dispersão mútua para permitir a mistura (solubilidade). A Fig. 30 mostra os parâmetros de Hildebrand de alguns NAPLs ambientalmente relevantes (e de água) a aproximadamente 20 ° C (BARTON 1991) em relação ao respectivo coeficientes de particionamento do radônio para NAPLs em relação ao ar ( $K_{NAPL/air}$ ) ou para água em relação ao ar ( $K_{w/air}$ ) (LEWIS et al., 1987; CLEVER, 1979 *apud* SCHUBERT et al., 2001).

O parâmetro de Hildebrand para o radônio é de cerca de  $18,1 \text{ MPa}^{1/2}$  (PRAUSNITZ & SHAIR 1961). Como pode ser visto claramente, as substâncias com um parâmetro de Hildebrand com valores próximos de 18 exibem as melhores solubilidades para o radônio, estas substâncias possuem coeficientes de particionamento ( $K_{\text{NAPL/air}}$ ) em torno de 15. Por outro lado, os líquidos polares glicerina e água apresentam muito maior Hildebrand parâmetros e, assim, valores para  $K_{\text{NAPL/air}}$  de apenas cerca de 0,25.

A Tabela 4 foi elaborada por Schubert et al. (2005) e demonstra os resultados obtidos para 28 experimentos quanto aos coeficientes de particionamento do radônio por NAPLs provenientes de diferentes fontes em relação à água e ao ar do solo (Figs. 31 e 33).

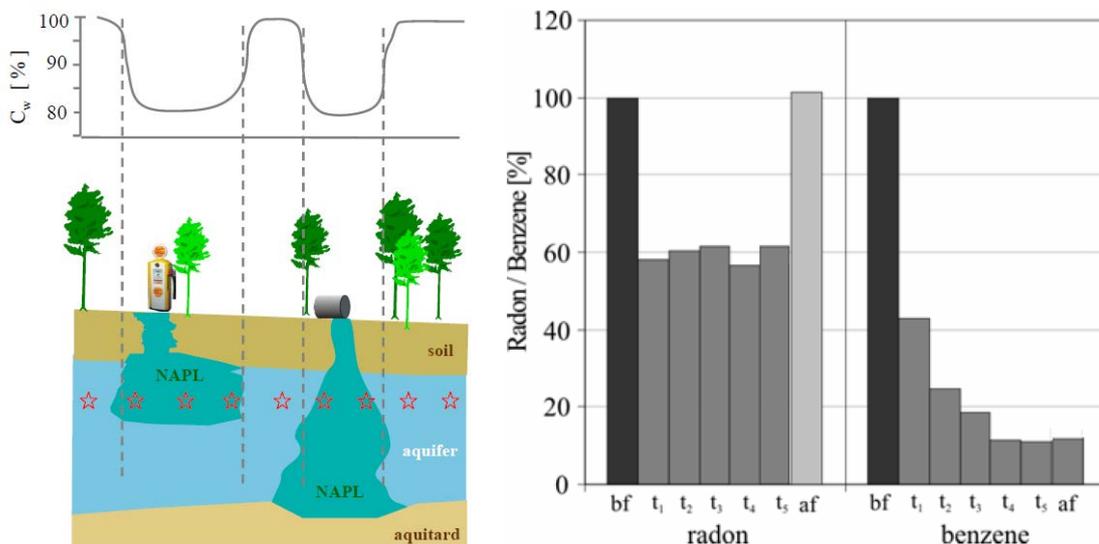
**Tabela 4 - Coeficientes de particionamento do Radônio ( $K_{\text{NAPL/w}}$ ) e ( $K_{\text{NAPL/air}}$ ) para fontes complexas de NAPLs e para Tolueno puro à 20°C.**

	Gasolina	Diesel	Petróleo	Tolueno
$K_{\text{NAPL/w}}$	59.1	59.1	55.6	55.1
$K_{\text{NAPL/air}}$	14.2	13.3	13.5	13.2
r.m.s	12.0	12.1	11.3	10.5

\*r.m.s – root mean square error (%).

Fonte: SCHUBERT et al. 2005.

**Figura 31 - Esboço esquemático do Princípio de Redução Local do Gás Radônio na água subterrânea, com gráfico comparativo dos resultados obtidos para as concentrações percentuais de radônio e benzeno baseadas em valores de referência (background) da área selecionada em estudo elaborado por Schubert.**



Fonte: [http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Participacao\\_Eventos/17\\_evento/16.8\\_Schubert.pdf](http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Participacao_Eventos/17_evento/16.8_Schubert.pdf)

Deve ser mencionado que a concentração de radônio no gás de solo aumenta se água for adicionada ao solo. Isso ocorre porque o coeficiente de particionamento do radônio entre água e ar [ $K_{\text{air}/K_w}$ ] é cerca de 0,25, o que significa que a concentração de equilíbrio de radônio no ar é quatro vezes maior do que na água. Portanto à medida que a saturação do solo aumenta,

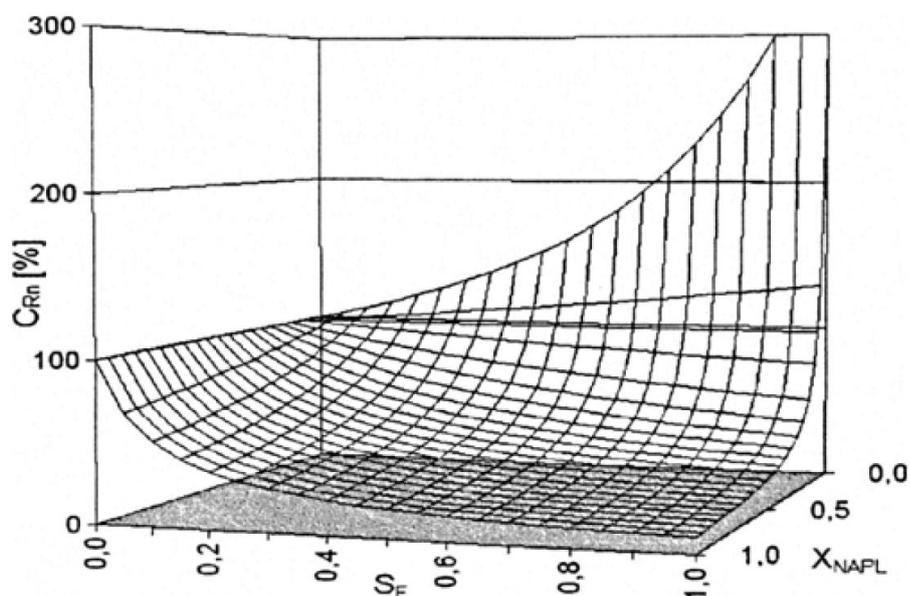
devido ao acréscimo de água, cria-se uma barreira natural que dificulta a emissão do gás fazendo com que o mesmo acumule-se no gás de solo, isto explica a razão pela qual em áreas não contaminadas, no qual a saturação do solo é acrescida gradativamente, é possível obtermos valores muito elevados (de atividade de radônio) de background se comparados ao background de solos insaturados (SCHUBERT et al., 2001).

Se água e/ou NAPLs estão presentes em um solo, a concentração de radônio no gás de solo é influenciada pela saturação (gerada por estes fluidos) do espaço de poroso  $S_F$  ( $0 < S_F < 1$ ). O parâmetro que define qual a fração correspondente de NAPL em relação à saturação por fluidos do espaço poroso ( $S_F$ ) é o  $X_{NAPL}$  ( $0 < X_{NAPL} < 1$ ). A Fig.32 demonstra a variação da atividade do radônio encontrada no gás de solo em relação ao grau de saturação do espaço poroso, e também, levando em consideração à correspondente fração de NAPL associada às frações de fluido saturante.

A equação a seguir baseia-se na equação da concentração de radônio no gás de solo ( $C_{air}$ ), mas implica na diminuição do gás de preenchimento do espaço poroso devido a adição de fluidos, bem como a dissolução de radônio na fase não-aquosa (alta solubilidade) e na fase aquosa (baixa solubilidade). A equação é válida para as condições de equilíbrio com coeficientes de particionamento entre água/ar e NAPL/ar sendo  $K_{w/air}$  e  $K_{NAPL/air}$ , respectivamente, como apresentado acima

$$C_{air} = \frac{\varepsilon A_{Ra} \rho_d}{n (1 - S_F + K_{w/air} (1 - X_{NAPL}) + K_{NAPL/air} S_F X_{NAPL})}$$

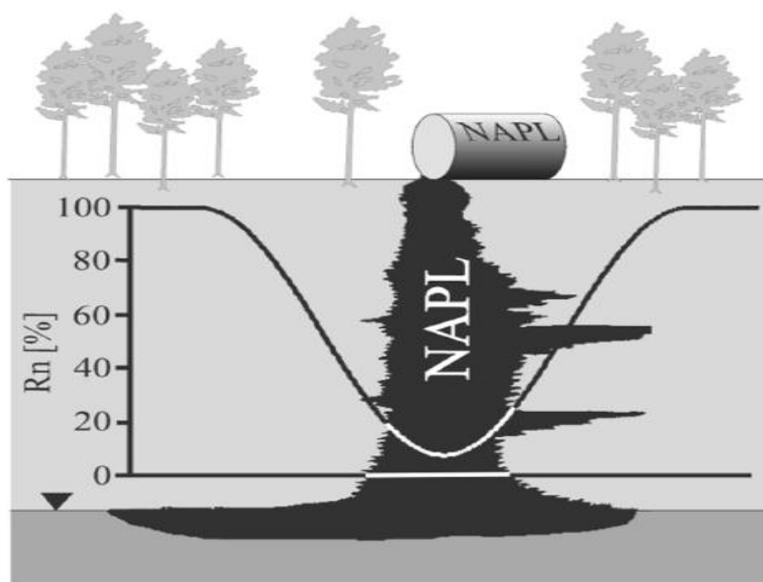
Figura 32 - Dependência da concentração de equilíbrio do radônio do gás de solo sobre a saturação de fluidos do espaço poroso ( $S_F$ ) e sobre a parcela de NAPL presente neste fluido ( $X_{NAPL}$ ) (Schubert et al. 2000), a concentração de equilíbrio do radônio para um solo praticamente seco ( $S_F=0$ ) foi fixada em 100%.



Fonte: Schubert et al., 2001.

O gráfico abaixo demonstra que quanto maior a saturação do solo por água, não havendo interferência de NAPLs, maiores serão os níveis de radônio (superiores ao background para solo insaturado) no gás de solo. No entanto, havendo inserção de NAPL junto ao fluido saturante, fica claro que quanto maior a parcela de NAPL no fluido ( $X_{\text{NAPL}}$ ), menor a concentração de equilíbrio de radônio no gás de solo. Estima-se que anualmente são lançados 2.400 milhões de Ci de  $^{222}\text{Rn}$  do solo para o meio ambiente, enquanto as fontes de água lançam 500 milhões de Ci.

**Figura 33 - Esboço esquemático do Princípio de Redução Local do Gás Radônio em zona insaturada (vadosa), devido a contaminação por NAPL.**



Fonte: SCHUBERT et al., 2002.

#### 3.10.4. Vantagens comparativas na aplicação do $^{222}\text{Rn}$

Atividades de pré-remediação tem início com amostragem/coleta de solo ou poços de ensaio (monitoramento). No entanto, devido ao número limitado de pontos de inquérito muitas vezes é difícil definir a extensão da contaminação, o que dificulta o planejamento da remediação apropriada. Além disso, o tempo necessário para exame de laboratório adequado das amostras de solo, muitas vezes atrasa o andamento do trabalho significativamente (SCHUBERT et al., 2002).

Portanto, é desejável uma técnica que permita um aumento do número de pontos de monitoramento, bem como a disponibilidade imediata dos dados no terreno. Uma abordagem que atenda a esses requisitos são os levantamentos que se concentram na análise de gás de solo no local, em vez de investigação e coleta de amostras de solo. A detecção direta de

compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds* – VOC's) nos gases de solo pode, por exemplo, ser usada no caso de contaminação do solo com BTEX.

Pesquisas de gás de solo para VOC's são, no entanto, de nenhuma utilidade no caso de contaminação por NAPLs não voláteis, como óleo diesel, querosene ou óleo hidráulico (SCHUBERT et al., 2002).

Outra possível aplicação de pesquisas de gás de solo é a determinação de padrões de concentração de metabólitos gasosos dos NAPLs (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub>), que indicam os processos de biodegradação intrínseca ou forçada e, portanto, a presença de NAPLs. No entanto, essa abordagem depende de um grau suficiente de bioatividade, que não pode ser esperado para contaminação fresca (recente) ou muito pesada (DNAPL) de NAPL (SCHUBERT et al., 2002).

A propriedade que torna o radônio um indicador de contaminação por derivados de petróleo é sua solubilidade, geralmente boa em uma ampla gama de NAPLs (CLEVER, 1979).

NAPLs que atingem o solo como fase residual ou livre acumulam parcialmente o radônio disponível nos poros, devido a esse particionamento preferencial do radônio pela fase orgânica, com isto reduzindo a concentração do mesmo no gás de solo nas proximidades do local onde houve despejo do contaminante no solo. Assim, as concentrações de radônio de gases do solo fica reduzida, indicando a presença de NAPLs em subsolo. A aplicabilidade do método não depende do tipo de NAPL (não-voláteis ou voláteis) ou de bioatividade, e além de tudo oferece resultados rápidos *in situ* e com o dispêndio de baixos custos.

#### **4. ÁREA DE ESTUDO**

Para aplicação das técnicas disponíveis para uso neste trabalho, foi realizada uma ampla busca de empreendimentos retalhistas de combustíveis, no entanto, devido a grande exigência legislativa e atuação fiscalizadora dos órgãos ambientais estaduais, houve dificuldade na viabilização de áreas para estudo, visto que, como demonstrado ao longo deste estudo, estes empreendimentos figuram como os maiores poluidores a nível nacional.

Dessa forma, o presente estudo foi realizado graças à colaboração de um empreendimento localizado na área central do município de Rio Claro – SP. A área encontrava-se em obras para a implantação de um novo posto retalhista, situação que se deve ao fato da área encontrar-se interdita desde o ano de 2009 quando a CETESB comprovou a ocorrência de contaminação das águas subterrâneas no local onde antes funcionava um antigo empreendimento revendedor de combustíveis.

#### **4.1. Caracterização do Posto**

- ❖ Área do terreno – 340,29 m<sup>2</sup>;
- ❖ Área construída – 183,14 m<sup>2</sup>;
- ❖ Cobertura das bombas – 89,50 m<sup>2</sup>;
- ❖ Área de atividade ao ar livre – 67,65 m<sup>2</sup>.

Equipamentos de Abastecimento:

- ❖ 2 Tanques Subterrâneos de 15.000 litros de gasolina
- ❖ 1 Tanque Subterrâneo de 10.000 litros de álcool comum
- ❖ 2 Bicos de álcool;
- ❖ Bicos de gasolina.

O óleo lubrificante era armazenado no escritório da Empresa que realizava a venda de aproximadamente 60.000 litros/mês de gasolina e 35.000 litros/mês de álcool.

##### **4.1.1. Classificação do Posto**

De acordo com a tabela de classificação de Postos de Serviço da ABNT 13.786/05, o posto investigado está inserido na classe 1. Isto se deve ao fato de estar inserido num raio de 100 metros de prédios residenciais e comerciais.

##### **4.1.2. Morfologia da Área**

A morfologia da região é tida como pouco inclinada. O empreendimento está inserido na zona urbana, com predomínio de ocupação comercial e, em menor número, residencial. A área não detém poços de captação de água subterrânea nas cercanias imediatas ao empreendimento. A água utilizada para consumo na região é proveniente da rede pública.

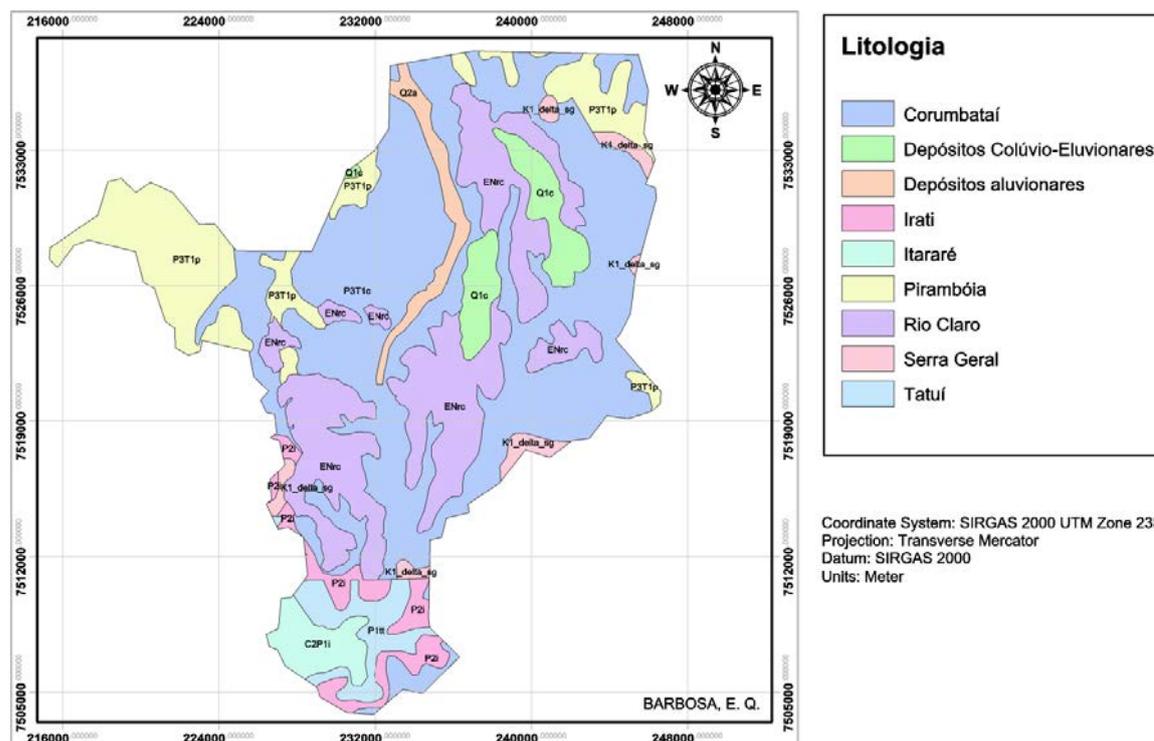
##### **4.1.3. Geologia Regional**

No contexto geológico regional, o município de Rio Claro insere-se na porção centro-sudeste do estado de São Paulo na Bacia Sedimentar do Paraná.

Esta vasta unidade geológica, que ocupa grande parte do estado de São Paulo, circunda as cidades de Rio Claro, Santa Gertrudes, Cordeirópolis e Limeira. Geologicamente a área localiza-se no setor paulista do flanco nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná.

Dentre as unidades litoestratigráficas presentes, pode-se destacar as formações Serra Geral, Pirambóia, Corumbataí, Irati e Tatuí e o subgrupo Itararé, além de coberturas cenozóicas da formação Rio Claro e os depósitos quaternários (Fig. 34).

Figura 34 - Mapa litológico do município de Rio Claro - SP.



A formação Corumbataí representa importante unidade geológica da Bacia do Paraná mais importante para a indústria de revestimentos cerâmicos no processo via seca. A espessura da formação Corumbataí, junto a sua faixa aflorante, em território paulista, é da ordem de 130 metros, adelgaçando para norte até se anular próximo à divisa com Minas Gerais. Estabeleceu-se sob a plataforma sul-americana (antigo embasamento cristalino) durante as eras Paleozóica e Mesozóica, períodos em que se acumularam espessos pacotes de sedimentos de diversas naturezas, lavas basálticas e sills de diabásio, como resultado de um processo de subsidência oscilatória que se deu ao longo do tempo geológico. O acúmulo de sedimentos que integram a bacia sedimentar aconteceu, aproximadamente, até o Cretáceo Superior, no fim do Mesozóico.

A partir daí teve lugar a sedimentação cenozóica, responsável pelo desenvolvimento de extensas coberturas coluvionares e de depósitos aluvionares, os quais se estendem ao longo dos principais rios que drenam a região. Sob o ponto de vista estrutural, os estratos que compõem a bacia no Estado de São Paulo se posicionam com mergulho suave SW, sendo também afetados por inúmeras falhas distensivas, que, além de proporcionarem basculamentos de blocos, favorecem também o extravasamento de grandes volumes de magma basáltico.

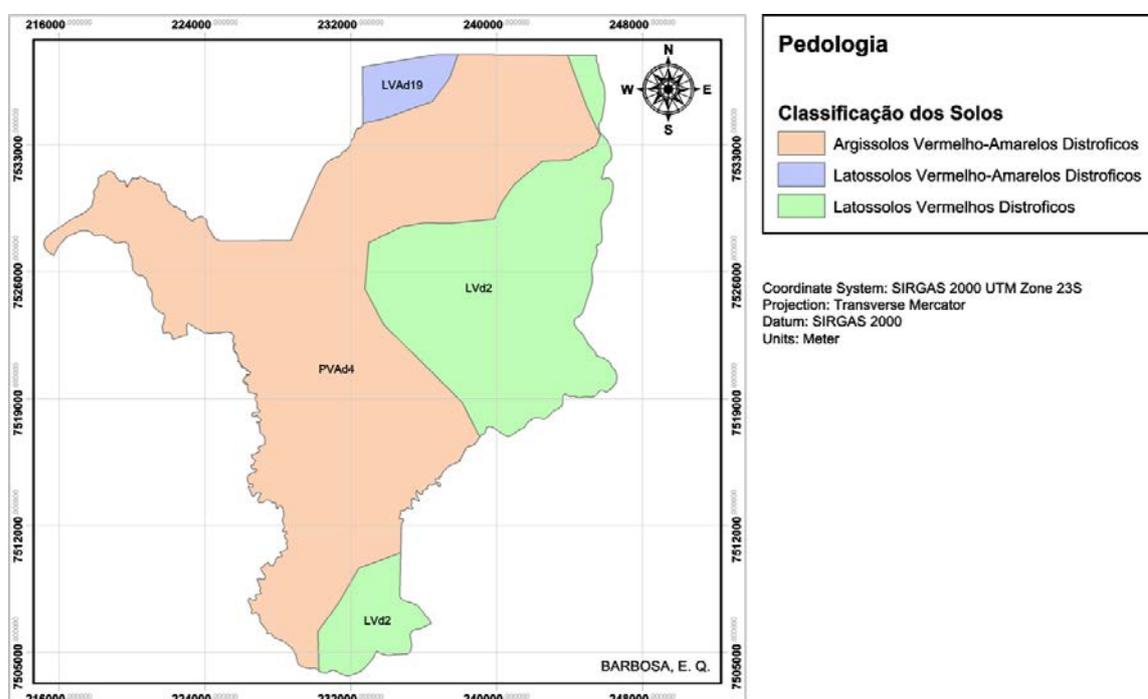
#### 4.1.4. Hidrologia

A área abrange partes das folhas topográficas dos municípios de Rio Claro, Limeira e Araras e é drenada pela Bacia do Rio Corumbataí, sendo seus afluentes principais os rios Cabeça, Passa Cinco e Ribeirão Claro, que afluem para o Rio Piracicaba.

#### 4.1.5. Uso do Solo

Como a área em questão está localizada em propriedade urbana não industrial, o uso do solo torna-se misto, sendo uma área residencial e comercial. Cabe ressaltar que a área é atendida pela rede de água e esgotos do DAG – Departamento de Águas e Esgoto de Rio Claro.

Figura 35 - Mapa pedológico de Rio Claro - SP.



A região em que se insere o empreendimento não possui nenhum tipo de processo industrial que possa causar algum tipo de contaminação local, sendo improváveis os riscos de contaminação industrial. De acordo com o mapa pedológico na Fig. 35, a área de estudo está inserida na unidade de argissolos vermelho-amarelo distrófico.

#### 4.1.6. Condutividade Hidráulica

A condutividade hidráulica foi determinada através da realização de ensaios de recuperação do tipo “Bail Test” (FREEZY & CHERRY, 1979) em poços de monitoramento. O método analítico utilizado para a determinação da condutividade hidráulica foi o de Bouwer & Rice (CETESB – Processo N° 21/00516/08). Este método foi desenvolvido para poços

parcialmente ou totalmente penetrantes em aquíferos não confinados e utiliza a seguinte equação:

$$K = \frac{r^2 \cdot \ln\left(\frac{R_e}{R}\right) \cdot \ln\left(\frac{h_0}{h_t}\right)}{2 \cdot L \cdot t}$$

$K$  = condutividade hidráulica (cm/s);

$r$  = raio do poço (cm);

$R_e$  = raio do centro do poço até material componente do aquífero (cm);

$R$  = raio efetivo de influência do ensaio de variação do nível d'água;

$L$  = comprimento do filtro (cm);

$h_0$  = nível de água no poço no início da recuperação,  $t = 0$ ;

$h_t$  = nível de água no poço após o início da recuperação,  $t > 0$  (cm);

O valor obtido foi:

$$K = 1,16 \text{ E-04 cm/s}$$

#### 4.1.7. Velocidade das águas subterrâneas

A velocidade de migração das águas subterrâneas foi calculada de acordo com a Lei de Darcy, em função do padrão de fluxo e dos parâmetros hidrogeológicos do aquífero, utilizando-se a seguinte expressão:

$$V = \frac{K \cdot i}{N_e}$$

Onde:

$V$  = velocidade das águas subterrânea (cm/s);

$K$  = condutividade hidráulica (cm/s);

$i$  = gradiente hidráulico;

$N_e$  = porosidade efetiva.

O valor obtido foi:

$V = 1,04 \text{ E-05 cm/s}$  ou  $V = 3,28 \text{ E+00 m/ano}$ . Na Fig. 36 está ilustrado o modelo do fluxo de águas subterrâneas na área de estudo.

#### 4.1.8. Ensaio de Infiltração

Foi realizado durante o período de trabalho passivo conduzido pela CETESB. O resumo dos valores obtidos em campo encontra-se a seguir.

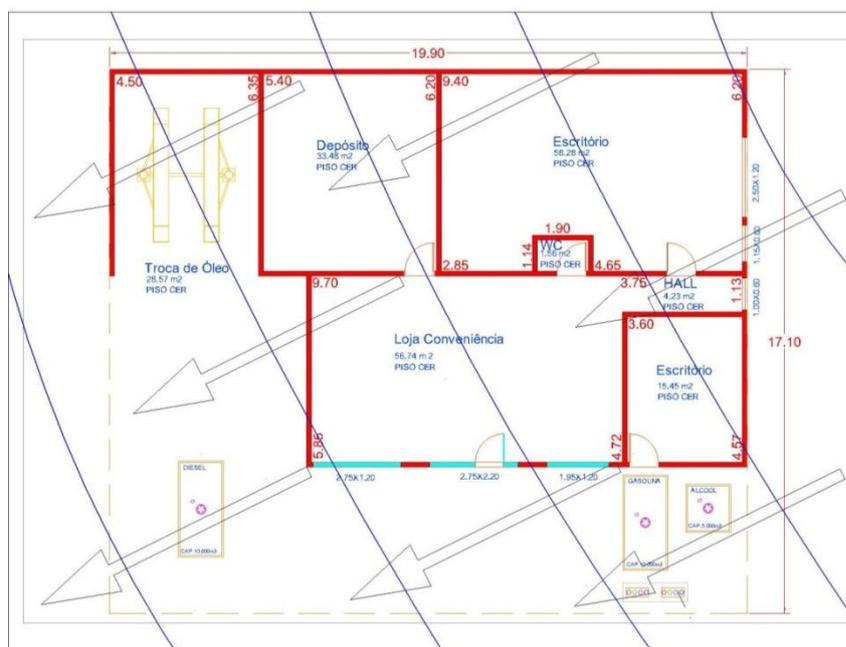
### Primeiro Ensaio

- ❖ Profundidade do Ensaio..... 2,00 metros
- ❖ Duração do Ensaio..... 45 minutos
- ❖  $K = 3,45 \times 10^{-4}$  cm/s

### Segundo Ensaio

- ❖ Profundidade do Ensaio ..... 2,00 metros
- ❖ Duração do Ensaio ..... 45 minutos
- ❖  $K = 3,35 \times 10^{-4}$  cm/s

**Figura 36 - Modelo do fluxo de águas subterrâneas.**



Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento desta pesquisa envolveu várias etapas:

- ❖ Estudo teórico a partir de levantamento bibliográfico;
- ❖ Levantamento de áreas contaminadas referentes a postos de abastecimento no município de Rio Claro – SP que encontravam-se em situação de reforma ou recondicionamento de SASC's para maior facilidade de acesso e obtenção de dados na fase posterior;

❖ Viabilização e livre acesso para a realização da pesquisa em um posto pertencente à área central do município que enquadrava-se na Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas (CETESB, 2011);

❖ Consulta ao Processo referente ao empreendimento junto à CETESB com sede no município de Piracicaba- SP;

❖ Realização de trabalhos de campo para a mensuração de  $^{222}\text{Rn}$  e de compostos orgânicos voláteis (VOC's) *in situ* através de perfurações do solo, com auxílio de trado para perfuração até 1 metro;

❖ Na fase final foi realizada a plotagem e análise estatística descritiva para interpretação dos dados e determinação das variações espaciais na concentração de elementos, além de discussões relativas aos resultados obtidos e a respeito da viabilidade do método aplicado;

❖ Utilização de softwares para modelagem dos dados: Microsoft Excel, LAB fit, AutoCAD MAP 3D 2011 e Surfer 10.

### **5.1. Reconhecimento da Área**

Segundo a orientação do caderno de “Procedimentos Para identificação de Passivos Ambientais” e também com auxílio do “Manual de Gerenciamento de áreas Contaminadas” da CETESB, foram adotados os seguintes procedimentos para o reconhecimento da área, visando um trabalho seguro:

1. Confirmação das informações obtidas em entrevistas;
2. Inspeção do local e de seus equipamentos;
3. Verificação dos equipamentos subterrâneos;
4. Locação dos pontos de sondagem;
5. Coleta de amostras e envio para laboratório;
6. Comunicação à CETESB para execução de sondagem.

Ressalta-se que em entrevista feita com a vizinhança, com os funcionários que atuaram e também com os proprietários do posto, não foi constatada a descrição de nenhum tipo de vazamento ocorrido no local.

Na verificação dos equipamentos, notou-se que se encontravam em bom estado e com manutenção periódica, o que evita possíveis vazamentos tanto nos equipamentos instalados no piso como naqueles instalados no subsolo. Porém não deve-se descartar os testes de estanqueidade para confirmação do estado das tubulações e de outros equipamentos.

## 5.2. Definição do Número e Posição das Sondagens

Seguindo a orientação do caderno de “Procedimentos Para Identificação de Passivos Ambientais Em Postos de Combustíveis”, observou-se que a empresa possuía área a ser licenciada menor que 1.000 m<sup>2</sup>, possuindo até 3 tanques subterrâneos, e desta forma iniciou-se a definição dos pontos onde seriam realizadas as sondagens.

Foi realizada uma sondagem inicial, próximo aos tanques, à jusante dos mesmos, com o objetivo de delimitar se a profundidade do nível de água situava-se acima ou abaixo de quinze metros de profundidade.

O número de sondagens realizadas no empreendimento foi estabelecido de acordo com a tarefa 04, definida pela CETESB nos procedimentos deste tipo (passivo ambiental) para locais onde se encontra o nível d'água até a profundidade de quinze metros.

**Quadro 7 - Metodologia para a determinação do número de amostras de solo e água.**

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>
<b>T1</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>T2</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>T3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>

A1 = postos com área total menor que 2.000 m<sup>2</sup>.

A2 = postos com área total igual ou maior que 2.000 m<sup>2</sup> e menor que 5.000 m<sup>2</sup>.

A3 = postos com área total igual ou maior que 5.000 m<sup>2</sup> e menor que 10.000 m<sup>2</sup>.

A4 = postos com área igual ou maior que 10.000 m<sup>2</sup>.

T1 = postos com até 4 tanques subterrâneos.

T2 = postos com 5 a 9 tanques subterrâneos.

T3 = postos com 10 ou mais tanques subterrâneos.

De acordo com o Quadro 7 e com a situação encontrada no posto de abastecimento, verifica-se:

❖ A área total do posto é menor que 2.000 m<sup>2</sup>.

❖ O nível de água no local não se encontra em profundidade inferior (isto é 13,00 m) a quinze metros, e o local possui no total 3 tanques subterrâneos, como indica a tabela.

Portanto, com os dados aferidos, o número total de amostras encontra-se na conjunção dos elementos A1 e T1, indicando que deveriam ser realizadas 3 amostras no local. Para uma melhor amostragem do local foram realizadas 6 análises, sendo 3 de solo e 3 de água.

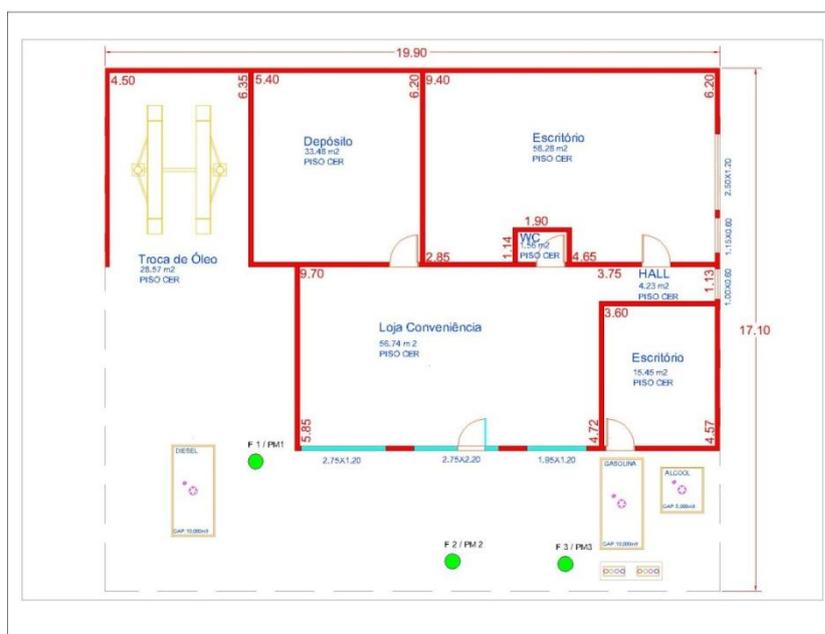
## 5.3. Execução de Sondagens

As sondagens foram executadas com trado mecânico, tipo “Perfuratriz”, onde é acoplado um amostrador tipo “geoprobe”, uma sonda tubular com “liner”, de modo a se evitar perdas por volatilização, como também evitar contaminação externa ao ambiente de pesquisa e

no intuito de se embalar as devidas amostras o mais rápido possível em sacos plásticos auto-selantes. Estas amostras de solo foram coletadas para medições de “VOC” e descrição do material, que foi analisado tátil, visualmente e olfativamente para avaliação da presença ou não de indícios de hidrocarbonetos (descrição quanto à textura, cor e granulometria).

As sondagens foram locadas de forma a abranger as áreas críticas, com maior probabilidade de ocorrência de vazamento de combustíveis como, no caso os tanques, à jusante dos mesmos, e próximo às bombas de abastecimento, conforme orientação da CETESB (Fig. 37).

**Figura 37 - Localização dos pontos locados para amostragem de gases de solo e água subterrânea.**



Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

As amostras coletadas foram divididas em duas alíquotas, sendo uma para medição de VOC, e a outra para envio ao laboratório. As sondagens foram locadas de forma a abranger as áreas críticas, com maior probabilidade de ocorrência de infiltração de combustível para a sub-superfície, porém, de acordo com entrevistas, não houve nenhum tipo de vazamento e/ou problemas que comprometessem algum outro local dentro da área, que não o mais provável e passível de contaminação, isto é, a área próxima aos tanques no local de abastecimento.

#### 5.4. Coleta de Amostras e Realização das Análises Químicas

Foram coletadas amostras a cada metro em cada furo. Cada amostra de solo foi dividida em duas alíquotas que foram, imediatamente, armazenadas. Uma alíquota foi identificada, refrigerada à temperatura inferior a 4 °C e selecionada após medição de VOC da outra alíquota para envio ao laboratório, para análises químicas.

Os resultados analíticos foram integrados com os demais dados e comparados com listas de valores orientadores, mais especificamente da CETESB (2001) e a Lista Holandesa, publicada pelo Ministério da Habilitação – VROM (1994, in CETESB 2001). Foi instalado um poço de monitoramento no F1 (furo 1) com tubos geomecânicos, conforme as normas da CETESB, para possíveis coletas ou inspeção do local.

### **5.5. Análises Radiométricas**

A câmara de ionização é um dispositivo capaz de coletar cargas de um único sinal, produzidas por elétrons secundários num volume de ar de massa conhecida (SCAFF, 1979).

A câmara de ionização está classificada entre os tipos de detectores a gás, os quais fazem suas detecções através das ionizações provocadas pela radiação ao atravessar um determinado volume de gás. Os íons gerados são transformados em um pequeno fluxo de cargas (ou corrente) que é proporcional à quantidade de radiação incidente na câmara e pode ser medido com razoável exatidão.

Uma câmara de ionização pode ser utilizada para detectar e medir qualquer tipo de radiação capaz de ionizar o gás presente na câmara. Entre essas radiações estão os fótons (Raios X e gama), os elétrons, os pósitrons, as partículas alfa e os íons.

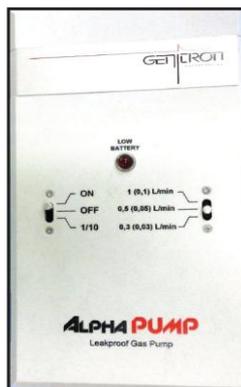
O AlphaGUARD é um equipamento portátil que faz a medição da atividade do gás radônio no ar, além de gravar simultaneamente a temperatura ambiental, umidade relativa e pressão atmosférica. O equipamento incorpora uma câmara de ionização por contagem de pulso, sendo capaz de monitorar concentrações de  $^{222}\text{Rn}$  entre 2 e  $2 \times 10^6$  Bq/m<sup>3</sup>. O equipamento é capaz de detectar e analisar  $^{222}\text{Rn}$  no modo difusão, no qual o ar entra diretamente no equipamento, e no modo “flow” onde se necessita uma bomba para injetar o ar para dentro da câmara.

Para tanto, o equipamento possui uma bomba (AlphaPUMP) que é responsável por bombear o  $^{222}\text{Rn}$  para o interior da câmara de ionização (Fig. 38). A faixa de bombeamento varia entre 0,03 e 1 L/min. Durante as medições utiliza-se a vazão de 0,03 L/min.

Experimentos anteriores demonstram que a análise de gás de solo em profundidade maior que 50 cm é suficiente para descartar influências meteorológicas significativas sobre a concentração de radônio (Schubert e Schulz 2001). Levando em conta esses estudos, inicialmente, foi feito um furo no solo com um trado manual até a profundidade de 0,85 – 0,9 m. Em seguida, foi introduzida a sonda de aço inox de 1 m de comprimento, com ponteira de 7 mm de diâmetro, e bocal superior (para introdução de tubos conectores ao aparelho) com 2 mm de diâmetro interno e 6 mm de diâmetro externo. No momento em que esta tocou no

fundo, retirou-se 5 cm para fornecer espaço à ponteira, permitindo a passagem dos gases. Inseriu-se uma quantidade do solo, retirado com a broca, entre o furo e a sonda com o objetivo de proporcionar vedação do orifício superior. Uma mangueira de 3 mm de diâmetro interno conectou o aparelho a sonda. A bomba foi ligada com um fluxo de bombeamento de 1 L/min durante 10 minutos para retirar todo o volume de ar que havia no conjunto sonda-mangueira-AlphaGUARD, desta forma, garantindo que a medição fosse efetuada com os gases provenientes do solo (Fig. 39).

**Figura 38 - AlphaPUMP.**



Fonte: MAFRA, 2011.

**Figura 39 - AlphaGuard PQ 2000 PRO.**



Fonte: adaptado de GENTRON, 2007.

**Figura 40 - Equipamento AlphaGuard expelindo gases da câmara para realização de nova medida e procedimento para perfuração a trado.**



Após este tempo, o equipamento ficou pronto para início das medições. O flow mode do equipamento foi ajustado para 10 minutos e a taxa de bombeamento alterada para 1 L/min. A medição foi realizada durante 30 minutos, sendo os primeiros 10 referentes à sucção realizada pelo AlphaPUMP, e os 20 min posteriores (2 intervalos de 10 min) para leitura do decaimento da atividade do radônio com a bomba desligada. Na Fig. 40 está apresentado o equipamento utilizado e a execução de furo de sondagem com trado meia-cana (com cabeçote superior) e marreta.

### **5.6. Metodologia Utilizada para Análise de VOC's**

Para medidas dos Compostos Orgânicos Voláteis foi utilizado o aparelho MB-Systemtechnik - VOC M 100 DATASHEET Room IAQ Monitor/Alarm (Fig. 41). Este dispositivo realiza medições através de um sensor semicondutor que é capaz de detectar, principalmente, os gases de combustão e odoríferos em ambientes fechados como fumaça, odor corporal, madeira, narcóticos, tolueno e formaldeído de produtos de construção e acabamento de madeira, amônia, sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), monóxido de carbono (CO), álcool, desinfetante, gás natural (CH<sub>4</sub>) e compostos orgânicos voláteis.

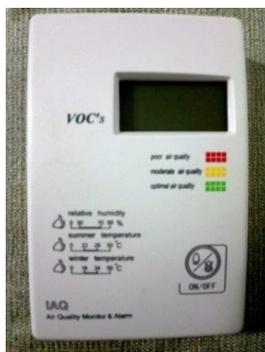
O Índice de Qualidade do Ar (IAQ) é um índice abrangente, incluindo temperatura, umidade, ar fresco e diversos contaminantes do ar de baixa concentração. Este aparelho, no entanto, não é o mesmo que outros dispositivos utilizados por profissionais da área de monitoramento de VOC's, constando no Quadro 8 algumas de suas especificações:

**Quadro 8 - Especificações do aparelho detector de VOC's.**

Tempo de calibramento	72 Horas (primeiro uso / uso novamente após longo período)
Faixa de medição de temperatura	Faixa de medição: 0~50°C
Faixa de medição de umidade	Faixa de Medição: 0~99% RH

Luz de Fundo do LCD	Verde — qualidade do ar ideal (< 12.0) Amarelo — moderar a qualidade do ar (12.1 ~ 20,0) Vermelho — má qualidade do ar (> 20.1)
Condições de Operação:	-20 °C ~ 60°C / 0 ~ 95% RH

**Figura 41 - MB-Systemtechnik VOC's Monitor & Alarm M 100.**



As medidas em campo foram tomadas a partir de pontos amostrais onde foi necessário realizar a perfuração do solo a uma profundidade entre 0,8 – 0,9 m. Para tanto foi utilizado uma sonda (trado) do tipo meia-cana e marreta para percussionar o cabeçote superior do trado e dessa forma introduzi-lo na profundidade necessária para o estudo. Este método foi necessário devido ao alto grau de compactação a que o solo estava sujeito na área devido ao tráfego de veículos e maquinário pesado após a retirada do pavimento do antigo empreendimento.

**Figura 42 - Ferramentas e Materiais utilizados na vedação da câmara para vedação na análise de VOC's.**



Além disso, para melhor leitura dos gases emanados pelos furos, foi estabelecido uma espécie de câmara de isolamento para retenção dos gases oriundos do furo e vedação dos gases atmosféricos. Dessa forma, utilizou-se um tubo de PVC – 200 mm, filme de PVC transparente (para permitir a visualização e leitura do equipamento de detecção), tubo de látex (garrote), talhadeira de aço e martelo (Fig. 42).

Os furos foram pré-estabelecidos de acordo com os pontos tomados para análise de radônio e, com auxílio da talhadeira e martelo, foi possível abrir uma trincheira para acoplamento do tubo de PVC. Posteriormente, o tubo foi recalçado e suas bordas externas

preenchidas com o solo retirado para melhor vedação do mesmo. Por fim, o aparelho detector foi introduzido no interior do tubo, com seu dispositivo semicondutor voltado para o ponto perfurado, e foi lacrado com papel filme e o tubo de látex (Fig. 43).

Figura 43 - Furo realizado para sondagem e câmara de vedação com dispositivo para detecção de VOC's.



### 5.7. Tratamento Estatístico de Medidas com Erros Aleatórios

Como os erros aleatórios tendem a desviar aleatoriamente as medidas feitas, se forem realizadas muitas medições, aproximadamente metade delas estará acima e metade abaixo do valor correto. Portanto, uma boa estimativa para o valor correto da grandeza será a *média* aritmética dos valores medidos:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Ao serem realizadas várias medições da mesma grandeza nas mesmas condições, a incidência de erros aleatórios faz com que os valores medidos estejam distribuídos em torno da média. A dispersão do conjunto de medidas realizadas pode ser caracterizada através do *desvio padrão*. Um conjunto de medidas com desvio padrão baixo mais preciso do que quando o desvio padrão é alto.

Quanto maior o número de medidas realizadas maior será a precisão, devido a compensação dos erros aleatórios. O *erro padrão da média* é definido como:

$$\Delta\bar{x} = S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Observa-se através da equação que o erro padrão da média diminui com a raiz quadrada do número N de medições realizadas. Portanto, quanto maior o número de medições melhor é a determinação do valor médio.

### 5.7.1. Propagação de Erros em Cálculos

Alguns parâmetros são obtidos através de equações, com base em medições realizadas diretamente de equipamentos (medidas diretas). Portanto, junto com as medidas estão também associados os erros, tornando necessário o conhecimento de como o erro da medida original pode afetar a grandeza final.

### 5.7.2. Soma e Subtração de Grandezas com Erros Associados

A análise estatística rigorosa mostra que ao somarmos ou subtrairmos grandezas estatisticamente independentes, o erro no resultado será dado pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros de cada uma das grandezas. Por exemplo, se tivermos três grandezas:

$$\bar{x} \pm \Delta\bar{x}, \bar{y} \pm \Delta\bar{y} \text{ e } \bar{z} \pm \Delta\bar{z}$$

$$\bar{w} = \bar{x} + \bar{y} + \bar{z}$$

A soma (ou subtração) delas será afetada por erro de valor:

$$\Delta\bar{w} = \sqrt{(\Delta\bar{x})^2 + (\Delta\bar{y})^2 + (\Delta\bar{z})^2}$$

## 6. RESULTADOS

Os dados obtidos neste estudo serão dispostos em 3 seções para melhor compreensão da evolução do trabalho. A primeira seção dispõe sobre os dados referentes ao Processo N° 21/00516/08 (CETESB) no qual estão relatados os resultados obtidos pelo engenheiro responsável pela consultoria e monitoramento dos equipamentos, da infra-estrutura e dos passivos ambientais do posto analisado.

Na segunda seção estão dispostos os resultados referentes ao  $^{222}\text{Rn}$  presente no gás de solo para a malha pontos analisada no ano de 2012, além de modelos (baseado em isolinhas) que fornecem uma melhor visualização e compreensão do método utilizado.

A terceira seção irá dispor os dados relativos aos VOC's, estando este também representado pelo modelo de isolinhas que visa estabelecer um cenário comparativo, possibilitando uma análise conjunta dos dados que será aprofundada nas considerações finais deste trabalho.

## 6.1. Resultados apresentados no laudo de 2007 (Processo CETESB)

**Quadro 9 - Sondagem F1 (13,00 m): à jusante dos tanques e abaixo da troca de óleo.**

Intervalo de Profundidade	Descrição
De 0,00 m a 0,15 m	Cobertura
De 0,15 m a 8,70 m	Estrutura argilosa de coloração vermelha escura, de tonalidade arroxeadas a amarelada, granulometria fina a muito fina, muito resistente.
De 8,70 m a 13,00 m	Estrutura argilosa de coloração vermelha escura com tonalidade com nuances arroxeadas de matriz, granulometria fina a muito fina, nível de água com 11,10 metros.

Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

**Quadro 10 - Sondagem F2 (13,00 m): à jusante das bombas e abaixo da conveniência.**

Intervalo de Profundidade	Descrição
De 0,00 m a 0,15 m	Cobertura
De 0,15 m a 9,10 m	Estrutura argilosa de coloração vermelha escura, de tonalidade arroxeadas a amarelada, granulometria fina a muito fina, muito resistente.
De 9,10 m a 13,00 m	Estrutura argilosa de coloração vermelha escura com tonalidade com nuances arroxeadas de matriz, granulometria fina a muito fina, nível de água com 11,30 metros.

Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

**Quadro 11 - Sondagem F3 (13,00 m): à jusante das bombas.**

Intervalo de Profundidade	Descrição
De 0,00 m a 0,15 m	Cobertura
De 0,15 m a 9,00 m	Estrutura argilosa de coloração vermelha escura, de tonalidade arroxeadas a amarelada, granulometria fina a muito fina, muito resistente.
De 9,00 m a 13,00 m	Estrutura argilosa de coloração vermelha escura com tonalidade com nuances arroxeadas de matriz, granulometria fina a muito fina, nível de água com 11,30 metros.

Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

Foram coletadas amostras de metro a metro e, de acordo com os valores obtidos na medição de VOC's, foi feita a escolha dos pontos mais apropriados para definição das

amostras para uma boa representatividade de coleta nos furos executados. Todas as amostras foram recolhidas com acompanhamento de engenheiro, em condições adequadas de acordo com as solicitações da CETESB.

- ❖ N<sup>o</sup>. 1-3 – Referente à amostra coletada em 3,0 metros de profundidade do furo um  
(1). Retirada no dia 17/06/07 no período da tarde (16:00 h).
- ❖ N<sup>o</sup>. 2-4 – Referente à amostra coletada em 4,0 metros de profundidade do furo dois  
(2). Retirada no dia 16/06/07 no período da tarde (17:00 h).
- ❖ N<sup>o</sup>. 3-5 – Referente à amostra coletada em 5,0 metros de profundidade do furo três  
(3). Retirada no dia 18/06/07 no período da manhã (11:00 h).
- ❖ N<sup>o</sup>. 4 – Referente à amostra de água coletada do poço de monitoramento do furo um  
(1). Retirada no dia 19/06/07 no período da tarde (16:00 h).
- ❖ N<sup>o</sup>. 5 – Referente à amostra de água coletada do poço de monitoramento do furo dois  
(2). Retirada no dia 19/06/07 no período da tarde (17:00 h).
- ❖ N<sup>o</sup>. 6 – Referente à amostra de água coletada do poço de monitoramento do furo três  
(3). Retirada no dia 19/06/07 no período da manhã (11:00 h).

#### 6.1.1. Resultados Laboratoriais

As amostras de solo foram encaminhadas para análises químicas no laboratório Ecosystem, situado na cidade de Campinas. Os resultados obtidos nas análises laboratoriais foram comparados com a lista de valores orientados da CETESB (2001). A publicação do Ministério da Habitação – VROM (1994, in CETESB 2001), conhecido informalmente como Lista Holandesa, foi utilizada como referência para análise dos resultados de Etilbenzeno e HPAs, devido à ausência destes compostos no relatório da CETESB (2001).

A lista de valores orientados da CETESB (2001) apresenta a seguinte subdivisão para os valores:

❖ **Valor de referência de qualidade** – indica o limite de qualidade para o solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas. Utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas.

❖ **Valor de alerta** – indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos, devendo ser utilizado em caráter preventivo. Quando excedido no solo, deverá ser exigido o monitoramento das águas subterrâneas, identificando-se e controlando-se as fontes de poluição.

❖ **Valor de intervenção** – indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual existe risco à saúde humana e ao meio ambiente, e quando

excedido, requer alguma forma de intervenção na área avaliada, de forma a interceptar as vias de exposição, devendo ser efetuada uma avaliação de risco caso a caso.

#### 6.1.2. Resultados das amostras de solo e água

Nas Tabelas 5 e 6 constam os resultados obtidos pelas sondagens realizadas pelo engenheiro consultor do posto vigente na área, no ano de 2007, para os 3 pontos amostrados.

**Tabela 5 – Resultados obtidos e valores comparativos para água.**

PARÂMETRO	Valores Orientadores CETESB	Resultados			Unidade
		PM1	PM2	PM3	
<b>Benzeno</b>	5	5	< 4,0	5,5	µg/L
<b>Tolueno</b>	700	< 4,0	< 4,0	< 4,0	µg/L
<b>Etilbenzeno</b>	300	< 4,0	< 4,0	< 4,0	µg/L
<b>Xileno</b>	500	< 4,0	< 4,0	< 4,0	µg/L
<b>Naftaleno</b>	140	< 10,0	< 10,0	12	µg/L
<b>Acenaftileno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Fluoreno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Antraceno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Pireno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Benzeno(a)Antraceno</b>	1,75	1,80	< 1,0	1,73	µg/L
<b>Criseno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Benzeno(k)Fluoranteno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Benzeno(a)Pireno</b>	0,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	µg/L
<b>Benzeno(a,h)Antraceno</b>	0,18	< 0,17	< 0,1	0,17	µg/L
<b>Benzeno(g,h,i)Pirileno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Indeno(1,2,3-c,d) Pireno</b>	0,17	< 0,1	< 0,1	< 0,1	µg/L
<b>Fenantreno</b>	140	< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Fluoranteno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Benzeno(b)Fluoranteno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L
<b>Acetafleno</b>		< 10,0	< 10,0	< 10,0	µg/L

Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

**Tabela 6 – Resultados obtidos e valores comparativos para solo (CETESB, 2005).**

PARÂMETRO	Valores Orientadores CETESB	Resultados			Unidade
		PM1	PM2	PM3	
<b>Benzeno</b>	0,15	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Tolueno</b>	75	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Etilbenzeno</b>	95	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Xileno</b>	70	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Naftaleno</b>	90	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Acenaftileno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>

<b>Fluoreno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Antraceno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Pireno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Benzeno(a)Antraceno</b>	65	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Criseno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Benzeno(k)Fluoranteno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Benzeno(a)Pireno</b>	3,5	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Benzeno(a,h)Antraceno</b>	1,3	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Benzeno(g,h,i)Pirileno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Indeno(1,2,3-c,d) Pireno</b>					
	130	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Fenantreno</b>	95	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Fluoranteno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Benzeno(b)Fluoranteno</b>		< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>
<b>Acetafleno</b>	95	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	mg/kg <sup>-1</sup>

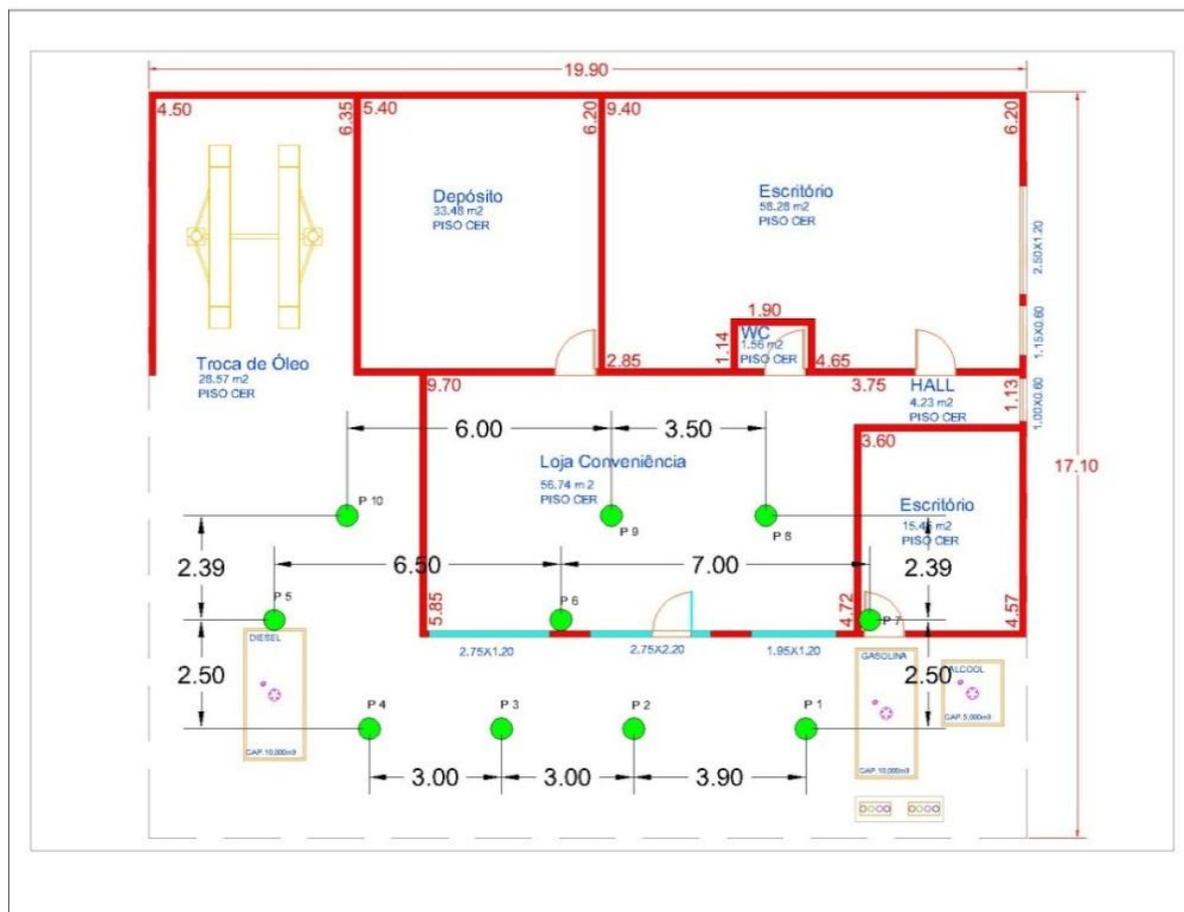
Fonte: CETESB – Processo N° 21/00516/08.

As investigações realizadas no local foram conduzidas de acordo com os procedimentos aceitos e reconhecidos pela CETESB. O solo é composto de material argiloso vermelho. As análises químicas das amostras de água para os parâmetros de BTEX, TPX e HPA apresentam concentrações, em alguns dos pontos, maiores que os níveis de referência dos valores orientados da CETESB (2005), ou acima do limite de detecção do método/aparelho utilizado pelo laboratório.

## 6.2. Análise de <sup>222</sup>Rn do Gás de Solo

Os resultados obtidos para a detecção da atividade de gás radônio no solo estão apresentados na Tab. 7 e Fig. 45, a ordem de pontos está baseado na malha ilustrada na Fig. 44.

Figura 44 - Malha de pontos amostrados para radônio e VOC's (2012).



Fonte: CETESB – Processo Nº 21/00516/08.

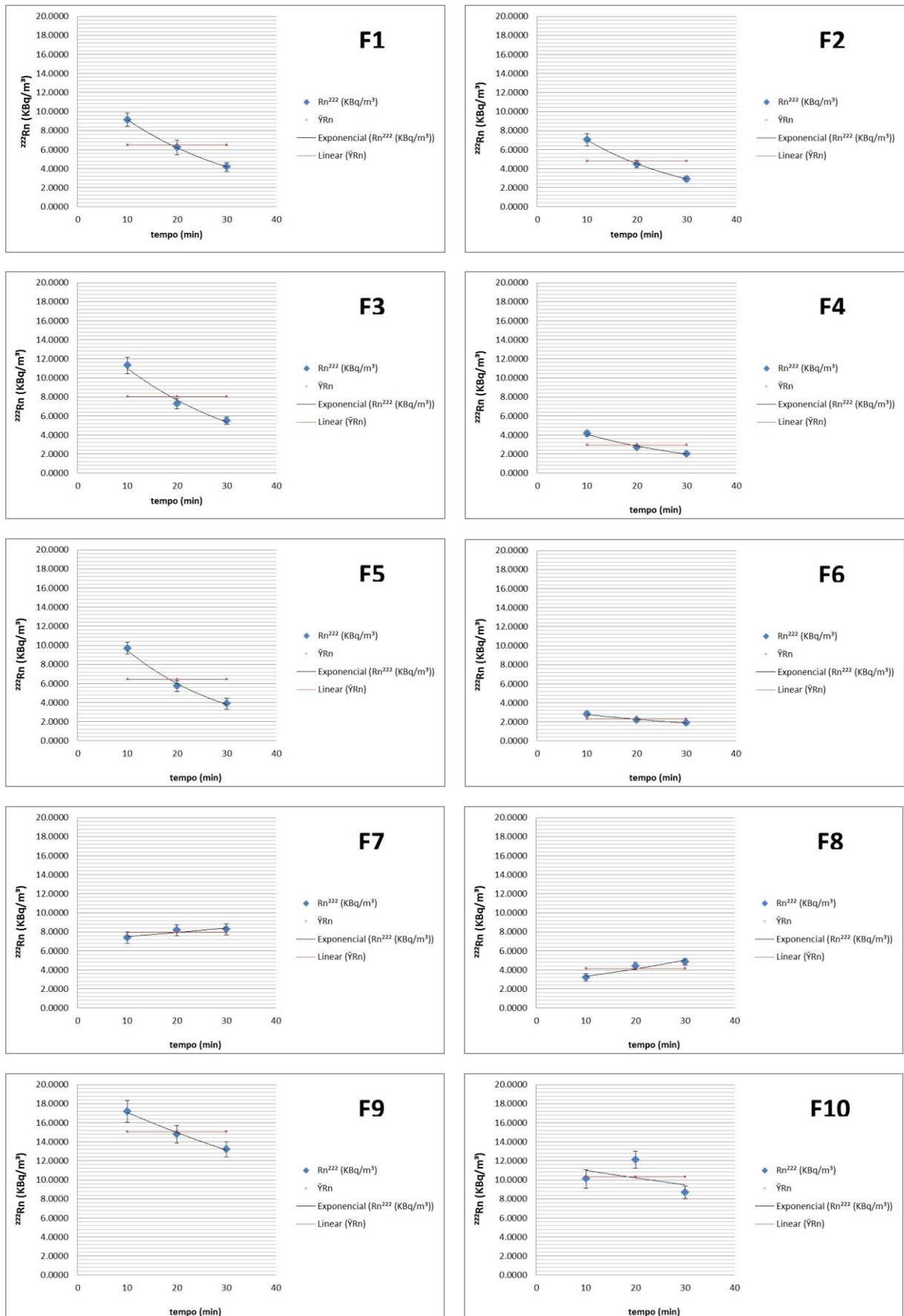
Os dados obtidos neste estudo foram inseridos em modelos do terreno, cuja visualização permite distinguir e identificar os pontos críticos de decréscimo do radônio. Para isso, foi necessário realizar o tratamento estatístico dos dados coletados em campo, através da definição dos valores da média dos dados, para cada ponto, considerando a propagação de erros referente à faixa de detecção do aparelho AlphaGuard PQ 2000 PRO.

Tabela 7 - Dados de atividade de radônio do gás de solo.

nº	Data/hora	T		Umidade	Pressão	$^{222}\text{Rn}$			$\bar{Y}^{222}\text{Rn}$	$\sigma^{222}\text{Rn}$	$(\sigma^{222}\text{Rn})_m$		
		°C											
1	01/10/2012	15:10	28	51%	944	0,0190	±	0,0290	6,5100	±	1,1728	kBq/m <sup>3</sup>	0,6771
		15:20	35	43%	944	9,1300	±	0,7150					
		15:30	37	40%	943	6,2200	±	0,7900					
		15:40	38	36%	943	4,1800	±	0,4900					
2	01/10/2012	15:50	39	35%	943	0,0040	±	0,0960	4,8133	±	0,7807	kBq/m <sup>3</sup>	0,4507
		16:00	37	37%	943	7,0400	±	0,6260					
		16:10	36	39%	943	4,4700	±	0,3880					
		16:20	35	39%	943	2,9300	±	0,2590					
3	02/10/2012	08:44	28	54%	945	0,0050	±	0,1170	8,0233	±	1,1112	kBq/m <sup>3</sup>	0,6415
		08:54	28	53%	945	11,300	±	0,8840					
		09:04	29	53%	945	7,2800	±	0,5430					
		09:14	29	51%	945	5,4900	±	0,3980					
4	02/10/2012	09:50	31	49%	946	0,0160	±	0,1290	2,9667	±	0,4744	kBq/m <sup>3</sup>	0,2739
		10:00	31	48%	945	4,1500	±	0,3630					
		10:10	33	47%	945	2,7200	±	0,2430					
		10:20	33	47%	945	2,0300	±	0,1850					
5	02/10/2012	10:32	33	46%	945	0,0210	±	0,1280	6,4333	±	0,9715	kBq/m <sup>3</sup>	0,5609
		10:42	33	46%	945	9,7000	±	0,7950					
		10:52	33	44%	945	5,7200	±	0,4610					
		11:02	33	43%	945	3,8800	±	0,3150					

6	02/10/2012	11:18	33 °C	43%	945 mbar	0,0170 ± 0,0480	KBq/m	2,3067 ± 0,4017	kBq/m <sup>3</sup>	0,2319
		11:28	34 °C	42%	944 mbar	2,8300 ± 0,2890	KBq/m			
		11:38	34 °C	42%	944 mbar	2,1900 ± 0,2140	KBq/m			
		11:48	34 °C	42%	944 mbar	1,9000 ± 0,1790	KBq/m			
7	02/10/2012	11:58	35 °C	41%	944 mbar	0,0260 ± 0,1080	KBq/m	7,9433 ± 1,0169	kBq/m <sup>3</sup>	0,5871
		12:08	40 °C	37%	944 mbar	7,3900 ± 0,6160	KBq/m			
		12:18	42 °C	35%	944 mbar	8,1700 ± 0,5620	KBq/m			
		12:28	42 °C	35%	944 mbar	8,2700 ± 0,5820	KBq/m			
8	02/10/2012	12:49	38 °C	37%	943 mbar	0,0740 ± 0,2620	KBq/m	4,1633 ± 0,6510	kBq/m <sup>3</sup>	0,3758
		12:59	36 °C	38%	943 mbar	3,2200 ± 0,3920	KBq/m			
		13:09	36 °C	39%	942 mbar	4,4000 ± 0,3860	KBq/m			
		13:19	36 °C	40%	942 mbar	4,8700 ± 0,3480	KBq/m			
9	02/10/2012	15:48	35 °C	39%	940 mbar	0,0800 ± 0,3800	KBq/m	15,0667 ± 1,6674	kBq/m <sup>3</sup>	0,9627
		15:58	35 °C	40%	940 mbar	17,200 ± 1,1400	KBq/m			
		16:08	35 °C	39%	940 mbar	14,800 ± 0,9220	KBq/m			
		16:18	35 °C	40%	940 mbar	13,200 ± 0,7940	KBq/m			
10	02/10/2012	16:40	36 °C	37%	940 mbar	0,0810 ± 0,3150	KBq/m	10,3000 ± 1,4897	kBq/m <sup>3</sup>	0,8601
		16:50	35 °C	38%	940 mbar	10,100 ± 0,9950	KBq/m			
		17:00	35 °C	38%	940 mbar	12,100 ± 0,8960	KBq/m			
		17:10	35 °C	38%	940 mbar	8,7000 ± 0,6530	KBq/m			

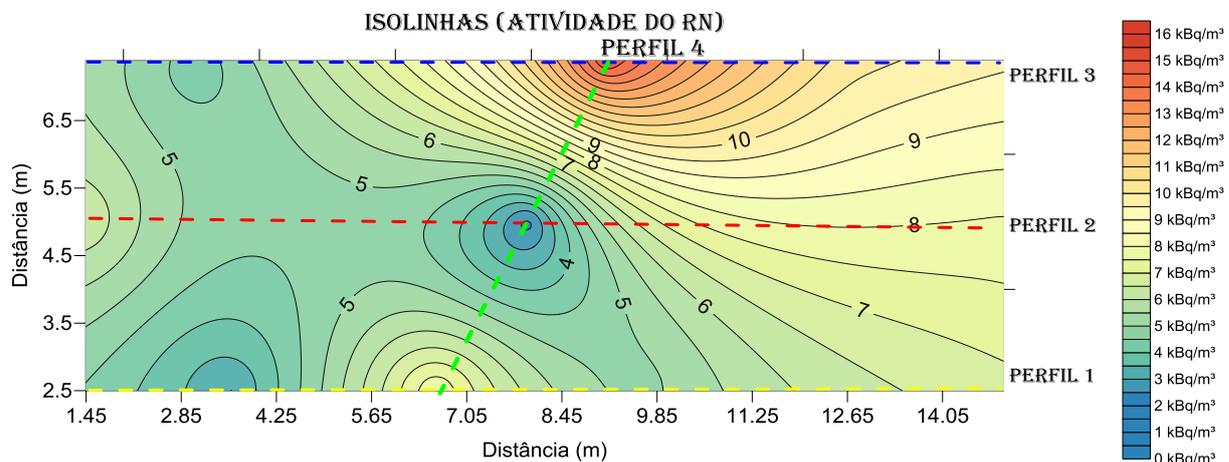
Figura 45 - Tratamento Estatístico dos Dados Obtidos *in situ* para  $^{222}\text{Rn}$ .



Fonte: Microsoft Excel 2010

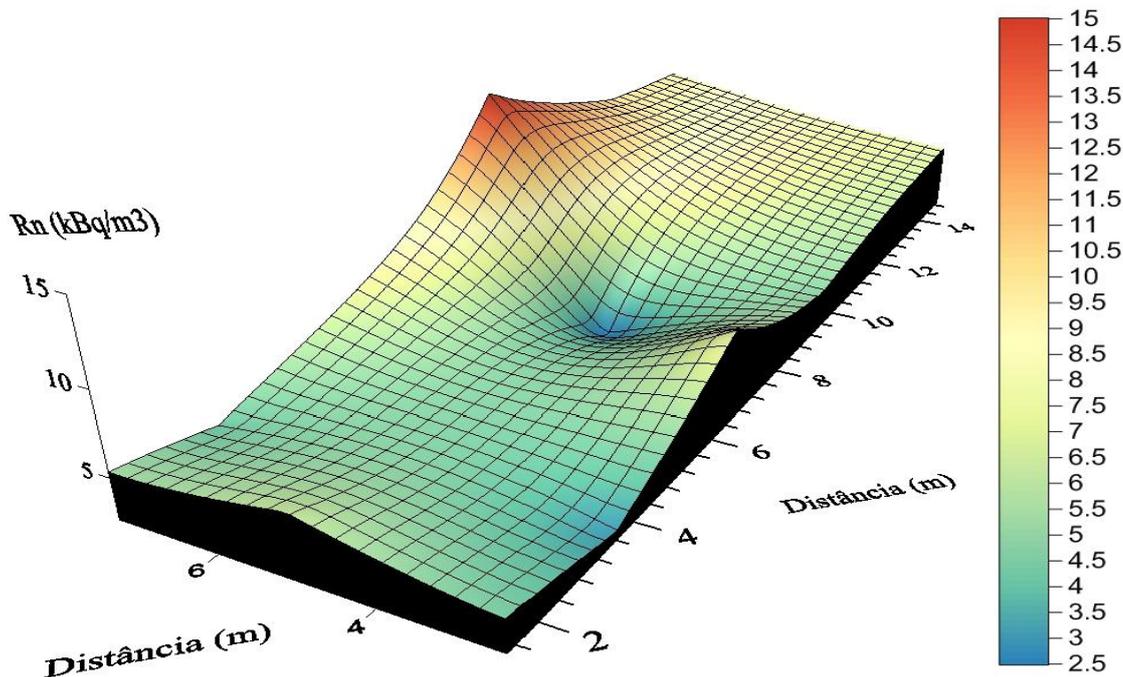
As Figs. 46 e 47 apresentam os modelos elaborados a partir do software Surfer pelo método de modelagem matemática por Krigagem, sendo a área disposta na imagem limitada pelas 3 frentes de linhas (perfis) verificadas em campo. Estes perfis estão orientados conforme a ordem de pontos na Fig. 44, estando o Perfil 1 posicionado 2,5 metros à frente do limite frontal da planta.

Figura 46 - Isolinhas para atividade de radônio em 2D referente ao limite entre os 3 perfis amostrados.



Fonte: Surfer 10.

Figura 47 - Modelo 3D de isolinhas de atividade de radônio.

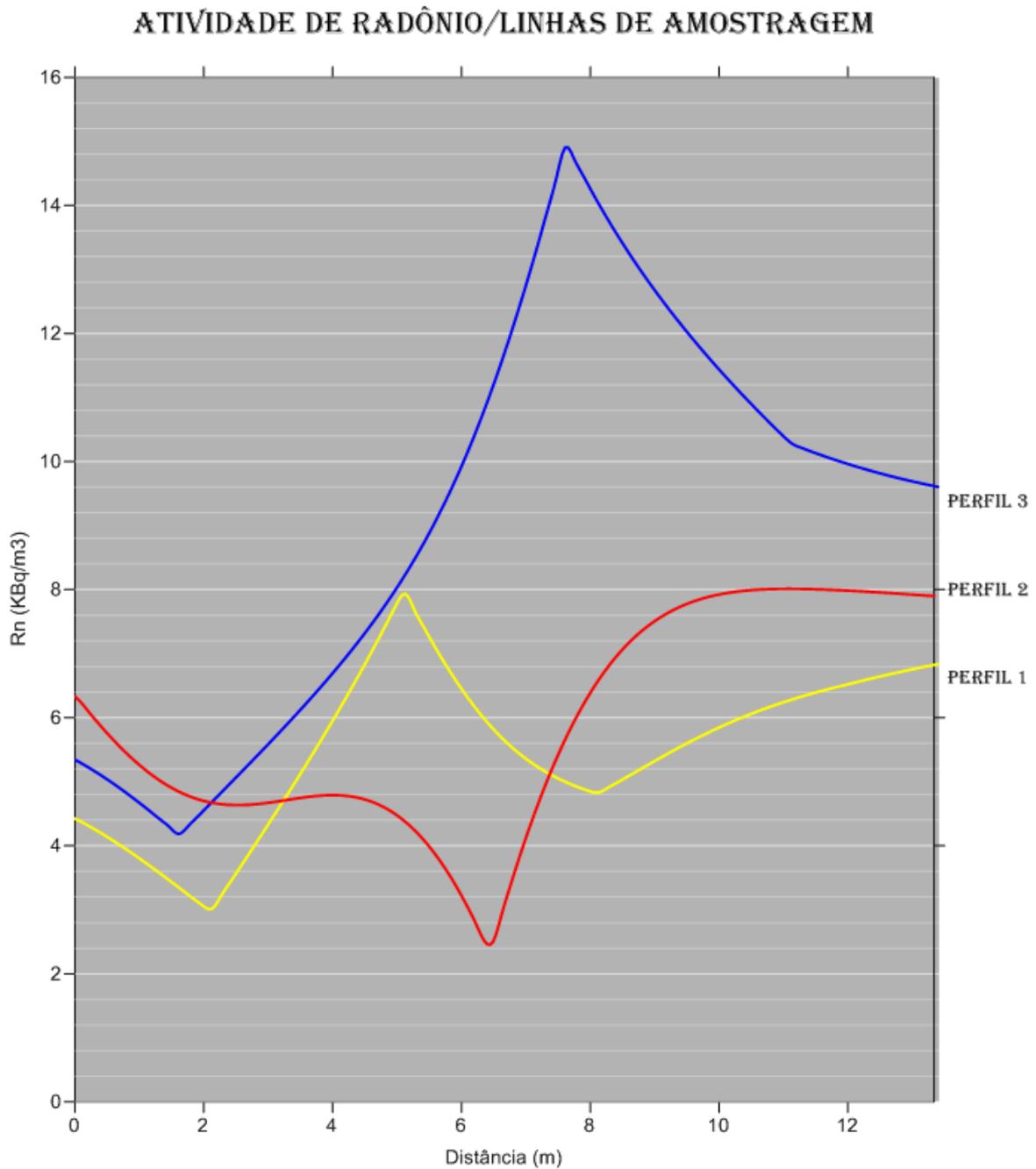


Fonte: Surfer 10.

Dada a pequena distância entre as amostras, é perceptível que o gás teve um decréscimo abrupto em alguns pontos, sugerindo a implementação de metodologias adicionais para a ratificação da presença de contaminantes.

Além dos modelos do terreno, foram selecionados 4 perfis estratégicos para a elaboração dos gráficos de comportamento da atividade de radônio. Como podemos ver nas Figs. 48 e 49, foi possível verificar uma diferença de amplitude considerável entre o ponto de maior e menor atividade.

**Figura 48 - Variação da atividade de radônio para os 3 perfis (cortes) demarcados pela modelagem 2D de isolinhas.**



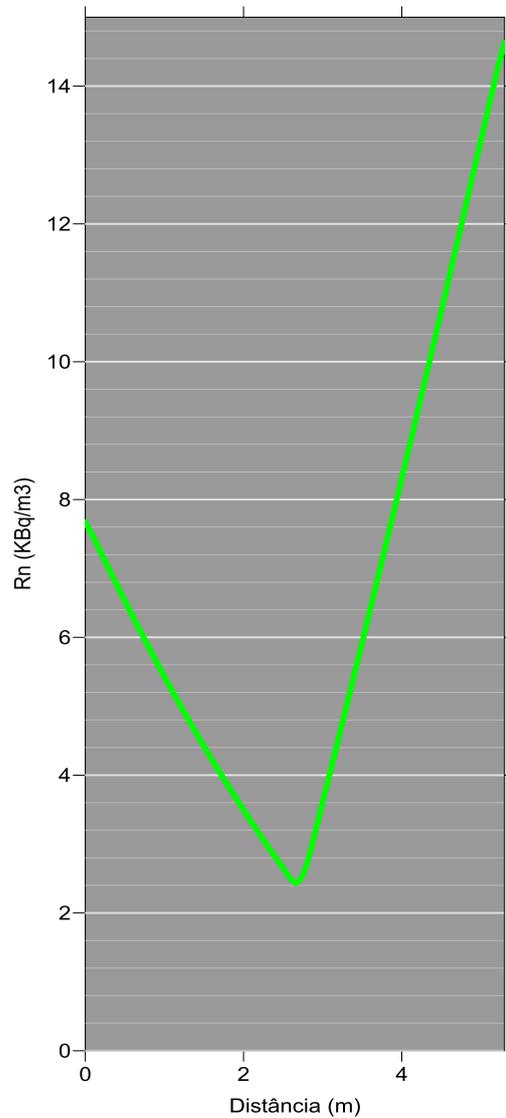
Fonte: Surfer 10.

$$\frac{C_{Rn_{min}}}{C_{Rn_{max}}} = \frac{2,3067}{15,0667} \times 100 = 15,31\%$$

$$Rn_{\%max} - Rn_{\%min} = 100\% - 15,31\% = 84,69\%$$

Figura 49 - Variação da atividade de radônio para o perfil 4 demarcados pela modelagem 2D de isolinhas.

### ATIVIDADE DE RADÔNIO/LINHAS DE AMOSTRAGEM PERFIL 4



Fonte: Surfer 10.

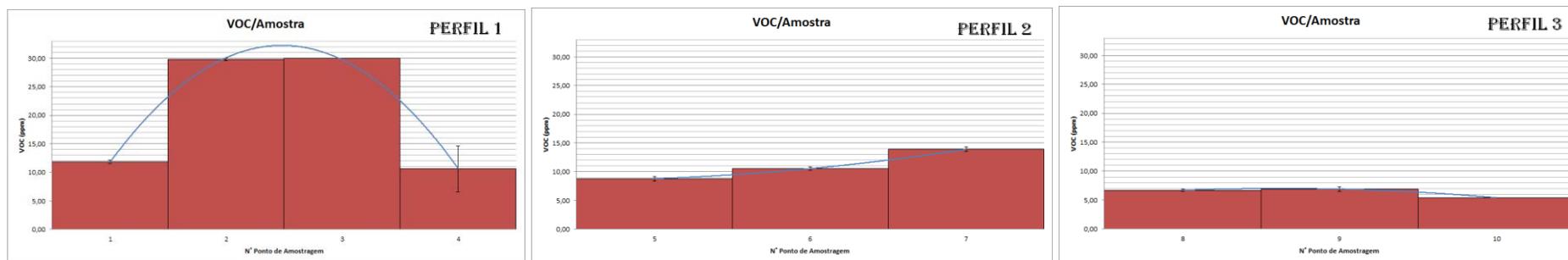
### 6.3. Análise de VOC's

As análises de VOC's foram realizadas nos mesmos pontos de amostragem para radônio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tab. 8 e Fig. 50. A Fig. 51 foi elaborada a partir do software Surfer 10, com base nos dados mensurados *in situ*, ilustrando os maiores e menores valores encontrados.

Tabela 8 – Dados de análise de compostos orgânicos voláteis do gás de solo.

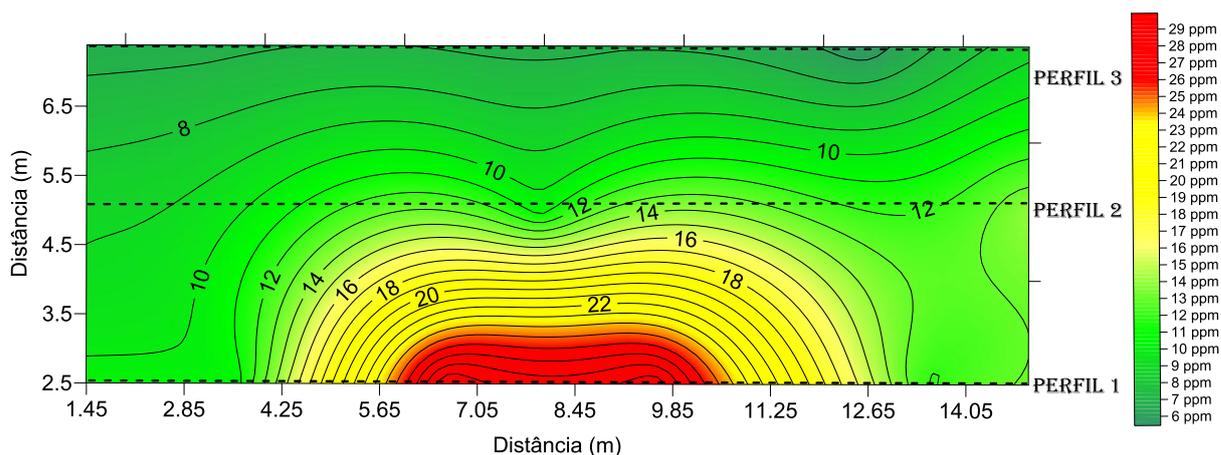
Nº	Data	Horário	T °C	Umidade	VOC >	VOC <	$\bar{Y}_{VOC}$
1	28/11/2012	17:18:00	27,5	55%	12,00	11,70	11,85 ± 0,30
2	28/11/2012	17:05:00	29,0	52%	29,90	29,70	29,80 ± 0,20
3	28/11/2012	16:50:00	30,0	57%	30,00	30,00	30,00 ± 0,00
4	28/11/2012	16:25:00	28,5	53%	12,60	8,60	10,60 ± 4,00
5	28/11/2012	16:11:00	29,5	54%	9,00	8,60	8,80 ± 0,40
6	28/11/2012	17:31:00	28,5	53%	10,70	10,40	10,55 ± 0,30
7	28/11/2012	17:45:00	32,0	60%	14,10	13,70	13,90 ± 0,40
8	28/11/2012	17:58:00	29,0	48%	6,80	6,60	6,70 ± 0,20
9	28/11/2012	18:11:00	27,0	55%	7,10	6,70	6,90 ± 0,40
10	28/11/2012	18:25:00	29,5	58%	5,40	5,40	5,40 ± 0,00

Figura 50 - Tratamento Estatístico dos Dados referentes aos VOC's.



Fonte: Microsoft Excel 2010.

Figura 51 - Isolinhas para VOC's em 2D referente ao limite entre os 3 perfis amostrados.



Fonte: Surfer 10.

É importante salientar que o método de detecção aqui utilizado não contempla apenas os metabólitos diretamente relacionados à contaminação por combustíveis. Além disso, a leitura do aparelho diz respeito ao índice de qualidade do ar, tendo sido os dados obtidos com o intuito de averiguar uma possível correlação com a atividade de radônio.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nas sondagens, observações visuais e tácteis, resultados laboratoriais e todos os levantamentos efetuados no ano de 2007 pela empresa de consultoria, o local apresentava algum tipo de contaminação resultante da operação de fornecimento de combustíveis e utilização dos tanques para esse fim, ocasionando a contaminação do ambiente, conforme laudos, tendo em vista os valores de referência da CETESB:

❖ PM1: o Benzeno está muito próximo do valor de referência e o Benzeno(a) Antraceno acima.

❖ PM2: o Benzeno está muito próximo do valor de referência.

❖ PM3: o Benzeno está acima do valor de referência.

Portanto, conclui-se que a área teve suas águas subterrâneas contaminadas naquele período. Já em 2012, cinco anos após a emissão do laudo referido anteriormente foi realizado novo estudo com base na análise do gás radônio no solo, para averiguação da persistência de contaminantes no ambiente, bem como para confirmação da viabilidade da utilização do mesmo como ferramenta para identificação de contaminantes orgânicos no solo.

Constatou-se que a área sofre com um déficit significativo na concentração de gás Radônio, 84,7 % para pontos vicinais, considerando os valores máximo e mínimo detectados neste estudo.

Os Compostos Orgânicos Voláteis foram medidos num intervalo de aproximadamente 2 meses após as análises de radônio, conduzidas em época de estiagem, diferentemente da situação encontrada no estudo de VOC's, realizadas num período de chuvas (a última precipitação havia ocorrido 3 dias anteriormente às medidas).

As leituras de IAQ demonstram que existem dois pontos críticos, com valor igual ou superior ao limite de detecção do aparelho (até 30 ppm), porém não é possível inferir a proveniência do gás do solo.

No entanto, levando-se em conta

- a) a direção de fluxo das águas subterrâneas e a condutividade hidráulica do terreno
- b) a posição ocupada pelos tanques até 2009 e
- c) a localização da área de lavagem de veículos e troca de óleo, então, pode-se inferir que o comportamento anômalo do radônio na área sugere que os contaminantes ainda persistem em subsuperfície e estão seguindo o fluxo da água subterrânea na área.

Verifica-se que os pontos onde foi detectada a presença de contaminantes são os mesmos ou vicinais àqueles onde houveram os maiores déficits do gás radônio. Dessa forma, verifica-se que o método utilizado é potencialmente promissor para a determinação da pluma de contaminantes por NAPLs.

Contudo, Schubert (2002) alerta para o fato de que em terrenos com grande complexidade geológica este método torna-se de difícil viabilização devido à complicação na interpretação dos dados. Por outro lado, devido a similaridade de coeficientes de particionamento para uma ampla faixa de NAPLs, especialmente os não-voláteis podem não ser identificados sem a concomitante análise de amostras de solo convencionais.

Portanto, esta ferramenta, em conjunto com outras técnicas de análise de contaminação por derivados de petróleo, pode ser potencialmente utilizada para a detecção, em subsuperfície, de NAPLs presentes no solo. O Anexo 1 deste trabalho atenta sobre algumas das principais tecnologias em infra-estrutura e/ou dispositivos utilizados em postos de combustíveis para minimizar o risco de acidentes e/ou potencializar respostas imediatas à situações emergenciais.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### 8.1. Bibliografia Consultada

**Adulteração de Combustíveis.** Disponível em: <<http://www.eduquim.ufpr.br/matdid/quimsoc/pdf/experimento4.pdf>>. Acesso em 19 de Outubro de 2012.

ANP. **Evolução do Mercado de Combustíveis e Derivados: 2000-2012.** Superintendência de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico. 23 p.

ANP - **Revenda de Combustível Automotivo.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=45651&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1363895027929>>. Acesso em 20 de Nov. 2012.

ANP – **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=62463&m=anu%20estat%20estico&t1=&t2=anu%20estat%20estico&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1366398050789>>. Acesso em: 20 de Nov. 2012.

BARBOSA, L. **Análise da Concentração de Radônio-222 nas Águas Subterrâneas e Solo de Curitiba e Região Metropolitana.** Dissertação de Mestrado: Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. CURITIBA, 2011. Disponível em: <[http://files.dirppg.ct.utfpr.edu.br/cpgei/Ano\\_2011/dissertacoes/CPGEI\\_Dissertacao\\_556\\_2011.pdf](http://files.dirppg.ct.utfpr.edu.br/cpgei/Ano_2011/dissertacoes/CPGEI_Dissertacao_556_2011.pdf)>.

BEAULIEU, M. **The use of risk assessment and risk management in the revitalization of brownfields in North America: a controlled opening.** In: CONTAMINATED SOIL'98, Edinburgh, 1998. Proceedings. London, The Reserch Center Karlsruhe (FZK), Netherlands Organization for Applied Scientific Research TNO and Scottish Enterprise, 1998, v.1, p. 51-59.

BONOTTO, D. M. **Doses from  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ , and  $^{228}\text{Ra}$  in groundwater from Guarani aquifer, South America.** Journal of Environmental Radioactivity. v. 76, p. 319–335, 2004.

BOSCOV, M. E. G. **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.248 p.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R.E **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 686 p.)

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2005

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Ações Corretivas Baseadas em Risco Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos**: Procedimentos, Anexo VII. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: dez. 2006a. (A que se refere o artigo 1º, inciso VII, da Decisão de Diretoria da CETESB nº 010/2006/C).

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia Técnico de Coleta de Amostra de água**. 1977.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas**. Relatório técnico. São Paulo. 8p., 1996.

CETESB – **Processo N° 21/00516/08**. Piracicaba – SP, Out. de 2012.

CETESB. **Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo: 2011/ municípios**. São Paulo: CETESB, dezembro de 2011. 4131 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2011/municipios.pdf>>. Acesso em: 4 de agosto de 2012.

CETESB. **Emergências Químicas – Postos Abandonados: 2005-2009**. São Paulo: 2010. 8 p. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/artigos/artigos/emerg\\_p\\_abandonados.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/artigos/artigos/emerg_p_abandonados.pdf)>. Acesso em: 4 de agosto de 2012.

CALIJURI, M. do C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. 789 p.

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. **Ministério da Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: <<http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas.asp>> Acesso em: fevereiro 2011.

CNT; SEST; SENAT. **OS IMPACTOS DA MÁ QUALIDADE DO ÓLEO DIESEL BRASILEIRO**. Despoluir – Programa Ambiental do Transporte. 28p. Fonte: <[http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo\\_Diesel\\_Final.pdf](http://www.cnt.org.br/riomais20/resources/cartilhas/Oleo_Diesel_Final.pdf)>.

COSTA, A. H. R.; CORSEUIL, H. X.; WENDT M. F. **Biorremediação Com Injeção De Nitrato De Águas Subterrâneas Contaminadas Por Vazamento De Gasolina**. XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas 2006.

COTHERN, C. R.; SMITH, J. E. Jr. **Environmental Radon**. *Environmental Science Research*. Vol. 35. Plenum Press, New York, 1987.

DAVIS, B. M.; ISTOK, J. D.; SEMPRINI, L. **Numerical simulations of radon as an in situ partitioning tracer for quantifying NAPL contamination using push–pull tests**. *Journal of Contaminant Hydrologic*, v. 78, 2005. p. 87–103.

DUARTE, M. **Meio ambiente no século 21**. Rio de Janeiro: Sextante, 2003. p. 245-257.

DYMINSKI, A. S. **Contaminação de solos e águas subterrâneas**. Curitiba. Centro de Estudos de Engenharia Civil - CESEC, 2006. Disponível em: <[http://www.cesec.ufpr.br/docente/andrea/TC019\\_Contaminacao\\_de\\_solos.pdf](http://www.cesec.ufpr.br/docente/andrea/TC019_Contaminacao_de_solos.pdf)>. Acesso em: 10 de agosto de 2012.

FAN, K.; KUO, T.; HAN, C.; CHEN, C.; LIN, C.; LEE, C. **Radon distribution in a gasoline-contaminated aquifer**. *Radiation Measurements*, v. 42, 2007. p. 479 – 485.

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

FERREIRA, J.; ZUQUETTE, L. V. **Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os compostos do meio físico.** Geociências, v. 17, n. 2, p. 527 – 557, 1998.

FETTER, C. W. (1999) **Contaminant hydrogeology.** 2.ed. New York, Macmillan. 500 p.

GENITRON – **Insturments, AlphaGUARD. The reference in professional radon measurement.** Germany: 2007.

GEOTECNIA AMBIENTAL . **Remediação de Solos Contaminados - Revista Fundações. Fundações e Obras Geotécnicas.** p. 25-30. 2003. Disponível em: <<http://www.revistafundacoes.com.br/pdf/revista%2003/Geotecnia%20Ambiental.pdf>>. Acesso em 10 de Ago. de 2012.

HUNKELER D., HOEHN E., HÖHENER P., ZEYER J. **Radon-222 as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations.** Environmental Science Technology, v.31, 1997. p. 3180–3187.

HÖHENER, P.; SURBECK, H. **Radon-222 as a tracer for nonaqueous phase liquid in the vadose zone: experiments and analytical model.** Journal of Vadose Zone, v. 3, 2004. p. 1276-1285.

**IBP - GASOLINA AUTOMOTIVA.** Disponível em: <<http://www.ibp.org.br/services/DocumentManagement/FileDownload.EZTSvc.asp?DocumentID={3D3E7B70-B8F1-42A7-AFF3-C48611D53170}&ServiceInstUID={A792040F-E3D5-4209-91CB-5DD99CEADB13}>>>. Acesso em 20 de Nov. de 2012.

JÚNIOR, J. J.; PASQUALETTO, A. **Contaminação Ambiental Movidada por Postos Retalhistas de Combustíveis.** Universidade Católica de Goiás. Goiânia, Junho, 2008. p. 10-11.

KAIPPER, B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel**. Santa Catarina. 2003. Tese (Doutorado Centro de Ciências Físicas e Matemática) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

LUCENA, R. C. **Avaliação e Caracterização da Contaminação por Hidrocarbonetos em Área de Posto de Serviços**. 2007. 46 f. Obra para Consulta. Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MACHADO, M. M.; CUBAS, A. L. V. **Decomposição De Compostos Orgânicos Voláteis Oriundos De Postos De Gasolina, Por Plasma De Descarga Corona**. R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 1, n.1, p. 6-18, abr./set. 2012.  
2007

MAFRA, K. C. **Medidas da Concentração de Radônio-222 em Água de Poço e Solo da Região do Pinheirinho em Curitiba e Proposta de Mitigação da Água**. Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

MARANHÃO, D.; TEIXEIRA, C. A.; TEIXEIRA, T. M. A. **Procedimentos De Investigação e Avaliação Da Contaminação em Postos de Combustíveis, Utilizando Metodologias de Análise de Risco: Aplicação da ACBR em Estudo de Caso na RMS**. Monografia. UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA – UFBA. Salvador, 2007.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 147 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MAZZUCO, L. M. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados com Óleo Diesel**. 2004. 86 f. Dissertação (Mestre em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

- MELLO, J. M. M. **Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme**. Tese para Obtenção de Grau de Mestre em Engenharia Química. Florianópolis, UFSC, 2007.
- NANDIM, F. et al. **Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 26, 2000.
- OLIVEIRA, E. **Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo**. 1992. 112 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação: Recursos Minerais e Hidrogeologia – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo.
- OLIVEIRA, V. B. P.; GOMES, P. L.; NASCIMENTO, E. A. **Estratégias Ambientais em Postos de Combustíveis: O Caso De Posto De Combustível Ecológico**. IV Congresso Nacional De Excelência Em Gestão. Responsabilidade Socioambiental das Organizações Brasileiras Niterói, RJ, Brasil, 31 de julho, 01 e 02 de agosto de 2008. Fonte: <[http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg4/anais/T7\\_0038\\_0105.pdf](http://www.excelenciaemgestao.org/Portals/2/documents/cneg4/anais/T7_0038_0105.pdf)>. Acesso em 15 de Jan. de 2013.
- RESENDE, A. A. **Mecanismos Gerais de Degradação Bacteriana dos Compostos hidrocarbonetos Monoaromáticos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (Btex)**. Monografia. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2007.
- PONTES, L. **O combustível automotivo no Brasil Qualidade e preço - Por que tanta confusão?**. Universidade de Salvador (Unifacs) - SBPC/Labjor 2002. Fonte: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml>>. Acesso em 15 de Jan. 2013.
- SÁNCHEZ, L. E. A. **Desativação de empreendimentos industriais: um estudo sobre o passivo ambiental**. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.
- SCHUBERT, M., K. FREYER, H.C. TREUTLER, AND H. WEISS. **Using for operating the lysimeter. the soil gas radon as an indicator for ground contamination by non-aqueous phase-liquids**. J. Soils Sediments 1:217–222. 2001.

SCHUBERT, M.; FREYER, K.; TREUTLER, H.C.; WEISS, H. **Using radon 222 in soil gas as an indicator of subsurface contamination by non-aqueous phase-liquids (NAPL).** Geofis. Int. 41 (3), 1–5. 2002.

SCHUBERT, M.; PENAB, P.; BALCAZAR, M.; MEISSNER, R.; LOPEZ, A.; FLORES, J. H. **Determination of radon distribution patterns in the upper soil as a tool for the localization of subsurface NAPL contamination.** Radiation Measurements, v. 40, p. 663 – 637, 2005.

SCHUBERT, M.; PASCHKE, A.; LAU, S.; GEYER, W.; KNÖLLER, W. K. **Radon as a naturally occurring tracer for the assessment of residual NAPL contamination of aquifers.** Environmental Pollution, n. 145, p. 920 e 927, 2007.

SCHUBERT, M. **Using  $^{222}\text{Rn}$  as Environmental Tracer in Applied Geosciences.**

Disponível em: <[http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Participacao\\_Eventos/17\\_evento/16.8\\_Schubert.pdf](http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Participacao_Eventos/17_evento/16.8_Schubert.pdf)>. Acesso em 13 de Agosto de 2011.

SEJIMO, W. N. **Obtenção do Álcool Anidro.** CURSO DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS - FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ARAÇATUBA. Araçatuba 2011. Disponível em:

<<http://www.fatecaracatuba.edu.br/suporte/upload/Biblioteca/BIO%2017711107121%20-%20Autor%20Walter%20Noboru%20Sejimo.pdf>>. Acesso em 20 de Nov. 2012.

SEMPRINI L.; HOPKINS O. S.; TASKER B. R. **Laboratory, Field and Modeling Studies of Radon-222 as a Natural Tracer for Monitoring NAPL Contamination.** Transport in Porous Media, v.38, 2000. p. 223–240.

SOUSA, B. P.; LEITE A. G.; DIAS, B. L. **Postos Revendedores de Combustíveis e a Contaminação de Águas Subterrâneas** - Prevenção de Riscos e Programa de Automonitoramento Ambiental no Estado do Tocantins. *Revista Científica Do Itpac. Volume 4. Número 2. Abril de 2011. Publicação 6.* Fonte: <<http://www.itpac.br/hotsite/revista/artigos/42/4.pdf>>. Acesso em 20 de Nov. de 2012.

TAUHATA, L. e ALMEIDA, E. S. de. **Radiações Nucleares: usos e cuidados**. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, 1984. CLS - Commission on Life Sciences. **Risk assessment of radon in drinking water**. National academy press. Washington, 1999.

TCU. **Cartilha de Licenciamento Ambiental. Secretaria de Fiscalização de Obras e Patrimônio da União**. 57 p. 2004. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa\\_pnla/\\_arquivos/cart\\_tcu.PDF](http://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/cart_tcu.PDF)>. Acesso em 10 de Agosto de 2012.

TROVÃO, R. S. **Análise Ambiental de Solos e Águas Subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no Município de Guarulhos**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2006, 159 p.

**TUDO SOBRE GASOLINA**. Novembro/Dezembro 2002. Fonte: <[http://www.grupocultivar.com.br/arquivos/maquinas15\\_gasolina.pdf](http://www.grupocultivar.com.br/arquivos/maquinas15_gasolina.pdf)>. Acesso em 20 de Nov. de 2012.

YAMADA, D. T. **Caracterização Geológico-Geotécnica Aplicada à Instalação de Postos de Combustíveis em Rio Claro – SP**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2004.

## **8.2. Bibliografia Citada**

ALVAREZ, P. J. J. & HUNT, C. S. **The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation**. *Revista Latinoamericana de Microbiologia*, v. 44, n.2, p. 83-104, 2002.

BARTON, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**. 2nd ed, CRC Press, Boca Ratornd FL, USA. 1991.

BITTON, G.; GERBA, C. P. **Ground water. Pollution Microbiology**. John Wiley & Sons. N.Y. 377p., 1984. CHAPELLE, F. H. **Ground water microbiology & geochemistry**. N.Y. John Wiley & Sons Inc. 424p., 1993.

**BRASIL**. Ministério da Saúde. Portaria ministerial N° 518 de 25 de março de 2004. Lex: DOU 26/03/2004 Seção 1, pág. 266. Endereço eletrônico < [www.uniagua.org.br](http://www.uniagua.org.br) >. Acesso em março/2005.

CARAMORI, V.; HOLZ, J.; PIMENTEL, I. M. C.; VIDAL, D. H. de F.; JÚNIOR, G. B. L. **Laboratório de Hidráulica**. Universidade Federal De Alagoas – Centro de Tecnologia. Maceió – AL. Março de 2008.

CATALUÑA, R.; SILVA, R. **Desenvolvimento de um Equipamento para Avaliação do Efeito do Etanol na pressão de vapor e Entalpia da Vaporização em Gasolinas Automotivas**. Porto Alegre: Instituto de Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. (Nota Técnica).

**CETESB. 1000 Conceituação**. Projeto CETRSB – GTZ. Publicação em Outubro de 2001. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/anexos/download/1000.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/1000.pdf)>. Acesso em 13 de Fevereiro de 2012.

CHAKRABORTY, R.; COATES, J. D. **Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons**. Appl. Microbiol. Biotechnol. v. 64, p. 437-446, 2004.

CLEANING UP THE NATION’S WASTE SITES. Markets and Technology Trends, 2004 edition. Disponível em <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: junho. 2012.

CLEVER, H. L. **Krypton, Xenon and Radon-Gas Solubilities**, Int. Union Pure Appl. Chem. Solubility Data Ser., vol. 2, 357 pp., Pergamon, Tarrytown, N. Y., 1979.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, [s. l.], v.2, n.2, p. 50-54, 1997.

CORSEUIL, H. X.; HUNT, G. S.; SANTOS, R. C. F dos; ALVAREZ, J. J. **The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation.** *Water Research*, v.32, n.7, p. 2065-2072, 1998.

FREEZE, R. A.; CHERRY. **Groundwater.** Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1979. 604 p.

FROEHLICH, Klaus. **Radioactivity in the Environment.** v. 15. Austria: Ed. Elsevier, 2010.

GALLEGO, J. L. R.; LOREDO, J.; LLAMAS, J. F.; VÁZQUEZ, F.; SÁNCHEZ, J. **Bioremediation of diesel-contaminated soils: Evaluation of potential in situ techniques by study of bacterial degradation.** *Biodegradation*, v.12, p.325-335, 2001.

GOUVEIA, J. L. N. **Atuação de equipes de atendimento emergencial em vazamento de combustíveis em postos e sistemas retalhistas.** São Paulo. 2004. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004.

GÜLENSOY, N.; ALVAREZ, P. J. J. **Diversity and correlation of specific aromatic hydrocarbon biodegradation capabilities.** *Biodegradation*. v. 10, p. 331-340, 1999.

GUNDERSEN, L. C. S.; Schumann, R. R.; Otton, J. K.; Dubiel, R. F.; Owen, D. E.; DICKINSON, K. A. **Geology of Radon in the United States.** Geological Society of America, Special Paper 271, 1992.

HARAYAMA, S.; KASAI, Y.; HARA, A. **Microbial communities in oil-contaminated seawater.** *Curr. Opin. Biotech.* v. 15, p. 205-214, 2004.

JERNIGAN, J. D.; BASS, R.; PAUSTENBACH, D. J. **A cost-effective approach to regulating contaminated soil: set the minimis concentrations for eight different exposure scenarios.** In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. Hydrocarbon contaminates soils and groundwater. Volume II. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1990. Chapter 2, p. 11-46.

JOVANCICEVIC, B.; ANTIC, M. P.; SOLEVIC, T. M.; VRVIC, M. M.; KRONIMUS, A.; SCHWARZBAUER, J. **Investigations of interactions between surface water and petroleumtype pollutants**. *Envir. Scien. & Pollut. Res.* v. 12, n.4, p. 205-212, 2005.

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; LU, S.; LEE, R. **Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time**. *Org. Geochem.*, v. 27, p. 289-317, 1997.

KNOLL, G.F. **Radiation Detection and Measurements**. 2 ed. New York: John Wiley, 1989.

LABORSOLOS LABORATÓRIOS. **BTEX e HPA em águas e solos**. 2005. Disponível em: <<http://www.laborsolo.com.br/artigos.asp?id=208>>. Acesso em: 09 fev 2009.

LANL - Los Alamos National Laboratory. Disponível em: <<http://periodic.lanl.gov/elements/86.html>>.

LEWIS, C.; HOPKE, P. K.; STUKEL, J. **Solubility of radon in selected perfluorocarbon compounds and water**. *Industrial Engineering & Chemical Research* 26, 356-359. 1987.

LEWIS, Robert K.; HOULE, Paul N. **A living Radon Reference Manual**. Pennsylvania Department of Environmental Protection Bureau of Radiation Protection, Radon Division and University Educational Services, Inc.. 2009.

LOVANH, N.; HUNT, C.S. & ALVAREZ, P.J.J. **Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments**. *Water Research*, v. 36, p. 3739-3746, 2002.

LYMAN, G.H. **Indoor Air Pollution and Health**. Radon. In: Bardana, E.J., Montanaro, A. New York: Ed. Marcel Dekker, p. 83-103, 1997.

MAINIER, F. B., NUNES L. P., FERREIRA P. S. **As contaminações ambientais provocadas por vazamentos de tanques de postos de gasolina**. In: SEMINÁRIO FLUMINENSE DE ENGENHARIA, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE, 2. Niterói, 1996. *Anais...* Niterói, Setembro, 1996. vol III, p.186-191

OLIVEIRA, K. M.P.G.; ARBILLA, G.; SILVA, L.S.V. **Monitoramento de BTEX em um Posto de Combustíveis na Cidade de Niterói**. In: XI ENCONTRO DA SBQ- RIO DE JANEIRO, SBQ- Sociedade Brasileira de Química. Rio de Janeiro, p.29-30, out. PICELI, P. C. Quantificação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos no Ar de Ambientes Ocupacionais. Dissertação Submetida para Grau de Mestre em Engenharia Ambiental. Florianópolis, UFSC, 2005.

PRAUSNITZ, J. M.; SHAIR, F.H. **A thermodynamic correlation of gas solubilities**.

American Institute of Chemical Engineering Journal 7, 682-687. 1961.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. E.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**. 2nd ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs/NJ, USA. 1986.

PORSTENDÖRFER, J.; BUTTERWECK, G.; REINEKING, A. **Daily variations of the radon concentration indoors and outdoors and the influence of meteorological parameters**. Health Physics 67 (3) 283-287. 1994.

PORSTENDÖRFER, J.; BUTTERWECK, G.; REINEKING, A. **Diurnal variation of the concentrations of radon and its short-lived daughters in the atmosphere near the ground**. Atmospheric Environment 25A (3/4) 709-713. 1991.

POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. **The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol**. CRC Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 31 n.1, p. 79-123, 2001a.

POWERS, S. E.; MCDOWELL, C. J. Infiltration and distribution of ethanol and ethanol-blended gasoline in the vadose zone. Dept. Civil Environmental Engineering. Clarkson University, Potsdam NY 13699-5710, 2001b.

ROCHA, S. P. B.; SILVA G. C. S.; MEDEIROS, D. D. **Análise dos Impactos Ambientais causados pelos Postos de distribuição de combustíveis: uma visão integrada** . XXIV Encontro Nac. de Eng. de Produção - Florianópolis, SC, Brasil, 03 a 05 de nov de 2004.

Fonte: <<http://www.ibama.gov.br/emergencias/wp-content/files/Impactos%20ambientais%20causados%20por%20postos%20de%20combust%C3%A9is.pdf>>. Acesso em 10 de Ago. de 2012.

SCAFF, LAM.. **Bases Físicas da Radiologia – Diagnóstico e Terapia**. Sarvier, São Paulo, 1979.

SCHUBERT, M.; FREYER, K.; TREUTLER, H. C.; WEISS, H. **Radon as an indicator of subsurface NAPL contamination**. In: Rosbjerg et al. (Eds): Groundwater Research, Balkema, Rotterdam, The Netherlands, pp 127-128. 2000.

SPILBORGHS, M. C. F. **Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Assessing UST corrective action technologies: early screenig of clean-up technologies for the saturated zone** EPA/600/2-90/027. p.124, 1990.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Engineering bulletin: In situ soil vapor extraction treatment**. EPA/540/2-91/006, 1991.

USEPA – U.S Environmental Protection Agency (EPA). **Office of Underground Storage Tanks**. Disponível em: <<http://www.epa.gov.swerust1/cat/camarchv.htm>>. Acesso em: nov. 2002.

VIEIRA, F.C.S. **Toxicidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos do petróleo sobre metamysidopsis elongata atlântica (Crustácea: Mysidacea)**. Dissertação Submetida para Grau de Mestre em Engenharia Ambiental. Florianópolis, UFSC, 2004.

WILKENING M. **Radon in the environment**. Elsevier, 1990.

# **ANEXOS**

# **ANEXO 1**

## **RECOMENDAÇÕES**

Os postos de combustíveis denominados “ecológicos” são aqueles em que há uma respeitabilidade e preservação da natureza mais acentuada. Existem medidas que vão além das estabelecidas pelas leis federais ou até mesmo das modificações obrigatórias que as grandes marcas solicitam.

As diferenças estruturais dos postos ecológicos e suas principais logísticas, dentre elas os dispositivos, podem ser acompanhadas pela Fig. 52.

**Figura 52 - Esquema de Posto com enumeração das principais estruturas.**



Fonte: OLIVEIRA, 2008.

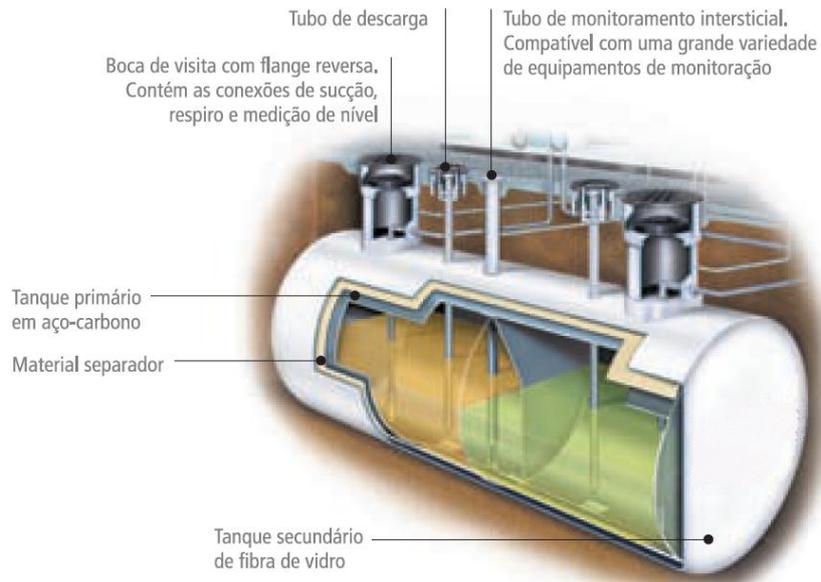
### ➤ 1. Tanques de Parede Dupla

Os tanques de parede dupla, sendo a parede externa não-metálica, são denominados tanques jaquetados e apresentam um grande avanço no controle de vazamentos (Fig. 53). Esses tanques são construídos com duas paredes e com um sensor especial instalado no espaço intersticial com pressão negativa. Este sensor será acionado pela alteração da pressão interna, provocada, tanto pela entrada de ar ou da água subterrânea por falta de estanqueidade da parede externa como pela entrada do produto por falta de estanqueidade da parede interna.

A maioria desses tanques jaquetados é construída com dois materiais distintos, sendo que a parede interna, a exemplo do modelo convencional, é construída com aço-carbono, enquanto a parede externa é construída com uma resina termofixa, não sujeita à corrosão, a qual fica em contato direto com o solo. Alguns outros modelos de tanques possuem as duas paredes fabricadas com resina.

Esses tanques novos possuem grandes câmaras de calçada, as quais possibilitam o acesso à boca de visita e a visualização das suas tubulações. Qualquer vazamento ocorrido nessas tubulações será contido no interior da câmara, podendo ser facilmente identificado.

**Figura 53 - Tanque jaquetado de parede dupla.**

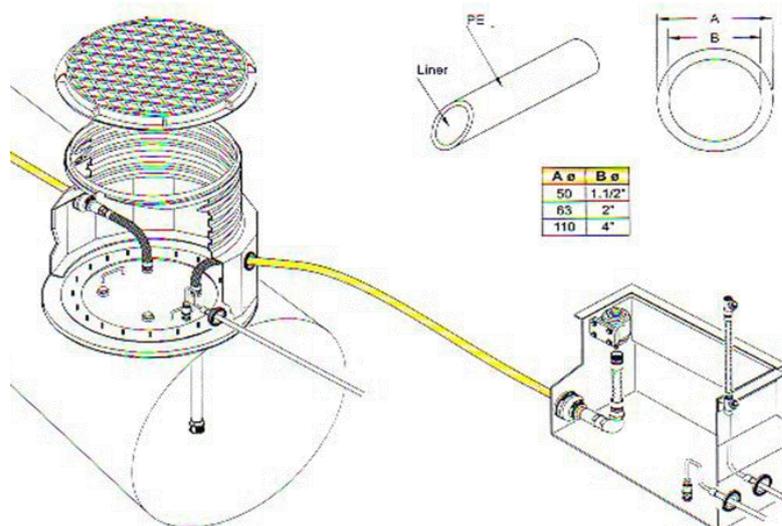


Fonte: <http://www.tenaris.com/shared/documents/files/CB297.pdf>

## ➤ 2. Tubulações de Polietileno de Alta Densidade

Devido à sua alta resistência e por não sofrer processo de corrosão, não permite o vazamento de produtos para o solo (Fig. 54).

**Figura 54 - Tubulações de Polietileno de Alta Densidade.**

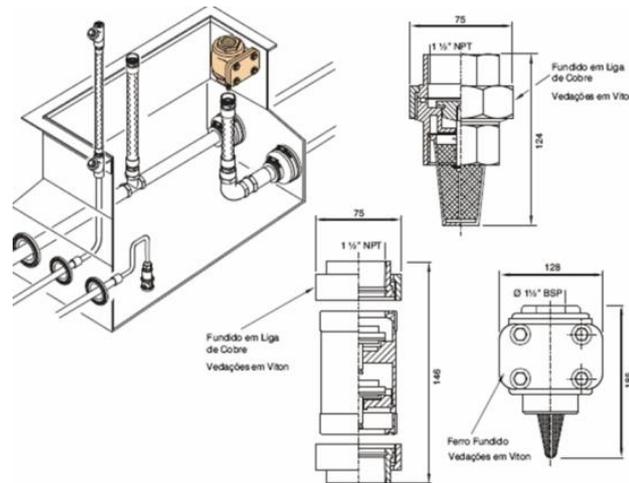


Fonte: OLIVEIRA, 2008.

### ➤ 3. Válvula de Retenção Junto a Bomba de Abastecimento

Válvula de Retenção instalada junto à sucção de cada bomba da unidade de abastecimento ou do filtro prensa (Fig. 55). Em caso de qualquer perfuração na tubulação que interliga o tanque do posto até a bomba de abastecimento ou filtro prensa, o produto escoaria diretamente para o tanque, não permitindo assim contaminação do solo.

**Figura 55 - Válvula de Retenção Junto a Bomba de Abastecimento.**

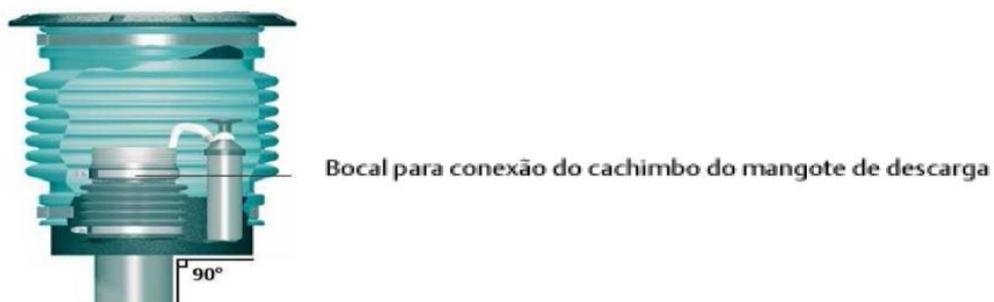


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 4. Descarga Selada

Evita qualquer derrame de produto durante a descarga dos caminhões-tanque para os tanques dos postos. A mangueira do caminhão-tanque é conectada diretamente no bocal do tanque do posto (Fig. 56).

**Figura 56 - Descarga Selada.**

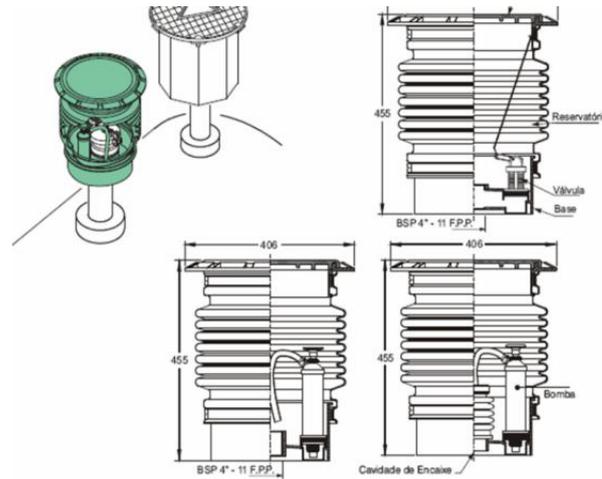


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 5. Câmaras de Contenção de Descarga (SPILL CONTAINER)

São caixas impermeáveis instaladas no bocal de descarga do tanque (Fig. 57). Evitam eventuais vazamentos que possam ocorrer durante a descarga de produto para o tanque do posto.

Figura 57 - Câmaras de Contenção de Descarga.

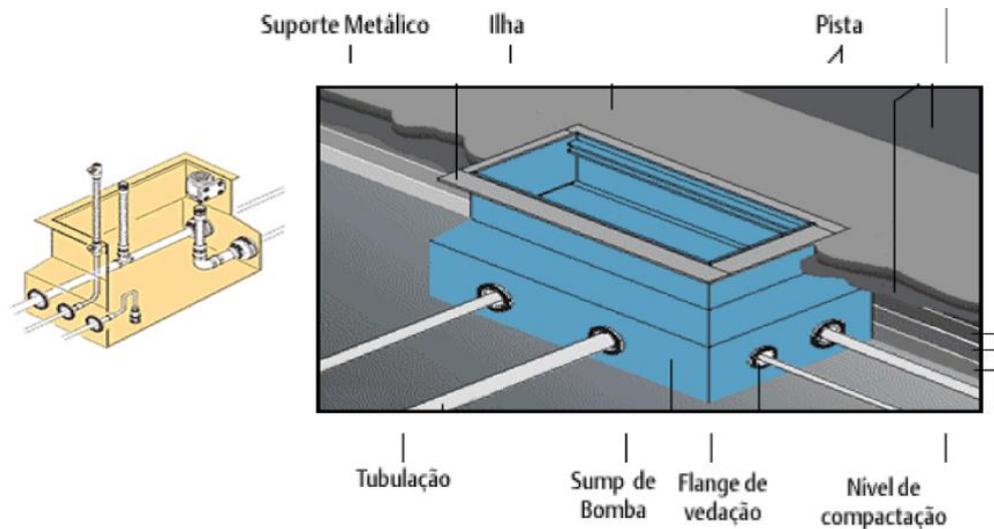


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 6. Câmaras de Contenção sob as Bombas de Abastecimento (SUMP)

São caixas de contenção impermeáveis instaladas sob as bombas para conter eventuais vazamentos que possam ocorrer nas manutenções das bombas de abastecimento (Fig. 58).

Figura 58 - Câmaras de Contenção sob as Bombas de Abastecimento.

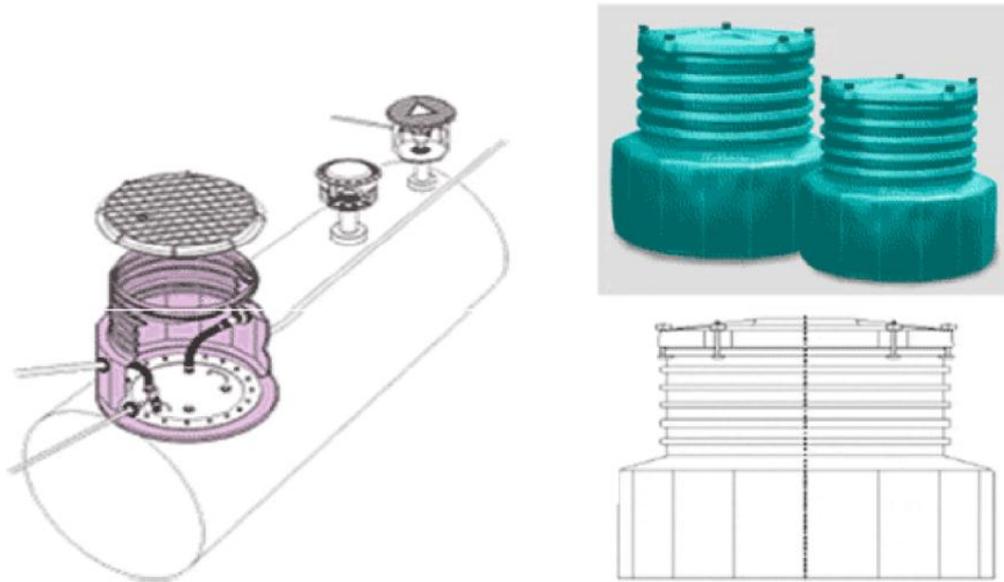


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 7. Câmaras de Contenção de Tanques (SUMP)

São equipamentos instalados junto à boca de visita dos tanques subterrâneos para conter eventuais vazamentos que venham a ocorrer na tubulação conectada ao tanque do posto (Fig. 59).

Figura 59 - Câmaras de Contenção de Tanques (SUMP).

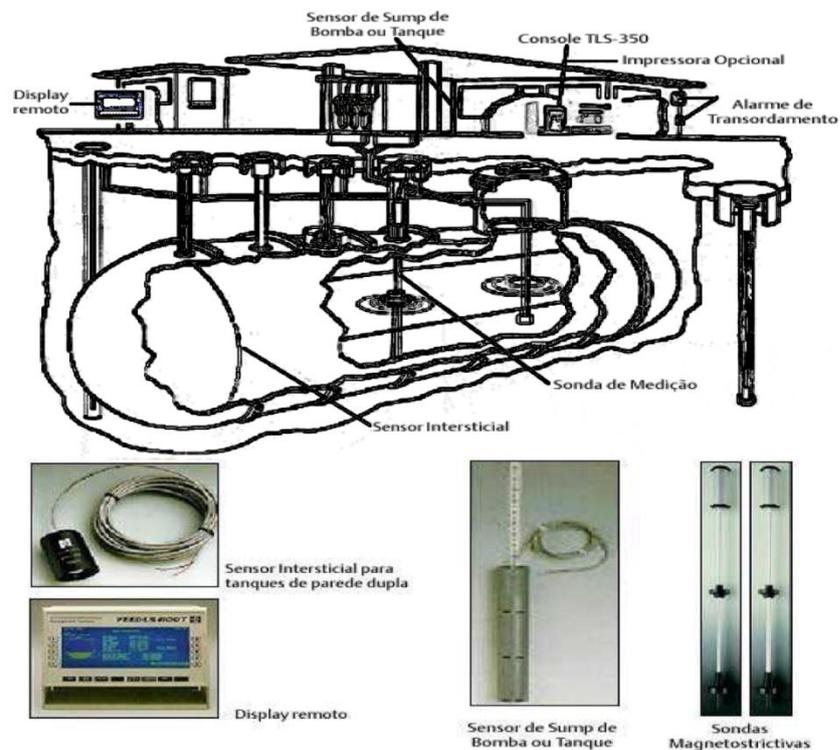


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 8. Sistema de Monitoramento de Tanque

São equipamentos instalados junto à boca de visita dos tanques subterrâneos para conter eventuais vazamentos que venham a ocorrer na tubulação conectada ao tanque do posto (Fig. 60).

Figura 60 - Sistema de Monitoramento de Tanque.

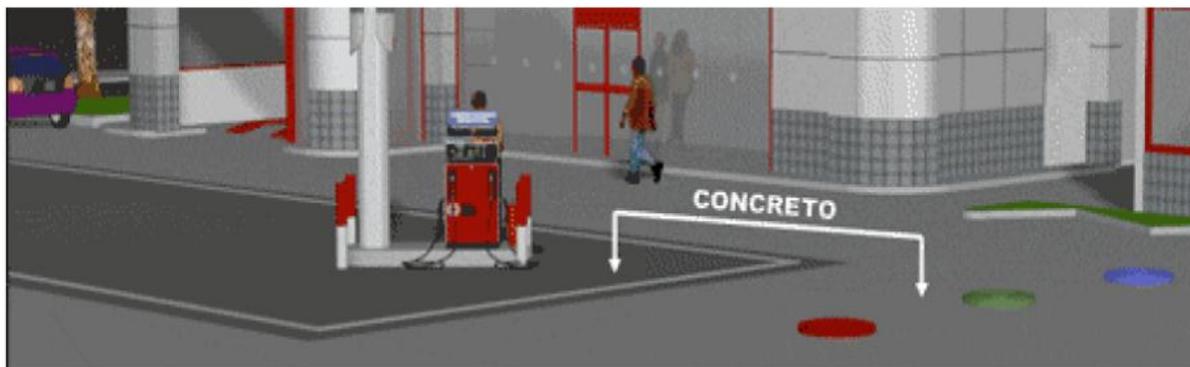


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 9. Piso Impermeável

Toda a área de abastecimento de veículos embaixo da projeção da cobertura é construída de concreto, bem como a área onde os tanques são instalados (Fig. 61).

Figura 61 - Pavimentação.



Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 10. Canaleta de Contenção na Projeção da Cobertura

Canaleta impermeável para contenção de eventuais vazamentos provenientes do transbordamento dos tanques dos veículos durante o abastecimento (Fig. 62). O seu conteúdo deve ser conduzido por tubulação até a caixa separadora.

Figura 62 - Canaletas.

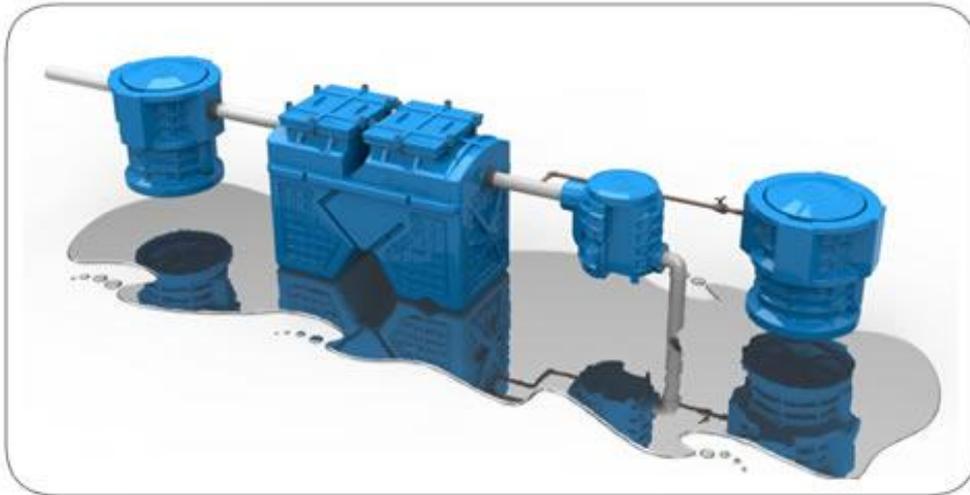


Fonte: OLIVEIRA, 2008

### ➤ 11. Caixa Separadora com elemento de coalescência

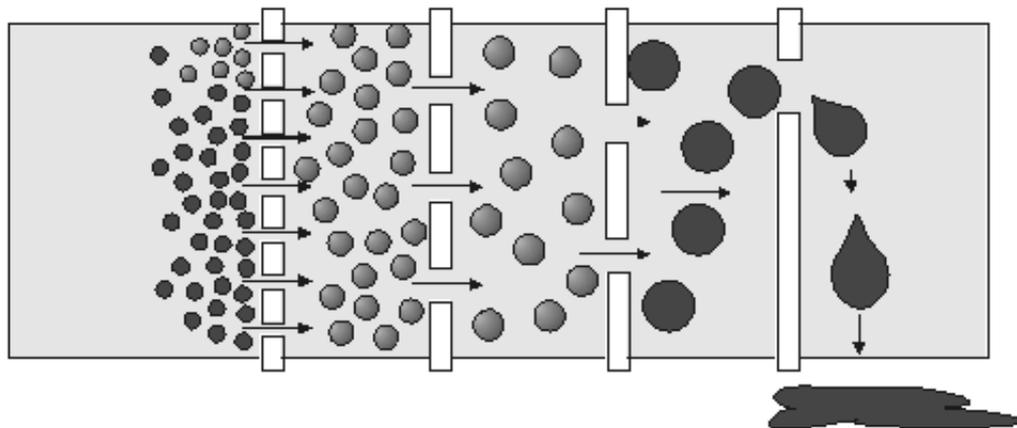
Utilizada para separar produtos imiscíveis em água. Existem diversos modelos que os órgãos estaduais adotam como padrão (Figs. 63 e 64).

Figura 63 - Caixa separadora de água e óleo.



Fonte: <http://www.zeppini.com.br/produtosInterna.asp?id=44>

Figura 64 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um filtro de coalescência.



Fonte: [http://elearning.iefp.pt/pluginfile.php/49360/mod\\_resource/content/0/CD-Rom/Estudo/Pneumatica\\_e\\_Hidraulica\\_Nivel\\_III/F\\_-\\_Filtros/5.1.htm](http://elearning.iefp.pt/pluginfile.php/49360/mod_resource/content/0/CD-Rom/Estudo/Pneumatica_e_Hidraulica_Nivel_III/F_-_Filtros/5.1.htm)

Um monitoramento constante e eficiente é a melhor maneira de se detectar rapidamente um vazamento no tanque e de reduzir impactos ao meio ambiente. Vamos falar de algumas categorias gerais de métodos de detecção de vazamentos que são considerados aceitáveis:

Testes de precisão ou de estanqueidade do tanque:

- ❖ Sistemas manuais de manômetros;
- ❖ Sistemas automáticos de manômetros;
- ❖ Métodos de controle de estoque;
- ❖ Monitoramento de água subterrânea;
- ❖ Monitoramento de vapor;
- ❖ Monitoramento entre paredes do tanque.

Uma abordagem alternativa, recente, para a contaminação de solos e águas subterrâneas é a remediação natural, que tem ganhado aceitação principalmente em locais contaminados

por derramamentos de derivados de petróleo. A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que baseia-se em mecanismos naturais de atenuação para remediar contaminantes dissolvidos na água através de processos físicos, químicos e biológicos.

Tem-se comprovado que a atenuação natural limita bastante o deslocamento dos contaminantes e, portanto, reduz a extensão da contaminação ao meio ambiente. A remediação natural não quer dizer "nenhuma ação de tratamento", mas sim uma forma de minimizar os riscos para a saúde humana e para o meio ambiente a partir do monitoramento do deslocamento dos contaminantes de modo a assegurar que os pontos receptores (poços de abastecimento de água, rios e lagos) não serão atingidos pela contaminação.

Após atingir o nível estático, os contaminantes irão deslocar-se e serão atenuados pela diluição, dispersão, adsorção, volatilização e biodegradação, sendo este último, o único mecanismo que transforma os contaminantes em compostos inócuos à saúde.

Portanto, a melhor alternativa para o controle da contaminação de solos e águas subterrâneas por atividades potencialmente poluidoras ainda continua sendo a de “Prevenir para não Remediar”.

**ANEXO 2**

**EVOLUÇÃO DA IMPORTAÇÃO E VENDA  
DE COMBUSTÍVEIS NO BRASIL  
(TABELAS E GRÁFICOS)**

**Tabela 9 - Quantidade de Transportadores-revendedores-retalhistas (TRRs) de combustíveis, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 31/12/2011**

<b>Grandes Regiões e Unidades da Federação</b>	<b>Quantidade de TRRs de combustíveis</b>
<b>Brasil</b>	<b>417</b>
<b>Região Norte</b>	<b>21</b>
Rondônia	6
Pará	12
Tocantins	3
<b>Região Nordeste</b>	<b>22</b>
Maranhão	2
Piauí	4
Rio Grande do Norte	1
Pernambuco	3
Sergipe	2
Bahia	10
<b>Região Sudeste</b>	<b>125</b>
Minas Gerais	31
Espírito Santo	5
Rio de Janeiro	12
São Paulo	77
<b>Região Sul</b>	<b>154</b>
Paraná	55
Santa Catarina	26
Rio Grande do Sul	73
<b>Região Centro-Oeste</b>	<b>95</b>
Mato Grosso do Sul	22
Mato Grosso	49
Goiás	21
Distrito Federal	3

Fontes: ANP/SAB, conforme a Portaria ANP nº 201/1999, Resolução ANP nº 8/2007 e Portaria MME nº 10/1997.

Nota: Só estão incluídas as Unidades da Federação onde existem TRRs.

Tabela 10 - Vendas de gasolina C, pelas distribuidoras, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2002-2011

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Vendas de gasolina C pelas distribuidoras (mil m <sup>3</sup> )										11/10
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	%
<b>Brasil</b>	<b>22.610</b>	<b>21.791</b>	<b>23.174</b>	<b>23.553</b>	<b>24.008</b>	<b>24.325</b>	<b>25.175</b>	<b>25.409</b>	<b>29.844</b>	<b>35.491</b>	<b>18,92</b>
<b>Região Norte</b>	<b>983</b>	<b>1.005</b>	<b>1.125</b>	<b>1.152</b>	<b>1.249</b>	<b>1.382</b>	<b>1.548</b>	<b>1.636</b>	<b>1.927</b>	<b>2.170</b>	<b>12,58</b>
Rondônia	136	137	162	167	181	192	211	234	286	325	13,65
Acre	46	44	47	50	54	60	70	76	95	107	12,60
Amazonas	266	271	301	303	332	354	389	403	469	521	11,24
Roraima	50	48	47	43	48	53	62	75	86	88	2,92
Pará	331	346	381	403	436	493	559	585	675	769	13,88
Amapá	51	52	57	58	65	72	83	86	99	110	10,18
Tocantins	104	107	129	128	133	157	174	178	217	250	14,92
<b>Região Nordeste</b>	<b>3.125</b>	<b>3.080</b>	<b>3.410</b>	<b>3.450</b>	<b>3.564</b>	<b>3.618</b>	<b>3.975</b>	<b>4.178</b>	<b>5.213</b>	<b>6.240</b>	<b>19,69</b>
Maranhão	242	240	276	289	306	328	372	392	522	629	20,41
Piauí	145	146	164	174	196	213	246	279	345	374	8,28
Ceará	485	476	503	509	531	553	616	666	820	943	15,02
Rio Grande do Norte	227	219	248	258	267	272	304	334	404	485	20,06
Paraíba	241	237	271	268	281	301	341	359	445	512	15,03
Pernambuco	588	570	621	630	638	622	677	701	899	1.107	23,13
Alagoas	166	160	171	167	169	163	172	179	245	303	23,55
Sergipe	152	146	161	163	171	176	197	210	259	298	15,18
Bahia	879	886	995	993	1.006	989	1.050	1.056	1.273	1.589	24,77
<b>Região Sudeste</b>	<b>11.925</b>	<b>11.188</b>	<b>11.486</b>	<b>11.686</b>	<b>11.862</b>	<b>12.092</b>	<b>12.047</b>	<b>11.853</b>	<b>13.620</b>	<b>16.558</b>	<b>21,57</b>
Minas Gerais	2.331	2.261	2.518	2.580	2.698	2.828	2.925	3.008	3.678	4.100	11,47
Espírito Santo	457	448	422	431	462	475	485	511	638	716	12,15
Rio de Janeiro	1.972	1.765	1.848	1.739	1.661	1.635	1.616	1.637	1.867	2.280	22,11

São Paulo	7.165	6.715	6.697	6.935	7.042	7.154	7.020	6.697	7.436	9.462	27,24
<b>Região Sul</b>	<b>4.503</b>	<b>4.480</b>	<b>4.870</b>	<b>4.984</b>	<b>5.023</b>	<b>4.946</b>	<b>5.198</b>	<b>5.301</b>	<b>6.256</b>	<b>7.225</b>	<b>15,50</b>
Paraná	1.435	1.480	1.581	1.724	1.646	1.639	1.700	1.604	1.886	2.403	27,44
Santa Catarina	1.183	1.185	1.325	1.353	1.479	1.339	1.376	1.452	1.787	2.009	12,39
Rio Grande do Sul	1.885	1.815	1.964	1.907	1.898	1.967	2.122	2.246	2.583	2.814	8,94
<b>Região Centro-Oeste</b>	<b>2.074</b>	<b>2.039</b>	<b>2.284</b>	<b>2.281</b>	<b>2.310</b>	<b>2.289</b>	<b>2.407</b>	<b>2.440</b>	<b>2.828</b>	<b>3.299</b>	<b>16,65</b>
Mato Grosso do Sul	310	302	334	319	319	329	356	373	451	552	22,34
Mato Grosso	326	321	373	373	365	348	356	355	394	488	24,02
Goiás	793	776	881	879	890	880	922	951	1.084	1.257	15,97
Distrito Federal	645	639	696	711	736	732	773	762	900	1.002	11,39

Fonte: ANP/SAB. Dados até 2006, conforme a Portaria CNP nº 221/1981. Dados a partir de 2007, conforme Resolução ANP nº 17/2004.

Nota: Até 2006, inclui as vendas e o consumo próprio das distribuidoras. A partir de 2007, inclui apenas as vendas.

Tabela 11 - Vendas de óleo diesel, pelas distribuidoras, por Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2002-2011

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Vendas de óleo diesel pelas distribuidoras (mil m <sup>3</sup> )										11/10 %
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	
<b>Brasil</b>	<b>37.668</b>	<b>36.853</b>	<b>39.226</b>	<b>39.167</b>	<b>39.008</b>	<b>41.558</b>	<b>44.764</b>	<b>44.298</b>	<b>49.239</b>	<b>52.264</b>	<b>6,14</b>
<b>Região Norte</b>	<b>2.952</b>	<b>2.990</b>	<b>3.422</b>	<b>3.711</b>	<b>3.601</b>	<b>3.766</b>	<b>3.951</b>	<b>4.075</b>	<b>4.861</b>	<b>5.242</b>	<b>7,83</b>
Rondônia	541	548	592	663	655	631	667	696	762	775	1,76
Acre	232	186	159	169	132	124	128	127	152	158	3,57
Amazonas	476	496	698	830	714	703	740	873	1.187	1.348	13,62
Roraima	62	49	54	52	53	56	68	71	143	86	-39,94
Pará	1.133	1.179	1.297	1.332	1.388	1.481	1.510	1.439	1.635	1.810	10,67
Amapá	121	139	195	224	209	232	245	293	316	371	17,35
Tocantins	386	392	427	440	450	538	592	577	665	693	4,20
<b>Região Nordeste</b>	<b>5.619</b>	<b>5.238</b>	<b>5.622</b>	<b>5.700</b>	<b>5.818</b>	<b>6.214</b>	<b>7.089</b>	<b>6.928</b>	<b>7.720</b>	<b>8.231</b>	<b>6,62</b>

Maranhão	662	606	655	702	715	780	908	899	992	1.074	8,23
Piauí	273	269	312	319	324	335	397	388	440	444	0,91
Ceará	569	518	530	565	614	661	765	742	848	907	6,90
Rio Grande do Norte	345	332	354	339	359	358	377	388	409	437	6,87
Paraíba	340	324	340	334	336	354	368	368	404	429	6,28
Pernambuco	900	803	820	829	861	918	1.024	1.056	1.209	1.299	7,40
Alagoas	324	297	318	309	314	315	326	327	361	399	10,48
Sergipe	235	233	239	245	237	287	305	295	327	337	3,25
Bahia	1.971	1.856	2.054	2.059	2.060	2.206	2.619	2.465	2.729	2.905	6,42
<b>Região Sudeste</b>	<b>16.782</b>	<b>16.303</b>	<b>17.156</b>	<b>17.395</b>	<b>17.542</b>	<b>18.740</b>	<b>19.840</b>	<b>19.534</b>	<b>21.568</b>	<b>22.780</b>	<b>5,62</b>
Minas Gerais	4.464	4.459	5.016	5.175	5.308	5.721	5.910	5.756	6.446	6.862	6,46
Espírito Santo	700	693	702	741	844	873	936	895	1.002	1.104	10,21
Rio de Janeiro	2.253	2.185	2.139	2.189	2.185	2.356	2.437	2.483	2.681	2.911	8,57
São Paulo	9.364	8.966	9.299	9.291	9.205	9.790	10.557	10.399	11.438	11.902	4,06
<b>Região Sul</b>	<b>7.750</b>	<b>7.759</b>	<b>8.121</b>	<b>7.829</b>	<b>7.752</b>	<b>8.166</b>	<b>8.689</b>	<b>8.627</b>	<b>9.467</b>	<b>10.013</b>	<b>5,77</b>
Paraná	3.353	3.450	3.602	3.542	3.511	3.706	3.930	3.854	4.226	4.483	6,06
Santa Catarina	1.719	1.669	1.778	1.806	1.763	1.868	2.003	2.002	2.183	2.299	5,32
Rio Grande do Sul	2.678	2.640	2.741	2.481	2.478	2.592	2.756	2.772	3.058	3.232	5,68
<b>Região Centro-Oeste</b>	<b>4.565</b>	<b>4.563</b>	<b>4.906</b>	<b>4.532</b>	<b>4.294</b>	<b>4.673</b>	<b>5.195</b>	<b>5.134</b>	<b>5.624</b>	<b>5.998</b>	<b>6,67</b>
Mato Grosso do Sul	987	969	1.013	904	838	909	1.019	977	1.070	1.157	8,10
Mato Grosso	1.748	1.792	2.007	1.707	1.525	1.663	1.844	1.870	2.002	2.138	6,80
Goiás	1.432	1.440	1.524	1.552	1.570	1.732	1.962	1.921	2.167	2.311	6,65
Distrito Federal	398	362	363	369	361	368	370	367	385	393	2,09

Fonte: ANP/SAB. Dados até 2006, conforme a Portaria CNP nº 221/1981. Dados a partir de 2007, conforme Resolução ANP nº 17/2004.

Notas: 1. Até 2006, inclui as vendas e o consumo próprio das distribuidoras. A partir de 2007, inclui apenas as vendas.

2. Até 2007 a mistura de 2% de biodiesel (B 100) ao óleo diesel era facultativa. A partir de 2008, passou a ser obrigatória. Entre janeiro e junho de 2008, a adição de B100 ao óleo diesel foi de 2%; entre julho de 2008 e junho de 2009, foi de 3%; e entre julho e dezembro de 2009, foi de 4%. A partir de 01/01/2010, o B100 passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, conforme Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009.

Tabela 12 - Vendas de etanol hidratado, pelas distribuidoras, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação – 2002-2011

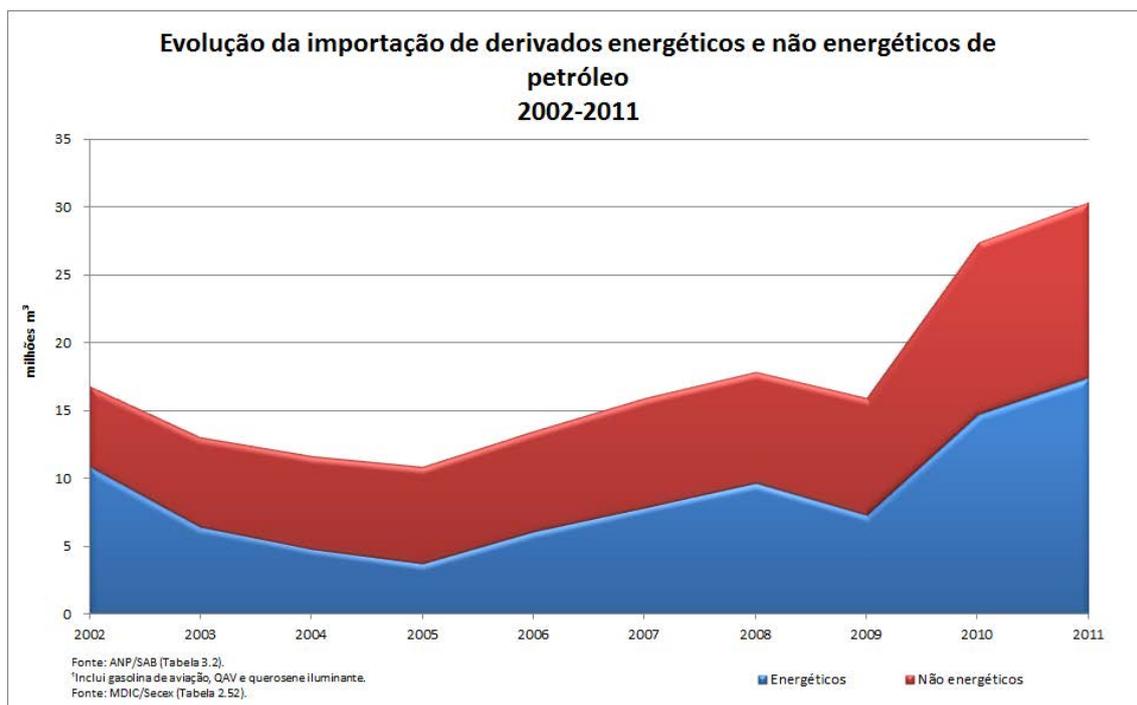
Grandes Regiões e Unidades da Federação	Vendas de etanol hidratado pelas distribuidoras (mil m <sup>3</sup> )										11/10
	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	%
<b>Brasil</b>	<b>3.791,88</b>	<b>3.245,32</b>	<b>4.512,93</b>	<b>4.667,22</b>	<b>6.186,55</b>	<b>9.366,84</b>	<b>13.290,10</b>	<b>16.470,95</b>	<b>15.074,30</b>	<b>10.899,22</b>	<b>-27,70</b>
<b>Região Norte</b>	<b>56,29</b>	<b>50,60</b>	<b>54,98</b>	<b>62,68</b>	<b>57,77</b>	<b>113,63</b>	<b>197,77</b>	<b>275,85</b>	<b>221,36</b>	<b>154,07</b>	<b>-30,40</b>
Rondônia	14,54	11,94	12,74	13,63	10,62	21,53	40,58	57,19	40,08	26,51	-33,86
Acre	4,43	3,65	3,75	4,00	4,14	6,37	9,51	11,95	9,49	8,58	-9,58
Amazonas	12,27	12,56	13,53	19,02	16,27	32,50	54,70	79,60	54,88	40,52	-26,17
Roraima	1,00	0,57	0,58	0,74	1,30	2,26	2,87	2,91	2,76	2,49	-9,78
Pará	9,70	8,83	10,51	10,81	10,37	17,75	31,55	46,19	46,97	33,57	-28,53
Amapá	1,30	0,88	0,77	0,89	0,93	1,45	2,77	8,30	6,72	4,93	-26,60
Tocantins	13,04	12,17	13,09	13,60	14,16	31,76	55,78	69,71	60,46	37,47	-38,02
<b>Região Nordeste</b>	<b>255,50</b>	<b>233,85</b>	<b>282,56</b>	<b>328,33</b>	<b>417,41</b>	<b>712,96</b>	<b>1.235,70</b>	<b>1.625,37</b>	<b>1.360,03</b>	<b>793,48</b>	<b>-41,66</b>
Maranhão	9,53	8,60	8,26	11,27	16,59	49,10	107,36	142,65	88,46	35,20	-60,21
Piauí	18,31	15,45	16,22	14,97	14,04	19,44	28,27	33,11	19,25	13,86	-28,01
Ceará	44,26	34,24	35,62	40,50	66,10	107,88	152,94	174,59	157,51	113,61	-27,87
Rio Grande do Norte	22,23	18,01	23,36	26,50	33,37	67,38	94,71	98,37	79,16	55,27	-30,17
Paraíba	22,63	30,45	32,05	34,03	36,60	63,59	89,66	112,98	86,56	58,02	-32,97
Pernambuco	51,14	43,30	69,22	93,53	107,51	163,31	280,71	365,49	315,41	184,82	-41,40
Alagoas	19,04	20,05	23,52	26,90	34,90	51,46	83,10	104,51	76,10	53,24	-30,04
Sergipe	18,01	13,88	14,76	13,52	12,77	16,85	29,43	52,50	39,23	25,25	-35,65
Bahia	50,35	49,87	59,55	67,11	95,53	173,95	369,51	541,17	498,36	254,23	-48,99

<b>Região Sudeste</b>	<b>2.339,58</b>	<b>1.941,27</b>	<b>2.893,98</b>	<b>3.023,31</b>	<b>4.381,77</b>	<b>6.578,10</b>	<b>9.022,76</b>	<b>10.860,08</b>	<b>10.044,63</b>	<b>7.646,56</b>	<b>-23,87</b>
Minas Gerais	408,53	374,26	420,90	391,48	371,41	602,74	957,20	1.204,43	838,16	568,76	-32,14
Espírito Santo	41,87	36,54	36,72	50,55	42,43	70,83	137,25	172,83	85,76	55,73	-35,01
Rio de Janeiro	157,57	98,18	109,82	180,53	224,25	359,40	677,06	872,81	746,46	531,76	-28,76
São Paulo	1.731,62	1.432,30	2.326,54	2.400,75	3.743,68	5.545,12	7.251,25	8.610,00	8.374,26	6.490,31	-22,50
<b>Região Sul</b>	<b>713,56</b>	<b>683,83</b>	<b>904,65</b>	<b>883,41</b>	<b>872,40</b>	<b>1.163,95</b>	<b>1.605,38</b>	<b>2.094,71</b>	<b>1.878,49</b>	<b>1.071,58</b>	<b>-42,96</b>
Paraná	370,42	377,08	538,76	518,24	520,58	701,25	904,33	1.193,03	1.347,00	811,37	-39,76
Santa Catarina	164,03	155,00	173,87	175,27	193,06	242,40	376,16	498,65	290,59	123,08	-57,64
Rio Grande do Sul	179,12	151,75	192,01	189,90	158,76	220,30	324,89	403,03	240,89	137,12	-43,08
<b>Região Centro-Oeste</b>	<b>426,95</b>	<b>335,77</b>	<b>376,76</b>	<b>369,50</b>	<b>457,19</b>	<b>798,20</b>	<b>1.228,50</b>	<b>1.614,95</b>	<b>1.569,79</b>	<b>1.233,53</b>	<b>-21,42</b>
Mato Grosso do Sul	64,16	61,18	71,21	71,59	65,29	105,47	166,28	207,98	168,27	105,79	-37,13
Mato Grosso	84,20	40,02	59,25	70,98	72,47	107,20	276,85	393,94	416,31	338,64	-18,66
Goiás	171,19	145,39	170,10	149,38	238,58	435,31	610,59	773,68	851,08	705,07	-17,16
Distrito Federal	107,40	89,17	76,20	77,56	80,86	150,22	174,78	239,35	134,13	84,02	-37,36

Fonte: ANP/SAB. Dados até 2006, conforme a Portaria CNP nº 221/1981. Dados a partir de 2007, conforme Resolução ANP no 17/2004.

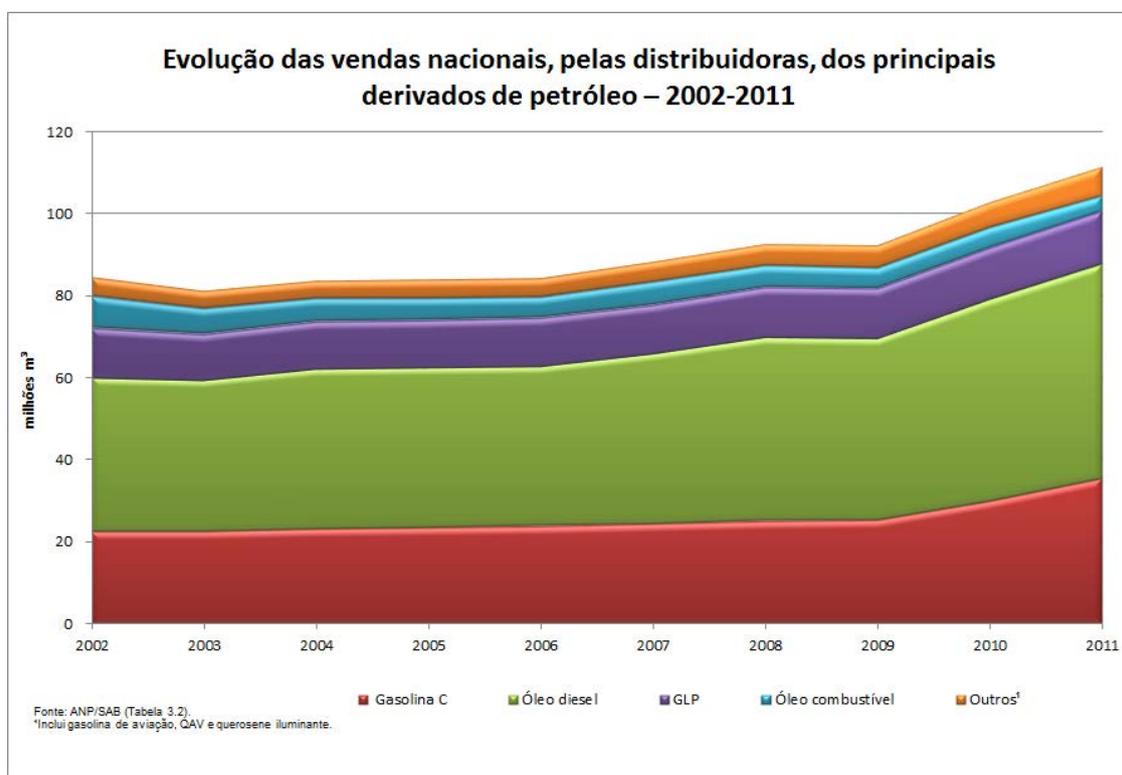
Nota: Até 2006, inclui as vendas e o consumo próprio das distribuidoras. A partir de 2007, inclui apenas as vendas.

Figura 65 – Evolução da importação de derivados energéticos e não energéticos de petróleo 2002-2011



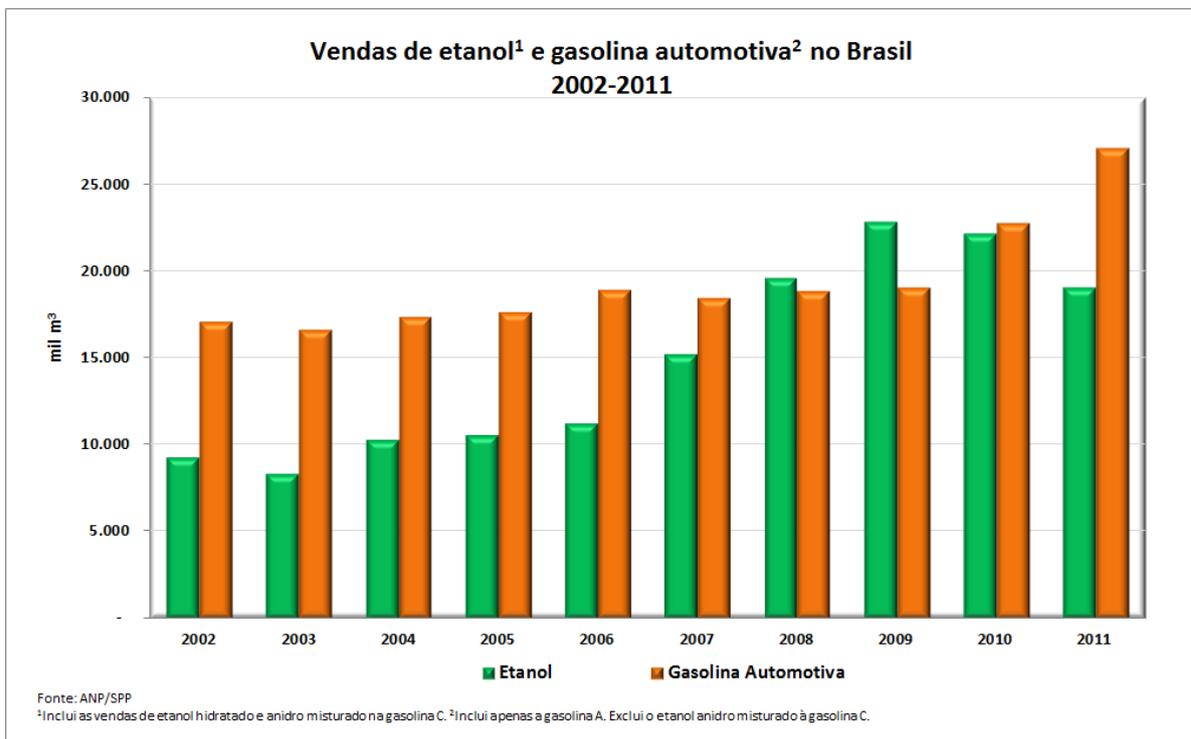
Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012

Figura 66 – Evolução das vendas nacionais, pelas distribuidoras dos principais derivados de petróleo 2002-2011



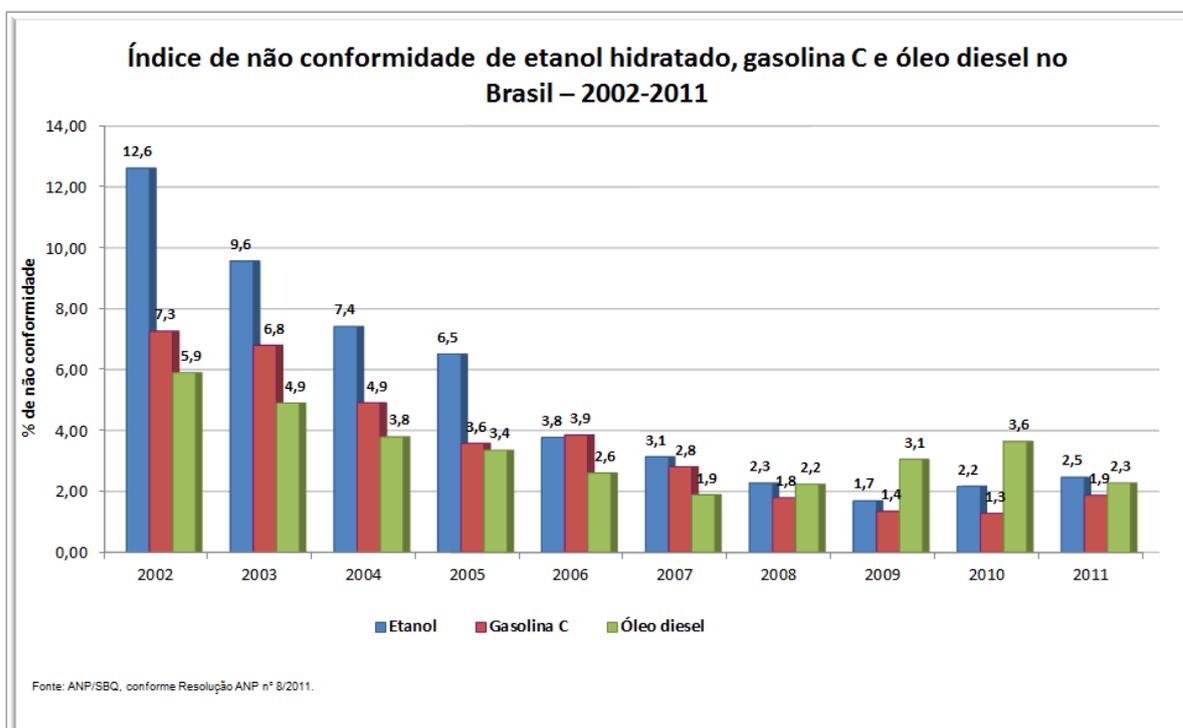
Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012

Figura 67 – Vendas de etanol e gasolina automotiva no Brasil 2002-2011



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012

Figura 68 – Índice de não conformidade de etanol hidratado, gasolina C e óleo diesel no Brasil 2002-2011



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012