

DIONE ALINE RIBEIRO DOS SANTOS

ANÁLISE DO MONITORAMENTO AMBIENTAL E DA DELIMITAÇÃO
DAS PLUMAS DE CONTAMINANTES PROVENIENTES DE
VAZAMENTOS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS: ESTUDOS DE
CASO NO MÉDIO VALE DO PARAÍBA

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica na área de Transmissão e
Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci
Co-orientador: Prof. Dr. Silvio Jorge Coelho Simões

Guaratinguetá

2009

Santos, Dione Aline Ribeiro dos

S237a Análise do monitoramento ambiental e da delimitação das plumas de contaminantes provenientes de vazamentos em postos de combustíveis: estudos de caso no médio Vale do Paraíba. / Dione Aline Ribeiro dos Santos. - Guaratinguetá : [s.n.], 2009
126f.: il.

Bibliografia: f. 114-122

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Carrocci

Co-orientador: Prof. Dr. Silvio Jorge Coelho Simões

1. Meio ambiente - poluição I. Título

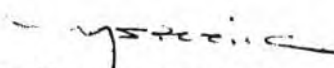
CDU 504.05

DIONE ALINE RIBEIRO DOS SANTOS

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"**

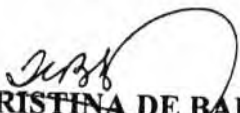
**PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA**

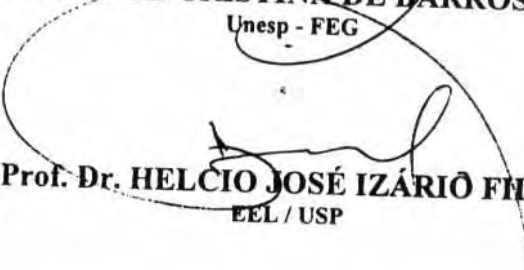
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. LUIZ ROBERTO CARROCCI
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. ISABEL CRISTINA DE BARROS TRANNIN
Unesp - FEG


Prof. Dr. HELCIO JOSÉ IZÁRIO FILHO
EEL / USP

Julho de 2009

DADOS CURRICULARES

DIONE ALINE RIBEIRO DOS SANTOS

NASCIMENTO 18.04.1979 – GUARATINGUETÁ / SP

FILIAÇÃO José Rosemar dos Santos
 Maria Aparecida Ribeiro dos Santos

1999/2003 Curso de Graduação
 Engenharia Civil – UNESP

2005/2007 Pós-graduação
 Gestão Ambiental - UNISAL

Ao meu pai,
por tudo que me ensinou.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos,
ao meu orientador, *Prof. Dr. Luiz Roberto Carroci* que jamais deixou de me incentivar. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível. Obrigada pelo incentivo não só na vida acadêmica, mas também na vida profissional e pessoal,
ao meu co-orientador, *Prof. Dr. Silvio Jorge Coelho Simões* pelo apoio e incentivo,
ao meu pai *José Rosemar, in memoriam*, por sempre me estimular a estudar e a nunca desistir,
à minha mãe *Maria Aparecida*, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivou meus estudos,
aos meus irmãos, Jaqueline e Marcos, pelo apoio e dedicação,
aos Departamentos de Energia e de Engenharia Civil do campus de Guaratinguetá pelo apoio dado,
às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar,
à empresa Construfer Engenharia, pela cessão dos dados utilizados para o estudo.

Este trabalho contou com apoio da CAPES através da Bolsa de Estudos Institucional.

“Há um momento para tudo e um tempo
para todo propósito debaixo do céu.”

Eclesiastes, cap. 3 vs.1

SANTOS, D. A. R. **Análise do monitoramento ambiental e da delimitação das plumas de contaminantes provenientes de vazamentos em postos de combustíveis: estudos de caso no Médio Vale do Paraíba.** 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

RESUMO

As contaminações do solo e de águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis têm sido alvo de inúmeras pesquisas, devido à complexidade dos fenômenos de interação com o solo e o grande número de contaminações. Entre as dificuldades para a proteção ambiental estão as avaliações da extensão, da dinâmica e da concentração das contaminações provocadas por estes vazamentos, oriundas das deficiências de infra-estrutura, manutenção e desgastes nas instalações e a falta de fiscalização de tanques e equipamentos. Entender a dinâmica dos hidrocarbonetos derivados de petróleo, gasolina e óleo diesel, e seu comportamento em solo, é um passo importante no esforço para o entendimento da migração e transporte destes contaminantes para as águas subterrâneas. Esta dissertação apresentou uma análise das plumas de contaminação e dos procedimentos adotados para a delimitação das mesmas. Para tanto, foram analisados dois estudos de caso de vazamentos de postos de combustíveis na região do Médio Vale do Paraíba.

PALAVRAS-CHAVE: contaminação, águas subterrâneas, solo, hidrocarbonetos derivados de petróleo, licenciamento ambiental

SANTOS, D. A. R. **Analysis of the environmental monitory and of the delimitation of the feathers of coming pollutants of gas stations: case studies in the Medium are Worth of Paraíba.** 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

ABSTRACT

The contaminations of the soil and of groundwaters for leaks in put of fuels have been objective of countless researches due to complexity of the interaction phenomena with the soil and the great number of contaminations. One of the difficulties in the activities gone back to the environmental protection it consists of the evaluation of the extension, dynamics and concentration of the contaminations provoked by these leaks, originating from of the infrastructure deficiencies, maintenance and wastes in the facilities, as well as lack of fiscalization of tanks and equipments. To understand the dynamics of the derived of petroleum hydrocarbon, gasoline and diesel oil, and your behavior in soil, it is an important step in the effort for the understanding of the migration and transport of these pollutants in the groundwater. The dissertation presented an analysis of the feathers of contamination and of the procedure for limitation of the same ones. For so much, two studies of case of leaks of positions of fuels were analyzed in the area of the Medium Valley of Paraíba.

KEYWORDS: contamination, groundwater, soil, derived of petroleum hydrocarbon, environmental licensing

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Ocorrências de vazamentos em postos atendidas pela CETESB, no período de 1984 a 2008.....	25
FIGURA 2 –	Localização das fontes de vazamento dos acidentes ambientais atendidos pela CETESB, no período de 1984 a 2008.....	26
FIGURA 3 –	Ocorrência de vazamentos por tipo de combustível, no período de 1984 a 2008.....	27
FIGURA 4 –	Representação esquemática dos diferentes tipos de aquíferos.....	36
FIGURA 5 –	Tipos de aquíferos quanto à porosidade.....	37
FIGURA 6 –	Seção transversal de um meio poroso.....	42
FIGURA 7 –	Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos.....	47
FIGURA 8 –	Contaminação por LNAPLs nas zonas saturada e vadosa	52
FIGURA 9 –	Transporte de componentes químicos e processos que influenciam o seu destino em subsuperfície.....	54
FIGURA 10 –	Fases de contaminação por LNAPL em subsuperfície.....	64
FIGURA 11 –	Dados necessários para a melhor escolha da técnica de remediação.....	74
FIGURA 12 –	Seção geológica esquemática do Estado de São Paulo.....	76
FIGURA 13 –	Localização do Aquífero de Taubaté.....	78
FIGURA 14 –	Localização do Aquífero Litorâneo.....	79
FIGURA 15 –	Cota piezométrica do Posto 01.....	81
FIGURA 16 –	Cota piezométrica do Posto 02.....	84
FIGURA 17 –	Gráfico das concentrações dos contaminantes no PM 01 referentes às análises de dez/2004 e maio/2006.....	92
FIGURA 18 –	Pluma de Contaminante – Etilbenzeno – Posto 01.....	94
FIGURA 19 –	Pluma de Contaminante – Xileno – Posto 01.....	94

FIGURA 20 –	Variação dos concentrações dos contaminantes no PM 03...	102
FIGURA 21 –	Variação dos concentrações dos contaminantes no PM 05...	102
FIGURA 22 –	Variação dos concentrações dos contaminantes no PM 06...	103
FIGURA 23 –	Variação dos concentrações dos contaminantes no PM 14...	104
FIGURA 24 –	Pluma de Contaminante – Benzeno – Posto 02.....	105
FIGURA 24 –	Pluma de Contaminante – Tolueno – Posto 02.....	105
FIGURA 26 –	Medições da espessura da fase livre.....	108
FIGURA 27 –	Volume de fase livre removido por período x Volume de fase livre acumulado.....	109

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.....	30
TABELA 2 –	Valores máximos permitidos e limite de quantificação praticável para os compostos orgânicos presentes nas águas subterrâneas.....	39
TABELA 3 –	Lista das porosidades para sedimentos inconsolidados e rochas.....	44
TABELA 4 –	Faixa de valores de permeabilidade intrínseca e condutividade hidráulica.....	46
TABELA 5 –	Comparação quantitativa entre alguns compostos constituintes da gasolina e do óleo diesel.....	49
TABELA 6 –	Solubilidade de constituintes comuns da gasolina.....	51
TABELA 7 –	Número mínimo de amostras de solo e água subterrânea (nível d'água até 15 m).....	68
TABELA 8 –	Número mínimo de amostras de solo e água subterrânea (nível d'água abaixo de 15 m).....	68
TABELA 9 –	Valores de referência de níveis aceitáveis, de acordo com cada substância baseados em risco.....	71
TABELA 10 –	Monitoramento da variação do nível freático – Posto 02.....	86
TABELA 11 –	Medições de VOCs no solo – Posto 01.....	88
TABELA 12 –	Resultados das análises laboratoriais das amostras de solo – Posto 01.....	90
TABELA 13 –	Resultados das análises laboratoriais das amostras de água subterrânea – Posto 01.....	91
TABELA 14 –	Medições de VOCs no solo – Posto 02.....	95
TABELA 15 –	Resultados das análises laboratoriais das amostras de solo – Posto 02.....	97

TABELA 16 – Resultados das análises laboratoriais das amostras de água subterrânea – Posto 02.....	98
TABELA 17 – Resultados da técnica de remediação implantada pela Construfer par a remoção da fase livre.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABAS	- Associação Brasileira de Águas Subterrâneas
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACBR	- Ações Corretivas Baseadas em Risco
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BTEX	- Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CEN	- Central de Normas Européias
CETESB	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	- Conselho Estadual do Meio Ambiente de Santa Catarina
DEFRA	- Departamento de Assuntos Ambientais, Alimentícios e Rurais do Reino Unido
DEPRN	- Departamento Estadual de Proteção dos Recursos Naturais
EAS	- Estudo Ambiental Simplificado
EPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FATMA	- Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
FEEMA	- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente do Rio de Janeiro
IAP	- Instituto Ambiental do Paraná
LI	- Licença de Instalação
LNAPL	- Líquido Leve em Fase Não Aquosa
LO	- Licença de Operação
LP	- Licença Prévia
LQP	- Limite de Quantificação Praticável
MMA	- Ministério do Meio Ambiente
NA	- Não Aplicável
NA	- Nível d'Água
NBR	- Norma Brasileira
PAH	- Hidrocarboneto Policíclico Aromático
PM	- Ponto de Monitoramento
RAP	- Relatório Ambiental Prévio
SASC	- Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis
TPH	- Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
USEPA	- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VA	- Valores de Alerta
VI	- Valores de Intervenção
VOCs	- Compostos Orgânicos Voláteis
VRQ	- Valores de Referência de Qualidade

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração do contaminante líquido	mol/m^3
C _a	Concentração do contaminante no ar	atm
C _x	Concentração de equilíbrio do gás dissolvido em água	mol/m^3 de água
D	Coeficiente de dispersão	m^2/s
D	Diâmetro	m
D _x	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica	m^2/s
D*	Coeficiente de difusão molecular do soluto	m^2/s
F	Fluxo de massa na advecção	kg/m^2s
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
H _L	Constante da Lei de Henry	$atm.m^2/mol$
K	Condutividade hidráulica	m/s
k	Permeabilidade intrínseca do meio poroso	m^2
P _x	Pressão parcial do gás	atm
Re	Número de Reynolds	-
S _i ^e	Solubilidade aquosa efetiva do composto na mistura LNAPL	mg/L
S _i	Solubilidade aquosa do composto na fase pura	mg/L
t	Tempo	s
v	Velocidade	m/s
V	Volume total	m^3
V _v	Volume de vazios	m^3
X _i	Fração do composto na mistura do LNAPL	-
x	Distância	m
μ	Viscosidade dinâmica	Ns/m^2
ν	Viscosidade cinemática	m^2/s
γ	Peso específico do fluido	N/m^3
ρ	Massa específica do fluido	kg/m^3
α	Dispersividade longitudinal	m
η	Porosidade	-
η _e	Porosidade efetiva do meio	-
$\frac{dh}{dl}$	Gradiente hidráulico	-
ΔP	Diferencial de pressão	m

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Justificativa do estudo	18
1.2 Objetivos e meta	20
1.2.1 Objetivo geral	20
1.2.2 Objetivos específicos	20
1.2.3 Meta	21
1.3 Estrutura do trabalho	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Postos revendedores de combustíveis	23
2.1.1 Histórico da atuação dos postos revendedores de combustíveis automotivos no Brasil	23
2.1.2 Legislação ambiental	27
2.1.2.1 Legislação federal	27
2.1.2.2 Legislações estaduais	29
2.1.2.3 Legislação internacional	33
2.2 Água subterrânea	35
2.2.1 Escoamento subterrâneo	40
2.3 Meio poroso	42
2.4 Fluido contaminante	46
2.4.1 Propriedades físico-químicas do LNAPL	50
2.4.2 Transporte de contaminantes	52
2.4.2.1 Dissolução	55
2.4.2.2 Advecção	56
2.4.2.3 Dispersão mecânica e difusão molecular	57
2.4.2.4 Sorção e retardo	60
2.4.2.5 Biodegradação	61
2.4.2.6 Volatilização	62
2.4.2.7 Imobilização	62
2.4.2.8 Lixiviação	63
2.4.3 Fases de contaminação	63
3 MATERIAL E MÉTODOS	65
3.1 Procedimentos da CETESB para licenciamento ambiental	66
3.2 Caracterização das áreas de estudo	75
3.2.1 Geologia regional	75
3.2.2 Geologia e hidrogeologia local	77
3.2.2.1 Bacia do Taubaté	77
3.2.2.2 Região litorânea	79
3.2.3 Área de estudo 01: Posto 01	80
3.2.4 Área de estudo 02: Posto 02	83
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.1 Estudo de caso 01: posto 01	88
4.2 Estudo de caso 02: posto 02	95

4.3 Análise comparativa dos dois estudos de caso.....	109
5 CONCLUSÕES.....	112
5.1 Considerações.....	112
5.2 Conclusões.....	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	114
ANEXO A – Procedimentos CETESB para amostragem de solo e de água subterrânea	123

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa do estudo

A contaminação de solos e águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis vem merecendo cada vez mais a atenção da população em geral e dos órgãos estaduais de controle ambiental. Segundo levantamento da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (CETESB, 2006), este tipo de vazamento corresponde a 73% (1.221 registros) de casos de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Apesar da carência de informações no cenário estadual e nacional sobre a real magnitude do problema da contaminação de solos e águas subterrâneas, estima-se que há um número muito mais elevado de locais impactados, principalmente devido ao grande número de áreas onde são realizadas atividades de exploração, produção, distribuição e armazenamento de petróleo e derivados (SCHNEIDER, 2005).

O potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas por vazamentos em postos de combustíveis cresce na medida do tempo de utilização do tanque de estocagem. Segundo Santos (1998), a maioria dos tanques sem proteção catódica sofre corrosão e vaza dentro de 20 anos após a instalação. De acordo com Pedrosa *et al.* (2006), nos tanques subterrâneos, a detecção de vazamentos é extremamente dificultada pela impossibilidade de observação direta dos mesmos. Extensas zonas contaminadas podem se formar no subsolo sem apresentar vestígios contundentes em superfície.

Entre as dificuldades encontradas na proteção ambiental de solos e águas subterrâneas expostos aos riscos de contaminação estão a avaliação da extensão, dinâmica e concentração das contaminações provocadas por estes vazamentos, oriundos das deficiências de infra-estrutura, manutenção e desgastes nas instalações, bem como a falta de fiscalização de tanques e equipamentos. Essa complexidade deve-se ao fato de que estes tipos de contaminantes representam uma ampla composição de produtos com características específicas e que, por serem orgânicos, reagem com a matéria orgânica existente no solo, podendo desencadear ações biológicas, alterar o seu comportamento ao longo do tempo e

modificar também a sua forma de interação com o fluxo freático e com o solo, de composição físico-química heterogênea (SAUCK, 2000).

Apesar dos aquíferos apresentarem uma proteção natural contra poluição em função do solo sobreposto e das camadas confinantes, se a água subterrânea for contaminada, os custos e o tempo para a descontaminação são superiores aos da água superficial, em muitos casos, inviabilizando seu uso. Em geral, quando se detecta poluição nas águas subterrâneas, necessita-se de um intenso trabalho de investigação para delimitar as plumas e determinar a origem da contaminação, que pode ter ocorrido há vários anos ou em locais distantes do poço contaminado.

A investigação ambiental para vazamentos de gasolina e óleo diesel em postos é realizada, então, de forma a detectar os compostos de maior toxicidade e mobilidade no meio ambiente. Os principais compostos investigados são os hidrocarbonetos monoaromáticos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) e os compostos semivoláteis, conhecidos como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs). As exposições agudas a estes compostos podem resultar em efeitos sob o sistema central resultando em cefaléias, náuseas, confusão mental, perda da coordenação motora etc.; as exposições contínuas podem abranger manifestações tóxicas em diversos órgãos e sistemas, principalmente os sistemas hepático e nervoso. Somente o benzeno é classificado como composto carcinogênico (SCHENEIDER, 2005).

A detecção dos compostos contaminantes, neste estudo, foi realizada a partir da utilização de poços de monitoramento, onde foram coletadas amostras de solo e das águas subterrâneas para a análise da concentração destes compostos. Os dados foram comparados com a tabela de valores orientadores da CETESB de 2005. Nesse contexto, é também fundamental a interpretação dos dados da hidrogeologia local para obtenção de informações sobre a litologia, estratigrafia, profundidade do nível d'água, profundidade do embasamento, presença de falhas ou fraturas, existência de aquíferos importantes, caminhos preferenciais de propagação subterrânea e outras feições geológicas de interesse,

onde os dados obtidos são utilizados para se determinar a extensão da contaminação.

O presente trabalho realizou uma análise do monitoramento da pluma de contaminação de hidrocarbonetos de petróleo, gasolina e óleo diesel, apresentando dois estudos de caso que utilizam o método de poços de monitoramento. A delimitação da pluma foi gerada a partir de dados geofísicos, utilizando técnicas de sondagens, e de análises químicas dos contaminantes. Esta delimitação permitiu uma avaliação da área de disposição de resíduos quanto às características do meio físico (nível d'água, fluxo subterrâneo, espessura dos materiais inconsolidados, presença de fraturas, entre outros) e quanto às relações entre os contaminantes e o local de disposição (detecção e delimitação da zona de influência e avaliação da intensidade de contaminação).

1.2 Objetivos e meta

1.2.1 Objetivo geral

- Analisar o procedimento de monitoramento e de delimitação das plumas de contaminantes executados de acordo com a metodologia da CETESB, nos dois estudos de caso: posto de combustível em Guaratinguetá e posto de combustível em Caraguatatuba.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o processo de contaminação do solo e de águas subterrâneas causado por vazamentos em postos de combustíveis;
- Analisar as interações e meios envolvidos no processo de contaminação;
- Analisar os dados de monitoramento ambiental para os dois estudos de caso;
- Comparar as análises com os procedimentos e valores orientadores definidos pela CETESB e pela Resolução do Conselho Nacional do

Meio Ambiente (CONAMA) N° 396/2006, no intuito de determinar a eficiência do método para a caracterização das plumas de contaminantes.

1.2.3 Meta

Este trabalho tem como meta a análise da eficiência do monitoramento das plumas de contaminantes provenientes de vazamentos em postos de combustíveis na região do Médio Vale do Paraíba. Para tanto, foram analisados os dados de monitoramento de dois postos de combustíveis, um em Guaratinguetá e outro em Caraguatatuba.

1.3 Estrutura do trabalho

Capítulo 1: Neste capítulo foi apresentada uma introdução ao objeto do estudo, assim como os principais objetivos e meta do trabalho.

Capítulo 2: Neste capítulo foi apresentada toda a fundamentação teórica para o delineamento do estudo. Primeiramente foi executada a pesquisa sobre os Postos Revendedores de Combustíveis, onde foi possível apresentar um histórico da revenda de combustíveis no Brasil, da contaminação causada por estes empreendimentos, bem como a legislação ambiental e os processos para licenciamento ambiental aplicada a estes casos. Também foram realizadas as conceituações sobre o meio poroso, a água subterrânea e o fluido contaminante de forma a possibilitar a caracterização de todos os fatores constantes no processo de contaminação. Para finalizar neste capítulo foram apresentadas as principais técnicas de remediação utilizadas para a remediação das áreas contaminadas.

Capítulo 3: Foi apresentada a metodologia utilizada que se baseia na análise dos relatórios disponibilizados pela empresa responsável pelo

monitoramento ambiental. Os referidos relatórios apresentam os dados referentes às análises químicas das amostras de solo e água subterrânea, retiradas dos poços de monitoramento instalados de acordo com a metodologia da CETESB, bem como, a remoção da fase livre e o monitoramento da pluma de contaminantes dissolvidas.

Capítulo 4: Foram apresentados e analisados dois estudos de caso a partir da caracterização geológica e hidrogeológica da região em que estão inseridos os empreendimentos. Também foram apresentados os procedimentos definidos pela CETESB, em relação ao licenciamento de postos revendedores de combustíveis. Com base nestes procedimentos, apresentou-se a análise dos dados dos dois estudos de caso. A análise baseou-se na verificação da variação da concentração dos contaminantes nos pontos de monitoramento e o avanço das plumas de contaminação na região de estudo. Também foi avaliada a eficiência da técnica de remediação implantada (necessária somente para o estudo de caso 02).

Capítulo 5: No capítulo final foram apresentadas as conclusões e considerações sobre o tema estudado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Postos revendedores de combustíveis

2.1.1 Histórico da atuação dos postos revendedores de combustíveis automotivos no Brasil

Segundo Neiva (1986), a distribuição de petróleo está relacionada à indústria automobilística. Os primeiros automóveis eram abastecidos em portas de mercearias. Com o número de veículos crescente, surgiram as bombas manuais, substituídas depois pelas automáticas e pelos postos de serviço, quando a indústria automobilística já iniciava a linha de produção em série. Na década de 1970, houve um grande incentivo para a comercialização de combustíveis e, com isto, o aumento considerável no número de postos no Brasil (TROVÃO, 2006).

No Brasil as vendas são feitas por atacado e revendedores (posto revendedor, instalação de sistema retalhista e posto flutuante) e a grandes consumidores (posto de abastecimento) a preços fixados pelo governo (NEIVA, 1986; GOUVEIA, 2004). Segundo a Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) N° 012/2007, o funcionamento do posto de abastecimento depende da autorização de operação pela ANP, sendo a operação iniciada somente após a obtenção desta autorização.

Segundo a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 273/2000, posto revendedor é toda instalação onde se exerce a atividade de revenda varejista de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível e outros combustíveis, dispondo de equipamentos e sistemas para armazenamento de combustíveis automotivos e equipamentos medidores.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) faz a classificação dos postos revendedores como postos de serviço através da Norma Brasileira (NBR) N° 13.786/97, e o classifica em relação à região de entorno num raio de 100 m a partir do seu perímetro. O fator de agravamento neste ambiente, depois

de identificado deve ser classificado no nível mais alto, mesmo que haja apenas um dos fatores desta classe (MARQUES *et. al.*, 2008).

- Classe 0 - quando não possui nenhum dos fatores de agravamento das classes seguintes;
- Classe 1 - rua com galeria de drenagem de águas; galeria de esgoto ou serviços; fossa em áreas urbanas; edifício multifamiliar sem garagem subterrânea até quatro andares;
- Classe 2 - edifício multifamiliar com garagem subterrânea, com mais de quatro andares, garagem ou túneis construídos no subsolo, poço de água, artesianos ou não, para consumo doméstico (incluso área de posto), casa de espetáculo ou templo;
- Classe 3 - hospital, metrô, atividades de risco, água do subsolo utilizada para consumo público da cidade (independente ao perímetro de 100 m), campus naturais superficiais de água, destinados ao abastecimento doméstico; proteção de comunidades aquáticas; recreação de contato primário; irrigação; criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

Tais empreendimentos têm se revelado, nos últimos 20 anos, como uma fonte poluidora para o solo e para a água subterrânea, além de oferecer risco à segurança e à saúde pública da população circunvizinha a estes estabelecimentos (GOUVEIA, 2004; NETTO, 2005). De acordo com estimativa da ANP (2007), existem, atualmente, cerca de 35.135 postos revendedores de combustíveis no Brasil, sendo que, aproximadamente, 24 % estão no Estado de São Paulo e são potenciais fontes de contaminação, visto que existem muitos tanques sendo utilizados acima de sua vida útil.

Segundo Gouvêa (2004), os acidentes ambientais envolvendo vazamentos de combustíveis em postos revendedores passaram a ser notificados à CETESB a partir de 1984, conforme apresentado na Figura 1. Observa-se a elevação no atendimento até 1999 com posterior declínio a partir de 2000, ano de início da

implantação do processo de licenciamento ambiental, conforme definido na Resolução CONAMA Nº 273/2000.

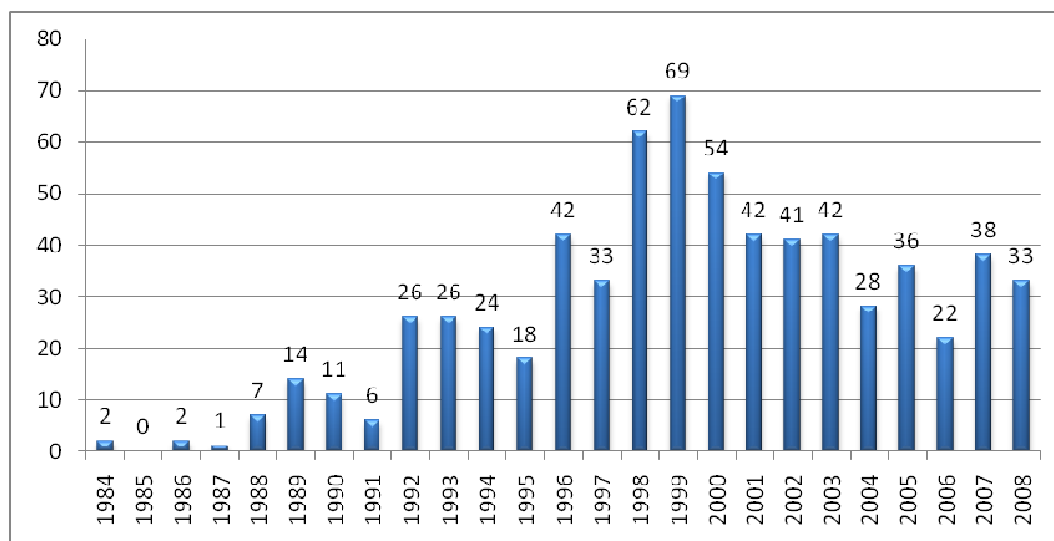


Figura 1 - Ocorrências de vazamentos em postos atendidas pela CETESB, no período de 1984 a 2008 (CETESB, 2008)

Segundo a CETESB (2001), uma área contaminada, em termos gerais, pode ser definida como um local comprovadamente poluído ou contaminado, quando possui concentrações de substâncias em teores acima dos encontrados na natureza. Estas concentrações decorrem de substâncias ou resíduos nela depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, de forma planejada ou acidental. Esses poluentes ou contaminantes podem concentrar-se no ar, no solo ou nas águas, serem transportados e propagar-se, determinando impactos negativos e/ou riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Cabe ressaltar que só existirá risco se as concentrações de contaminantes excederem determinados limites considerados aceitáveis, existirem receptores sensíveis e se houver possibilidade de um evento adverso.

Conforme dados da CETESB (2008), apresentados na Figura 2, pode-se constatar que no Estado de São Paulo cerca de 50,9% dos vazamentos ocorrem no Sistema de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC) composto pelo tanque (29,2%), tubulação (15,3%), tubulação/tanque (3,5%) e bomba

(2,9%). Estes vazamentos podem ser explicados devido à idade dos tanques, que em sua maioria já ultrapassaram 15 anos, e podem ter sofrido processos de corrosão; falha do sistema devido à sobrecarga, ação de forças externas ou perfurações; defeitos na construção ou na instalação e; transbordamento do tanque. Os 3,5 % relacionados com o conjunto tubulação/tanque tratam de eventos em que a origem do vazamento se deu em ambos os sistemas. Os passivos ambientais representam 16,6% das causas de atendimentos emergenciais e referem-se a casos que estão em fase de investigação ou remediação da área contaminada, sem ter sido possível identificar a origem do vazamento (CETESB, 2008).

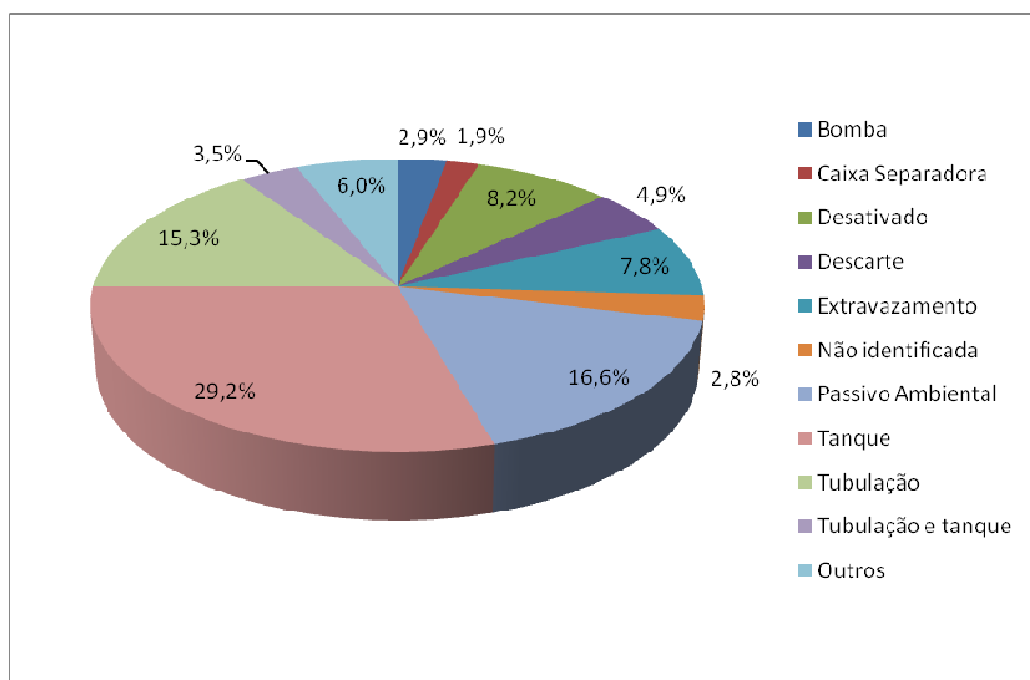


Figura 2 – Localização das fontes de vazamentos dos acidentes ambientais atendidos pela CETESB, no período de 1984 a 2008 (CETESB, 2008)

Analisando os dados fornecidos pela ANP (2007) referente à venda pelas distribuidoras de derivados combustíveis de petróleo no Brasil, constata-se que a venda de óleo diesel é quase o dobro da venda de gasolina comum. Embora o consumo de óleo diesel seja maior que o da gasolina, a ocorrência de vazamento

de gasolina em postos de combustíveis equivale a 70 % do total, enquanto que o óleo diesel perfaz 17,5%, conforme apresentado na Figura 3.

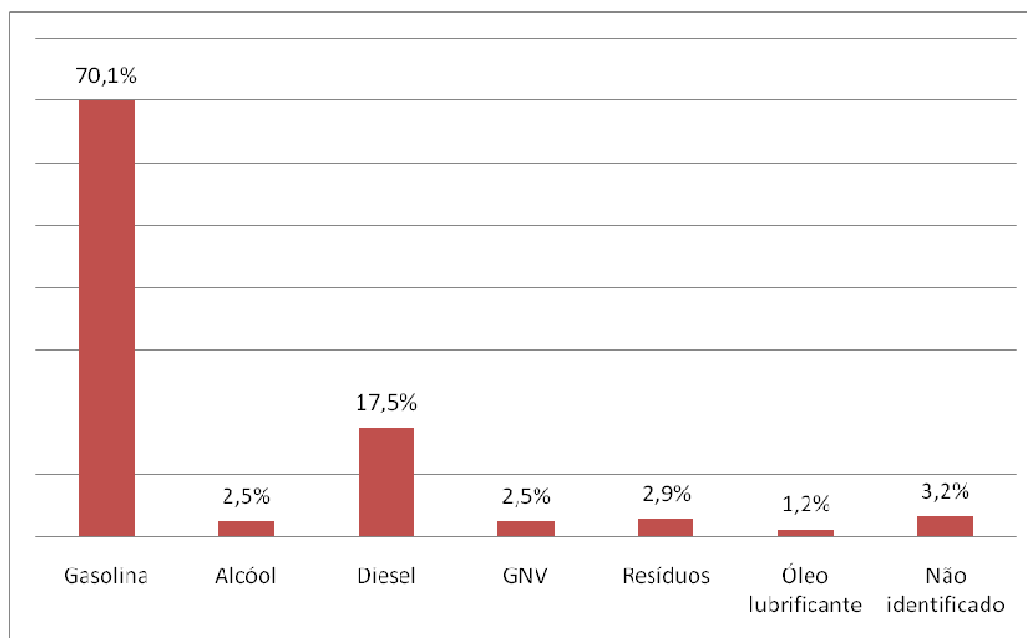


Figura 3 – Ocorrência de vazamentos por tipo de combustível, no período de 1984 a 2008 (CETESB, 2008)

2.1.2 Legislação ambiental

2.1.2.1 Legislação Federal

Em decorrência da poluição ambiental provocada por combustíveis derivados de petróleo, promoveu-se a edição de leis, decretos, resoluções e normas de proteção, bem como o monitoramento da qualidade do solo e dos recursos hídricos nas áreas de influência dos postos de combustíveis.

No âmbito federal, a questão do controle de impactos ambientais referente à contaminação causada por este tipo de empreendimento é normatizada em um amplo amparo legal, sendo que esta contaminação é considerada crime ambiental pela Lei Federal nº 9.605/98, regulamentada pelo Decreto nº 3.179/99. A Lei Federal nº 9.478/97, Lei do Petróleo, estabelece como finalidade da ANP a

promoção da regulamentação, contratação e fiscalização do setor, incentivando a livre concorrência e o desenvolvimento nacional, com responsabilidade pela preservação do interesse público e do meio ambiente (MARQUES, 2008; GOUVEIA, 2004).

Como forma de coibir este tipo de contaminação foi criada a Resolução CONAMA Nº 273/2000, que prevê o licenciamento para as atividades de armazenamento e abastecimento de combustíveis, bem como, as outras atividades a elas relacionadas, como a lavagem de veículos, a troca de óleo, a lubrificação de veículos e serviços administrativos relacionados a essas atividades (CETESB, 2006). O não cumprimento da Resolução CONAMA Nº273/2000 sujeitará os proprietários, arrendatários ou responsáveis pelo estabelecimento a penalidades como multas, suspensão total ou parcial das atividades dos postos, cancelamento da licença de funcionamento ou de permissão para continuar operando, dentre outras medidas. A referida Resolução considera os riscos potenciais para este tipo de atividades, os quais são:

- Vazamentos de derivados de petróleo e outros combustíveis que podem causar a contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, solo e ar;
- Riscos de incêndio e explosões, decorrentes desses vazamentos, principalmente, pelo fato de que parte desses estabelecimentos localiza-se em áreas densamente povoadas;
- Que a ocorrência de vazamento vem aumentando significativamente nos últimos anos, em função da manutenção inadequada ou insuficiente, da obsolescência do sistema e equipamentos e da falta de treinamento de pessoal;
- A ausência e/ou uso inadequado de sistemas confiáveis para a detecção de vazamento;
- A insuficiência e a ineficácia de capacidade de resposta frente a essas ocorrências e, em alguns casos, a dificuldade de implementar as ações necessárias para evitar estas ocorrências.

A Resolução CONAMA nº 319 de 4 de dezembro de 2002, dá nova redação aos dispositivos da Resolução CONAMA nº 273/2000, que dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Essa nova resolução deu ênfase aos equipamentos e sistemas destinados ao armazenamento e a distribuição de combustíveis automotivos, assim como sua montagem e instalação (GOUVEIA, 2004).

O órgão ambiental competente no âmbito estadual ou municipal deverá exigir dos empreendedores as licenças ambientais: Licença Prévia (LP), que visa verificar a adequação da localização do empreendimento; Licença de Instalação (LI), que visa verificar a adequação do projeto de instalação do empreendimento para os equipamentos a serem adequados e; Licença de Operação (LO), que visa verificar se a instalação dos equipamentos dos empreendimentos a serem adequados foi efetuada de acordo com o projeto aprovado por ocasião da LI.

2.1.2.2 Legislações Estaduais

A CETESB é o órgão responsável no Estado de São Paulo pelo licenciamento ambiental. O sistema de licenciamento implantado na CETESB tem como principal objetivo o controle preventivo de fontes de poluição ambiental, estabelecidas a partir de 1976, com a Lei Estadual nº 997 de 31 de maio de 1976 e Decreto Estadual nº 8.468 de 8 de setembro de 1976.

A metodologia aplicada pela CETESB tem como base a metodologia holandesa, lei de proteção do solo criada pelo governo holandês em 1987, para definição dos valores referenciais de qualidade do solo e das águas subterrâneas. Após a adequação da metodologia para o Estado de São Paulo foram propostos três níveis de valores orientadores (CETESB, 2001): 1 - Valor de Referência de Qualidade (VRQ) - indica o nível de qualidade para um solo considerado limpo ou a qualidade natural das águas subterrâneas; 2 - Valor de Alerta (VA) - indica uma possível alteração da qualidade natural dos solos e águas subterrâneas, com caráter preventivo e quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle; 3 - Valor de Intervenção (VI) - indica o limite

de contaminação acima do qual, existe risco potencial de efeito deletério sobre a saúde humana, havendo necessidade de uma ação imediata na área, a qual inclui uma investigação detalhada e a adoção de medidas emergenciais, visando à minimização das vias de exposição como a restrição do acesso de pessoas à área e suspensão do consumo de água subterrânea.

Em 2005 a CESTESB elaborou uma revisão dos valores orientadores para o solo e água subterrânea, conforme pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo

Substância	Referência de Qualidade	Solo (mg/kg de peso seco) ⁽¹⁾				Água Subterrânea
		Prevenção	Intervenção	Intervenção	Intervenção	Intervenção
			Agrícola AP _{Max}	Residencial	Industrial	
Hidrocarbonetos aromáticos voláteis						
Benzeno	na	0,03	0,06	0,08	0,15	5
Estireno	na	0,2	15	35	80	20
Etilbenzeno	na	6,2	35	40	95	300
Tolueno	na	0,14	30	30	75	700
Xilenos	na	0,13	25	30	70	500
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos⁽²⁾						
Antraceno	na	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	na	0,025	9	20	65	1,75
Benzo(k)fluoranteno	na	0,38	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	na	0,57	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	na	0,052	0,4	1,5	3,5	0,7
Criseno	na	8,1	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	na	0,08	0,15	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	na	3,3	15	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	na	0,031	2	25	130	0,17
Naftaleno	na	0,12	30	60	90	140
Benzeno clorados⁽²⁾						
Clorobenzeno(Mono)	na	0,41	40	45	120	700
1,2-Diclorobenzeno	na	0,73	150	200	400	1.000
1,3-Diclorobenzeno	na	0,39	-	-	-	-
1,4-Diclorobenzeno	na	0,39	50	70	150	300
1,2,3-Triclorobenzeno	na	0,01	5	15	35	(a)
1,2,4-Triclorobenzeno	na	0,011	7	20	40	(a)
1,3,5-Triclorobenzeno	na	0,5	-	-	-	(a)
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	na	0,16	-	-	-	-
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	na	0,0065	-	-	-	-
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	na	0,01	-	-	-	-
Hexaclorobenzeno	na	0,003 ⁽³⁾	0,005	0,1	1	1

⁽¹⁾ – Procedimentos analíticos devem seguir SW-846, com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

⁽²⁾ – Para avaliação de risco, deverá ser utilizada a abordagem de unidade toxicológica por grupo de substâncias.

⁽³⁾ – Substância banida pela Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo nº 204, de 07/05/2004, sem permissão de novos aportes no solo na – não se aplica para substâncias orgânicas

(a) somatória para triclorobenzenos = $20 \mu\text{g} / L$

Fonte: CETESB (2005)

A CETESB iniciou no ano 2000, de acordo com a Resolução CONAMA nº 273, o processo de licenciamentos dos postos de combustíveis, sendo que os empreendimentos anteriores a esta data e os novos tiveram que solicitar o seu licenciamento. Eles são convocados pela CETESB para apresentação do licenciamento e o procedimento difere de acordo com o tipo de empreendimento:

- Empreendimentos novos: estabelecimentos a serem instalados em local onde não há instalações para o desenvolvimento da atividade de armazenamento de combustível automotivo. Licenças necessárias: LP, LI e LO;
- Empreendimentos sujeitos à reforma completa: aqueles estabelecimentos que possuam, na data de sua convocação, todos os tanques subterrâneos com idade superior a 15 anos, ou estabelecimentos que possuam tanques aéreos em que não tenham sido aprovados nos ensaios de requalificação. Licenças necessárias: LP, LI e LO;
- Empreendimentos sujeitos a adequação às condições mínimas: aqueles estabelecimentos que possuam, na data de sua convocação, todos os tanques subterrâneos com idade inferior a 15 anos, ou os estabelecimentos que possuam tanques aéreos e que todos tenham sido aprovados nos ensaios de requalificação. Licença necessária: LO;
- Empreendimentos enquadrados na condição intermediária: aqueles estabelecimentos que, na data de sua convocação, possuam pelo menos um de seus tanques subterrâneos com idade superior a 15 anos, ou estabelecimentos que possuam, pelo menos, um dos tanques aéreos que não tenha sido aprovado nos ensaios de requalificação. Licenças necessárias: LP, LI e LO.

A solicitação das licenças deve ser feita no posto da CETESB, responsável pelo atendimento da região onde se localiza o empreendimento. O procedimento para requisição das licenças ambientais junto à companhia consiste de um questionário referente à intervenção em recursos naturais, onde, dependendo das características do empreendimento e do local, o interessado deve obter a anuência prévia do Departamento Estadual de Proteção dos Recursos Naturais (DEPRN) da região. A manifestação do DEPRN, em relação à aprovação do processo, deve, então, ser apresentada à CETESB, juntamente com os demais documentos necessários ao licenciamento (CETESB, 2006).

Cabe ressaltar que, para os empreendimentos sujeitos à reforma completa e empreendimentos enquadrados na condição intermediária, é necessária a execução de laudo técnico identificando possíveis passivos ambientais. O laudo consiste na caracterização do empreendimento; locação dos pontos de sondagem, determinação do número de amostras a serem coletadas; amostragem, realização de análises químicas e pareceres técnicos. Se for constatada a presença de passivos ambientais, detectados por meio da comparação dos valores encontrados nas amostras com os valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (tabela 1), é necessária a execução de uma investigação detalhada, onde será feita a delimitação da pluma dissolvida ou livre e quais as eventuais técnicas de remediação (CETESB, 2006).

No Estado do Rio de Janeiro a Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA) estabeleceu critérios para o licenciamento ambiental e para a autorização e encerramento das atividades de postos de serviços, localizados em terra ou flutuantes, que disponham de sistemas de acondicionamento ou armazenamento de combustíveis, graxas, lubrificantes e seus respectivos resíduos (GOUVEIA, 2004).

O processo de licenciamento ambiental no Estado de Santa Catarina é regido pela Instrução Normativa Nº 01 – Comércio de combustíveis líquidos e gasosos em postos de abastecimento, postos de revenda, postos flutuantes e instalações de sistema retalhista, com ou sem lavagem e/ou lubrificação de

veículos. A Instrução Normativa tem por base a Resolução CONAMA Nº 237/97 e as Resoluções do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) Nº 01/06 e 03/08 (FATMA, 2009).

No Estado do Paraná o licenciamento ambiental é realizado pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP). O processo inicia-se com o Requerimento de Licenciamento Ambiental, contendo o detalhamento da solicitação. Este documento representa a formalização legal e legítima da solicitação junto ao IAP. Os documentos anexados ao processo para obtenção da Licença Prévia são: requerimento para licenciamento; cadastro por tipologia do empreendimento; anuência prévia do município, declarando expressamente que o local e o tipo de atividade estão de acordo com as posturas e leis de uso do solo urbano. O IAP utiliza critérios diferenciados para o licenciamento, em função das características, do porte, da localização e do potencial poluído e/ou degradante dos empreendimentos, atividades ou obras; além de considerar os níveis de tolerância para a carga poluidora na região solicitada para sua instalação (IAP, 2004).

2.1.2.3 Legislação Internacional

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), desde que implementou a lei assinada em 1984, que dispõe sobre a proteção da população em relação à contaminação ambiental em vazamentos de postos de combustíveis, já registrou mais de um milhão e meio de tanques antigos sem as devidas condições de segurança necessárias para evitar vazamentos, os quais foram desativados pela agência. De 1994 a 2004, quase 300.000 vazamentos de combustíveis foram remediados onde, praticamente, todos os tanques subterrâneos foram adaptados ou substituídos; houve uma diminuição significativa de novos vazamentos, de 66.000, em 1990, para 12.000, em 2003 (USEPA, 2004).

Em 1988 a USEPA publicou regulamentações que definem as exigências técnicas, os requisitos para as responsabilidades financeiras e os objetivos aprovados pelos programas estaduais. A agência estipulou prazo máximo de

setembro de 2008 para que todas as instalações subterrâneas de armazenamento de combustíveis atendessem as exigências técnicas que previam a substituição ou adaptação das instalações. A seguir são expostas algumas das ações previstas nas regulamentações da agência quanto ocorre um vazamento, descritas por Gouveia (2004):

- Notificação das agências reguladoras quando da ocorrência de vazamentos no período máximo de 24 horas;
- Investigação para mitigar riscos de incêndio e vapores de combustíveis;
- Remoção de produto em fase livre do ambiente;
- Esclarecimento quanto à natureza e quantidade do produto envolvido durante a emergência;
- Remoção imediata dos produtos contidos nos tanques que tenham provocado o vazamento e;
- Obtenção de informação sobre a localização de poços, redes de esgoto e sobre a população situada no entorno do local do vazamento.

No Reino Unido, o Departamento de Assuntos Ambientais, Alimentícios e Rurais (DEFRA), conta com o Código de Proteção de Águas Subterrâneas, editado em novembro de 2002, o qual contempla os postos de combustíveis automotivos e demais instalações que possuem tanques de armazenamento subterrâneos (GOUVEA, 2004). Este Código estabelece práticas operacionais e de gerenciamento para os tanques de armazenamento subterrâneo e as demais instalações que possuam tais sistemas.

No Reino Unido a competência para regulamentar as atividades comerciais referentes a combustíveis automotivos permanece com as autoridades que estão envolvidas com os aspectos de Saúde e Segurança, sendo a Saúde e Segurança Executiva e a Autoridade de Licenciamento de Petróleo, responsáveis por isto.

No final da década de 80, foram iniciadas as primeiras tentativas de estabelecimento de normas para a construção e a instalação de tanques de armazenamento no Reino Unido, normas estas que se diferenciavam em muitos

países europeus. No início da década de 90 ocorreu o lançamento das Diretrizes da União Européia e a criação da Central de Normas Européias (CEN), a qual tem como principal intuito o desenvolvimento de padrões para a operação da indústria e dos postos de serviços, rompendo, assim, a uniformização da instalação de tanques de armazenamentos. A Europa segue a tendência de diminuição no número de postos revendedores e do desenvolvimento de instalações subterrâneas mais eficientes (GOUVEA, 2004).

2.2 Água subterrânea

Embora toda água situada abaixo da superfície da Terra seja evidentemente subterrânea, na hidrogeologia a denominação, água subterrânea, é atribuída apenas à água que circula na zona saturada, isto é, na zona situada abaixo da superfície freática. Aquífero é a formação geológica do subsolo capaz de servir de depósito e de transmissor da água nele armazenada. De acordo com a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas (ABAS, 2007) uma litologia só será aquífera se, além de ter seus poros saturados (cheios) de água, permitir a fácil transmissão da água armazenada.

Os aquíferos podem ser classificados de acordo com a pressão das águas nas suas superfícies limítrofes, Figura 4, ou de acordo com a porosidade, Figura 5. Em relação à classificação de acordo com as pressões nas superfícies limítrofes os aquíferos podem ser classificados como:

- **Aquífero confinado drenante:** aquele no qual pelo menos uma das camadas limítrofes é semipermeável, permitindo a entrada ou saída de fluxos pelo topo e/ou pela base, por drenança ascendente ou descendente. As formações semipermeáveis oferecem uma resistência hidráulica relativamente alta à passagem do fluxo de água através delas. Mesmo assim, quantidades consideráveis de água podem ser perdidas ou ganhas pelos aquíferos drenantes de grande extensão regional;
- **Aquífero livre** (também chamado freático ou não confinado): aquele cujo limite superior é uma superfície freática, na qual todos os pontos se

encontram à pressão atmosférica. As áreas de recarga dos aquíferos confinados são aquíferos livres, através dos quais os excessos de água da chuva conseguem penetrar por infiltração. Os aquíferos livres também se classificam em drenantes (ou de base semipermeável) e não drenantes (ou de base impermeável);

- **Aquífero suspenso:** caso especial de aquífero livre formado sobre uma camada impermeável ou semipermeável, de extensão limitada e situada entre a superfície freática regional e o nível do terreno. Esses aquíferos, às vezes, existem em caráter temporário, na medida em que drenam para o nível freático subjacente.

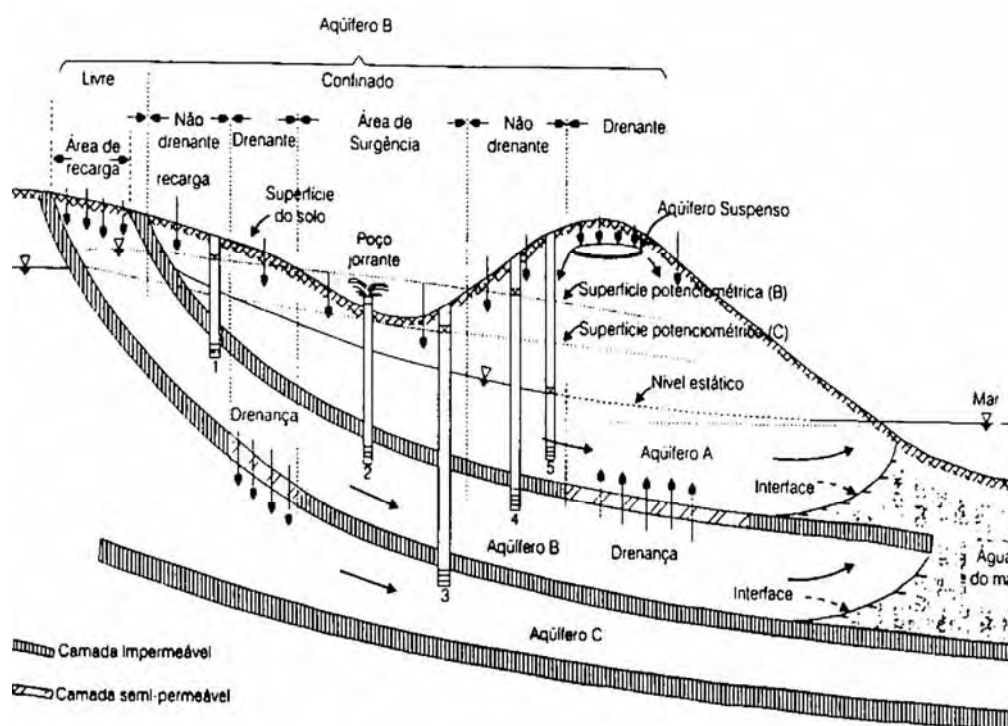


Figura 4 – Representação esquemática dos diferentes tipos de aquíferos (SOUZA, 2002)

Em relação aos tipos de espaços vazios os aquíferos podem ser classificados da seguinte forma pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA), em 2007:

- **Poroso** - a água fica armazenada nos espaços porosos criados durante a formação da rocha, como exemplo tem-se o arenito do Sistema Aquífero Guarani. Os aquíferos porosos funcionam como esponjas onde os espaços vazios são ocupados por água (Figura 5a).
- **Fissural (cristalino/embasamento cristalino)** - a água circula pelas fissuras resultantes do fraturamento das rochas relativamente impermeáveis (ígneas ou metamórficas), como os basaltos que estão sobre o arenito do Guarani (Figura 5b).
- **Cársticos** - são os aquíferos formados em rochas carbonáticas (sedimentares, ígneas ou metamórficas). Constituem um tipo peculiar de aquífero fraturado, onde as fraturas, devido à dissolução do carbonato pela água, podem atingir aberturas muito grandes, criando, neste caso, verdadeiros rios subterrâneos. Como exemplos, têm-se as grutas do Vale do Ribeira e Bonito (Figura 5c).

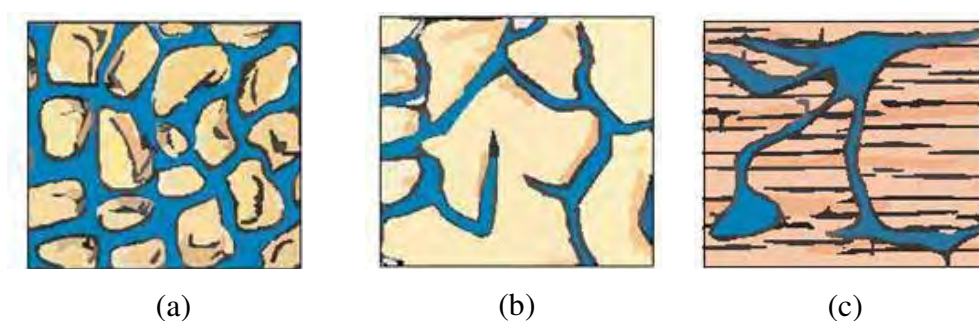


Figura 5 - Tipos de aquíferos quanto à porosidade: a) Poroso; b) Fissural e c) Cársticos (MMA, 2007)

Em 03 de abril de 2008 foi criada a Resolução CONAMA N° 396, que dispõe sobre a classificação e diretrizes para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Segundo esta Resolução, as águas subterrâneas podem ser classificadas em:

- Classe Especial: destinadas à preservação de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e que contribuem para os trechos de corpos d'água superficial enquadrados como classe especial;

- Classe 1: que não possuem alteração de sua qualidade por atividade antrópica e que não exigem tratamento para quaisquer usos preponderantes;
- Classe 2: não apresentam alteração por atividade antrópica, mas necessitam de algum tipo de tratamento, dependendo do uso preponderante;
- Classe 3: possuem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante;
- Classe 4: apresentam alteração de sua qualidade por atividades antrópicas e podem ser utilizadas, sem tratamento, para uso preponderante menos restritivo; e
- Classe 5: podem apresentar alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.

Nesta Resolução também consta uma lista de parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas, seus respectivos Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis para a aplicação desta Resolução. A Tabela 2 mostra somente os parâmetros de interesse para este estudo, que são os compostos orgânicos.

Tabela 2- Valores Máximos Permitidos e Limite de Quantificação Praticável para os compostos orgânicos presentes nas águas subterrâneas

Parâmetros	Consumo Humano (µg/L)	Usos preponderantes da Água			Limite de Quantificação Praticável – LQP (µg/L)
		Dessedentação de animais (µg/L)	Irrigação (µg/L)	Recreação (µg/L)	
Benzeno	5	-	-	10	2
Estireno	20	-	-	-	5
Etilbenzeno	200 ⁽¹⁾	-	-	-	5
Tolueno	170	24	-	-	5
Xileno Total	300	-	-	-	5
Benzo antraceno	0,05	-	-	-	0,15
Benzo fluoranteno	0,05	-	-	-	0,15
Benzo(k)fluoranteno	0,05	-	-	-	0,15
Benzo pireno	0,05	-	-	-	0,15
Criseno	0,05	-	-	-	0,15
1,2-Diclorobenzeno	1.000 ⁽¹⁾	-	-	-	5
1,4-Diclorobenzeno	300 ⁽¹⁾	-	-	-	5
Indeno(1,2,3)pireno	0,05	-	-	-	0,15
1,2,3Triclorobenzeno	20	-	-	-	5 para cada um
1,2,4Triclorobenzeno					
1,3,5Triclorobenzeno					

⁽¹⁾ Efeito organoléptico

Fonte: CONAMA (2008)

Comparando-se os valores orientadores definidos pela CETESB, tabela 1, e os valores constantes na Tabela 2 definidos pela Resolução CONAMA N° 396, pode-se observar que:

- Os valores de concentração para as substâncias etilbenzo, tolueno e xileno são mais proibitivos na Resolução CONAMA N° 396;
- Os valores das substâncias benzeno, estireno, 1,2-diclorobenzeno, 1,4-diclorobenzeno e os triclorobenzenos estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 396 são os mesmos da CETESB de 2005;
- As substâncias benzo(k)fluoranteno e criseno não possuem valores quantificáveis estabelecidos pela CETESB, sendo assim, a Resolução também é mais restritiva.

Cabe ressaltar que os valores definidos pela CETESB para as águas subterrâneas são valores de intervenção, onde, conforme mostrado anteriormente; caso o valor seja ultrapassado, há a necessidade de uma ação imediata na área, pois existe o risco de efeito deletério para a saúde humana. Assim, ao se comparar os valores de intervenção da CETESB com os valores de concentração estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 396, considerando o uso preponderante para o consumo humano, verifica-se que a Resolução CONAMA N° 396 é mais restritiva que a CETESB.

2.2.1 Escoamento subterrâneo

A equação diferencial, que descreve o movimento da água subterrânea, é obtida pela combinação da equação da continuidade com a lei de Darcy, para meios porosos, que nada mais é do que uma forma da equação da quantidade de movimento para o escoamento laminar. No desenvolvimento da equação básica do fluxo subterrâneo será admitido que as forças de capilaridade sejam pequenas, e, portanto, desprezíveis, e que a força viscosa é proporcional à velocidade do fluxo, de modo a considerar o regime como sendo laminar (FETTER, 1993).

Cabe salientar que a lei de Darcy é válida para escoamentos com velocidade muito baixa, que caracteriza os escoamentos laminares, ou seja, para o número de Reynolds (Re) menor que 1, já para outros autores este limite pode chegar até 10. Para os escoamentos em meios porosos, como é o caso dos escoamentos das águas subterrâneas, pode-se aplicar a lei de Darcy, uma vez que este escoamento se classifica como laminar, cujo regime é caracterizado pela proporcionalidade entre a perda de carga e as velocidades de escoamento. Porém, em alguns casos de escoamentos de águas subterrâneas a velocidade pode ser maior, aumentando assim o número de Reynolds, estes casos são: escoamento em grandes fraturas existentes em determinados tipos de rochas; escoamento em caminhos criados em rochas calcáreas; e nas proximidades de filtros de poços com vazões relativamente grandes (PIMENTA, 1978).

O Número de Reynolds pode ser obtido pela equação (1):

$$R_e = \frac{VD}{\nu} \quad (1)$$

A equação da perda de carga para escoamentos laminares em tubulações pode ser expressa pelas equações (2) ou (3):

$$dh = -\frac{32\mu}{\gamma} \frac{V}{D^2} dl \quad (2)$$

ou

$$V = -\left(\frac{\gamma}{32\mu} D^2\right) \frac{dh}{dl} \quad (3)$$

Onde V é a velocidade de escoamento, μ é a viscosidade dinâmica e γ é o peso específico do fluido. O termo em parênteses foi denominado, por Darcy, de coeficiente de permeabilidade, que foi, posteriormente, denominado de condutividade hidráulica (K), e é geralmente expressa em m/s ou cm/s.

Para o volume de controle, considerando a lei de Darcy, para a direção x obtém-se na equação (4):

$$v_x = K \frac{dh}{dl} \quad (4)$$

Se o meio for isotrópico K é escalar e os vetores v são colineares. Caso o meio seja anisotrópico, K tem diferentes valores para cada direção e passa a ser representado por um tensor simétrico. Assim, a lei de Darcy para um meio anisotrópico é apresentada pela equação (5):

$$\begin{Bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{Bmatrix} \cong \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \partial h / \partial x \\ \partial h / \partial y \\ \partial h / \partial z \end{Bmatrix} \quad (5)$$

2.3 Meio poroso

O meio poroso, ou solo, é o meio por onde a água e o contaminante irão se movimentar. O solo é considerado, então, um sistema trifásico (sólido, líquido e gasoso), onde a fase sólida é um conjunto de partículas minerais que formam uma estrutura porosa, que contará com elementos constituintes das fases líquida (água e hidrocarbonetos) e gasosa (ar, vapor de água e Compostos Orgânicos Voláteis (VOC)), conforme ilustrado na Figura 6.

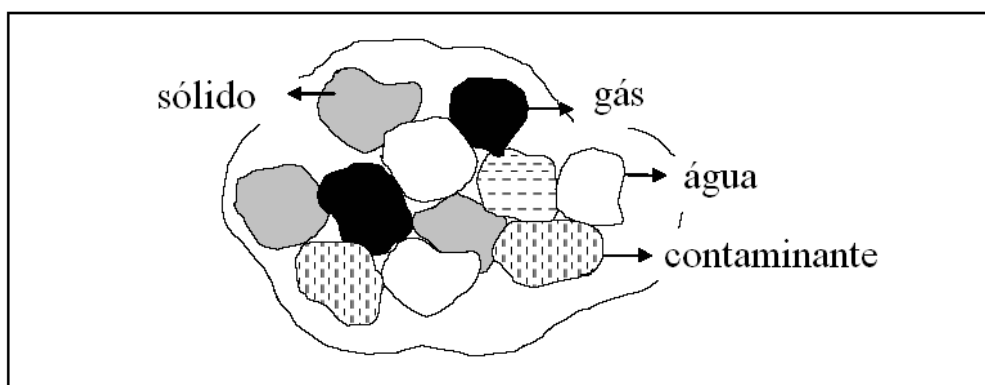


Figura 6 - Seção transversal de um meio poroso (SANTOS, 1998)

Segundo Tsutsumi (2006), nos solos grossos, em que as forças de superfície são inexpressivas, o fluido (água ou hidrocarbonetos) se encontra livre entre as partículas sólidas, podendo estar sob equilíbrio hidrostático ou fluir, sob a ação da gravidade, desde que haja uma carga hidráulica. Para os solos finos, a situação se torna mais complexa, uma vez que passam a atuar forças de superfície de grande intensidade. Assim, nesses solos, existe uma camada de fluido adsorvida, a qual pode estar sujeita a pressões muito altas, por causa das forças de atração existentes entre as partículas. Próximo às partículas, o fluido pode se encontrar solidificado, mesmo a temperatura ambiente e, à medida que vai aumentando a distância, o fluido tende a tornar-se menos viscoso, graças ao decréscimo de pressões. Esses filmes de fluido adsorvido propiciam um vínculo entre as partículas, de forma que lhes confira uma resistência intrínseca chamada coesão verdadeira. O restante do fluido existente nesses solos finos se encontra livre,

podendo fluir por entre as partículas, desde que haja um potencial hidráulico para tal.

O solo pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental tem valor igual ou menor que o de ocorrência natural. Ele atua frequentemente como um “filtro”, tendo a capacidade de depuração e imobilizando grande parte das impurezas nele depositadas. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração de sua qualidade, devido ao efeito cumulativo da deposição de contaminantes (MOREIRA-NODERMANN,1987).

As propriedades do meio físico, que são importantes na caracterização hidrogeológicas dos terrenos onde estão localizados os postos de combustíveis, são a porosidade e a condutividade hidráulica.

A porosidade do solo é a característica que diz respeito à quantidade de poros que uma determinada amostra de solo tem, sendo também uma das características essenciais no que se refere as suas propriedades aquíferas. Ela varia de acordo com a granulometria do solo e a disposição em que seus grãos se encontram, sendo crescente com o aumento da uniformidade do meio.

A porosidade do solo ou rocha pode ser definida como a relação entre o volume de vazios e o volume total, conforme equação (6):

$$\eta = \frac{V_v}{V} \quad (6)$$

Onde:

η = porosidade total

V_v = volume de vazios [m³]

V = volume total [m³]

A porosidade efetiva diz respeito à quantidade de poros que contribuem realmente para o escoamento subterrâneo, uma vez que por meio de forças de coesão e adesão uma quantidade da água contida nos poros não se movimenta, ou seja, ocorre o residual de líquido (chamado filme) que fica em volta das

partículas depois de drenada (umidade higroscópica residual). Quanto mais permeável for o solo maior é a probabilidade de o contaminante atingir as camadas mais profundas. Com a porosidade efetiva baixa o volume da frente de contaminante vai diminuindo ao longo do tempo até se anular, e para uma porosidade efetiva elevada esse valor mantém-se constante ao longo do tempo (CAPUTO,1973).

A Tabela 3, a seguir, mostra a variação da porosidade para os diferentes tipos de formação geológica, onde a porosidade de um solo composto por partículas arredondadas, exibem menos porosidade que as partículas de outros formatos, como de lâminas, ou barras.

Tabela 3 - Lista das porosidades para sedimentos inconsolidados e rochas

Material geológico	Porosidade (%)
<i>Sedimentos não consolidados</i>	
argilas	45 a 60
siltos	40 a 50
areias aluvionares	30 a 40
cascalhos aluvionares	25 a 35
<i>Rochas sedimentares consolidadas</i>	
argilito	5 a 15
arenito	5 a 30
calcário	0,1 a 30 (poros. secund.)
<i>Rochas ígneas</i>	
basalto	0,001 a 1 (até 50, se vesicular)
<i>Rochas Cristalinas</i>	
granito	0,0001 a 1 (até 10, se fraturado)
Ardósia e xisto	0,001 a 1

Fonte: Fetter (1993)

A condutividade hidráulica, também conhecida como coeficiente de permeabilidade, é a capacidade do fluido de se mover nos espaços vazios intersticiais do sedimento ou rocha. Ela é uma função das características do meio (porosidade e granulometria) e do tipo de fluido (viscosidade e massa específica) (CAPUTO, 1973).

O coeficiente de permeabilidade é determinado pela Lei de Darcy, onde a velocidade de percolação é diretamente proporcional ao gradiente hidráulico.

A condutividade pode ser expressa pela equação (7):

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} = \frac{kg}{\nu} \quad (7)$$

Onde:

k= permeabilidade intrínseca do meio [m²]

g= aceleração da gravidade [m/s²]

ν= viscosidade cinemática [m²/s]

A condutividade hidráulica tem sua importância devido à maior ou menor facilidade de deixar passar a água, determinando, na maior parte dos casos, a principal componente da propagação dos contaminantes. Quanto menor a condutividade hidráulica, menor a velocidade de migração do contaminante. Isso significará menor volume contaminado e mais tempo para as intervenções necessárias a remediação.

Segundo Fitts (2002), outro fator importante é a escolha dos valores das propriedades do meio. A hidrogeologia do local pode ser considerada homogênea quando as propriedades hidráulicas são as mesmas em qualquer localização. No entanto, por causa da variação temporal e espacial nos processos geológicos que criaram e modificaram as rochas e sedimentos, ocorrem, em um mesmo local, diferentes perfis litológicos.

A variação da condutividade hidráulica nos diferentes depósitos geológicos pode apresentar valores de diferentes magnitudes, podendo variar de forma brusca, como pode ser visto na Tabela 4. A diferença entre a condutividade da argila (10⁻⁹ cm/s) e da areia (10⁻¹ cm/s), que diferem de (10⁻⁸ cm/s), podem ser encontradas no mesmo perfil geológico de estudo. A análise do perfil geológico determina se a aproximação das propriedades é adequada ou não. A não aproximação dos valores das propriedades requer um maior detalhe das

propriedades do solo, e uma escala de análise apropriada para a determinação do avanço das plumas de contaminação.

Tabela 4- Faixa de valores de permeabilidade intrínseca e condutividade hidráulica

Material	Permeabilidade Intrínseca (cm²)	Condutividade Hidráulica (cm/s)
Argila	$10^{-14} - 10^{-11}$	$10^{-9} - 10^{-6}$
Silte; silte arenoso	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Areia siltosa	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Areia siltosa, areia fina	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
Areia bem distribuída	$10^{-8} - 10^{-6}$	$10^{-3} - 10^{-1}$
Cascalho bem distribuído	$10^{-7} - 10^{-5}$	$10^{-2} - 10^0$

Fonte: Silva (2002)

2.4 Fluido contaminante

Segundo Solomons (1996), o petróleo bruto é uma mistura complexa de compostos orgânicos, na maior parte alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, com pequenas quantidades de elementos como oxigênio, nitrogênio e enxofre. Em geral, todas as formas do petróleo são compostas quase que completamente por átomos de carbono e de hidrogênio, com menores proporções de nitrogênio e oxigênio. A fonte primária, de quase todos os derivados de petróleo é o óleo cru. Este consiste de uma mistura de hidrocarbonetos de peso molecular variável e, na média, contém aproximadamente 84,5% de carbono, 13% de hidrogênio, 1,5% de enxofre, 0,5% de nitrogênio e 0,5% de oxigênio.

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em estruturas variadas. De modo geral, são divididos em alifáticos e aromáticos e diferem pelo padrão e ligações carbônicas, conforme Figura 7.

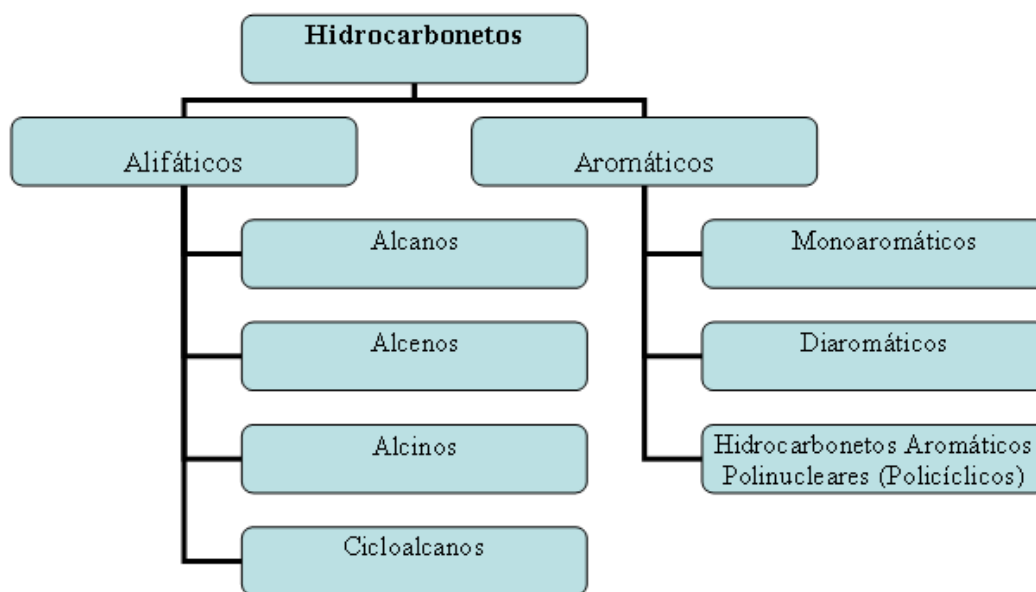


Figura 7 - Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos (modificado de Silva, 2002)

Os hidrocarbonetos aromáticos diferenciam-se dos alifáticos por apresentarem um ou mais anéis de benzeno como componentes estruturais. O padrão de ligação entre as estruturas aromáticas contribui para a polaridade que apresentam, ocorrendo o oposto com os compostos alifáticos que são apolares ou muito pouco polares. A polaridade das estruturas dos hidrocarbonetos explica como as moléculas desses compostos interagem entre si e com a água: com o incremento da polaridade, a solubilidade na água e o ponto de ebulição também se elevam (POTTER E SIMMONS, 1998).

Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem o grupo dos alcanos (cicloalcanos), alcenos e alcinos, conforme o tipo de ligação apresentada entre os átomos de carbono que pode ser, respectivamente, simples, dupla ou tripla ligação. Os alcanos também apresentam estrutura cíclica, sendo assim chamados cicloalcanos, conhecidos como cicloparafinas ou naftenos. Os hidrocarbonetos aromáticos são representados pelos monoaromáticos do grupo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, formados pela fusão de dois ou mais anéis de benzeno (SILVA, 2002).

Eles também são denominados de “light nonaqueous phase liquids”- líquido leve em fase não aquosa (LNAPL) por serem menos densos do que a água. Eles

constituem os combustíveis como óleo diesel e gasolina, objetos do estudo, são compostos de baixa massa específica e a maioria dos seus componentes consiste de uma fase não solúvel em água, ou pelo menos possuem uma dificuldade de solubilizar seus componentes no aquífero quando em seu estado original (AZAMBUJA, 2000).

A gasolina, líquido volátil inflamável, é uma mistura extremamente complexa, formada de vários tipos de hidrocarbonetos, sendo que a maior parte desses constituintes é classificada como alifáticos ou aromáticos. É obtida por meio de intrincados processos de destilação direta, craqueamento, reformação e polimerização que se desenvolvem nas refinarias (NEIVA, 1986).

Segundo Kolesnikovas (2006), a gasolina é representada em avaliações ambientais pelos hidrocarbonetos aromáticos denominados BTEX. Muitos oxigenados, tais como álcoois e éteres, são adicionados na gasolina para aumentar o índice de octano da gasolina e reduzir a poluição atmosférica. Entre esses produtos está o etanol, que age como cossolvente, permitindo assim uma maior solubilidade dos compostos BTEX na água, aumentando a sua dissolução e dispersão pelo solo e aquíferos. Sendo assim, a contaminação de aquíferos por misturas de álcool e gasolina será mais complexa do que a produzida somente pela gasolina pura. Além disso, existem indicações de que a presença de etanol no solo pode retardar a biodegradação natural dos compostos BTEX, pois o mesmo age como antidegradante (CORSEUIL E MARINS, 1997).

O óleo diesel é mais viscoso que a gasolina, de cor que varia do amarelo ao marrom, possuindo fluorescência azul e é composto principalmente por hidrocarbonetos de cadeias simples, não ramificadas. Ele é produzido nas refinarias de petróleo a partir da mistura de diversas substâncias, como o querosene, gasóleos, nafta pesada, diesel leve, diesel pesado, e outros provenientes das diversas etapas do processamento do óleo bruto (PÉREZ, 2007).

O óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), sendo considerado como principais compostos na análise ambiental: o antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno,

benzo(g,h,i)perilino, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3)pireno, criseno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno e naftaleno (KOLESNIKOVAS, 2006).

Segundo Ferreira e Zuquette (1998), a diferença mais importante entre a gasolina e o diesel é o tamanho das cadeias, ou seja, o número de carbono existente na estrutura, o peso molecular, a pressão de vapor e a menor quantidade de hidrocarbonetos aromáticos. Embora o volume de óleo diesel consumido no país seja quase o dobro do volume consumido de gasolina, este é considerado um combustível menos preocupante em termos ambientais relativos à contaminação de solo, devido à sua menor mobilidade no meio poroso e por possuir os compostos tóxicos citados acima em menor quantidade na sua composição, se comparada com as quantidades encontradas na gasolina (OLIVEIRA, 1992).

A Tabela 5 apresenta uma comparação entre alguns compostos presentes nos dois combustíveis, onde pode ser constatado que a gasolina apresenta uma maior concentração de compostos tóxicos.

Tabela 5- Comparação quantitativa entre alguns compostos constituintes da gasolina e óleo diesel

Composto	Número de Carbonos	Gasolina (C5-C10) - % peso	Diesel (C10-C30) - % peso
ALCANOS			
n-Pentano	5	5,75-10,92	-
n-Octano	8	0,36-1,43	0,1
n-Dodecano	12	0,04-0,09	1,0-2,5
n-Heptadecano	17	0,31-1,96	1,4-2,9
n-Pentadecano	15	-	1,9-3,1
AROMÁTICOS			
Benzeno	6	0,12-3,50	0,003-0,10
Tolueno	7	2,73-21,80	0,007-0,70
Etilbenzeno	8	0,36-2,86	0,007-0,20
Xilenos (orto,meta e para)	8	3,22-8,31	0,037-1,109
POLIAROMÁTICOS			
Naftaleno	10	0,09-0,49	0,01-0,80
Benzo(a)pireno	20	0,19-2,8 mg/kg	0,000005-0,00084
Pireno	16	-	0,000018-0,015

(-) não quantificado

Fonte: Silva (2002)

Os parâmetros analisados para licenciamento de postos de combustíveis são: BTEX, PAHs, VOCs e os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) para tanques de óleo e de armazenagem de óleo usado.

2.4.1 Propriedades físico-químicas do LNAPL

Segundo Silva (2005), as propriedades físico-químicas do petróleo são determinadas por sua composição total e características de cada um dos seus constituintes. Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo podem apresentar-se sob diferentes formas físicas. Sob condições normais de temperatura e pressão, podem apresentar-se na forma gasosa, líquida ou sólida, dependendo do número e disposição dos átomos de carbono nas suas moléculas.

Existem várias propriedades dos combustíveis líquidos que podem influenciar a mobilidade e a retenção desses combustíveis no solo: densidade, viscosidade dinâmica, solubilidade e pressão de vapor. A densidade dos combustíveis líquidos é menor que a da água e essa diferença pode causar um efeito significativo no escoamento e retenção dos combustíveis líquidos em solo úmido ou saturado em água. Um aumento na temperatura tende a baixar tanto a densidade quanto a viscosidade, e pode causar uma mobilidade maior dos combustíveis líquidos no solo. Porém, pequenas mudanças na viscosidade não afetarão significativamente a mobilidade de alguns produtos no solo (GUIGUER, 1996).

A solubilidade dos constituintes de hidrocarbonetos é a medida de quanto um constituinte pode se dissolver em água. Os constituintes que apresentam solubilidade maior são os aromáticos leves como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno (SILVA, 2002).

De acordo com a Tabela 6, pode-se observar que os BTEX possuem solubilidade muito superior aos PAHs, o benzeno puro possui solubilidade de 1.750 mg/L enquanto que o naftaleno puro possui 31 mg/L, indicando que a distribuição da pluma de contaminação dos BTEX impactam uma área muito maior do que a dos PAHs.

Tabela 6- Solubilidade de constituintes comuns da gasolina

Substância	Solubilidade (mg/L)	Substância	Solubilidade (mg/L)
Benzeno	1.750	Pentano	38,5
Tolueno	515	naftaleno	31
O-xileno	220	1-metil-naftaleno	28
Cis-2-penteno	203	2-metil-naftaleno	25
Ciclopentano	156	2,2-dimetilbutano	18,4
Etilbenzeno	152	sec-butilbenzeno	17
1-penteno	148	metilciclohexano	14
3-metil-1-butenos	130	isopentano	13,8
1-metil-4-etilbenzeno	95	2-metilpentano	13,8
1,2,3-trimetilbenzeno	77	n-butilbenzeno	13,8
1-metil-2-etilbenzeno	75	3-metilpentano	12,8
propano	62	isobutilbenzeno	10,1
1,2,4-trimetilbenzeno	57	hexano	9,5
ciclohexano	55	2,3-dimetilpentano	5,25
n-propilbenzeno	52	1,2,4,5-tetrametilbenzeno	3,48
isopropilbenzeno	50	3-metilhexano	3,3
1,3,5- trimetilbenzeno	50	n-heptano	2,93
isobutano	48,9	2-metilhexano	2,54
metilciclopentano	42	2,2,4-trimetilpentano	2,44

Fonte: Gouvêa (2004)

A pressão de vapor pode ser usada para indicar a tendência de um constituinte líquido de se volatilizar e passar para a fase de vapor. A proporção de volatilização da gasolina líquida depende das pressões de vapor de seus constituintes; quanto maior a pressão de vapor, maior a volatilização. A pressão total de vapor da gasolina pode ser dada pela soma das pressões parciais dos constituintes individuais (SANTOS,1998).

A solubilidade de um gás em água é descrita pela Lei de Henry. A constante de Henry representa a razão entre a concentração de um composto químico específico na fase de vapor e a concentração deste composto na fase líquida, conforme equação (8) abaixo:

$$H_L = \frac{P_x}{C_x} \quad (8)$$

Onde:

H_L = constante da lei de Henry [atm.m³/mol]

P_x = pressão parcial do gás [atm];

C_x = concentração de equilíbrio do gás dissolvido [mol/m³ de água];

2.4.2 Transporte de contaminantes

Segundo Demuelenaere (2004), os processos de acumulação e transporte de contaminantes através do solo dependem da natureza do contaminante, do tipo de solo contaminado e das propriedades dos aquíferos.

No esquema representativo do sistema solo, Figura 8, verifica-se que os LNAPLs podem ser encontrados em diferentes fases nas zonas saturada e vadosa. Na fase gasosa, os contaminantes estão presentes como gases; na fase aquosa, parte do contaminante pode estar dissolvida na água, que corresponde à fase imiscível, ou ainda na fase sólida, onde os contaminantes podem estar adsorvidos na superfície do solo. A Figura 8 (a) mostra o solo sem contaminação na zona não saturada e a Figura 8 (b) mostra o solo contaminado com LNAPL na zona saturada.

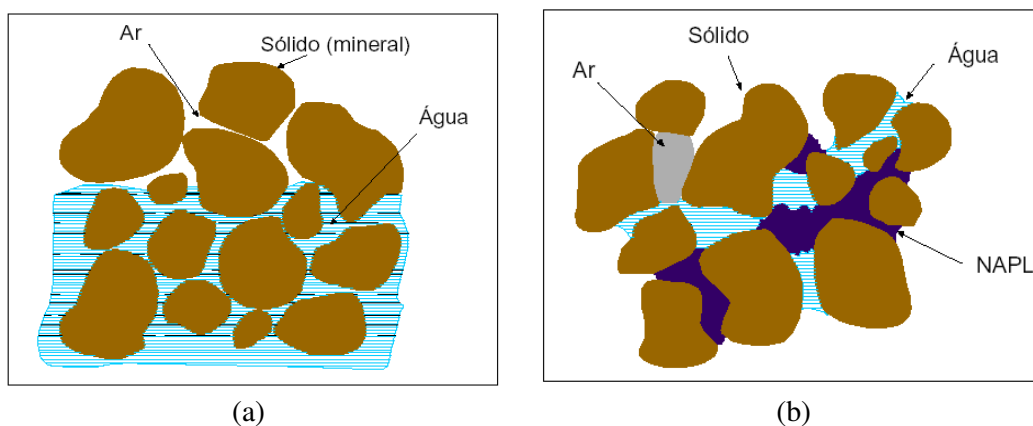


Figura 8 – Contaminação por LNAPLs nas zonas saturada (a) e vadosa (b) (Ferreira e Zuquete, 1998)

A composição e as propriedades dos contaminantes são fatores significativos no desenvolvimento da interação dos colóides do solo e a água subterrânea. As propriedades físicas do solo que mais influenciam o comportamento dos combustíveis líquidos são: porosidade, condutividade hidráulica e a heterogeneidade dessas propriedades entre os diferentes tipos de solo. Diferenças em grande escala nessas propriedades podem influenciar o transporte multifásico de hidrocarbonetos (SILVA, 2005; GUIGUER, 1996).

Segundo Santos (1998), as propriedades dos combustíveis líquidos que podem influenciar a mobilidade e a retenção desses combustíveis no solo são: massa específica, viscosidade dinâmica, solubilidade e pressão de vapor. Como a densidade dos combustíveis líquidos é menor que a da água, essa diferença pode causar um efeito significativo no escoamento e retenção dos combustíveis líquidos em solo úmido ou saturado em água.

Um vazamento de derivados de petróleo, sobre ou abaixo da superfície do solo, terá uma maior fração do contaminante movendo-se verticalmente, devido à ação de forças gravitacionais através da zona vadosa ou não saturada, sendo este movimento controlado inicialmente pela massa específica e viscosidade do contaminante até alcançar o nível freático; uma fração menor é transferida para a atmosfera. A percolação na zona vadosa é feita através de caminhos preferenciais, como fraturas e espaços intersticiais menores, podendo atingir a água subterrânea. A heterogeneidade do meio poroso pode causar o espalhamento lateral e a retenção no solo do produto puro durante a migração. As forças intersticiais e capilares podem gerar massas residuais de LNAPL, que ficam retidas nos poros do solo por longos períodos, podendo ter efeitos sérios e possivelmente irreversíveis na área impactada, visto que as massas residuais podem se tornar fontes de contaminação da água subterrânea através da infiltração, lixiviação e variação do nível freático. Esta massa residual, apesar de imóvel, se dissolve lentamente em pequenas quantidades na água que está fluindo ao seu redor (DEMUELENAERE, 2004; POWER *et. al.*, 1991; SEAGREN *et. al.*, 1994).

De acordo com Santos (1998) e Faust (1985), para uma mistura de diferentes hidrocarbonetos, os constituintes mais solúveis dissolvem-se primeiro, deixando os outros contaminantes para trás. Os componentes menos solúveis se espalham sobre o topo do nível freático, formando uma espécie de camada, por serem menos densos que a água. O fluxo deste contaminante imiscível é controlado por seu próprio potencial de fluxo, o qual depende da pressão da gravidade e de forças de superfície, não sendo necessariamente similar ao potencial de fluxo da água subterrânea. Com a dissolução dos hidrocarbonetos de petróleo mais solúveis presentes, na fonte de contaminação, ocorre a formação de plumas de compostos dissolvidos.

As variações espaciais e temporais de concentração dependem dos mecanismos de transporte de contaminantes governados por processos físicos, químicos e biológicos que podem ocorrer concomitantemente, conforme Figura 9.

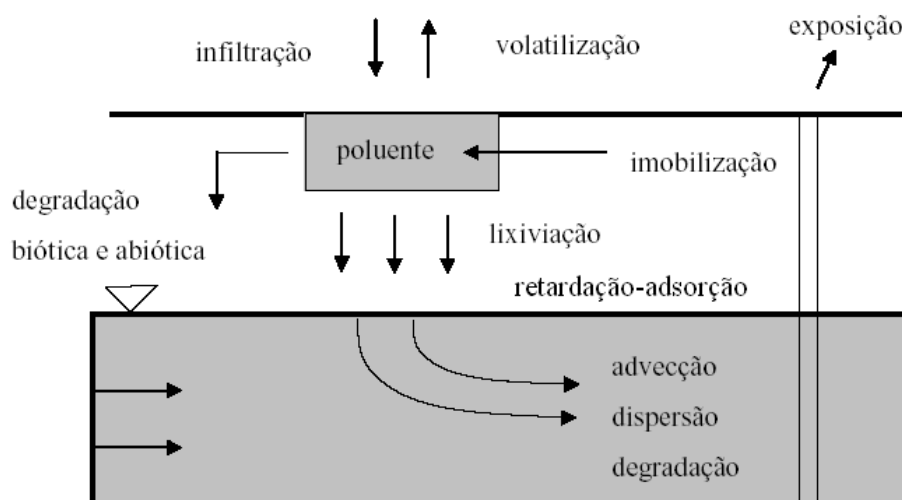


Figura 9 - Transporte de componentes químicos e processos que influenciam seu destino em subsuperfície (SANTOS, 1998)

Faz-se necessário então, o conhecimento dos mecanismos de intemperização de fontes de contaminação e os processos de transporte dos contaminantes envolvidos no estudo (SCHNEIDER, 2005; WATSON & BURNETT, 1995; SANTOS, 1998).

2.4.2.1 Dissolução

A dissolução é o processo pelo qual os compostos solúveis presentes na gasolina e no óleo diesel (solutos) se dispersam na água (solvente), formando uma mistura homogênea e monofásica. Durante a movimentação dos hidrocarbonetos no meio poroso, parte do soluto fica retida nos poros, entre os grãos de solo. Esta parte, apesar de imóvel, se dissolve lentamente e em pequenas quantidades na água que está fluindo ao seu redor. A solubilidade de um composto orgânico é o equilíbrio da concentração do composto na água e depende de vários fatores, como: temperatura, pressão, pH, presença de co-solventes, matéria orgânica dissolvida e salinidade (SANTOS, 1998; USEPA, 1995).

O equilíbrio da concentração da fase dissolvida para os multicomponentes do LNAPL em contato com a água pode ser estimado usando-se a solubilidade do líquido puro em água multiplicada pela fração da mistura do LNAPL (FEENSTRA *et. al.*, 1991). A máxima concentração pode ser alcançada através da equação (9):

$$S_i^e = X_i S_i \quad (9)$$

Onde:

S_i^e = solubilidade aquosa efetiva do composto na mistura do LNAPL [mg/L]

X_i = fração do composto na mistura do LNAPL

S_i = solubilidade aquosa do composto na fase pura [mg/L]

A solubilidade efetiva representa a concentração do contaminante em condições ideais. Em componentes que possuem uma mistura complexa, como os derivados de petróleo, a equação pode apresentar um erro, não representando de forma real a dissolução. Outro fator que causa uma variação na dissolução dos componentes é a presença de co-solventes, como, o álcool, que são dissolvidos

primeiramente. Em áreas impactadas por derramamentos de gasolina, a dissolução dos BTEX é o mecanismo mais importante para a redução da massa do contaminante e, também, a principal causa da contaminação da água subterrânea (HUNTLEY *et. al.*, 1994; SEAGREN *et. al.*, 1994; NAMBI E POWERS, 2003).

2.4.2.2 Advecção

A advecção é o processo físico, de maior influência na migração dos contaminantes, pelo qual o soluto (contaminante dissolvido) é transportado com o fluxo da água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso. No transporte advectivo de solutos que não interagem com o meio poroso, a frente de contaminação é abrupta e move-se a uma velocidade igual à velocidade linear média (v_x) do fluido percolante, geralmente a água, sem que seu pico de concentração seja alterado (MACKAY *et. al.*, 1985; DEMUELENAERE, 2004; INGEBRITSEN E SANFORD, 1999).

Este processo depende das propriedades do aquífero, e sua velocidade de percolação é determinada a partir da velocidade de Darcy dividida pela porosidade efetiva, conforme a equação 10:

$$v_x = \frac{K}{\eta_e} \cdot \frac{dh}{dL} \quad (10)$$

Onde:

K= condutividade hidráulica [m/s];

$\frac{dh}{dL}$ = gradiente hidráulico;

η_e = porosidade efetiva do meio.

Segundo Demuelenaere (2004), a condutividade hidráulica é um importante parâmetro no transporte de contaminantes, devido ao fato de fornecer

maior ou menor resistência à percolação de água e, conseqüentemente, aos contaminantes dissolvidos nesta.

A equação (11) representa a variação da concentração do soluto em função do tempo considerando o transporte advectivo (SCHNEIDER, 2005; FEETER, 1993):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

Onde C é a concentração do contaminante, t é o tempo, v_x é a velocidade de água subterrânea e x é a distância ao longo do caminho de fluxo.

O fluxo de massa na advecção está relacionado com a velocidade do escoamento do fluxo subterrâneo, e a concentração dissolvida do contaminante pode ser calculada através da equação 12 (FETTER, 1993; FITTS, 2002):

$$F_x = v_x \eta_e C \quad (12)$$

Segundo Fitts (2002), a advecção não somente transporta a massa de contaminante de um local para outro, mas tende a esparramar ou dispersar a massa no processo, causando o mecanismo de dispersão. Isto acontece porque esta distribuição de velocidade de água não é uniforme. A distribuição da velocidade da água subterrânea varia no espaço e no tempo devido à heterogeneidade do meio poroso, sendo necessária a análise dos diferentes tipos de solo para a determinação da velocidade real média da água subterrânea (FETTER, 1993).

2.4.2.3 Dispersão mecânica e difusão molecular

A dispersão é o processo de diluição e redução de concentração do soluto quando o mesmo é carregado por advecção através do meio poroso (SANTOS,

1998). Este mecanismo é responsável pela dispersão da pluma de contaminantes no meio poroso, fazendo com que o contaminante ocupe um volume maior do que se ocorresse apenas advecção. Esta distribuição ou dispersão ocorre devido a dois fenômenos distintos: a dispersão mecânica e a difusão molecular, onde há decréscimo do pico de concentração, enquanto que a frente de contaminação se move mais rápido (FREEZE e CHERRY, 1979; DEMUELENAERE, 2004).

A dispersão mecânica ocorre devido às variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso. Ela pode ser dividida em duas componentes: uma longitudinal e outra transversal à direção do fluxo, sendo geralmente a longitudinal cerca de dez vezes maior que a transversal (QUEIROZ, 2002). Em escala microscópica, a dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos (FETTER, 1993): (1) o fluido se move através dos poros, mais rapidamente no centro do que próximo aos poros do solo; (2) está relacionada com a tortuosidade ou o comprimento do caminho do fluxo; (3) alguns poros são maiores do que outros. Devido à diferença na área superficial de contato entre o fluido e a superfície rugosa, a velocidade será maior ou menor.

A dispersão mecânica pode ser expressa matematicamente pelo produto entre a dispersividade longitudinal (α) e a velocidade da água subterrânea (v), conforme equação (13):

$$\text{Dispersão Mecânica} = \alpha \cdot v \quad (13)$$

A difusão é o processo molecular de transporte de massa em que o soluto move-se de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração. Este processo resulta do movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido, onde os constituintes iônicos e moleculares se movem sob a influência da energia cinética na direção do gradiente de concentração. A difusão ocorre mesmo na ausência de fluxo hidráulico (FREEZE e CHERRY, 1979).

Segundo Schneider (2005), a difusão molecular de um soluto na água subterrânea, é descrita pela lei de Fick. A 1ª Lei de Fick é aplicável para o fluxo

difusivo de um contaminante em condições de estado estacionário e fluxo unidimensional, representado pela equação (14):

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (14)$$

Onde F é o fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo, D é o coeficiente de dispersão, C é a concentração de soluto e dC/dx é o gradiente de concentração do soluto. O sinal negativo da equação indica que o movimento é de uma alta concentração para uma baixa concentração.

O processo de dispersão mecânica e difusão molecular não podem ser separados no escoamento da água subterrânea, sendo assim, a combinação dos dois processos define o parâmetro chamado de coeficiente de dispersão hidrodinâmica (SANTOS, 1998; FETTER, 1993). Num escoamento unidimensional, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é dado pela equação (15):

$$D_x = \alpha_x v_x + D^* \quad (15)$$

Onde:

D_x = coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (dir. x) [m²/s];

α_x = dispersividade longitudinal [m];

v_x = velocidade média da água subterrânea [m/s];

D^* = coeficiente de difusão molecular do soluto no meio [m²/s];

O parâmetro α_x é uma propriedade característica do meio poroso, enquanto D^* é a propriedade da substância e do meio (FREEZE e CHERRY, 1979).

2.4.2.4 Sorção e retardo

O fenômeno de sorção consiste na adsorção de uma substância dissolvida em um fluido à parte sólida de um meio poroso durante a percolação, sendo este, um fenômeno complexo que sofre influência de vários fatores (SCHNEIDER, 2005; QUEIROZ, 2002). Por causa da estrutura molecular menos polar, os hidrocarbonetos geralmente apresentam sorção pelo processo de ligações hidrofóbicas, isto é, quando as superfícies do meio poroso do aquífero são menos polares do que a molécula de água, como na maioria dos casos, há uma forte tendência, por parte das moléculas do contaminante menos polar, em serem transferidos da água subterrânea para a fração orgânica do solo (WEBER *et. al.*, 1991).

Para os hidrocarbonetos dissolvidos é a fração orgânica do solo no aquífero que tende a controlar a sorção. Sendo assim, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo dos hidrocarbonetos. Os fenômenos de sorção atenuam os picos de concentração, enfraquecendo o avanço da pluma de contaminação, devido ao seu retardo em relação à velocidade média intersticial (SCHNEIDER, 2005; QUEIROZ, 2002).

O processo de sorção inclui a adsorção, a sorção química, a absorção e a troca iônica. A adsorção consiste na adesão superficial da substância à matriz sólida, geralmente por atração elétrica entre íons (geralmente cátions) e às cargas elétricas desta superfície, resultando em um fenômeno não linear. A sorção química ocorre quando o soluto é incorporado no sedimento, solo ou rocha por uma reação química. A absorção ocorre quando o contaminante pode difundir dentro do próprio sólido da matriz porosa, sendo um fenômeno volumétrico (FETTER, 1993). Em geral, a adsorção de contaminantes representa uma pequena fração do total da massa de contaminante no solo e no aquífero, localizada na área residual de LNAPL (USEPA, 1995).

Quanto ao processo de sorção do contaminante, este é muito mais rápido do que os demais fenômenos, e pode-se considerar que existe equilíbrio entre a

quantidade de contaminante na água e nos sólidos, sendo este fenômeno representado por um comportamento linear.

2.4.2.5 Biodegradação

A biodegradação é um importante processo de degradação dos contaminantes, que causa a quebra dos componentes químicos do solo. As transformações químicas são causadas pela atividade de microrganismos presentes no solo. Os produtos da degradação podem ser mais ou menos tóxicos que os compostos originais (SANTOS, 1998).

A taxa de biodegradação é uma função complexa determinada pelo número e tipo de microrganismos presentes, pela toxicidade de seu componente de origem, da quantidade de água e temperatura do solo, da presença de elétrons e do potencial de redução, do pH do solo, fonte de energia e de carbono, da presença de outros nutrientes para o metabolismo de microrganismos e de outros fatores ambientais (SCHENEIDER, 2005; SANTOS, 1998). O processo mais importante de degradação ocorre por oxidação química e biológica. Muitas espécies de bactérias ocorrem naturalmente nas zonas vadosa e saturada e, sob condições favoráveis, são capazes de degradar todos os componentes de um derramamento de hidrocarbonetos, representando um forte mecanismo de remediação (SANTOS, 1998).

A biodegradação de compostos BTEX pode ser representada por reações de oxidação e redução realizada por microrganismos ou pela presença de receptores de elétrons e nutrientes, sendo transformados em ácidos orgânicos ou totalmente oxidados (AZAMBUJA *et. al.*, 2000). Os compostos BTEX são biodegradáveis em condições aeróbias e anaeróbias, dependendo da disponibilidade de receptores de elétrons (SCHENEIDER, 2005).

2.4.2.6 Volatilização

A volatilização é o processo de transferência de massa de um composto no estado líquido para o estado gasoso e está associada ao processo de difusão. Em contaminações subsuperficiais, a temperatura e a pressão de vapor são fatores importantes do processo, quanto maior a pressão de vapor, maior será a volatilização. A taxa de volatilização é limitada pela concentração de vapor químico, o qual é mantido na superfície do solo, e pela taxa que este vapor é lançado na atmosfera. A distribuição do contaminante entre a fase líquida e a fase gasosa é governada pela Lei de Henry. A constante da lei de Henry representa a tendência dos contaminantes volatilizarem os compostos orgânicos voláteis, ou da água subterrânea como composto dissolvido, para o ar intersticial (SCHNEIDER, 2005; SANTOS, 1998). A lei de Henry é expressa matematicamente pela equação (16):

$$C_a = H_L C_l \quad (16)$$

Onde: C_a = concentração no ar [atm];

C_l = concentração na fase líquida [mol/ m³]

H_L = constante da lei de Henry [atm.m³/ mol]

2.4.2.7 Imobilização

Segundo Santos (1998), componentes químicos podem ser imobilizados dentro da zona da fonte, devido a dois tipos de processos principais. No primeiro, os constituintes individuais podem ser imobilizados, devido a sua natureza química, principalmente os metais pesados. O segundo tipo está ligado à fase imiscível de hidrocarbonetos que é livre para migrar sob a ação da força da gravidade, ou outro gradiente de energia, enquanto sua saturação é suficientemente alta (SANTOS,1998 ; AZAMBUJA *et al.*, 2000).

2.4.2.8 Lixiviação

Substâncias químicas podem ser carregadas da zona de origem para a superfície da água, por meio da “lavagem” pela água de chuva infiltrada, e diretamente com a fase não aquosa, liberada em taxas suficientes para ser móvel. Esta contaminação ocorre na zona vadosa e é muito difícil de ser quantificada, pois parte da água que cai na superfície do solo, escoar, não infiltra e somente uma porção da água infiltrada, se tornará fonte de recarga do aquífero. Portanto, a lixiviação ocorre na zona vadosa (SANTOS, 1998).

2.4.3 Fases de contaminação

Normalmente, um vazamento de combustível em um tanque de abastecimento promove diferentes fases de contaminação (MERCER E COHEN, 1990). De acordo com Azambuja *et. al.* (2000), e como ilustra a Figura 10, quando ocorre uma contaminação, o composto poderá ter as seguintes fases:

a) Fase livre: ocorre quando um hidrocarboneto solúvel puro é continuamente adicionado a um volume de água. Neste caso, uma fase líquida orgânica aparecerá ao ser excedido o limite de solubilidade desse hidrocarboneto. Constitui em um véu sobre o topo do freático livre que pode ser mais ou menos espesso, dependendo da quantidade de produto derramado e da dinâmica do sistema freático.

A fase livre não é composta exclusivamente por hidrocarbonetos. Segundo Sauck (2000), apenas 50% dos vazios do solo são ocupados por hidrocarbonetos, sendo que a outra metade é ocupada por água e ar. Por essa razão, não existe um limite estrito entre a fase livre e as demais fases, mas uma banda de transição que pode ser mais ou menos espessa, de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, magnitude e frequência de oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo, e ainda o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros intervenientes.

b) Fase adsorvida: acontece devido às variações freáticas inerentes, e ocupa uma banda sobre o topo da fase livre. Essa banda pode ser mais ou menos significativa, dependendo da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do freático livre.

c) Fase vaporizada: os componentes voláteis dos combustíveis que ocupa os vazios dos solos ou rocha formam esta fase, sendo significativa na zona vadosa. Quanto maior a pressão de vapor, maior será o potencial de evaporação de um composto químico.

d) Fase dissolvida: constitui em contaminações por dissolução de aditivos polares e por uma fração emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior mobilidade e dissipa-se abaixo no nível freático livre, sendo mais importante para fluidos menos viscosos como a gasolina.

A polaridade está associada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, o que influencia na distribuição dos contaminantes para a água. Os BTEX são compostos apolares e, portanto, hidrofóbicos (SCHNEIDER, 2005).

e) Fase condensada: aparece mais tipicamente em áreas urbanas onde a pavimentação do solo é intensa e pouco permeável, caracterizando-se pela acumulação de produtos condensados sob pavimentos.

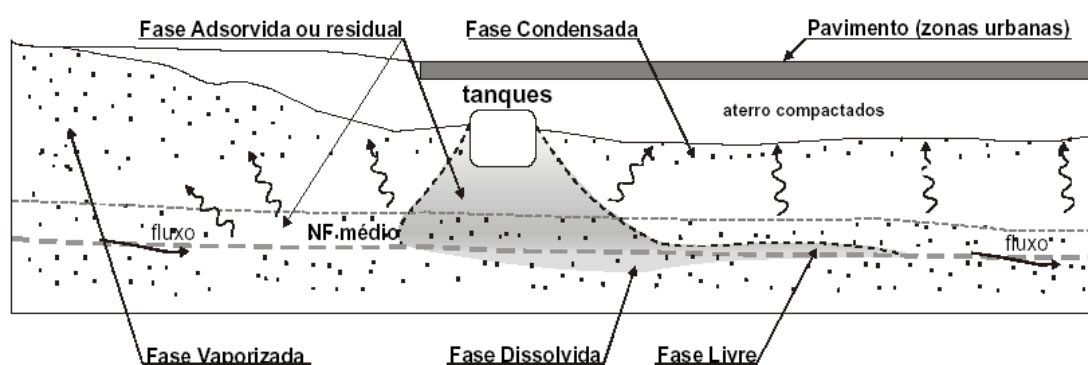


Figura 10- Fases de contaminação por LNAPL em subsuperfície (Azambuja *et. al.*, 2000)

3 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho teve como base a análise de relatórios de delimitação de plumas de contaminantes e o levantamento de passivos ambientais, causados por vazamentos em postos de combustíveis, considerando-se dois estudos de caso: O primeiro estudo de caso foi realizado com um posto de combustível localizado em Guaratinguetá, e no segundo estudo foi considerado um posto de combustível localizado em Caraguatatuba. Os relatórios foram fornecidos pela empresa Construfer Engenharia, a qual utilizou a metodologia da CETESB de 2006 para elaboração dos relatórios.

Os dados fornecidos do monitoramento ambiental do posto de combustível de Guaratinguetá referem-se ao período de dezembro de 2004 a maio de 2006. No segundo caso, os dados do monitoramento do posto de Caraguatatuba referem-se ao período de janeiro de 2005 a novembro de 2008. Com base nestes dados foram analisados: a variação da concentração dos contaminantes ao longo do período de monitoramento, técnica de remediação utilizada, bem como, a análise da percolação destes contaminantes, avaliando as localizações das plumas.

A delimitação das plumas de contaminantes foi determinada através dos dados coletados nos Poços de Monitoramento (PM), instalados de acordo com a norma técnica NBR 13.895 - Construção de poços de monitoramento e amostragem (ABNT, 1997). A análise química dos compostos encontrados no solo e na água subterrânea foi realizada por meio de amostras coletadas em poços de monitoramento, locados na área de estudo, e comparada com os dados constantes na tabela de valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo, estabelecidos pela CETESB (2005). Os resultados também foram comparados com os valores da Resolução CONAMA Nº 396/2008, e com os valores definidos nos procedimentos da CETESB de Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) para áreas contaminadas com hidrocarbonetos derivados de petróleo (CETESB, 2006).

A delimitação da pluma pode ser representada graficamente, indicando as isoconcentrações dos contaminantes, a partir de investigação e análises laboratoriais. A determinação gráfica da delimitação da pluma foi estabelecida através de programa computacional. Neste trabalho, será utilizada a delimitação gráfica constante nos relatórios de investigação da Construferr, a qual utilizou um programa computacional denominado *BIOPLUME III*, fornecido pela USEPA, adequado para a simulação do transporte de contaminantes no solo.

O *BIOPLUME III* é um software, em duas dimensões, que utiliza os métodos de diferenças finitas, método das características (MOC), para simular a atenuação natural dos contaminantes orgânicos devido aos processos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação. O software é alimentado com as informações obtidas na investigação preliminar e detalhadas por meio da quantificação das concentrações dos contaminantes BTEX, coeficientes e dados de características geológicas e hidrogeológicas da região do posto de combustível (USEPA, 1998). O software faz, então, a compilação dos dados inseridos e apresenta, graficamente, as plumas de contaminantes.

3.1 Procedimentos da CETESB para licenciamento ambiental

A CETESB (2006) em seu procedimento para identificação de passivos ambientais, em estabelecimentos com SASC, roteiro IV, do Sistema de Licenciamento de Postos, define as ações para a caracterização do subsolo, possibilitando a identificação da existência ou não de contaminação na área objeto de avaliação.

O estudo dos passivos ambientais é iniciado com a ciência da CETESB. A caracterização inicial do local é feita através de entrevistas com o proprietário, vizinhos, funcionários atuais e antigos, entre outros. As informações obtidas com as entrevistas permitem a definição do histórico das construções na área do empreendimento; o histórico da operação com combustíveis na área; os eventos de vazamento e as medidas tomadas; caracterização dos sistemas de drenagem, de abastecimento de água e esgoto; as características e status de utilização dos

tanques e das linhas de combustíveis; a movimentação média mensal dos combustíveis, por produto; a distribuição dos sistemas de abastecimento de combustíveis; a caracterização do entorno no posto, com layout da área e as plantas de construção; dentre outras informações necessárias.

Com as informações obtidas nas entrevistas é feita a inspeção na área para identificar intervenções no subsolo e a existência de utilidades subterrâneas, tais como: poços de captação de água, galerias, redes etc. É verificado se os equipamentos realmente estão locados de acordo com as plantas fornecidas, em caso negativo é elaborado um croqui da área.

Os pontos de amostragens são definidos de acordo com a área do empreendimento. Em estabelecimentos com área total $\leq$ a 1.000 m², os pontos de sondagem devem se situar em áreas desobstruídas e à jusante dos equipamentos, considerando-se o provável sentido de escoamento da água subterrânea, conforme a sequência de priorização:

- 1- tanques de armazenamento de combustíveis, em uso e desativados, exceto os tanques de armazenamento de álcool;
- 2- Filtros de diesel;
- 3- Bocais de descarga à distância;
- 4- Unidades de abastecimento (bombas), exceto as de abastecimento de álcool;
- 5- Tanque de óleo usado.

Nos estabelecimentos com área superior a 1.000 m², a locação dos pontos de sondagem deve ser precedida pela avaliação de gases no solo. Nesses empreendimentos os pontos de sondagem devem ser locados junto às anomalias observadas na investigação de gases do solo e, também, próximos aos equipamentos, à jusante dos mesmos, considerando-se o sentido de escoamento da água subterrânea. A definição do número de sondagens tem por base o número total de tanques, a área total do posto e o nível d'água subterrânea. É realizada uma sondagem preliminar até que seja atingido o nível d'água, ou até atingir a cota de 15 m de profundidade ou o que ocorrer primeiro.

A Tabela 7 é utilizada para definir o número de sondagens quando se atinge o nível d'água até 15 m, e a Tabela 8 quando o nível d'água está abaixo de 15 m de profundidade.

Tabela 7 – Número mínimo de amostras de solo e de água subterrânea (Nível d'água até 15 m)

	A1	A2	A3	A4
T1	3	4	5	6
T2	4	5	6	7
T3	5	6	7	8

Fonte: CETESB (2007)

Tabela 8 – Número mínimo de amostras de solo e água subterrânea (Nível d'água abaixo de 15 m)

	A1	A2	A3	A4
T1	4	8	8	10
T2	6	8	10	12
T3	8	10	12	14

Fonte: CETESB (2007)

Onde:

A1: estabelecimentos com área total menor que 2.000 m²;

A2: estabelecimentos com área total $\geq$ que 2.000 m² e < que 5.000 m²;

A3: estabelecimentos com área total $\geq$ que 5.000 m² e < que 10.000 m²;

A4: estabelecimentos com área total $\geq$ 10.000 m²;

T1: estabelecimentos com até 4 tanques subterrâneos, incluindo-se os tanques para armazenamento de óleo queimado;

T2: estabelecimentos com 5 a 9 tanques subterrâneos, incluindo-se os tanques para armazenamento de óleo queimado;

T3: estabelecimentos com 10 ou mais tanques subterrâneos, incluindo-se os tanques para armazenamento de óleo queimado.

Nos casos da Tabela 7, para cada sondagem realizada deve ser executada a análise química da amostra de solo e instalados poços de monitoramento, nos

quais se deve coletar uma amostra de água subterrânea para a análise química, em cada poço instalado. Nos casos da Tabela 8, nas sondagens que atingiram a profundidade de 15 m deve ser instalado um poço de inspeção. As demais sondagens devem ser locadas a uma distância não superior a 1 m dos equipamentos e ficam restritas às seguintes profundidades:

- Próximas aos tanques: 5 m;
- Próximas as unidades de abastecimento, filtros e bocais de descarga à distâncias: 2 m.

Iniciada a sondagem, a cada metro perfurado deve ser coletada uma amostra de solo. Os procedimentos definidos pela CETESB para a amostragem de solo e águas subterrâneas encontram-se no ANEXO A desta dissertação.

Os poços de monitoramento a serem instalados quando o nível d'água for atingido, devem atender as especificações contidas na ABNT NBR 13.895, com exceção do tipo de tubo de revestimento e de filtro, que deve ser, sempre, geomecânico. Os filtros devem possuir 3 m de extensão, sendo 2 m inserido na zona saturada e 1m na zona não saturada.

Após a instalação dos poços de monitoramento deve ser elaborado o mapa potenciométrico local, para certificação de que todos os poços foram instalados à jusante dos equipamentos. As amostras de água subterrânea são encaminhadas para a análise química, de modo a se determinar a presença de BTEX e PAHs, bem como, de TPH para as amostras próximas em áreas de troca de óleo e de armazenagem de óleo usado.

A constatação da presença de produto (combustível ou óleo lubrificante) no solo ou na água subterrânea deve ser registrada, sendo esta situação suficiente para que a área seja declarada contaminada. A CETESB deve, então, ser comunicada, não sendo necessária a apresentação do relatório de investigações de passivos ambientais. O responsável pela identificação deverá realizar a investigação detalhada das plumas de fase livre, dissolvida e retida no solo, bem como, o estudo de avaliação de risco, com o objetivo de definir as medidas de

controle ambiental a serem aplicadas na área contaminada, adotando-se, em especial, medidas destinadas à eliminação da pluma de fase livre.

As concentrações de contaminantes encontrados na água subterrânea também devem ser comparadas aos valores de Níveis de Avaliação Baseados no Risco (NABR), fixados nas Tabelas das ACBR da CETESB, 2006. Para tanto, é necessária a emissão de um relatório de Análise de Risco de acordo com a metodologia ACBR da CETESB, que consiste na quantificação do risco à saúde humana, a qual é realizada por meio da integração das características dos contaminantes (mobilidade, solubilidade, volatilização etc.), do meio impactado (porosidade, condutividade etc.), dos meios de transporte (água subterrânea, ar, solo superficial e subsuperficial), das vias de ingresso (ingestão, inalação e cutânea) e das populações receptoras potenciais (massa corpórea média, expectativa de vida etc.). Nessa integração as ACBR utilizam modelos de avaliação de risco, de avaliação de exposição e de transporte de massa.

As ACBR está dividido em três níveis de análise, Nível 1 (Tier 1), Nível 2 (Tier 2) e Nível 3 (Tier 3), que se torna progressivamente mais específico e complexo à medida que o estudo sobre a área e os contaminantes se torna necessário. A necessidade de avançar os níveis depende da avaliação dos estudos realizados e das recomendações sugeridas em relação às metas de remediação, às alternativas de ações corretivas, sua viabilidade e custo-benefício.

A Tabela 9 mostra alguns dos cenários de riscos, definidos de acordo com a substância, onde são expostos os valores de referências de níveis aceitáveis baseados no risco do Estado de São Paulo (CETESB, 2006).

Tabela 9 – Valores de referência de níveis aceitáveis, de acordo com cada substância, baseados em risco

BENZENO				
Cenários	Unidade	Risco*	NABR	
			Residencial	Comercial
Ingestão de água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	1,25E-02 1,06E-01	3,25E-02 2,76E-01
Contato Dérmico com água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	1,52E-01 1,06E+00	5,90E-01 4,13E+00
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	1,81E+00 1,51E+01	2,34E+00 1,51 E+01
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	3,33E-02 2,79E-01	7,89E-02 6,87E-01
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	2,31E+01 1,93E+02	2,99E+01 1,93E+02
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	1,18E-01 9,89E-01	2,83E-01 2,44E+00
Ingestão de fase dissolvida a partir de lixiviação do solo subsuperficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	1,84E-02 1,56E-01	4,76E-02 4,05E-01
Contato dérmico com fase dissolvida a partir de lixiviação do solo superficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	2,22E-01 1,46E+00	8,65E-01 1,56E+01
TOLUENO				
Cenários	Unidade	Risco	NABR	
			Residencial	Comercial
Ingestão de água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 7,09E+00	NA 1,84E+01
Contato Dérmico com água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 6,61E+00	NA 2,57E+01
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 6,12E+02	NA 7,93E+01
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 1,13E+01	NA 2,70E+01
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 3,41E+03	NA 4,43E+03
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 1,71E+01	NA 4,09E+01
Ingestão de fase dissolvida a partir de lixiviação do solo subsuperficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 2,60E+01	NA 6,74E+01
Contato dérmico com fase dissolvida a partir de lixiviação do solo superficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1 1	NA 2,42E+01 2,42E+01	NA 9,42E+01 9,42E+01

Tabela 9 – Valores de referência de níveis aceitáveis, de acordo com cada substância, baseados em risco

ETILBENZENO				
Cenários	Unidade	Risco	NABR	
			Residencial	Comercial
Ingestão de água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	1,79E-01 NA	4,64E-01 NA
Contato Dérmico com água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	1,58E-01 NA	6,16E-01 NA
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	4,98E+01 NA	6,45E+01 NA
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	9,18E-01 NA	2,20E+00 NA
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	1,52E+02 NA	1,98E+02 NA
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	7,57E-01 NA	1,81E+00 NA
Ingestão de fase dissolvida a partir de lixiviação do solo subsuperficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	1,23E+00 NA	3,20E+00 NA
Contato dérmico com fase dissolvida a partir de lixiviação do solo superficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	1,09E+00 NA	4,25E+00 NA
XILENO (TOTAIS)				
Cenários	Unidade	Risco	NABR	
			Residencial	Comercial
Ingestão de água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 7,09E+00	NA 1,84E+01
Contato Dérmico com água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 3,01E+02	NA 3,90E+02
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 5,55E+00	NA 1,33E+01
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir do solo superficial	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 1,12E+03	NA 1,46E+03
Inalação de vapores em ambientes abertos a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 5,88E+00	NA 1,41E+01
Inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea	(mg/L)	1,00E-05 1	NA 3,31E+01	NA 8,57E+01
Ingestão de fase dissolvida a partir de lixiviação do solo subsuperficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 1,99E+01	NA 7,75E+01
Contato dérmico com fase dissolvida a partir de lixiviação do solo superficial para a água subterrânea	(mg/kg)	1,00E-05 1	NA 2,42E+01	NA 9,42E+01

1,00E-05:Risco toxicológico / 1: Risco carcinogênico / NA: Não Aplicável

Fonte: CETESB (2006)

Em função dos resultados obtidos na investigação ambiental, a CETESB determina as ações a serem tomadas, que vão desde a liberação da licença até a solicitação de recuperação da área; para tanto, deve ser executada primeiramente a investigação detalhada da contaminação com a delimitação da pluma dissolvida e da fase livre, se houver.

A investigação detalhada permite determinar qual a estratégia mais apropriada para gerenciar a contaminação das águas subterrâneas e do solo, por meio da análise da natureza, extensão e distribuição dos contaminantes nas fontes e a direção das plumas; quais as fontes de contaminação; quais são as condições hidrogeológicas da área e as propriedades dos contaminantes que afetam a retenção, restituição e padrão de organismos existentes na área. Na Figura 11 são apresentados os parâmetros analisados na investigação.



Figura 11 - Dados necessários para a melhor escolha da técnica de remediação (Adaptado de USEPA, 1996)

Após a investigação é definida, dentre as várias opções de técnicas existentes, a melhor ou, também, o conjunto de técnicas, que melhor se adequam ao caso considerado. O projeto de remediação, antes de ser implementado deve ser aprovado pelo órgão ambiental competente (CETESB, 2001).

Em relação aos estudos de caso, somente o Posto 02 apresentou necessidade de implantação de técnica de remediação. A técnica escolhida foi a de Bombeamento e Tratamento (ou Pump&Treat), técnica mais utilizada atualmente, e que consiste no bombeamento da água subsuperficial contaminada com LNAPLs até a superfície para posterior tratamento e remoção de

contaminantes (ABDANUR, 2005). No intuito de interceptar a pluma de contaminantes são executados poços de bombeamento de maneira estratégica de modo a conter a migração e reduzir a concentração dos contaminantes na água subterrânea, servindo de controle hidráulico para barrar o movimento do fluido (USEPA, 1996). A água pode, então, retornar ao processo através da sua reinjeção à montante da pluma (ABDANUR, 2005; TROVÃO, 2006).

Segundo Trovão (2006), a tecnologia de Bombeamento e Tratamento se torna proibitiva, ou melhor, há uma queda na sua eficiência, quando é necessária a remoção de contaminação residual dos compostos BTEX que ficam adsorvidos pelos materiais do aquífero. Este tipo de tecnologia também pode se tornar pouco eficiente em solos de baixa permeabilidade, pois o transporte é lento, sendo que, para solos impermeáveis, a tecnologia é inviável (ABDANUR, 2005).

O sistema tem uma maior eficiência quando no local pode ser encontrada a fase livre, sendo o método indiscutivelmente mais utilizado para a retirada do contaminante nesta fase.

3.2 Caracterização das áreas de estudo

3.2.1 Geologia regional

A seção geológica esquemática de caráter interpretativo e generalizado do Estado de São Paulo pode ser observada na Figura 12, que retrata a sobreposição das principais unidades geológicas. Conforme se pode observar, mesmo as unidades mais antigas afloram, ou seja, estão expostas na superfície do terreno em áreas específicas do Estado. Pode-se dizer que nas áreas de afloramento, a recarga dos aquíferos, isso é, a infiltração da água, é direta. Por isso, nessas áreas a vulnerabilidade ao risco de poluição é maior (CETESB, 2004).

O Estado de São Paulo possui evolução geológica complexa, responsável por uma grande diversidade de relevos e tipos litológicos distintos. As rochas mais antigas (pré-cambrianas) se situam na porção leste do estado, estando associadas a um relevo de serras e morros e são constituídas de rochas metamórficas (como gnaisses, milonitos e xistos diversos), ígneas (granitos) e migmatitos com estrutura variadas. Ainda na porção leste ocorrem pequenas bacias continentais de idade cenozóica, denominadas Bacia de Taubaté e Bacia de São Paulo; estas bacias têm sua origem associada ao “Rift Continental do Sudeste do Brasil”, decorrentes de movimentações tectônicas com direção geral ENE, estendendo-se desde o Estado do Rio de Janeiro até o Estado do Paraná (RICCOMINI, 1989). Diferentemente da porção leste, a porção oeste do Estado é formada por relevos mais suaves, colinosos associados às rochas vulcânicas e sedimentares da Bacia do Paraná, cujas idades vão do Paleozóico Superior ao Cretáceo Superior (final do Mesozóico). Os sedimentos quaternários, caracterizados por depósitos sedimentares aluviais, depositam-se tanto sobre sedimentos continentais, quanto sobre o embasamento cristalino, com predominância de constituintes areno-argilosos e, subordinadamente, com intercalações de cascalhos, que se encontram nas calhas fluviais, planícies de

inundação e terraços de rios. No litoral do Estado de São Paulo ocorrem planícies sedimentares, mais ou menos extensas, depositadas em ambientes marinhos rasos, de idade correlata com os sedimentos fluviais.

3.2.2 Geologia e hidrogeologia local

3.2.2.1 Bacia do Taubaté

Os sedimentos terciários da Bacia de Taubaté encontram-se preenchendo um graben, formado entre a Serra da Mantiqueira e o reverso continental da Serra do Mar, numa área com cerca de 2.000 km², conforme Figura 13. A Bacia de Taubaté é atualmente classificada de acordo com a proposta por Riccomini (1989) e adotada pelo IPT (1990), reconhecendo quatro sistemas deposicionais: a) leques aluviais associados à planície fluvial, associados à Formação Resende; b) sedimentação lacustre, representada pela Formação Tremembé; c) fluvial meandrante, representado pela Formação São Paulo; e d) fluvial meandrante da porção central da Bacia do Taubaté.

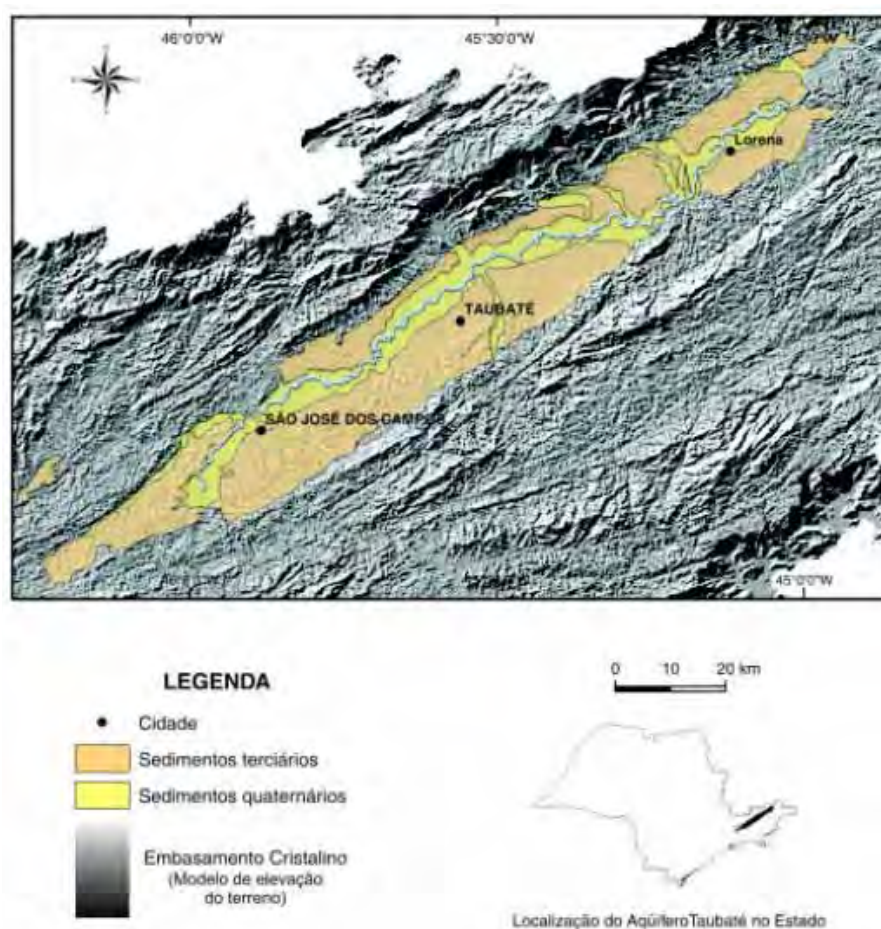


Figura 13 – Localização do Aquífero de Taubaté (CETESB, 2004)

A formação superior denominada Resende é bastante semelhante e correlacionável aos sedimentos da Bacia de São Paulo, sendo constituída por areias, siltes e argilas de origem flúvio-lacustre, que formam lentes de extensão variadas e assentadas discordantemente sobre a formação Tremembé, atingindo espessuras de até 140 metros. A existência de lentes de argila interdigitando pacotes de sedimentos arenosos propicia a existência de “aquíferos suspensos”. Nesses casos, a investigação detalhada da extensão das plumas de contaminação é dispendiosa e geralmente seus resultados são incertos. A recarga desse aquífero se efetua através da precipitação pluvial direta sobre a Bacia, e também pela drenagem para ela das águas do aquífero cristalino adjacente, de forma mais limitada. A descarga natural é o Rio Paraíba, atuando o aquífero como reservatório regulador de sua vazão de base.

Em função dos ambientes de sedimentação, os compartimentos Jacaré – São José dos Campos e Aparecida – Lorena são mais arenosos, encontrando-se poços com vazões superiores a 100 m³/s. Na região entre Pindamonhangaba e Taubaté predominam sedimentos mais argilosos, e os poços são menos produtivos a não ser que encontrem lentes arenosas interdigitadas no pacote argiloso, quando as vazões são da ordem de 20 a 30 m³/s (DAEE, 1977 in IRITANI, 1998).

3.2.2.2 Região Litorânea

Os sedimentos costeiros marinhos são bastante peculiares na sua constituição, por estarem situados na interface continental-marinha que impõem grande variação de áreas-fonte. Na literatura são distinguidas três unidades: a Formação Pariquera-Açu, a Formação Cananéia e os Depósitos de Baixos Terraços Marinhos, Dunas, Mangues, Aluviões e Coluviões (ALMEIDA *et al.*, 1981). De uma maneira geral, predominam sedimentos arenosos interdigitados com camadas argilosas e siltosas (Figura 14).

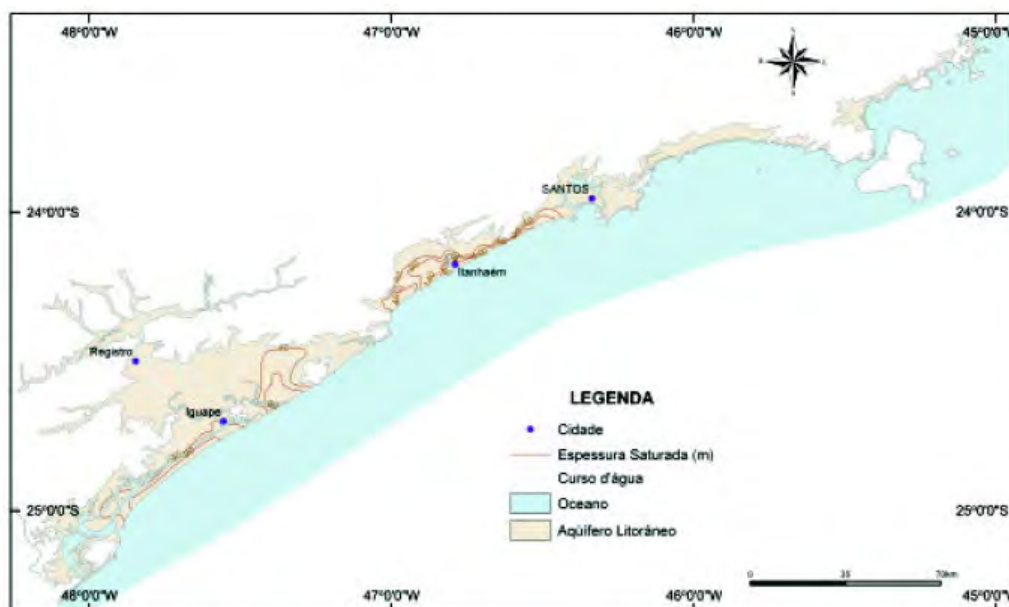


Figura 14 – Localização do Aquífero Litorâneo (CETESB, 2004)

Em decorrência desta variabilidade composicional, o aquífero decorrente deste ambiente sedimentar apresenta-se descontínuo, heterogêneo e anisotrópico possuindo ainda características de não confinamento. Esta unidade produz vazões médias predominantes entre 3 e 20 m³/h (ESTADO DE SÃO PAULO, 1997).

3.2.3 Área de estudo 01: Posto 01

O posto 01 localiza-se no município de Guaratinguetá e tem vida útil de 14 anos e nunca passou por reformas significativas, apenas manutenção e conservação. Há quatro tanques no local, dois de gasolina, um de álcool e um de óleo diesel, todos com idade inferior a 15 anos, sendo a gasolina (200.000 L/mês) o combustível mais consumido no posto, seguida pelo consumo de álcool e diesel na mesma proporção (100.000 L/mês).

O posto está localizado em um terreno com 987,30 m², com área construída de 328,74 m² e área de atividades ao ar livre de 117,45 m². No local são encontradas redes públicas subterrâneas de abastecimento de água e coleta de esgotos; galeria de drenagem de águas pluviais e rede de serviços de energia elétrica e telefonia. Segundo a ABNT/NBR 13.786/97, este Posto se enquadra na Classe 02 devido à presença de um templo religioso, além da drenagem de águas pluviais, abastecimento de água e coleta de esgoto e da existência das redes citadas anteriormente.

A área de lavagem e troca de óleo de veículos possui piso de concreto impermeável. Não há canaletas e bacias de contenção no local. O pavimento do pátio, da pista de abastecimento, da área de tancagem e da descarga do posto são feitos de bloquetes sextavados, com espessura de aproximadamente 8 cm, assentados sobre solo compactado e subleito de areia grossa, encontra-se em perfeito estado de conservação. Todo o pátio apresenta um pequeno desnível, permitindo o escoamento das águas pluviais para as ruas, sendo as mesmas captadas por bocas de lobo da galeria pública de drenagem.

Foram realizadas seis sondagens na área para definição das características geológicas do local e da profundidade do nível freático. A hidrogeologia local

sedimentos inconsolidados que fazem parte da sequência quaternária de origem fluvio-lacustre que ocorre na região do posto de combustível.

Foram instalados 06 poços de monitoramento, sendo que a maioria foi instalada a jusante das fontes potenciais de vazamento, tais como bombas (PM 02 e PM 03) e tanques subterrâneos (PM 01), considerando o provável sentido de fluxo das águas subterrâneas, numa distância de 1,00 m dessas fontes. Os PM 04, PM 05 e PM 06 foram instalados visando à possível detecção de contaminantes nos limites do Posto de Combustível, a qual não foi constatada. Também não foi constatada a presença de fase livre nos PMs instalados, não sendo necessária, então, a instalação de projeto de remediação para contenção desta fase visando a prevenção da migração futura dos contaminantes.

Segundo o procedimento da CETESB em relação ao número de amostras de solo e de água subterrânea, conforme Tabela 7, são necessários no mínimo três poços de monitoramento na área. Para tanto, foram utilizados os PM 01, PM 02 e PM 03 para a continuidade do monitoramento.

Como o estabelecimento possui área total inferior a 1.000 m², não foi necessária a medição da concentração de VOCs no solo, mas optou-se por sua realização nos PM 01, PM 02 e PM 03 de acordo com os procedimentos estabelecidos pela CETESB, onde não foi detectada a presença destes compostos.

Foram realizadas coletas de amostras nos poços de monitoramento para a análise da concentração de BTEX e PAHs, tanto para as amostras de solo quanto para as amostras de água subterrânea. Na primeira coleta, realizada em dezembro de 2004, foi detectada a presença de alguns contaminantes no solo, com concentrações abaixo do limite de intervenção previsto pela CETESB. No entanto, as águas subterrâneas apresentaram compostos acima deste limite de intervenção no mesmo mês de ensaio.

Em maio de 2006 foram realizadas novas coletas para a água subterrânea somente nos PM 01, PM 02 e PM 03.

3.2.4 Área de estudo 02: Posto 02

O Posto 2 localiza-se no município de Caraguatatuba e tem vida útil de mais de 8 anos. Possui quatro tanques de 15.000 litros no local, correspondendo ao armazenamento de gasolina comum, gasolina aditivada, álcool e óleo diesel. Todos os tanques estão em período abaixo de sua vida útil que é de 15 anos.

O combustível mais consumido no posto é a gasolina comum (100.000 L/mês), seguida pelo consumo de álcool e óleo diesel na mesma proporção (10.000 L/mês) e pelo consumo de gasolina aditivada (5.000 L/mês).

O posto está localizado em um terreno com 1.855 m², com área construída de 744,03 m² e área de atividades ao ar livre de 95,52 m². O pavimento do posto é feito de concreto impermeável, onde o pátio possui um pequeno desnível, de modo a possibilitar o escoamento das águas pluviais.

A vizinhança do posto compõe-se, predominantemente, por imóveis comerciais e residenciais. Existe, no local, rede pública subterrânea de abastecimento de água, rede coletora de esgoto, galeria de drenagem de águas pluviais e rede de serviços de energia elétrica e telefônica. Segundo a ABNT/NBR 13.786/97, este Posto de Abastecimento pode ser classificado como Classe 1, devido a presença dos sistemas (redes) citados acima.

Na área do posto já existiam dois poços de monitoramento PA e PB, próximos à bomba de gasolina, os quais não foram utilizados para a continuidade do monitoramento. Foram instalados 14 poços de monitoramento de acordo com a metodologia da CETESB, sendo que a maioria dos poços foi instalada a jusante das fontes potenciais de vazamento, tais como bombas (PM 05, PM 06, PM 15, PM 08, PM 09 e PM 11) e tanques subterrâneos (PM 02 e PM 03), considerando o provável sentido de fluxo das águas subterrâneas, numa distância de 1,00 m dessas fontes. Também foram instalados poços de monitoramento nos limites do Posto de combustível para análise da possível contaminação fora de sua área (PM 01, PM 10, PM 04, PM 12, PM 13 e PM 14).

De acordo com as descrições das perfurações efetuadas foi caracterizada uma camada de solo situada abaixo do aterro, constituída de Areia média para

finas de cor branca. A hidrogeologia local consiste em um aquífero de característica livre. A profundidade da carga hidráulica tem variação de, aproximadamente, 1,5 m na área do posto. O mapa piezométrico da região do posto é apresentado na Figura 16 mostra As variações do nível freático entre os meses de janeiro a abril de 2005 podem ser observadas na Tabela 10.

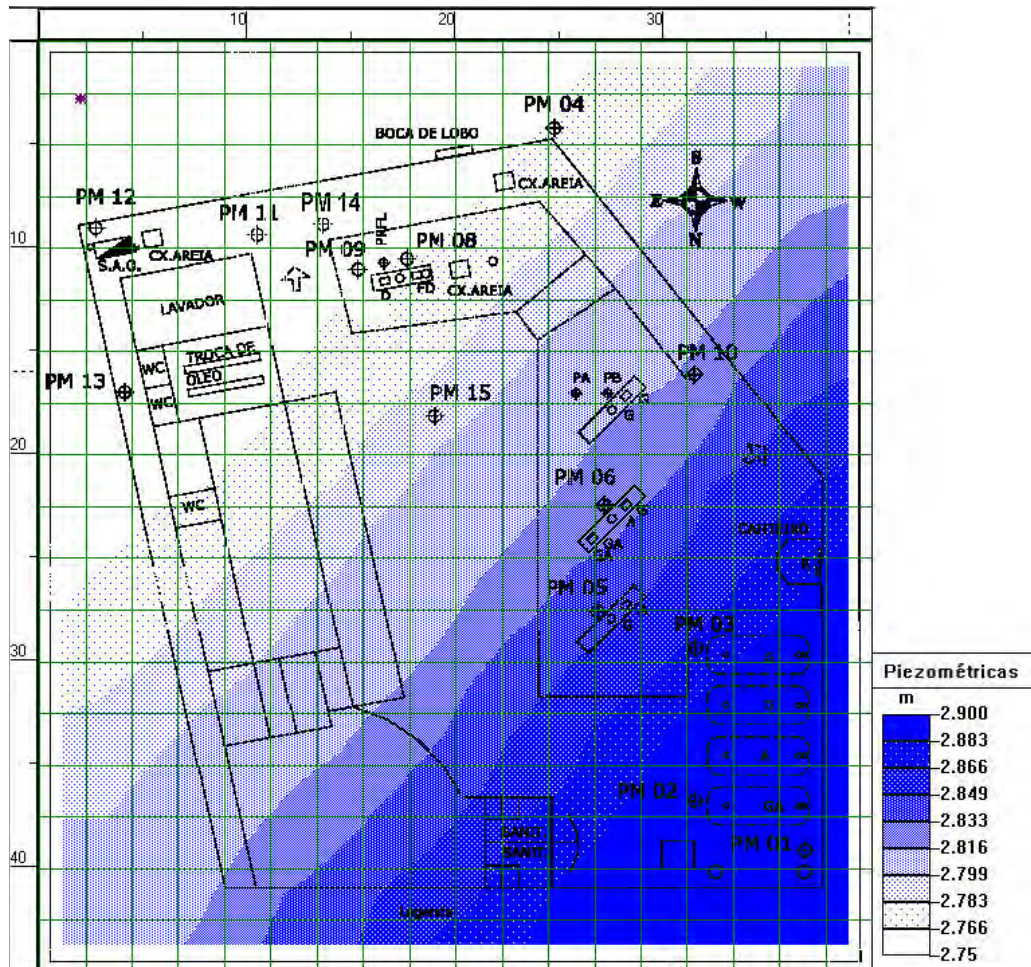


Figura 16 - Cota piezométrica do Posto 02

Como pode ser observado existe uma variação muito grande entre as cargas hidráulicas nos dias monitorados, fato este que se explica pela proximidade da área do Auto Posto com o mar, fazendo com que o aquífero nessa região tenha um comportamento não estático e de grande variação. Neste caso, as águas

subterrâneas abastecem o mar, ou vice-versa. Portanto, foi adotado neste estudo o sentido que provavelmente predomina na região do posto, que é direcionado ao mar, de noroeste para sudeste, sendo considerada a cota de referência de 5,00 metros em relação ao nível do mar, para o PM 01.

Tabela 10 - Monitoramento da variação do nível freático – Posto 2

Poço	Cota da Tampa (m)	Cota do poço (m)	NA 19/01/05	NA 17/02/05	NA 04/03/05	NA 04/04/05	CH 1 19/01/05	CH 2 17/02/05	CH 3 04/03/05	CH 4 04/04/05	Δh 1-2	Δh 2-3	Δh 4-3	Δh 1-3
PM01	1,19	3,81	0,80	-	1,23	-	3,01	-	2,58	-	-	-	-	0,43
PM02	1,14	3,86	0,76	1,10	1,25	0,40	3,10	2,76	2,61	3,46	0,34	0,15	0,85	0,49
PM03	1,16	3,84	0,83	1,09	1,23	0,55	3,01	2,75	2,61	3,29	0,26	0,14	0,68	0,40
PM04	1,33	3,67	0,73	0,96	1,12	0,54	2,94	2,71	2,55	3,13	0,23	0,16	0,58	0,39
PM05	1,11	3,89	0,64	1,14	1,28	0,75	3,25	2,75	2,61	3,14	0,50	0,14	0,53	0,64
PM06	1,08	3,93	0,98	1,14	1,27	0,71	2,95	2,79	2,66	3,22	0,16	0,13	0,56	0,29
PM08	1,11	3,89	1,01	-	1,40	0,79	2,88	-	2,49	3,10	-	-	0,61	0,39
PM09	1,08	3,92	0,90	-	1,29	0,82	3,02	-	2,63	3,10	-	-	0,47	0,39
PM10	1,11	3,89	0,77	1,11	1,26	0,53	3,12	2,78	2,63	3,36	0,34	0,15	0,73	0,49
PM11	1,26	3,74	0,83	-	1,19	0,76	2,91	-	2,55	2,98	-	-	0,43	0,36
PM12	1,25	3,75	0,83	1,03	1,20	0,49	2,92	2,72	2,55	3,26	0,20	0,17	0,71	0,37
PM13	1,12	3,88	0,93	1,30	1,43	0,77	2,95	2,58	2,45	3,11	0,37	0,13	0,66	0,50
PM14	1,34	3,66	0,74	1,05	1,14	-	2,92	2,61	2,52	-	0,31	0,09	-	0,40
PM15	0,08	4,92	0,80	1,21	1,34	0,77	4,12	3,71	3,58	4,15	0,41	0,13	0,57	0,54

NA: Nível d'água

-: Não medido

CH: Carga Hidráulica

 Δh 1-2: Variação da carga hidráulica (CH1-CH2) / Δh 2-3: Variação da carga hidráulica (CH1-CH2) Δh 1-2: Variação da carga hidráulica (CH1-CH2) / Δh 2-3: Variação da carga hidráulica (CH1-CH2)

Como o estabelecimento possui área total superior a 1.000 m², foi realizada uma avaliação de gases do solo, de acordo com o procedimento indicado pela CETESB. Quando foi realizada a medição de VOCs no solo, em março de 2005, o nível freático estava próximo à superfície e, portanto, o solo apresentava-se bastante saturado. As medições foram feitas de acordo com os procedimentos estabelecidos pela CETESB e não foi detectada a presença de VOCs na área.

Foram realizadas coletas de amostras nos poços de monitoramento para a análise da concentração de BTEX e PAHs, tanto para as amostras de solo quanto para as amostras de água subterrânea. Na primeira coleta, realizada em janeiro de 2005, foram detectadas a presença de contaminantes no solo com concentrações abaixo do limite de intervenção previsto pela CETESB (2005). As águas subterrâneas apresentaram compostos acima deste limite de intervenção no mesmo mês de ensaio. Em abril/2006, novembro/2006 e novembro/2008 foram realizadas novas coletas para as águas subterrâneas.

Foi detectado em 2004 um vazamento entre o filtro de óleo diesel e a bomba de óleo diesel, através da reclamação da vizinhança a respeito do aparecimento de manchas de óleo na canaleta localizada em frente as suas residências. Para solucionar o problema, procedeu-se à limpeza da área e à implantação de projeto de remediação no local do vazamento, para a retirada de fase livre.

Através da coleta de amostras em pontos próximos ao local de vazamento detectado, foi constatada fase livre apenas no PM 09. A contaminação é proveniente do óleo diesel e ocorreu devido a um defeito no filtro de diesel. Após a detecção do vazamento foi instalado um ponto de retirada da fase livre, localizado entre o PM 08 e o PM 09, próximo da bomba e filtro de diesel, onde foi constatada uma camada de 25 cm de fase livre no local.

Como forma de remediação da fase livre detectada foi instalado o sistema de remediação de Bombeamento e Tratamento, composto por uma bomba pneumática, compressor de ar, controle de vazão pneumática, reservatório de óleo e três caixas (caixa decantadora, caixa separadora de água e óleo e caixa

receptora). O sistema foi utilizado durante o período de fevereiro de 2005 a setembro de 2007.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentadas as análises das concentrações dos compostos BTEX, PAHs e VOCs obtidos pela empresa Construferr a partir de análises laboratoriais e procedimentos realizados in loco, para os dois estudos de caso. Com base nestes dados também foram avaliados os processos de transporte e de intemperização dos contaminantes e a implantação do projeto de remediação (somente para o Estudo de Caso 02).

4.1 Estudo de Caso 01: Posto 01

Por meio da realização do ensaio de medição de gases no solo foi constatada a ausência de concentrações de VOCs na área de estudo, conforme apresentado na Tabela 11. Esta ausência pode estar relacionada com as temperaturas medidas no momento da amostragem, as quais apresentaram valores abaixo do ponto inicial de ebulição da gasolina, de 30 a 40°C (ANP, 2009) e abaixo do ponto de fulgor mínimo do óleo diesel de 55°C (ANP, 2008).

Tabela 11 - Medições de VOCs no solo – Posto 01

Poço	Profundidade (m)	VOC (ppm)	Tem. Amb. (°C)
PM 01	1,00	ND	28
PM 02	1,00	ND	28
PM 03	1,00	ND	27

ND: Não Detectado

As Tabelas 12 e 13 apresentam os dados das análises laboratoriais das amostras de solo e água subterrânea, respectivamente, realizadas pela empresa Construfer.

Tabela 12 - Resultados das análises laboratoriais das amostras de solo – Posto 01

Parâmetros	Limite de Quantificação	PM 01		PM 02		PM 03		Valores de Intervenção da CETESB (2005)
		dez/04	mar/05	dez/04	mar/05	dez/04	mar/05	
BTEX (µg/kg)	Benzeno	<4,00	<4,0	<4,00	<4,0	<4,00	<4,0	8,00
	Tolueno	<4,00	<4,0	<4,00	<4,0	<4,00	<4,0	40.000,00
	Etilbenzeno	<4,00	<4,0	<4,00	<4,0	60,00	60,00	30.000,00
	Xileno	<4,00	<4,0	<4,00	<4,0	49,20	49,20	30.000,00
	Naftaleno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	60.000,00
	Acenafaleno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Acenafieno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Fluoreno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Antraceno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Pireno	0,25	<0,25	<0,25	37,00	40,00	40,00	-
PAH (µg/kg)	Benzo (a) Antraceno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	20.000,00
	Criseno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (k) Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	33,00	<0,25	<0,25	-
	Benzo (a) Pireno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	150,00
	Dibenzo (a,h) Antraceno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (g,h,i) Perileno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	60,00
	Indeno (1,2,3) Pireno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	25.000,00
	Fenantreno	0,25	<0,25	<0,25	30,00	33,00	33,00	40.000,00
	Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	35,00	35,00	-
	Benzo (b) Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-

- : Não medido

Tabela 13 - Resultados das análises laboratoriais das amostras de água subterrânea – Posto 01

Parâmetros	Limite de Quantificação	PM 01		PM 02		PM 03		Valores de Intervenção da CETESB (2005)
		dez/04	mai/06	dez/04	mai/06	dez/04	mai/06	
BTEX (µg/L)	Benzeno	216,00	1605,00	<0,80	<0,80	4,80	36,00	5,00
	Tolueno	< 0,4	158,00	<0,40	<0,40	<0,40	<0,4	700,00
	Etilbenzeno	1.714,00	375,00	<0,36	<0,36	144,00	20,00	300,00
	Xileno	2.769,00	339,00	<0,60	<0,60	642,00	79,00	500,00
	Naftaleno	79,90	-	0,50	-	<0,16	-	140,00
	Acenafaleno	<0,11	-	<0,11	-	<0,11	-	-
	Acenafeno	29,20	-	<0,24	-	<0,24	-	-
	Fluoreno	21,00	-	<0,15	-	0,50	-	-
	Antraceno	<0,27	-	<0,27	-	<0,27	-	-
	Pireno	5,50	-	0,80	-	1,10	-	-
PAH (µg/L)	Benzo (a) Antraceno	<0,15	-	<0,15	-	<0,15	-	1,75
	Criseno	<0,15	-	<0,15	-	<0,15	-	-
	Benzo (k) Fluoranteno	<0,27	-	<0,27	-	<0,27	-	-
	Benzo (a) Pireno	<0,11	-	<0,11	-	<0,11	-	0,70
	Dibenzo (a,h) Antraceno	<0,08	-	<0,08	-	<0,08	-	0,18
	Benzo (g,h,i) Pirleno	<0,31	-	<0,31	-	<0,31	-	-
	Indeno (1,2,3) Pireno	<0,10	-	<0,10	-	<0,10	-	0,17
	Fenantreno	13,60	-	<0,25	-	0,90	-	140,00
	Fluoranteno	<0,25	-	1,00	-	0,90	-	-
	Benzo (b) Fluoranteno	<0,25	-	<0,25	-	<0,25	-	-

- : Não medido

A partir da comparação dos dados referentes às análises laboratoriais executadas pela Construferr em dezembro/2004 e em maio/2006, foi possível constatar a variação da concentração dos contaminantes presentes na água subterrânea.

As concentrações de Benzeno e Tolueno aumentaram, ao contrário das concentrações dos contaminantes Etilbenzeno e Xileno, Figura 17, no poço de monitoramento PM 01, ponto de maior contaminação. Em relação aos PAHs o Fenantreno foi o que apresentou maior concentração, mas abaixo do valor de intervenção. Os valores de Benzeno e Etilbenzeno, nos dois períodos de coleta, apresentaram valores muito superiores aos definidos pela CETESB e pela Resolução CONAMA N° 396/2008 que é de 5 µg/L, para o Benzeno, e de 200 µg/L (Resolução CONAMA), para o Etilbenzeno. O composto Tolueno, em ambas as coletas, apresentou concentrações abaixo do valor de intervenção previsto pela CETESB de 700 µg/L e do valor previsto na Resolução CONAMA N° 396/2008 170 µg/L. O Xileno mostrou uma redução na sua concentração de maio/2004 para dezembro/2006, mas ainda está acima dos limites definidos pela Resolução CONAMA de 300 µg/L.

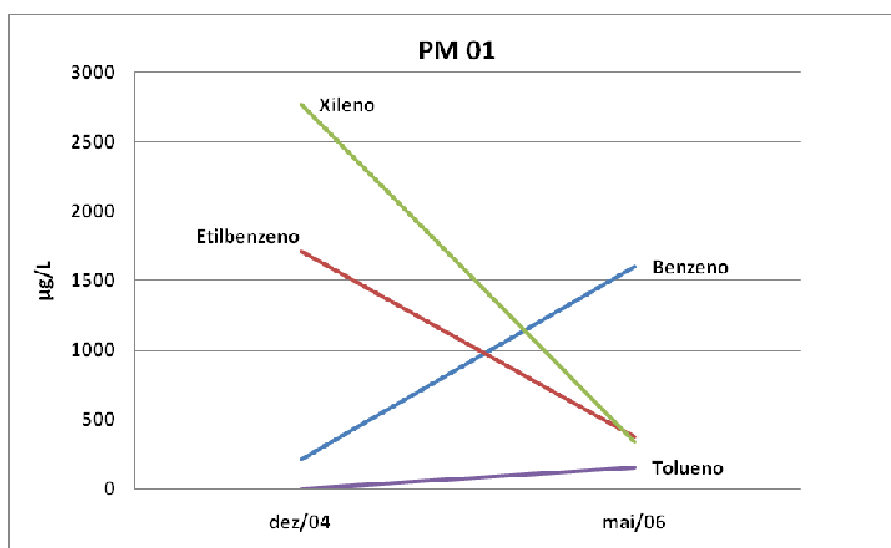


Figura 17- Gráfico das concentrações dos contaminantes no PM 01, referentes as análises de dezembro/2004 e maio/2006

A diminuição nas concentrações dos compostos Etilbenzeno e Xileno e o aumento na concentração do composto Benzeno é um indicativo de que houve a degradação dos dois primeiros compostos devido às condições de temperatura, pressão e retenção na área. Esta degradação teve como principal resultante o Benzeno, composto com maior solubilidade, viscosidade e com maior facilidade de formação.

A retenção dos contaminantes foi provocada pelo tipo de solo predominante na área, argila siltosa, a qual, por constituir-se de partículas finas e que sofrem a atuação de força de superfície, possibilitando a retenção de uma camada de fluido adsorvido (TSUTSUMI, 2006).

Esta degradação também ocorreu no PM 03, em escalas menores. Os valores das concentrações dos compostos Etilbenzeno e Xileno foram reduzidos para valores abaixo dos estabelecidos pela CETESB e Resolução CONAMA. Somente o composto Benzeno, apresentou acréscimo de concentração, atingindo um valor 7,2 vezes maior do que o estabelecido pela CETESB e pelo CONAMA.

Comparando as maiores concentrações dos compostos BTEX, com os valores das concentrações dos compostos no primeiro nível (Nível 1) da metodologia da ACBR para ambientes comerciais, conforme consta na Tabela 9, verifica-se que: o Benzeno apresentou valores acima dos permitidos nos cenários de ingestão de água subterrânea, contato dérmico com água subterrânea e de inalação de vapores em ambientes fechados a partir da água subterrânea; o Etilbenzeno apresentou valores acima dos permitidos nos cenários de ingestão de água subterrânea e de contato dérmico com água subterrânea e; os Xilenos e o Tolueno apresentaram valores abaixo dos previstos.

Como exemplos da delimitação das plumas de contaminantes têm-se as Figuras 18 e 19, referentes às coletas realizadas, em dezembro/04, que são gráficos gerados pelo software BIOPLUME III.

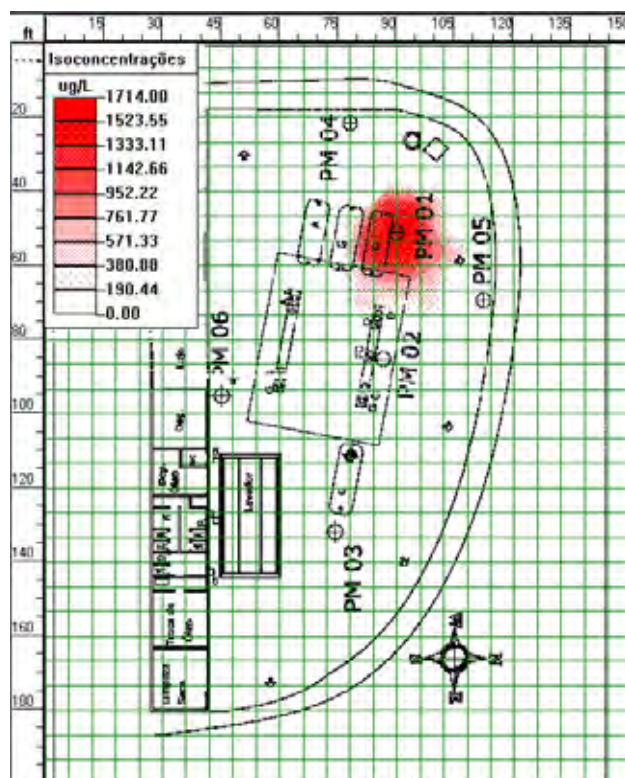


Figura 18- Pluma de contaminante de Etilbenzeno– Posto 01

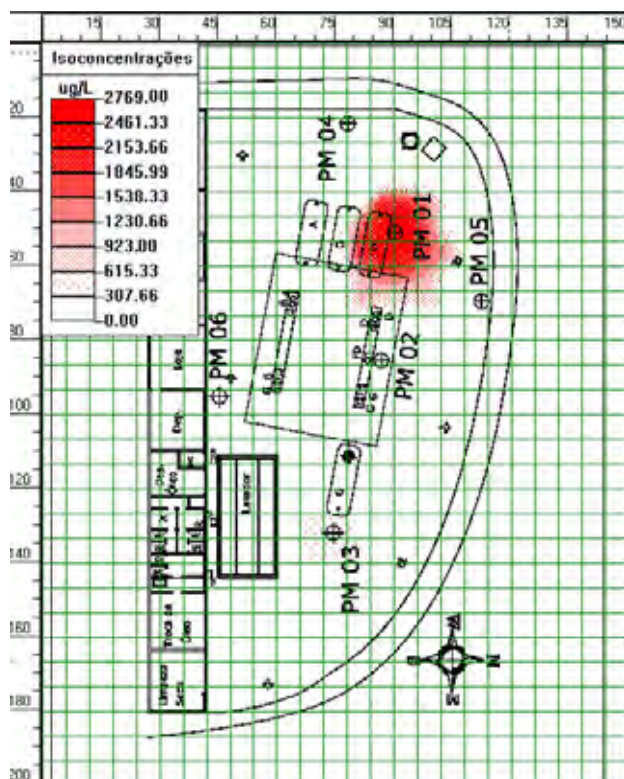


Figura 19- Pluma de contaminante de Xileno – Posto 01

As plumas de contaminantes seguiram o sentido do escoamento da água subterrânea, de sudoeste para nordeste. A camada de solo predominante no local, argila siltosa escura e rígida vermelha, com baixa condutividade hidráulica (10^{-9} cm/s) (SILVA, 2002). Isto indica que as plumas contaminantes terão dificuldades para avançar no terreno, impedindo o aparecimento da fase livre, mostrando que os contaminantes estão dissolvidos na água subterrânea, sendo que o solo não apresentou valores superiores aos determinados pela CETESB (2005).

O número de poços de monitoramento foi suficiente para determinar as plumas dos contaminantes. Analisando os resultados obtidos verifica-se que a pluma está inserida na área do Posto 01 e apresenta uma concentração significativa próximo ao tanque de óleo diesel. As maiores concentrações dos contaminantes foram identificadas no PM 01.

4.2 Estudo de Caso 02: Posto 02

As medições de VOCs no solo indicaram a sua ausência na área de estudo conforme apresentado na Tabela 14. Os valores de temperatura obtidos no momento do ensaio estavam abaixo do ponto inicial de ebulição da gasolina, de 30 a 40°C (ANP, 2009) e abaixo do ponto de fulgor mínimo do óleo diesel de 55°C (ANP, 2008), exceto para os PM 02, PM 04 e PM 08, que apresentaram temperaturas de 30, 38 e 30°C, respectivamente.

Tabela 14 - Medições de VOCs no solo – Posto 2

Poço	Profundidade (m)	VOC (ppm)	Tem. Amb. (°C)
PM 01	2,00	ND	27
PM 02	2,00	ND	30
PM 03	2,00	ND	26
PM 04	2,00	ND	38

Tabela 14 - Medições de VOCs no solo – Posto 2

Poço	Profundidade (m)	VOC (ppm)	Tem. Amb. (°C)
PM 01	2,00	ND	27
PM 02	2,00	ND	30
PM 03	2,00	ND	26
PM 04	2,00	ND	38
PM 05	2,00	ND	27
PM 06	2,00	ND	28
PM 08	2,00	ND	30
PM 09	2,00	ND	29
PM 10	2,00	ND	27
PM 11	2,00	ND	26
PM 12	2,00	ND	30
PM 13	2,00	ND	28
PM 14	2,00	ND	26
PM 15	2,00	ND	27

ND: Não Detectado

As Tabelas 15 e 16 apresentam os dados das análises laboratoriais das amostras de solo e água subterrânea, respectivamente, realizadas pela empresa Construfer.

Tabela 15 - Resultados das análises laboratoriais das amostras de solo – Posto 2

Parâmetros		Limite de Quant.										Valores de Intervenção da CETESB (2005)				
		P01	P02	P03	P04	P05	P06	P08	P09	P10	P11	P12	P13	P14	P15	
BTEx (µg/kg)	Benzeno	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	24,00	16,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	8,00
	Tolueno	<4,00	<4,00	750,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	243,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	40.000,00
	Etilbenzeno	<4,00	<4,00	5.930,00	<4,00	206,00	<4,00	<4,00	8,00	5.803,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	30.000,00
	Xileno	<4,00	44,00	14.330,00	<4,00	26,00	<4,00	<4,00	56,00	9.931,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	13,00	30.000,00
	Naftaleno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	60.000,00
	Acenaftaleno	0,25	39,00	32,00	<0,25	34,00	<0,25	<0,25	30,00	<0,25	<0,25	31,00	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Acenafteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Fluoreno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Antraceno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Pireno	0,25	83,00	69,00	82,00	82,00	105,00	<0,25	<0,25	138,00	78,00	<0,25	79,00	<0,25	<0,25	49,00
PAH (µg/kg)	Benzo (a) Antraceno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	20.000,00
	Criseno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (k) Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (a) Pireno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	150,00
	Dibenzo (a,h) Antraceno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (g,h,i) Perileno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	60,00
	Indeno (1,2,3) Pireno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	25.000,00
	Fenantreno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	28,00	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	40.000,00
	Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	43,00	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	35,00	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (b) Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
-: Não medido																

-: Não medido

Tabela 16 - Resultados das análises laboratoriais das amostras de água subterrânea – Posto 2

Parâmetros	Limite de Quantificação	P01			P02			P03			P04		Valores de Intervenção da CETESB (2005)
		jan/05	nov/08	jan/05	nov/08	jan/05	nov/08	abr/06	nov/06	nov/08	jan/05	jan/05	
BTEx (µg/L)	Benzeno	<0,80	<0,80	<0,80	104,98	89,00	1.477,00	3.747,00	1869,73	<0,80	<0,80	<0,80	5,00
	Tolueno	<0,40	<0,40	<0,40	20,13	3410,00	249,00	135,00	209,47	<0,40	<0,40	<0,40	700,00
	Etilbenzeno	<0,36	<0,36	<0,36	84,07	1590,00	918,00	750,00	1071,87	8,00	8,00	8,00	300,00
	Xileno	<0,60	<0,60	14,00	147,40	5570,00	3.952,00	2.560,80	1793,77	<0,60	<0,60	<0,60	500,00
	Naftaleno	0,16	<0,16	<0,16	0,78	120,00	86,00	-	174,14	<0,16	<0,16	<0,16	140,00
	Acenafileno	0,11	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	5,54	-	4,10	<0,11	<0,11	<0,11	-
	Acenafeno	0,24	<0,24	<0,24	<0,24	5,50	0,93	-	15,76	<0,24	<0,24	<0,24	-
	Fluoreno	0,15	<0,15	2,30	<0,15	<0,15	0,21	-	8,75	<0,15	<0,15	<0,15	-
	Antraceno	0,27	<0,27	3,09	<0,27	1,60	0,37	-	<0,27	<0,27	<0,27	<0,27	-
	Pireno	0,23	<0,23	<0,23	4,741	<0,23	0,33	-	9,51	<0,23	<0,23	<0,23	-
PAH (µg/L)	Benzo (a) Antraceno	0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	-	<0,15	2,40	<0,15	<0,15	1,75
	Criseno	0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	-	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	-
	Benzo (k) Fluoranteno	0,27	<0,27	<0,27	<0,27	<0,27	0,39	-	<0,27	<0,27	<0,27	<0,27	-
	Benzo (a) Pireno	0,11	2,10	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	-	<0,11	<0,11	<0,11	<0,11	0,70
	Dibenzo (a,h) Antraceno	0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	-	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	0,18
	Benzo (g,h,i) Perileno	0,31	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	0,45	-	<0,31	<0,31	<0,31	<0,31	-
	Indeno (1,2,3) Pireno	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,17
	Fenantreno	0,25	<0,25	1,70	4,70	8,70	<0,25	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	140,00
	Fluoranteno	0,25	1,30	<0,25	<0,25	<0,25	0,39	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-
	Benzo (b) Fluoranteno	0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	0,32	-	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	-

Tabela 16 - Resultados das análises laboratoriais das amostras de água subterrânea – Posto 2

Parâmetros	Limite de Quant.	P09		P10		P11		P12		P13		P14		Valores de Intervenção da CETESB (2005)
		jan/05	abr/06	nov/08	jan/05	nov/08	jan/05	nov/08	jan/05	nov/08	jan/05	nov/08	abr/06	
BTEX (µg/L)	Benzeno	0,80	33,00	245,31	< 0,80	1996,43	< 0,80	< 0,80	< 0,80	< 0,80	< 0,80	< 0,80	< 0,80	5,00
	Tolueno	0,40	5,40	9,85	< 0,40	20,08	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	700,00
	Etilbenzeno	0,36	41,00	15,10	< 0,36	1730,73	9,00	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	< 0,36	300,00
	Xileno	0,60	100,00	5,54	< 0,60	596,58	27,00	< 0,60	< 0,60	< 0,60	< 0,60	< 0,60	< 0,60	500,00
	Naftaleno	0,16	-	3,73	86,00	20,62	< 0,16	1,28	< 0,16	< 0,16	34,39	10,20	-	140,00
	Acenaftileno	0,11	-	0,643	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	-	-
	Acenafteno	0,24	-	8,02	< 0,24	0,981	< 0,24	2,04	13,7	0,50	1,33	4,50	-	-
	Fluoreno	0,15	-	1,17	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,43	1,10	< 0,25	2,47	0,90	-	-
	Antraceno	0,27	-	0,807	< 0,25	< 0,25	1,6	< 0,25	1,20	< 0,25	1,97	< 0,25	-	-
	Pireno	0,23	-	4,01	3,86	4,01	< 0,25	< 0,25	9,50	1,3	4,40	10,2	-	-
PAH (µg/L)	Benzo (a) Antraceno	0,15	-	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	-	1,75
	Criseno	0,15	-	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	-	-
	Benzo (k) Fluoranteno	0,27	-	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	-	-
	Benzo (a) Pireno	0,11	-	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	-	0,70
	Dibenzo (a,h) Antraceno	0,08	-	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	-	0,18
	Benzo (g,h,i) Perileno	0,31	-	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	-	-
	Indeno (1,2,3) Pireno	0,10	-	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	-	0,17
	Fenantreno	0,25	-	< 0,25	< 0,25	< 0,25	3,82	< 0,25	3,8	0,6	< 0,25	3,7	-	140,00
	Fluoranteno	0,25	-	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2,39	0,63	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	-	-
	Benzo (b) Fluoranteno	0,25	-	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	-	-

- : Não medido

Comparando-se os resultados obtidos pelas análises laboratoriais feitas pela Construferr em janeiro/05, abril/2006, novembro/2006 e em novembro/2008, observou-se a variação das concentrações totais de cada contaminante, onde os pontos que apresentaram maior contaminação foram os pontos de monitoramento PM 03, PM 05, PM 06 e PM 14. Verificou-se que os pontos amostrados apresentam evidências de contaminação ambiental por BTEX e PAHs na água subterrânea.

Cabe salientar que os poços de monitoramento PM 09 e PM 10 apresentaram um aumento na concentração dos compostos do grupo BTEX, com valores de concentrações acima das definidas pela CETESB e pela Resolução CONAMA N° 396, especificamente para o Benzeno em relação ao PM 09 e para o Benzeno, Etilbenzeno e Xileno em relação ao PM 10.

Analisando a Figura 20, onde é mostrada a variação das concentrações dos contaminantes no poço de monitoramento PM 03, observou-se que as concentrações de Tolueno e Xileno apresentaram redução ao longo do monitoramento, mas somente o Tolueno reduziu sua concentração abaixo dos valores definidos pela CETESB de 700 µg/L e pela Resolução CONAMA N° 396/2008 de 170 µg/L. O Xileno, mesmo com a redução, apresentou valores muito acima dos definidos, de 500 µg/L (CETESB) e 300 µg/L (Resolução CONAMA N° 396/2008). O Benzeno apresentou um aumento durante as três primeiras coletas, e uma redução no período entre a terceira e quarta coleta, mas sua concentração permaneceu acima dos valores definidos pela CETESB e pelo CONAMA de 5 µg/L. As concentrações do Etilbenzeno variaram durante o período de monitoramento, apresentando valores acima dos estipulados pela CETESB e pela Resolução CONAMA N° 396/2008, de 300 µg/L e de 200 µg/L, respectivamente, para a coleta realizada em novembro/2008. O Naftaleno apresentou valor acima do estabelecido pela CETESB, 140 µg/L, na coleta realizada em novembro/08.

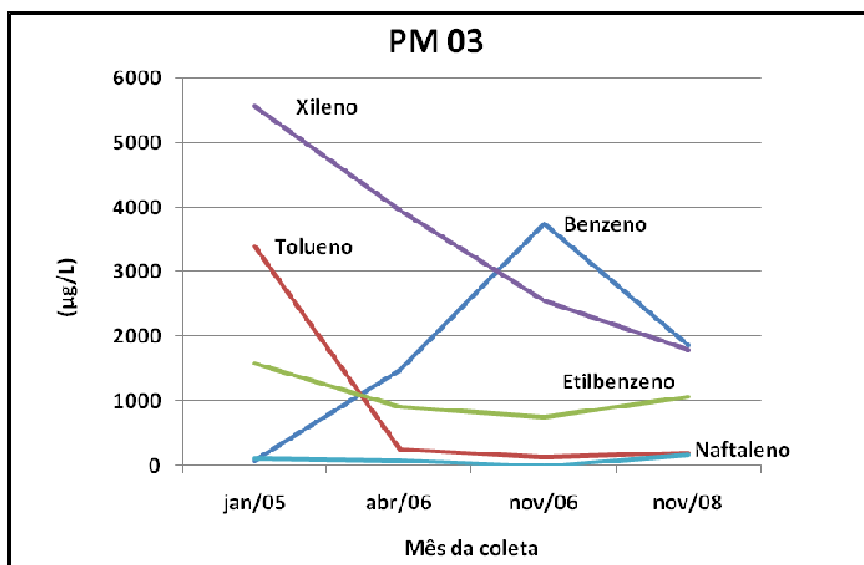


Figura 20- Variação dos contaminantes no PM 03

No PM 05 todos os compostos BTEX apresentaram um aumento na segunda coleta, abril/2006, e redução nas concentrações nas amostras coletadas posteriormente (Figura 21). Os valores das concentrações da última coleta para os compostos Benzeno, Etilbenzeno e Xileno, mesmo tendo apresentado redução, estão acima dos valores estabelecidos tanto pela CETESB bem como pela Resolução CONAMA N° 396/2008. Este poço de monitoramento foi o que apresentou maior concentração de contaminantes.

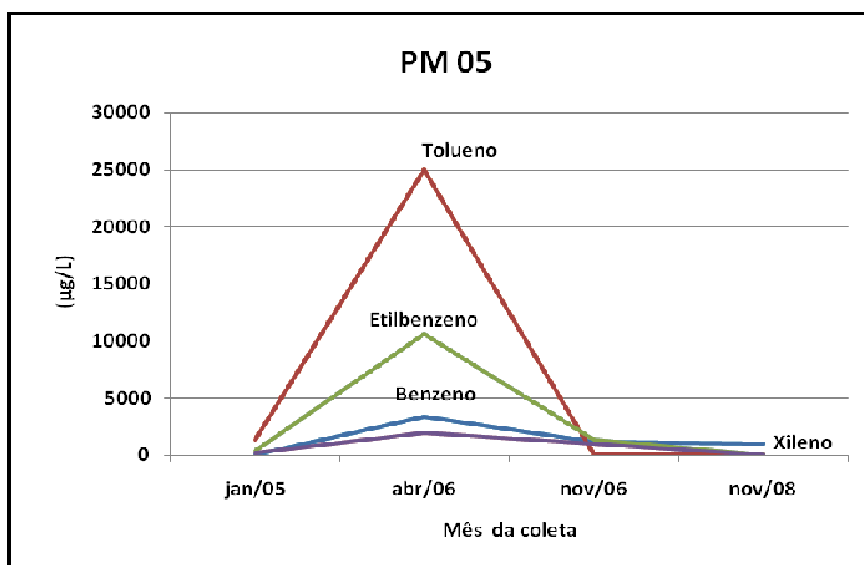


Figura 21- Variação dos contaminantes no PM 05

Para o PM 06 observou-se um pico nas concentrações dos contaminantes Xileno e Etilbenzeno na terceira coleta (Figura 22). O Benzeno apresentou uma curva ascendente na sua concentração e o Etilbenzeno uma variação de sua concentração nas quatro coletas. Comparando-se os dados da última coleta com os valores definidos pela CETESB e pela Resolução CONAMA N° 396/2008, verificou-se que somente o Tolueno apresentou a concentração abaixo dos valores estabelecidos pela CETESB e pela Resolução CONAMA.

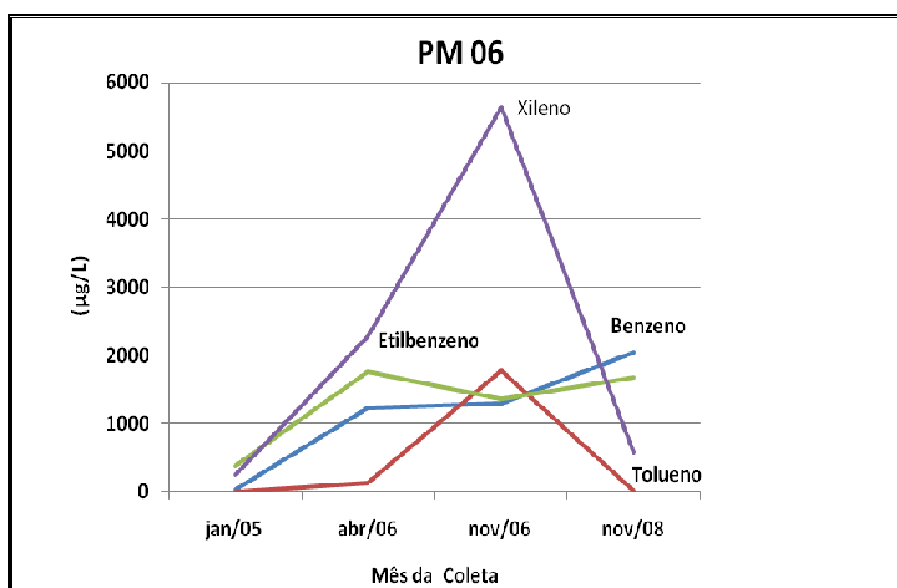


Figura 22- Variação dos contaminantes no PM 06

Em relação ao PM14 observou-se que as concentrações dos compostos tiveram uma redução efetiva na segunda coleta apresentando valores abaixo dos limites de quantificação e um aumento na terceira coleta, onde todos os compostos BTEX apresentaram valores acima dos estabelecidos, tanto pela CETESB quanto pela Resolução CONAMA N° 396/2008 (Figura 23). Este poço está localizado próximo ao limite do Posto e indica uma possível contaminação da área circunvizinha, tendo em vista que o fluxo subterrâneo tem o sentido de noroeste para sudeste e que as plumas de contaminantes apresentam movimentação de acordo com o mesmo.

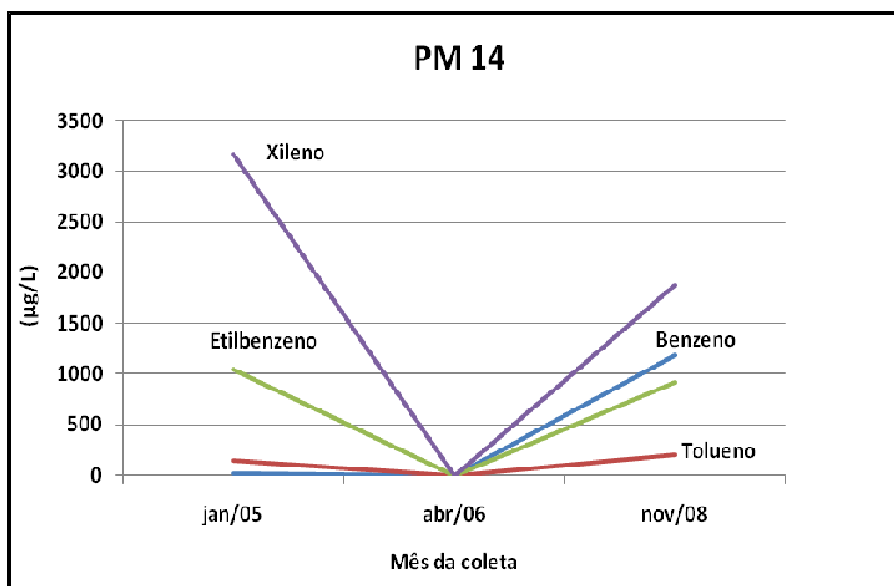


Figura 23- Variação dos contaminantes no PM 14

As plumas de contaminantes estão inseridas na área do Posto 02 e apresentam uma concentração significativa próxima aos tanques, compreendendo o tanque de gasolina e as ilhas de abastecimento. O número de poços de monitoramento para esta análise também foi suficiente para determinar as plumas dos contaminantes do grupo BTEX.

As Figuras 24 e 25 representam as plumas de contaminantes do Posto 02, referente à coleta de abril/2006. As plumas contaminantes do Posto 02, assim como no Posto 1, também seguiu o sentido do fluxo subterrâneo, de noroeste para sudeste.

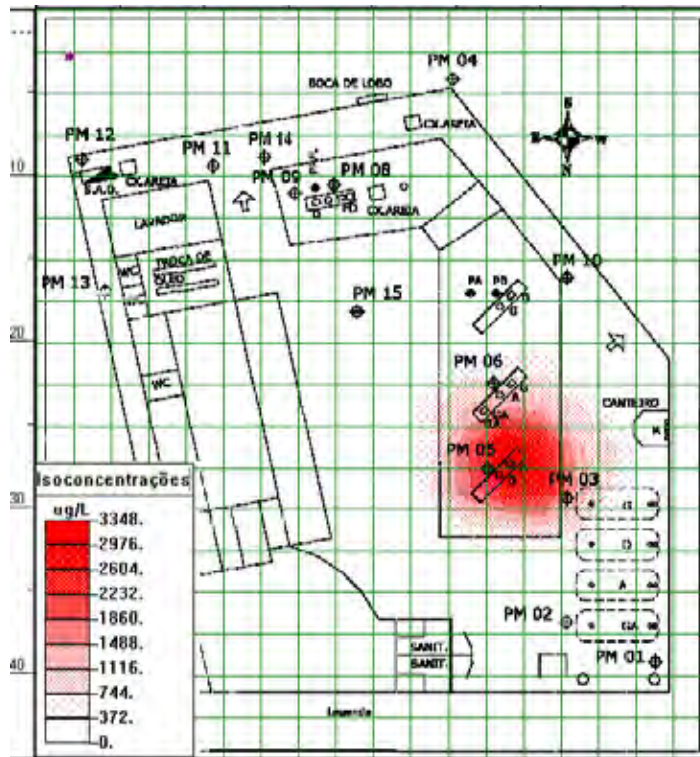


Figura 24- Pluma de contaminante de Benzeno – Posto 02

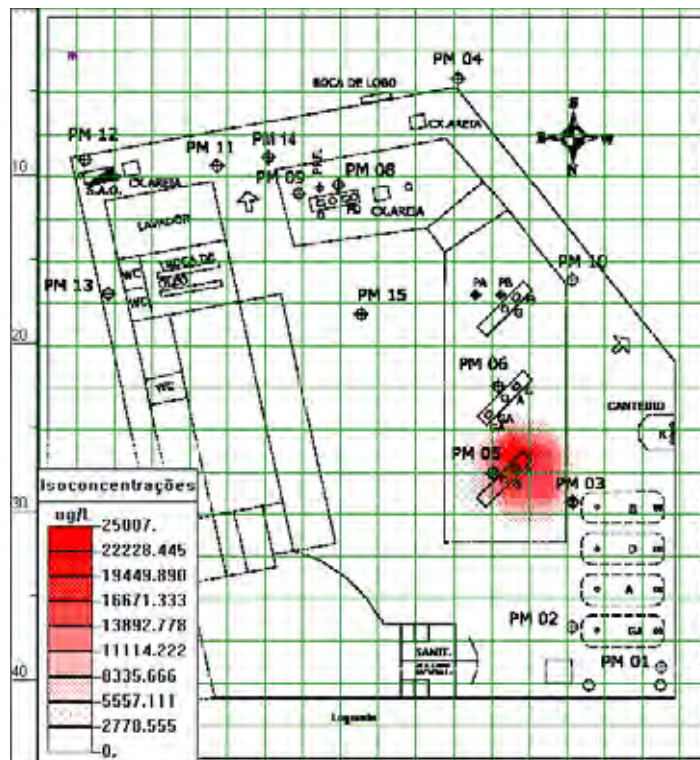


Figura 25 - Pluma de contaminante de Tolueno – Posto 02

Comparando as maiores concentrações dos compostos BTEX com os valores das concentrações dos compostos no primeiro nível (Nível 1) da metodologia da ACBR para ambientes comerciais, conforme Tabela 9, verificou-se que: o Benzeno apresentou valores acima dos permitidos nos cenários de ingestão de água subterrânea, contato dérmico com água subterrânea e de inalação de vapores em ambientes fechados à partir da água subterrânea; o Tolueno apresentou valores acima do permitido para o cenário de ingestão de água subterrânea; o Etilbenzeno apresentou valores acima dos permitidos nos cenários de ingestão de água subterrânea e de contato dérmico com água subterrânea; os Xilenos apresentaram valores abaixo dos previstos.

Na Tabela 17 são apresentados os resultados da técnica de remediação implantada para a remoção da fase livre, no período de fevereiro de 2005 a setembro de 2007.

Tabela 17- Resultados da técnica de remediação implantada pela Construferr para a remoção da fase livre

Dia da visita	NA* (PM09) (m)	Espessura fase livre PM 09 (cm)	Volume bombeado por período (água + óleo) (L)	Volume total bombeado (água + óleo) (L)	Volume de fase livre removido por período (óleo sem água) (L)	Volume total de fase livre removido (óleo sem água) (L)
17/fev/05	1,40	-	19353,60	19353,60	-	-
4/mar/05	1,29	10,00	10368,00	29721,60	250,00	250,00
4/abr/05	0,82	5,00	21427,20	51148,80	150,00	400,00
24/mai/05	1,30	3,00	28800,00	79948,80	100,00	500,00
14/out/05	1,15	35,00	13824,00	93772,80	130,00	630,00
18/out/05	0,95	30,00	1626,40	95399,20	20,00	650,00
19/out/05	0,90	18,00	345,60	95744,80	44,00	694,00
24/out/05	1,10	12,00	2032,90	97777,70	16,00	710,00
22/nov/05	1,12	1,00	13363,20	111140,90	80,00	790,00
5/dez/05	1,05	película	5990,40	117131,30	40,00	830,00
12/jan/06	1,25	0,00	6005,20	123136,50	0,00	830,00
26/jan/06	1,15	15,00	8002,60	131139,10	0,00	830,00
17/fev/06	1,20	5,00	5500,20	136639,30	20,00	850,00
3/mar/06	1,16	4,00	4329,60	140968,90	5,00	855,00
16/mar/06	1,00	4,00	4852,00	145820,90	5,00	860,00
20/mar/06	1,03	1,00	1384,60	147205,50	0,00	860,00
5/abr/06	1,17	0,00	3858,40	151063,90	0,00	860,00
5/mai/06	1,44	0,00	20736,00	171799,90	0,00	860,00
22/mai/06	1,65	3,00	11750,40	183550,30	10,00	870,00
9/jun/06	1,23	2,00	24883,20	208433,50	20,00	890,00

Tabela 17- Resultados da técnica de remediação implantada pela Construferr para a remoção da fase livre

Dia da visita	NA* (PM09) (m)	Espessura fase livre PM 09 (cm)	Volume bombeado por período (água + óleo) (L)	Volume total bombeado (água + óleo) (L)	Volume de fase livre removido por período (óleo sem água) (L)	Volume total de fase livre removido (óleo sem água) (L)
14/ago/06	1,32	8,00	45619,20	254052,70	60,00	950,00
25/ago/06	1,63	película	3801,60	257854,30	20,00	970,00
11/out/06	1,10	0,00	23204,57	281058,87	30,00	1000,00
27/out/06	1,35	película	5529,60	286588,47	15,00	1015,00
13/dez/06	1,05	película	16243,20	302831,67	5,00	1020,00
11/jul/07	1,22	película	72576,00	375407,67	5,00	1025,00
3/ago/07	1,24	0,00	7948,80	383356,47	5,00	1030,00
10/ago/07	1,20	0,00	2419,20	385775,67	5,00	1035,00
27/ago/07	1,35	0,00	8294,40	394070,07	5,00	1040,00
13/set/07	1,22	filme	11750,40	405820,47	5,00	1045,00

- Não medido;

Em relação ao monitoramento da fase livre, de fevereiro/2005 a setembro/07, observou-se sua redução. A aplicação da técnica de bombeamento e tratamento permitiu a retirada de 1.045 litros de óleo. Para tanto, foram bombeados, em média, 430 L de água contaminada por dia. A água retirada durante o bombeamento foi tratada e posteriormente injetada na área, possibilitando, assim, o aumento dos poros e do processo de biodegração (ABDANUR, 2005; TROVÃO; 2006).

Cabe ressaltar que a espessura livre medida no poço de monitoramento (espessura aparente) é sempre maior que a espessura real contida no subsolo, haja vista que o produto sobrenadante migrará para dentro do poço até que seja atingido equilíbrio de densidades. Quanto maior a altura da franja capilar maior essa diferença. Na Figura 26, observa-se a variação da fase livre ao longo do período de monitoramento.

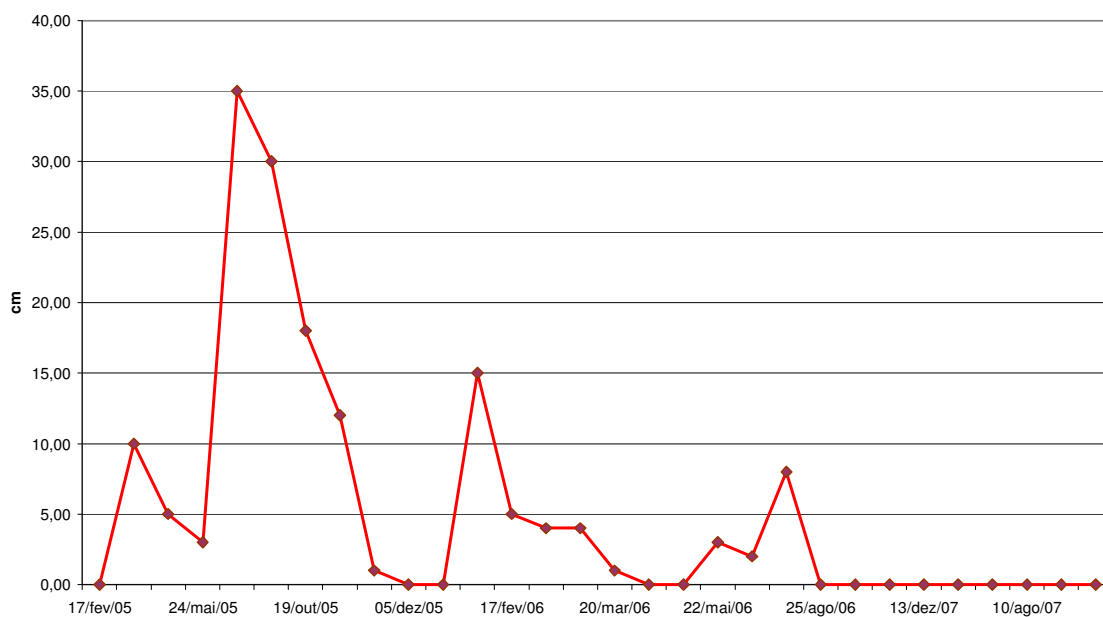


Figura 26 - Medições da espessura da fase livre

Na Figura 27 é apresentada a comparação entre o volume de fase livre removido por período *versus* volume de fase livre acumulado. Observou-se que os valores maiores de extração da fase livre corresponderam ao início da implantação do sistema de remediação.

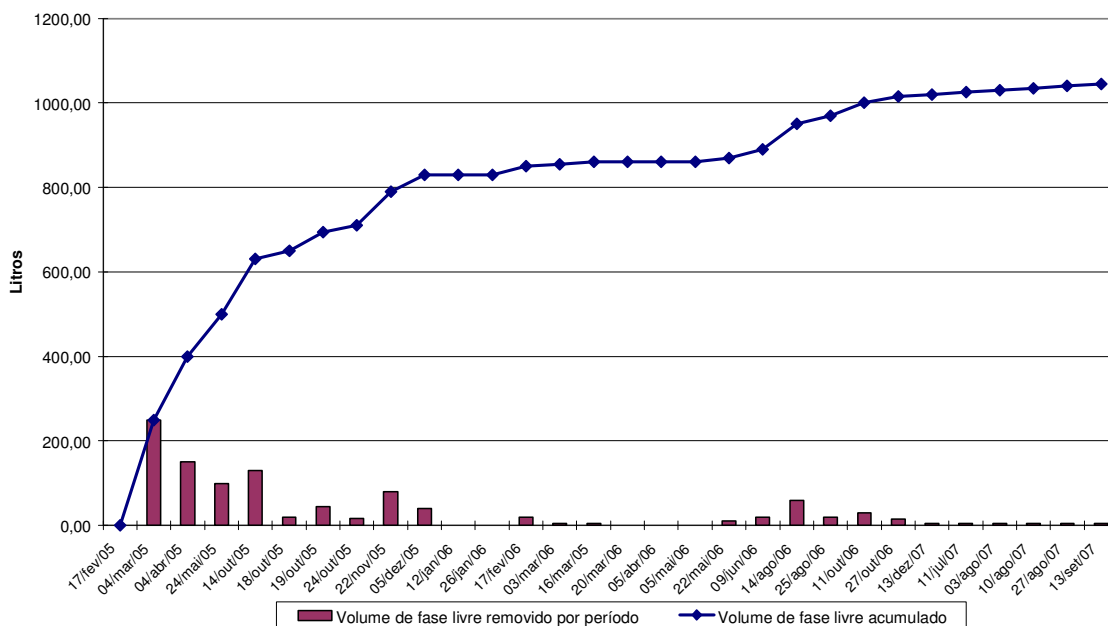


Figura 27 – Volume de fase livre removido por período x Volume de fase livre acumulado

A partir de dezembro/06 o volume de óleo bombeado estabilizou-se com 5 litros, onde a espessura da fase é praticamente nula. Esta estabilidade indica que a técnica empregada foi eficiente para a retirada da fase livre. O sistema de remediação implantado de bombeamento e tratamento também auxiliou no processo de atenuação da fase dissolvida, devido à reinjeção da água tratada à montante do ponto de bombeamento, auxiliando no processo de biodegradação.

4.3 Análise comparativa dos dois estudos de caso

Comparando-se os resultados dos dois estudos de caso observou-se que a constituição do meio físico é de extrema importância na migração dos contaminantes, uma vez que o tipo de solo pode impedir ou possibilitar o avanço das plumas. Enquanto a camada de solo rico em argila pode impedir, ou até mesmo confinar a migração de fluidos, a camada de solo arenoso não impede e nem confina a migração destes contaminantes (TSUTSUMI, 2006).

As características geológicas locais também foram determinantes para a definição do número de poços de monitoramento, sendo que para o primeiro estudo de caso foram necessárias as coletas de amostras em apenas três poços de monitoramento enquanto que, para o segundo, foi necessária a instalação de quatorze poços de monitoramento.

Outro fato preponderante para a definição do número de poços de monitoramento do Posto 02 foi o vazamento ocorrido no ano de 2004 com posterior contenção deste vazamento e implantação de projeto de remediação de bombeamento e tratamento. Foram instalados seis poços de monitoramento para a detecção de plumas de contaminação em área circunvizinha ao posto. Tal preocupação mostrou-se válida, pois o PM 14 apresentou concentrações de BTEX acima dos valores estabelecidos pela CETESB e pela Resolução CONAMA N° 396/08.

Em relação ao estudo de caso 01 (posto de combustível localizado em Guaratinguetá) observou-se que, durante o monitoramento, as concentrações dos contaminantes nas águas subterrâneas apresentaram aumento para os compostos Benzeno e Tolueno, e diminuição para os compostos Etilbenzeno e Xileno. Apenas o Tolueno apresentou concentrações abaixo dos valores de intervenção da CETESB, dos valores na Resolução CONAMA N° 396/2006 e pela ACBR, Nível I.

Tendo em vista que o cenário temporal de monitoramento (15 meses) é relativamente pequeno e que foram realizadas somente duas coletas durante este intervalo, as quais indicaram o aumento das concentrações de alguns compostos, a continuidade do monitoramento se faz necessária para análise desta variação.

Em relação ao estudo de caso 02 (posto de combustível localizado em Caraguatatuba) também se observou que, durante o monitoramento de 46 meses e quatro coletas, houve uma grande variação nas concentrações de vários compostos. Somente para o PM 05 notou-se certa tendência de diminuição das concentrações para todos os contaminantes, onde houve um pico em abril/2006 e queda nas coletas subsequentes dos contaminantes, exceto o Tolueno que apresentou uma pequena elevação em novembro/2008. Em relação aos outros

poços de monitoramento não foi possível definir tal tendência. Os valores de concentrações dos compostos BTEX estiveram acima dos valores de intervenção da CETESB e dos previstos na Resolução CONAMA N° 396/2006 e nas ACBR, Nível I, durante a maior parte do monitoramento.

Em relação ao avanço das plumas de contaminantes, observou-se que, para os dois estudos de caso, as mesmas obedeceram ao sentido do fluxo subterrâneo. Isto indica que os contaminantes foram dissolvidos na água subterrânea e transportados de acordo com sua velocidade, respeitando as condições de transporte advectivo e os processos de dispersão mecânica e difusão molecular (MACKAY *et al.*, 1985; DEMUELENAERE, 2004; INGEBRITSEN E SANFORD, 1999).

O processo de sorção e retardo foi constatado para o estudo de caso 01, onde a adsorção de parte dos contaminantes dissolvidos permitiu a biodegradação dos contaminantes Etilbenzeno e Xileno, tendo o Benzeno como possível produto da biodegradação. Cabe destacar que o Benzeno, dentre os compostos BTEX, é o que possui maior solubilidade e viscosidade, sendo assim, maior possibilidade de avanço de sua pluma.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

5.1 Considerações

Esta dissertação estudou o processo de monitoramento de postos de combustíveis de acordo a metodologia da CETESB para licenciamento ambiental por meio da análise de dois estudos de caso. As análises dos dados referentes a estes estudos permitiram avaliar as principais interações que ocorrem no processo de contaminação do solo e das águas subterrâneas.

Os resultados mostraram que o transporte dos contaminantes foi realizado por meio dos processos de advecção, dispersão mecânica e difusão molecular e sorção, onde as características geológicas, as propriedades físico-químicas do contaminante e as condições ambientais do meio definiram o avanço das plumas de contaminação.

Observou-se que, para o estudo de caso 01, a camada de solo predominante é composta por argila siltosa, a qual permitiu a retenção do avanço da pluma de contaminantes, possibilitando o processo de biodegradação dos contaminantes BTEX. Em relação ao estudo de caso 02, observou a necessidade de um maior número de poços de monitoramento para delimitação da pluma de contaminação devido às características dos sedimentos quaternários constituídos por areia grossa, a qual possui baixa retenção de fluidos. Além disto, este posto possui um histórico de vazamento e posterior implantação de projeto de remediação.

A técnica de remediação aplicada não gerou um passivo ambiental, pois a água contaminada bombeada foi tratada e, posteriormente, injetada na área à montante da pluma da fase livre, auxiliando, assim, no processo de biodegradação.

5.2 Conclusões

Nos dois estudos de caso, a metodologia da CETESB implantada para análise de monitoramento ambiental foi eficaz, pois possibilitou a detecção dos contaminantes existentes nas áreas, bem como, o sentido do seu fluxo, permitindo, assim, avaliar quais as medidas necessárias para a diminuição do impacto destas contaminações. Observou-se que, nos dois estudos de caso, as plumas de contaminantes dissolvidas possuíam o mesmo sentido do fluxo do aquífero, tendo como principais fontes de vazamento os tanques de óleo diesel e gasolina e as bombas de abastecimento.

Observou-se a ausência de VOCs nos dois estudos de caso, onde se pode concluir, com base nos dados, que o local não apresentou condições propícias para a volatilização dos contaminantes.

Somente o estudo de caso 02 apresentou a presença de fase livre, próxima à bomba de óleo diesel. O sistema de remediação implantado, bombeamento e tratamento, mostrou-se eficiente na redução da espessura da fase livre, onde foram bombeados 1.045 L, representando redução de, aproximadamente, 98% em relação ao primeiro volume de contaminante bombeado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS. **O que são águas subterrâneas.** Disponível em: <http://www.abas.org.br/educacao.php#ind21> acesso em 20/0/2007.

ABDANUR, A. **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de Petróleo:** Estudo de caso na refinaria Duque de Caxias /RJ. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005, 156p.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.786 - Posto de serviço - seleção de equipamentos e sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis.** Brasil, 1997.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13.895 – Construção de poços de monitoramento e amostragem.** Brasil, 1997.

ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y., PONÇANO, V.L.; DANTAS, A. S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; MELO, M.S.; BISTRICHI, C.A. – **Mapa Geológico do Estado de São Paulo. Escala 1:500.000.** Nota Explicativa. Governo do Estado de São Paulo, IPT.126 p. 1981.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal da qualidade dos combustíveis automotivos brasileiros.** Brasília, 2007, 48p.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 40 .** Brasília, 2008, 5p.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° 21** . Brasília, 2009, 5p.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D.B.; NANINI, A.S. **Contaminação dos solos por LNAPL: Discussão sobre Diagnóstico e Remediação**. 2000. Disponível em: <http://www.azambuja.com.br/acervo/geosul2000.pdf> acesso em 10/04/ 06.

CAPUTO, H.P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. Rio de Janeiro:LTC, 1973, 234p.

CETESB. **Manual do gerenciamento de áreas contaminadas**. CETESB, 2001.

CETESB. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2001-2003**. São Paulo: CETESB, 2004, 211p.

CETESB. **Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005.

CETESB. **Relação de Áreas Contaminadas**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp acesso em 07/09/2006.

CETESB. **Ações Corretivas Baseadas em Risco (ACBR) aplicadas às áreas contaminadas com derivados de petróleo e outros combustíveis líquidos – procedimento**. São Paulo: CETESB, 2006, 59p.

CETESB. **Procedimento para identificação de passivos ambientais em estabelecimento com SASC**. Roteiro IV e anexos. São Paulo: CETESB, 2006.

CETESB. Levantamento estatístico dos atendimentos emergenciais no estado de São Paulo: 1978 a novembro de 2008. CETESB, 2008.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 273.** Brasília, 2000, 4p.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 396.** Brasília, 2008, 4p.

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

DEMUELENAERE, R.G. de A. **Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais do Rio Janeiro.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Civil). PUC, Rio de Janeiro, 2004, 120p.

ESTADO DE SÃO PAULO – **Mapa de Vulnerabilidade e Risco de Poluição das Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.** Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, IG/CETESB/DAEE. 129p.1997.

FATMA. **Instrução Normativa Nº 01: Comércio de combustíveis líquidos e gasosos em postos de abastecimento, postos de revenda, postos flutuantes e instalações de sistema retalhista, com ou sem lavagem e/ou lubrificação de veículos.** Santa Catarina: FATMA, 2009. 22p.

FAUST, C.R. **Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: a numerical model.** Water Resources, 1985, Vol. 21, p.587-596.

FEENSTRAS, S.; MACKAY, D.M.; CHERRY, J.A. **A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentration in soil samples.** Groundwater Monit. Rev.,11(2), 1991, p.128-136.

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

FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology.** New York: Macmillan, 1993, 458p.

FITTS, C.R. **Groundwater Science.** Amsterdam: Academic Press, 2002, 450p.

FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. **Groundwater.** Prentice-Hall, 1979, 604p.

GOUVEIA, J.L.N. **Atuação de equipes de atendimento emergencial em vazamentos de combustíveis em postos e sistemas retalhistas.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Saúde Pública). USP, São Paulo, 2004, 214p.

GUIGUER, N. **Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamentos em Postos de Abastecimento.** Waterloo Hydrogeologic, Inc, 1996, 356p.

HUTLEY, D.; HAWK, R.N.; CORLEY, H.P. **Nonaqueous phase hydrocarbon in a fine-grained sandstone:** 1. Comparison between measured and predicted saturations and mobility. Groundwater, v.32, n.4, 1994, p.626-634.

INGEBRITSEN, S.E; SANFORD, W.E. **Groundwater in geologic process**. New York: Cambridge University Press, 1999, 341p.

IAP. **Licenciamento de posto e/ou sistemas retalhistas de combustíveis**. Paraná: IAP, 2004, 34p.

IPT. **Geologia das Folhas Jacareí (SF-23-Y-D-II-3), Tremembé (SF-23-Y-B-V-4), Taubaté (SF-23-Y-D-II-2) e Pindamonhangaba (SF-23-Y-B-VI-3), escala 1:50.000, Estado de São Paulo**. IPT, Relatório 28732, São Paulo , 2 vol., 276p. 1990.

IRITANI, M. A. **Modelação matemática tridimensional para a proteção das captações de água subterrânea**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, USP. 200p. 1998.

KOLESNIKOVAS,C. **Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada a gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrologia). São Paulo, USP, 2006. 266p.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. **Transport of organic contaminants in groundwater**. Environmental Science and Technology, v.19, n.5, 1985, p.384-392.

MARQUES, C.E.B.; PUGAS, C.G.S.; da SILVA, F.F.; MACEDO, M.H.A; PASQUALETTO, A. **O licenciamento ambiental dos postos de revenda varejista de combustíveis de Goiânia**. 2008. 31p.

MERCER, S.W.; COHEN, R.M. **A review of immiscible fluids in the subsurface:** properties, models, characterization and remediation. Journal of Contaminants Hydrology, v.6, 1990, p.107-163.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. **Águas subterrâneas: um recurso a ser conhecido e protegido.** Brasília: MMA, 2007, 40 p.

MOREIRA-NODERMANN, L.M. **A Química e o Meio Ambiente.** Geoquímica Brasilienses, v.1, n.1. 1987

NAMBI, I.M.; POWERS, S.E. **NAPL dissolution in heterogeneous systems:** an experimental study in a simplified heterogeneous system. Journal Contaminants Hydrology, v.44, n.2, 2003, p.161-184.

NEIVA, J. **Conheça o petróleo.** Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 5 ed.^a, 1986.

NETTO, C.C.; BALDESSAR, F.; LUCA, L.A. **Estudo qualitativo de segurança em postos revendedores de combustíveis.** Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança no Trabalho). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Curitiba, 2005, 99p.

OLIVEIRA, E. **Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo.** Dissertação de Mestrado. USP/IGC,1992.p.112.

PEDROSA, T.R.M.A.M; CASTRO, D.L. de; BRANCO, R.M.G.C. **Caracterização de plumas de contaminantes de hidrocarbonetos em postos de abastecimento em Fortaleza, usando o método do Radar de Penetração do Solo (GPR).** Revista de Geologia, Vol.19. N.1, p-73-86,2006.

PÉREZ, E.P. **Substituição do diesel usado nos queimadores industriais por álcool combustível.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica). UNESP, Guaratinguetá, 2007, 235p.

PIMENTA, C.F. **Curso de hidráulica geral – volume I.** CTH, 1978, 480p.

POTTER, T.L.; SIMMONS, K.E. **Composition of petroleum mixtures.** Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, V.3, 1998.

POWER, S.E.; LOUREIRO, C.O.; ABRIOLA, L.M.; WEBER, W.J. **Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems.** Water Resources Research, 27(4), 1991, p.463-477.

QUEIROZ, P.I.B. **Um método numérico para análise de adensamento e transporte de contaminantes no solo.** Tese de Doutorado (Doutor em Ciências) ITA, São José dos Campos, 2002, 166p.

RICCOMINI, C. **O Rift Continental do Sudeste do Brasil.** Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, USP. 256p. 1989.

SANTOS, A.H.P. dos. **Simulação composicional para transporte de hidrocarbonetos em aquíferos.** Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Petróleo). UNICAMP, Campinas, 1998, 132p.

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

SEAGREN, E.A.; RITTMAN, B.E.; VALOCHI, A.J. **Quantitative evaluation of flushing and biodegradation for enhancing in situ dissolution of nonaqueous liquids.** Journal of Contaminants Hydrology, v.2, 1994, p.103-132.

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Ambiental). UFSC, Florianópolis, 2005, 192p.

SILVA, J.A.F. (a). **Sistematização e avaliação de técnicas aplicadas à caracterização e diagnóstico de área contaminada por hidrocarbonetos de petróleo.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Geociências), USP/IGC, 2002, 160p.

SILVA, R.L.B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N; BRILHANTE, O.M. **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil.** Caderno Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2002, p.1599-1607.

SILVA, M. A. B. **Sistema de classificação Fuzzy para áreas contaminadas.** Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005, 221p.

SOLOMONS, T.W.G. **Organic Chemistry.** New York: John Wiley, 1996, 777p.

SOUZA, F.C.H.O. **Estudo da recarga do aquífero Caçapava utilizando dados de automação dos poços.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências Ambientais). UNITAU, Taubaté, 2002.

TSUTSUMI, M. **Hidráulica dos Solos.** Mecânica dos solos I. UFJF, Rio de Janeiro. 2006

TROVÃO, R.S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos, São Paulo.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mineral). USP, São Paulo, 2006, 224p.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Light nonaqueous phase liquids.** EPA, Washington, 1995, 28p.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Low-flow (minimal drawdown) groundwater sampling procedures.** EPA, Washington, 1996, 12p.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Building on the past to protect: the future celebrating 20 years of progress.** New York: USEPA, 2004.

WATSON, I.; BURNETT, A.D. **Hydrology: an environmental approach, theory and applications of ground water and surface water for engineers and geologists.** New York: Boca Raton, 1995.

WEBER Jr, W.J.; MCGINLEY, P.M.; LYNN, E.K. **Sorption phenomena in subsurface systems:** concepts, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, v.25, n.5, 1991, p.499-528.

**ANEXO A – Procedimentos CETESB para amostragem de solo e
águas subterrâneas**

Ações Necessárias

O método proposto é constituído pelas seguintes tarefas, a serem executadas conforme a seqüência:

- Estabelecimento da rede de pontos de medição; e
- Medição de gases no solo.

Tarefa 1 - Estabelecimento da Rede de Pontos de Medição

A área a ser considerada deve ser a área total do terreno, excetuando-se os postos revendedores situados em rodovias, os postos de abastecimento e as instalações de sistemas retalhistas. Para estes estabelecimentos, a área a ser considerada refere-se às áreas de tancagem, de abastecimento, de descarga, de lavagem de veículos e de troca de óleo.

A área a ser considerada deve compreender o polígono retangular que circunscreva estas áreas, acrescido de 10 metros em cada um de seus lados. Caso as áreas referentes às atividades indicadas não sejam contíguas, deve-se determinar a área de cada atividade, acrescentando-se 10 metros a cada um de seus lados.

Nessas áreas os pontos de medição de gases devem ser dispostos conforme uma malha regular, quando possível, com espaçamento de no máximo 5 metros. Circunscrevendo essa malha, deve ser implantada uma malha adicional com espaçamento de 10 metros, visando a delimitação da pluma de gases. Sempre que forem observadas anomalias, a malha deve ser adensada para melhor caracterização da pluma de gases.

Deve-se atentar para os riscos inerentes à realização de perfurações nessas áreas, sendo desaconselhada sua execução quando não se tiver certeza de que tubulações ou equipamentos enterrados não serão atingidos.

Os pontos de medição devem ser locados a 1 metro de qualquer utilidade identificada durante o reconhecimento da área, de forma a permitir uma perfuração segura, dada à incerteza inerente ao processo de reconhecimento e à variabilidade das instalações.

Tarefa 2 - Medição de Gases no Solo

A perfuração deve ser realizada por meio de métodos seguros e compatíveis com as condições da área.

A medição dos gases do solo deve ser realizada por meio de um dos seguintes procedimentos:

- Sonda constituída de um tubo aberto de pequeno diâmetro (2,5 cm ou menos) e uma mangueira de material plástico (nylon ou teflon). A sonda deve ser cravada a um metro abaixo da superfície do terreno, sendo parcialmente retirada (aproximadamente 25 cm) ao ser atingida essa profundidade e realizada a medição por meio de analisadores de gases adaptados à mangueira.
- Perfuratriz com broca de 16 mm de diâmetro, sonda metálica de 10 mm de diâmetro, com 16 perfurações de 3 mm de diâmetro cada nos últimos 40 cm de sua extremidade inferior, e mangueira de material plástico (nylon ou teflon). O piso e o solo subjacente devem ser perfurados até a profundidade de 1 metro, devendo, imediatamente após a retirada da perfuratriz, ser introduzida a sonda e realizada a medição por meio de analisadores de gases adaptados à mangueira.

Os analisadores de gases devem ser mantidos, operados e calibrados de acordo com as recomendações do fabricante, contidas no manual do equipamento. Antes de se efetuar cada leitura deve ser verificada a leitura do zero do equipamento. Caso a medição seja diferente de zero, a mangueira da sonda deve ser trocada.

Os gases do solo podem ser uma mistura dos compostos orgânicos contidos no sistema de armazenamento subterrâneos de combustíveis com outros compostos de fontes não relacionadas a combustíveis. O sulfeto de hidrogênio e o metano (oriundos de esgotos das proximidades) são exemplos de compostos usualmente encontrados em trabalhos realizados em áreas urbanas. A presença desses compostos pode determinar anomalias falso-positivas de gases no solo.

Desta forma, recomenda-se a eliminação do metano no momento das medições, quando o equipamento empregado a permitir. Em relação ao sulfeto de hidrogênio, deve ser observada a presença de rede de esgoto próxima aos locais onde os resultados da medição forem elevados, reportando-se este fato no relatório (**Tarefa 6**).

Ao final de cada medição de gases, os furos devem ser preenchidos com uma calda de cimento ou bentonita umedecida, evitando-se que os produtos que eventualmente sejam derramados atinjam o subsolo por meio desses furos.

Método Convencional

Purgar 3 volumes da água existente no interior do poço, com a finalidade de assegurar que toda a água que por ventura esteja estagnada no poço seja removida, possibilitando a coleta de uma amostra representativa de água. Esta purga deve ser realizada de forma uniforme e em vazões compatíveis com a capacidade do poço em repor água. O objetivo é que este trabalho seja realizado sem causar grande rebaixamento do nível de água no interior do poço, evitando o efeito cascata que pode ocorrer na seção filtrante nesta situação e, conseqüentemente, a aeração das amostras e perda de compostos orgânicos voláteis. Esta purga também deve ser feita de forma a evitar a criação de fluxo turbulento na área de recarga do poço (pré-filtro), evitando o arraste de sedimento para o seu interior. Desta forma, equipamentos como bailer e válvulas de pé devem ser evitados nesse procedimento. Desde que utilizado com o cuidado necessário, o bailer pode ser empregado na coleta de amostras, devendo ser empregado um bailer distinto daquele eventualmente utilizado na purga. As válvulas de pé não devem ser empregadas na amostragem.

Purga de Baixa Vazão (Micropurga)

Neste método procede-se uma purga controlada do poço, utilizando-se baixas vazões de bombeamento, ligeiramente inferiores à capacidade de produção do poço, causando o mínimo de rebaixamento possível. Durante esse procedimento, diversos parâmetros químicos indicadores devem ser monitorados, com a finalidade de definir o momento da coleta da água (água representativa da formação). Nesse procedimento deve ser utilizada necessariamente uma célula de fluxo.

A purga é concluída quando se atinge a estabilidade hidrogeoquímica, que é avaliada pela determinação sistemática dos seguintes parâmetros: temperatura, pH, condutividade específica, EH, oxigênio dissolvido (OD) e turbidez. O quadro 1 apresenta os critérios de estabilização definidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA.

Quadro 1 - Critérios de Estabilização (fonte: EPA, 2000)

Parâmetro	Variação permitida
pH	0,1 unidades
Condutividade elétrica	3%
Potencial oxi-redução (EH)	10 milivolts
Turbidez	10% (quando a turbidez for maior que 10 UTN)
Oxigênio dissolvido	0,3 mg/L

Os parâmetros pH e temperatura são geralmente insensíveis para indicar o término da purga pois tendem a estabilizar rapidamente, ou mesmo não sofrem alterações perceptíveis.

O rebaixamento da coluna d'água no poço durante a purga não deve ser limitado a um valor arbitrário. O rebaixamento deve ser observado e registrado para cada poço da rede de poços de monitoramento, sendo importante se alcançar a estabilização do nível d'água durante a purga.

Finalmente, as amostras são coletadas para a determinação de parâmetros em laboratório. A qualidade das amostras não deve ser alterada pelo frasco, transporte, temperatura e tempo decorrido entre a coleta e a análise.

Purga mínima

Aplicável, especialmente, aos poços de monitoramento com baixa recarga.

Em algumas áreas, os poços de monitoramento são instalados em formações com condutividade hidráulica muito baixa. Nesses poços, a aplicação dos procedimentos normais de purga e amostragem levam ao completo esgotamento dos poços, inclusive na seção filtrante.

Tal fato leva a um aumento significativo do gradiente hidráulico em volta do poço, alterando o fluxo natural da água na formação e no pré-filtro, que passa a ser turbulento na região imediatamente adjacente ao poço, podendo arrastar sedimentos para o interior do poço. Durante a extração, contaminantes ligados à matriz sólida serão somados àqueles em fase dissolvida, uma vez que as amostras não podem ser filtradas.

Os procedimentos recomendados para a amostragem de poços deste tipo variam muito, mas, na maioria dos casos, recomenda-se que seja feita a remoção de toda a água do poço durante a purga, e então proceda-se à amostragem tão logo haja volume de água suficiente no poço, uma vez que a purga de vários volumes nesses poços não pode ser efetuada em tempo razoável devido à baixa recarga.

A secagem dos poços pode causar uma série de problemas na qualidade das amostras:

- O tempo necessário para a recuperação do volume de água necessária para a amostragem pode ser muito elevado, afetando as características químicas das amostras por um tempo de exposição prolongado da água às condições atmosféricas. Em muitos casos, o poço pode não produzir volume de água suficiente em um período de tempo razoável.
- O esgotamento do poço pode causar um efeito de cascata na água que está adentrando no poço, resultando na perda de gases dissolvidos, na mudança do estado de oxidação e na alteração da concentração das substâncias de interesse, decorrente da oxidação de metais dissolvidos e da perda de compostos orgânicos voláteis;
- A drenagem da água do pré-filtro localizado ao redor da seção filtrante pode resultar no aprisionamento de ar nos espaços porosos, que poderia causar um ligeiro aumento na concentração de oxigênio dissolvido e no estado de oxidação.
- Resulta na elevação da turbidez da amostra pela alteração do regime de fluxo da formação e na suspensão de sólidos presentes no fundo do poço.
- Dependendo de onde é a entrada de água no aparelho utilizado na purga, ele pode não ser capaz de remover toda a água do poço, resultando em uma mistura do volume remanescente de água com a aquela que está entrando no poço durante a recuperação.

A purga do poço até o seu esgotamento pode resultar em uma alteração química significativa da água que entra no poço durante a sua recuperação e que será coletada em seguida.

Desta forma, ainda que os procedimentos estabeleçam que deve ser efetuada a total remoção de água nestes poços, os resultados obtidos com este procedimento são incertos. Algumas agências reguladoras americanas sugerem que tal procedimento seja evitado devido aos efeitos que podem causar na qualidade das amostras coletadas para a determinação de parâmetros sensíveis.

Método de Amostragem de Purga Mínima

Nos casos em que mesmo utilizando-se uma purga com vazões baixas possa ocorrer o secamento do poço, a água já existente na região da seção filtrante do poço representa a melhor alternativa para se coletar uma amostra de água subterrânea representativa da formação local. Nessas situações, o método de amostragem de purga mínima é a melhor forma de coletar uma amostra desses poços sem causar distúrbios significativos na coluna de água e sem causar um rebaixamento que possa alterar a característica das amostras coletadas.

A amostragem de Purga Mínima requer a remoção do menor volume possível de água, previamente ao início da coleta. O volume a ser coletado geralmente é limitado ao volume do sistema de amostragem (câmara da bomba e tubo de descarga por exemplo). Após a eliminação deste volume de água, a amostragem é realizada, uma vez que se assume que a água bombeada (existente no interior do poço na zona da seção filtrante) é representativa da formação. Neste procedimento de amostragem as vazões de bombeamento devem ser menores do que 100 mL/minuto. Devido ao fato de formações com baixa condutividade hidráulica não produzirem água suficiente para atender a demanda mesmo quando o bombeamento ocorre em baixas vazões, o rebaixamento do nível da água não pode ser evitado. Desta forma, com a finalidade de avaliar a quantidade de água disponível para a amostragem, deve ser efetuado o cálculo do volume de água existente na seção filtrante acima da profundidade de captura do equipamento utilizado. Somente este volume será coletado e a amostragem deve parar no momento em que este nível seja atingido.

O método de amostragem por purga mínima, consiste na coleta de água existente somente na seção filtrante, e deve evitar o esgotamento total do poço.