

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO USO DAS LEITURAS
DE COV (COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS)
EM CAMPO NA INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE
LOCAIS COM SUSPEITA DE CONTAMINAÇÃO POR
ÓLEO DIESEL**

Sueli Roberta da Silva



Orientador: Prof. Dr. Uriel Duarte

Co-orientadora: Mônica Betterelli

**MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-36/2002)**

SÃO PAULO
2002

TF
S586
SR.e

DOAÇÃO
160105P
Data: 20/12/2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Instituto de Geociências

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO USO DAS LEITURAS DE
CONCENTRAÇÕES DE COV (COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS)
EM CAMPO NA INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR DE LOCAIS COM
SUSPEITA DE CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO DIESEL**

Sueli Roberta da Silva



Monografia de Trabalho de Formatura

(TF 2002-02)

Orientador: Prof. Dr. Uriel Duarte (GSA/IG)

Co-orientadora: Mônica Betterelli

São Paulo

2002

DEDALUS - Acervo - IGC



30900030562

De acordo:

Aluna: Sueli Roberta da Silva

Orientador: Prof. Dr. Uriel Duarte

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sueli Roberta da Silva". It consists of stylized letters "S" and "R" at the top, followed by "Robert" and "da Silva" below.

Dedico este trabalho aos meus pais, João e Julia

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar, à paciência e dedicação dos meus pais.

Para a conclusão deste trabalho foram indispensáveis a ajuda do Guilherme C. Bechara (Mamilo), Mônica B. Gallo e do Jucelino. Muito obrigada pela ajuda que me deram.

Agradeço também aos professores que participaram de forma significativa para minha formação acadêmica : Prof. Dr. Paulo Roberto dos Santos, Prof. Dr. Canuto, Prof. Dr. Rocha Campos, Prof. Dr. Sonia, Prof. Dr. Lilian, Prof. Dr. Bitencourt e o Prof. Dr. Uriel Duarte.

É muito difícil expressar o quanto cada pessoa que faz parte da minha história é importante. Desde já sinto saudades e agradeço a todos. Em especial à Andréa, Camila, Daniela, Rogério G. Azzone, Conrado, Sérgio (Morttis), Rogério Dudas, Jorge (Perdido), Douglas (Cinco), Shanty, Nicolas, Placenta, Ivo Trodorstof (Mexinha), Alexandre Tomio, Mika, Sibele, Débora Baré, José Angelo, Sushi. Sei que provavelmente devo ter esquecido o nome de alguém, isso sempre acontece, desde já deixo o meu muito obrigado a você também.

ÍNDICE

1. IDENTIFICAÇÃO	4
2. RESUMO	5
3. ABSTRACT	6
4. INTRODUÇÃO	7
4.1 Relevância do Projeto	7
4.2 Objetivos	9
5. COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES	10
5.1. Propriedades Físicas	12
5.2 TPH – HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO	15
5.3 BTXE (Benzeno, Tolueno, Xilenos, Etilbenzeno).....	16
5.5 A Investigação Preliminar	18
6. METODOLOGIA	19
7. DESENVOLVIMENTO DO PROJETO	25
7.1. Atividades Realizadas no Período	25
8. RESULTADOS OBTIDOS	35
9. INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÕES	36
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

TABELAS

Tabela 4.2.1 - Valores Orientadores de Intervenção para os Compostos BTXE.

Tabela 5.1 - Percentual relativo dos compostos BTXE em cada fase, exceto a fase Livre.

Tabela 5.1.1 - Propriedades de alguns compostos derivados de petróleo.

Tabela 5.1.2 - Principais características dos hidrocarbonetos dos hidrocarbonetos totais de petróleo.

Tabela 5.3.1 - Composição e uso de alguns destilados de petróleo.

Tabela 6.1 - Fatores de resposta e limites de detecção para alguns combustíveis no PetroFLAG.

Tabela 7.1.1 - Dados obtidos durante as sondagens realizadas.

Tabela 7.1.2 - Dados obtidos em laboratório.

Tabela 7.1.3 - Cronograma das atividades do projeto.

FIGURAS

Figura 5.1 – Seção esquemática de um vazamento de um tanque de armazenamento subterrâneo de combustível (TASC).

Figura 7.1.1 – Gráficos: TPH DRO x VOC (campo).

Figura 9.1 - Gráfico: TPH DRO (campo) x TPH DRO (laboratório).

Foto 1 – PetroFLAG.

Foto 2 – Gastech.

1. IDENTIFICAÇÃO

Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo

Projeto: TF 2002/36

Titulo: Estudo da Aplicação do uso das leituras de concentrações de COV (compostos orgânicos voláteis) em campo na investigação preliminar de locais com suspeita de contaminação por óleo diesel.

Aluna: Sueli Roberta da Silva

Orientador: Uriel Duarte – Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental

Co-orientadora : Mônica Betterelli

Universidade de São Paulo, 2002.

2. RESUMO

As medições semi-quantitativas dos COV (compostos orgânicos voláteis) com aparelhos portáteis são bastante utilizadas nos estudos preliminares de locais com suspeita de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo e tem como objetivo a confirmação e delimitação, quando possível, da extensão abrangida pelo contaminante. Em vazamentos de derivados de petróleo que apresentam compostos mais pesados e menos voláteis, a análise de TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo) apresenta-se como um parâmetro útil na avaliação preliminar de áreas impactadas, já que possibilita o enfoque das medições para os compostos com menor volatilidade a um custo e tempo menores, possibilitando desta forma um diagnóstico mais rápido do cenário apresentado.

Este trabalho que teve como objetivo a avaliação da aplicabilidade das medições de hidrocarbonetos totais em campo, correlacionou os valores de TPH e dos COV obtidos com os aparelhos portáteis PetroFLAG e Gastech, assim como os resultados obtidos em laboratório para BTXE, TPH DRO (*Total Petroleum Hidrocarbon Diesel Range Organics*- faixa C₁₀-C₃₀) e TPH GRO (*Total Petroleum Hidrocarbon Gasoline Range Orgânicos* - faixa C₅-C₁₀) em 10 áreas que apresentavam-se impactadas por óleo diesel, já que este combustível apresenta 10 vezes menos compostos voláteis que a gasolina.

Os resultados de TPH obtidos com o aparelho portátil PetroFLAG não apresentaram resultados satisfatórios, já que não houve boa correlação destes valores com os valores de TPH obtidos em laboratório, e os locais com maiores concentrações de TPH DRO também foram identificados com as medições de COV feitas com o GASTECH.

3. ABSTRACT

Semi-quantitative measurements of VOC (Volatile Organic Compounds) using portable devices are widely applied in preliminary site assessments in order to confirm and delineate, whenever possible, the extent of the contamination plume in areas where contamination by petroleum hydrocarbons is suspected.

In cases where heavier and less volatile petroleum products occur, the analysis of TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) is a useful tool in preliminary investigations of contaminated sites, allowing a faster and cost effective assessment of the present scenario. In this paper, emphasis is given to sites contaminated by diesel oil, since it presents less volatile compounds than gasoline.

To assess the applicability of the field measurements of total hydrocarbons, the field readings of TPH and VOC as given from the portable devices PetroFLAG and GASTECH were compared to laboratory analysis for BTEX, TPH DRO (Total Petroleum Hydrocarbons Diesel Range Organics C₁₀-C₃₀) and TPH GRO (Total Petroleum Hydrocarbons Diesel Range Organics C₅-C₁₀) from ten areas contaminated by diesel oil.

Results of TPH from the portable PetroFLAG device as given in the field did not show satisfactory correspondence with the laboratory results. Areas with higher TPH DRO concentrations were also identified using the VOC field measurements given by the GASTECH device.

4. INTRODUÇÃO

4.1 Relevância do Projeto

Os derivados de petróleo são obtidos a partir de destilação fracionada e são formados por uma mistura complexa de compostos orgânicos. Aproximadamente 56% do petróleo que é processado no Brasil é convertido em gasolina (20%) e diesel (36%), MME-DNC, 1996 in Loureiro (2002).

O óleo diesel tem grande importância na economia mundial, já que tem sido utilizado em grande escala como combustível no transporte rodoviário, naval, ferroviário, na agricultura (para tratores e em outros maquinários agrícolas), bem como no setor industrial.

Os casos de emergência atendidos pela Cetesb decorrentes dos vazamentos em distribuidoras de combustíveis chegam a 10% do total, foram 33 casos em 1997, 62 em 1998, 69 em 1999, 54 em 2000, 60 em 2001 e até junho de 2002 foram 24 casos atendidos (Cetesb, 2002).

Diversos fatores contribuem para a ocorrência de vazamentos em postos de serviços, entre os quais se destacam a corrosão dos tanques de armazenamento e das tubulações das linhas de distribuição, a instalação defeituosa de equipamentos, o despreparo no manuseio de combustíveis, entre outros.

Para a avaliação preliminar de um local com suspeita de contaminação por derivados de petróleo faz-se uso do histórico do estabelecimento em que está sendo feita a investigação (fornecido pela vizinhança, dono e funcionários), medições em campo das concentrações de COV presentes no solo, amostragem de solo e instalação de poços de monitoramento.

Os hidrocarbonetos em fase de vapor ou COV resultam, em grande parte, da volatilização dos hidrocarbonetos livres da zona vadosa, hidrocarbonetos residuais da fase líquida e/ou hidrocarbonetos dissolvidos na água presente nos interstícios do solo. A acumulação deste vapor em garagens subterrâneas, caixas telefônicas subterrâneas, esgotos, etc., resulta da maior densidade que possuem em relação ao ar. Seu potencial de locomoção rápida os tornam bons indicadores para a detecção de ocorrência de vazamentos de combustíveis (Fetter, 1994).

Alguns dos mais de 200 compostos orgânicos presentes na composição da gasolina e dos mais de 400 presentes na composição do óleo diesel são reconhecidos carcinogênicos.

Considerando um risco de 10^{-6} ou de 10^{-4} , isto é, a chance de um indivíduo em 10^6 ou um indivíduo em 10^4 , desenvolver câncer num tempo de exposição a uma determinada substância por trinta anos, num tempo de vida estimado em 70 anos, por ingestão de água, contato dermal, etc., tabelas como a desenvolvida pela Cetesb para o estado de São Paulo (Cetesb, 2001), a lista Holandesa (Revised Dutch Reference Framework, 2000) ou ainda aquelas geradas por meio de programas como o RBCA (Risk Based Corrective Action) que é estabelecido através das normas ASTM E 1739-95 e ASTM PS 104-98, possuem valores orientadores que servem como referência para a avaliação da qualidade dos solos e das águas. Na posição da EPA, a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, uma remediação é necessária quando os valores ultrapassam àqueles estabelecidos para um risco de 10^{-4} , Maximiniano (2001). Na **Tabela 4.2.1** estão relacionados os valores de intervenção para os compostos BTXE da Lista Holandesa e da tabela desenvolvida pela Cetesb.

Tabela 4.2.1. : Valores Orientadores de Intervenção para os Compostos BTXE

Composto	Lista Holandesa (2000)		CETESB (2001)	
	solo (mg/kg)	água subterrânea (mg/L)	Solo (mg/kg)	água subterrânea (mg/L)
Benzeno	1	0,03	0,6	5
Etilbenzeno	50	0,15	-	-
Tolueno	130	1	30	170
Xilenos	25	0,07	3	300

- não aplicado

Dentre os compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo, o benzeno, o benzo(a)pireno e o benzo(a)antraceno são cancerígenos. O benzeno e tolueno possuem média persistência ambiental e tendem a volatilizar se a contaminação for superficial. Os compostos BTXE são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em concentrações da ordem de ppb. Uma exposição aguda de benzeno, pode causar até mesmo a morte do indivíduo. Trata-se também de uma substância cancerígena, mesmo se inalada ou ingerida em baixas concentrações.

4.2 Objetivos

O uso das concentrações de TPH (*Total Petroleum Hidrocarbon*) obtidas em campo nos casos em que tem-se a possibilidade de contaminação por óleo diesel é uma ferramenta auxiliar de campo para a aquisição de dados referentes aos compostos com menor constante de Henry, isto é, com menor volatilidade.

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da aplicabilidade das medições de TPH durante os trabalhos em campo no estudo preliminar de locais com suspeita de contaminação por derivados de petróleo, tais como, gasolina e óleo diesel, otimizando desta forma os trabalhos atualmente realizados, que fazem uso, principalmente, das medições em campo de COV (Compostos Orgânicos Voláteis) para a locação dos pontos onde serão realizadas as amostragens de solo e água.

Para a realização deste estudo

1. Foram selecionadas 11 áreas que apresentavam-se impactadas por óleo diesel.
2. Durante as sondagens de reconhecimento foram realizadas as medições de campo de COV e/ou TPH DRO com os aparelhos portáteis GASTECH e PetroFLAG.
3. Para cada caso investigado, foram enviadas ao laboratório amostras de solos provenientes dos locais que apresentaram as maiores concentrações de TPH DRO e COV em campo.
4. Foram correlacionados em gráficos gerados pelo programa EXCEL:
 - os valores de TPH DRO com os valores de COV obtidos em campo;
 - os valores de TPH DRO obtidos em campo com os valores de TPH DRO obtidos em laboratório.

5. COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES

A contaminação das zonas não saturada e saturada do solo pelos compostos orgânicos derivados de petróleo podem estar presentes no aquífero nas fases vapor, dissolvida, livre e retida.

Fase Vapor: Na fase vapor os contaminantes voláteis sofrem partição e uma parte permanece no ar sob a forma de vapor a partir da fase livre, dissolvida e retida, migrando pelo espaço do material geológico e/ou formação aquífera.

Fase Retida: Nesta fase as moléculas dos compostos ficam imobilizadas no solo por adsorção química, absorção, ligações do tipo Van der Walls ou aprisionada no espaço poroso existente no meio. A fração retida no solo gera vapores que podem atingir a superfície ou o interior de uma construção ou edificação, tornando-se uma fonte potencial de contaminação da água subterrânea.

Fase Dissolvida: Na fase dissolvida uma parte do contaminante está dissolvida na água e forma uma pluma que se distribui por difusão e advecção, as moléculas do compostos se dissolvem na água intersticial do solo e/ou na água subterrânea. Considerando a extensão total de uma área contaminada, o volume ocupado é maior que o das fases livre e retida (Pereira et al., 2000). A pluma dissolvida pode atingir um poço de abastecimento público ou particular e ainda gerar vapores que podem atravessar a zona não saturada e atingir a superfície ou o interior de uma construção/edificação (Maximiniano, 2001).

A Tabela 5.1 ilustra o percentual relativo dos compostos BTXE em cada fase, exceto a fase livre, para uma contaminação subsuperficial de hidrocarbonetos de petróleo.

Fase Livre: É o composto puro que forma uma fase contínua e imiscível na água devido à sua baixa solubilidade. Na zona saturada a fase livre está presente em forma de pequenas gotículas ou lentes encontradas na formação aquífera e formadas durante a variação sazonal do nível d'água.

Tabela 5.1 : Percentual relativo dos compostos BTXE em cada fase, exceto a fase Livre (Fetter, 1999).

Composto	Adsorção nas partículas dos solos (%)	Volatilização (%)	Fração solubilizada na água subterrânea e na água intersticial do solo (%)
Benzeno	3	62	35
Etilbenzeno	21	59	20
Tolueno	3	77	20
Xilenos	15	54	31

Maximiniano 2001, apresenta duas formas de ocorrência de fase livre defendidas por Hall et al 1984 e por Farr et al 1990. Para o primeiro, os hidrocarbonetos de petróleo em fase livre em subsuperfície ocorrem como uma camada sobre a franja capilar, porém para o segundo, há uma degradação ao longo da formação geológica, com um volume crescente de poros preenchidos pelos hidrocarbonetos em direção à interface hidrocarboneto/água subterrânea.

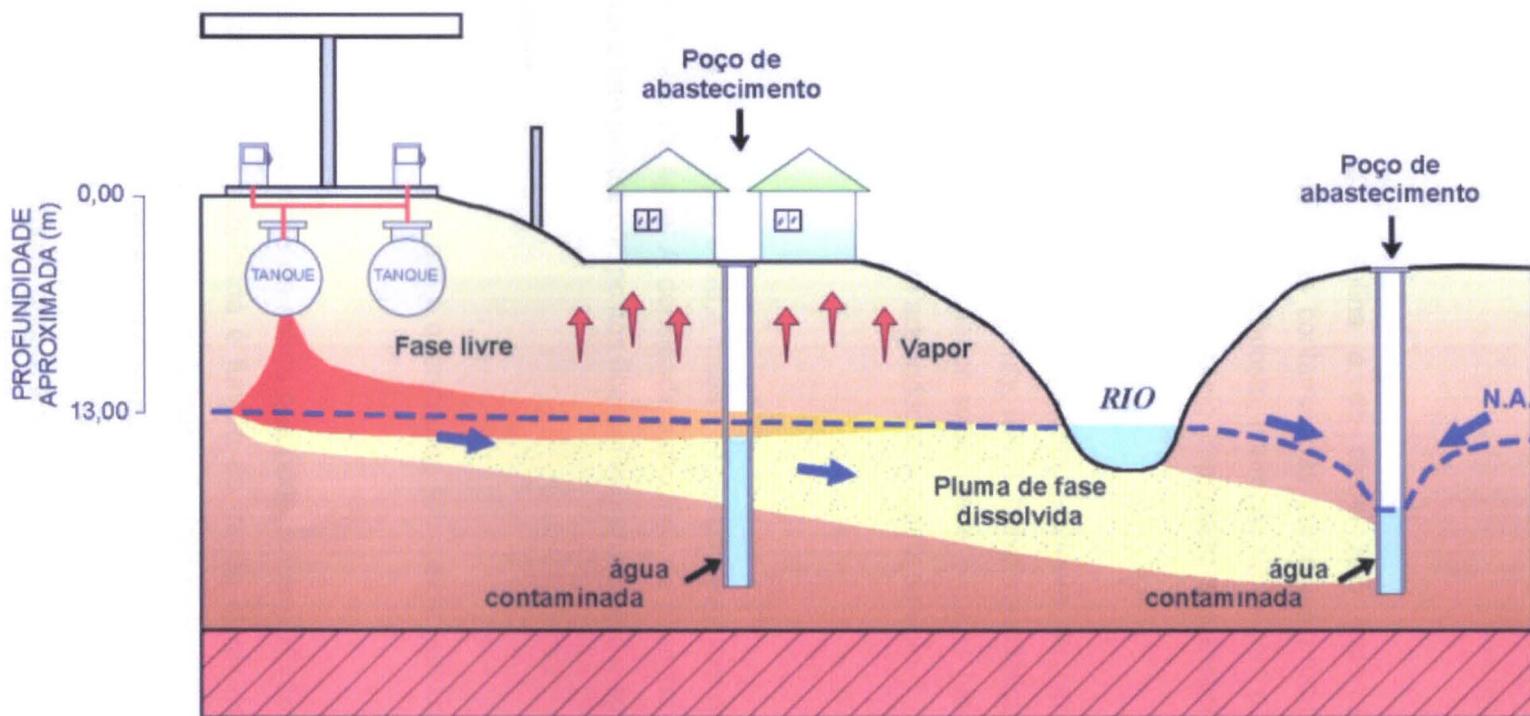
O vazamento

Nos vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo de combustível, o composto orgânico migra verticalmente pela zona não saturada até atingir o nível d'água local. A zona não saturada do solo subsuperficial é contaminada e o combustível segue posteriormente para a água subterrânea. O contaminante na franja capilar, seja ele diesel ou gasolina, por possuir menor densidade tende a se espalhar e a fluir na mesma direção de fluxo da água subterrânea. O contaminante também pode migrar lateralmente quando atinge uma camada com condutividade hidráulica diferente, tubulações, esgotos etc, Maximiniano 2001. Desta forma, a pluma de contaminação é caracterizada por gradientes de concentração nas direções longitudinal, transversal e vertical (Figura 5.1).

Nos vazamentos a partir dos respiros, linhas e bombas o combustível freqüentemente contamina o solo superficial, gerando vapores e partículas contaminadas que podem ser liberadas para o ar (Maximiniano, 2001).

Tanto a fase livre como a adsorvida agem como fontes contínuas de contaminação nas zonas não saturada e saturada, pelo processo de dissolução dos compostos orgânicos na água

Figura 5. 1. - SEÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM VAZAMENTO DE UM TANQUE DE ARMAZENAMENTO SUBTERRÂNEO DE COMBUSTÍVEL (TASC)



intersticial do solo e na água subterrânea, e pela volatilização para os poros do material geológico, Pereira et al 2000.

5.1. Propriedades Físicas

Diferenças na composição da gasolina e do diesel tem importantes implicações no monitoramento e remediação de áreas contaminadas por estes produtos, uma vez que as propriedades físicas e químicas de um composto, interação deste com o meio, sua mobilidade, degradação, possibilidade de remoção do meio impactado e transporte, são função entre outros, de sua composição (**Tabela 5.1.1**).

O contaminante de interesse, o diesel, possui maior número de carbonos (em relação a gasolina), apresenta menor constante de Henry, isto é, baixa volatilização do produto em fase dissolvida na água para a fase vapor; menor solubilidade e maior hidrofobicidade, isto é, a preferência dos contaminantes a ficarem adsorvidos na matriz do solo.

Densidade específica :

A densidade específica é a relação entre a massa de um dado volume de uma substância pela massa do mesmo volume de água. A densidade específica da gasolina e diesel são menores que 1, o que explica o fato destes compostos ficarem sobrenadantes à água.

Solubilidade em água :

A solubilidade na água (mg/L) descreve o quanto uma substância (sólido) pode se dissolver na água.

A solubilidade controla a quantidade de sólido que pode sofrer partição na fase aquosa e ser transportada em solução. A solubilidade é função da fração molar de cada constituinte da mistura. Sabe-se que para os compostos orgânicos, tal como pode ser observado nas **Tabelas 5.1.1 e 5.1.2**, a solubilidade decresce com o aumento do peso molecular. A presença de outros compostos orgânicos co-dissolvidos na água podem afetar a solubilidade total do produto orgânico de interesse, um exemplo desse fenômeno é o aumento da solubilidade dos compostos BTXE em água com a adição de etanol à gasolina. A solubilidade em água dos

hidrocarbonetos encontrados nos destilados de petróleo varia drasticamente de componente para componente.

Tabela 5.1.1 Propriedades de alguns compostos derivados de petróleo.

PROPRIEDADE	METANOL	ETANOL	GASOLINA	DIESEL
Fórmula	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₄ a C ₁₂	C ₈ a C ₃₀
Peso Molecular	32,04	46,07	100-105	200
Densidade (Kg/m ³ – 15,5°)	794	792	720-780	803-887
Viscosidade Centipoise-20°C	0,59	1,19	0,37-0,44	2,6-4,1
Pressão de Vapor REID, mm Hg	237,82	118,91	413-775	10,34
Solubilidade em água, % de volume- 21,11°C, mg/L – 20-25° C	100	100	Traço	Traço
	*	*	98-240	2,7-3,2

* totalmente solúvel em água

Waterloo Hydrogeology, 1993 in API (1993)

Coeficiente de partição (octanol/água):

O coeficiente de partição indica quão móvel é a substância no meio. A substância é misturada com igual quantidades de dois fluidos imiscíveis, água e octanol. O coeficiente quantifica a tendência de uma substância orgânica ser dissolvida em água ou em solventes orgânicos.

O coeficiente que é a razão do equilíbrio na concentração da substância em octanol para o equilíbrio em água, é usualmente obtido como um logaritmo. Quanto maior o coeficiente, menos móvel o composto tende a ser no ambiente e maior a tendência do contaminante ser dissolvido em líquidos orgânicos do que em água.

$P_{\text{octanol}} = C_{\text{octanol}}/C_{\text{água}}$, sendo:

P_{octanol} = coeficiente de partição octanol/água;

C_{octanol} = concentração da substância em octanol;

$C_{\text{água}}$ = concentração da substância em octanol.

Tabela 5.1.2 : Principais Características dos hidrocarbonetos totais de petróleo

Compostos	Peso Molecular g/mol	Pressão de Vapor mmHg	Solubilidade mg/L	Constante de Henry
TPH Alifáticos C12-16	200	0.0360	0.000760	540
TPH Alifáticos C16-35	270	0.0058	0.000001	6400
TPH Aromáticos C12-16	150	0.0360	5.80	0.054
TPH Aromáticos C16-21	190	0.0058	0.51	0.013

Compostos	Kow L/kg	RFD oral mg/kg-d	RFD inalação mg/kg-d	RFD Dermal mg/kg-d
TPH Alifáticos C12-16	6.8	0.10	0.27	0.10
TPH Alifáticos C16-35	8.9	2.00	ND	2.00
TPH Aromáticos C12-16	3.9	0.04	0.06	0.04
TPH Aromáticos C16-21	4.7	0.03	ND	0.03

modificado de Kolesnikovas, C. and Duarte, U., 2002.

Kow = coeficiente de partição octanol/água.

RFD= dose de referência diária

Pressão de vapor :

A pressão de vapor é o parâmetro que descreve a concentração de moléculas em equilíbrio quanto à igual quantidade daquelas que volatilizam e precipitam próximo à superfície do líquido e é utilizada para estimar a tendência de um composto presente na fase adsorvida ou na fase aquosa em sofrer volatilização e partição para a fase gasosa. Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil é a substância.

Constante da Lei de Henry :

A constante da Lei de Henry, que também é conhecida como constante de partição ar-água, descreve a solubilidade de um gás na água através da partição água-ar, representando a concentração de um composto químico na fase vapor e a concentração deste composto na fase líquida.

Os coeficientes de partição água-ar dos compostos BTXE variam de 0,22 a 0,32. Vários coeficientes de partição água-ar são necessários para descrever a relação dos vários constituintes. Quanto maior o valor dessa constante, maior é a taxa de volatilização da substância.

RDF (Dose de Referência)

A dose de referência é uma estimativa da exposição diária (mg/kg-dia) em que uma população humana não está sujeita a nenhum efeito adverso durante uma vida inteira de exposição.

5.2 TPH – HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO

Os hidrocarbonetos totais de petróleo, TPH, abrangem todos os compostos que constituem os diversos derivados de petróleo. Em geral são identificados pelo número de carbonos que constituem a cadeia, quanto maior o número de carbonos mais pesadas são as moléculas.

Os hidrocarbonetos são os compostos orgânicos mais simples, formados por ligações de hidrogênio e oxigênio. Podem ser divididos em duas classes, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos contêm anel de benzeno e os alifáticos são

classificados quanto às ligações, que podem ser simples (alcanos), duplas (alcenos) ou triplas (alcinos), Fetter (1999).

As características apresentadas pelas frações dos TPH podem ser observadas na **Tabela 5.1.2**. Os dados presentes foram obtidos por um grupo de estudos denominado Total Petroleum Hydrocarbon Working Criteria Group (TPH WCG), (Kolesnikovas, C. and Duarte, U., 2002) que desenvolveu os critérios toxicológicos para viabilizar a avaliação de risco de acordo com medições dos hidrocarbonetos totais de petróleo.

Os TPH que possuem em suas cadeias 1 a 5 carbonos (C) são gases, entre 4 a 10 C são chamados de TPH GRO (por estar na extensão que abrange os compostos presentes na gasolina). Os TPH DRO possuem compostos com 8 a 30 carbonos em sua estrutura, nota-se neste caso que também o óleo lubrificante e querosene apresentam compostos nesta faixa.

5.3 BTXE (Benzeno, Tolueno, Xilenos, Etilbenzeno)

Os BTXE fazem parte dos contaminantes orgânicos leves, denominados LNAPLs (Lights Nonaqueous Phase Liquids). Estes compostos contém um anel de benzeno e podem alcançar uma solubilidade máxima de 1780 mg/L.

A gasolina possui entre 14 e 20% de BTXE e o diesel possui menos de 1,5 % (Waterloo, 1994) destes compostos orgânicos voláteis. A presença da menor quantidade de voláteis neste óleo combustível faz com que sua presença nem sempre seja identificada por meio de medições de COV.

Na **Tabela 5.3.1** estão dispostos alguns combustíveis e os principais compostos presentes em cada um.

Tabela 5.3.1 – Composição e uso de alguns destilados do petróleo (Maximiniano, 2001).

Combustível	Faixa de Átomos de C por molécula	Compostos Presentes	Uso
Gás	C1 a C4	Metano, Etano, Propano, Butano, Etileno, Propileno, Butileno, Isobutano, Iso-butileno	Cozimento, aquecimento domiciliar, estoque para processos químicos
Gasolina	C5 a C10	Alcanos, alcenos, monoaromáticos solúveis em água e aditivos	Combustível automotivo
Querosene	C11 a C13	Alcanos, monoaromáticos, PAH(naftalenos, antracenos) pouco solúveis, alguns metais e aditivos	Combustível
Diesel	C8 a C30	Alcanos, monoaromáticos, PAH (naftalenos, antracenos) pouco solúveis, alguns metais e aditivos	Combustível
Óleos Lubrificantes	C19 a C40	Alcanos, PAH'S insolúveis em água e metas como o níquel e vanádio	Lubrificantes, graxas, ceras

5.5 A Investigação Preliminar

Os métodos utilizados na investigação preliminar tem como objetivo verificar a existência ou não da contaminação numa determinada área de interesse com métodos que economizem tempo e investimentos. São necessários para tanto, utilizar as ferramentas mais apropriadas para a caracterização da área a ser estudada, isso é possível fazendo uma avaliação do histórico apresentado, ter conhecimento de quais compostos podem estar presentes e quais os métodos eficazes para o diagnóstico mais preciso.

Os resultados obtidos a partir do levantamento do histórico da área, sondagens de reconhecimento com medições de COV no solo, instalação de poços, amostragens de água e solo e caracterização hidrogeológica tem como meta a elaboração de um modelo conceitual do cenário em relação ao contaminante e quando necessário, delimitar sua extensão, estabelecer a magnitude em que essa contaminação se encontra, mapear os pontos com as maiores

concentrações, definir a localização das futuras sondagens, a necessidade da continuidade dos trabalhos com um monitoramento, recuperação e/ou uma investigação mais detalhada (Cetesb, 1999).

6. METODOLOGIA

Para a realização deste estudo foram utilizados os dados gerados em trabalhos executados pela empresa de Engenharia Ambiental CSD – GEOKLOCK.

Os dados gerados foram obtidos através de uma pesquisa realizada no banco de dados da empresa e/ou durante a realização dos trabalhos de investigação ambiental através de levantamentos em campo de COV, TPH e análises em laboratório. As áreas utilizadas para este estudo apresentavam-se impactadas por óleo diesel.

As amostras utilizadas para as análises de campo e laboratório foram coletadas durante as sondagens de reconhecimento. São amostras do tipo simples, isto é, amostras pontuais tomadas pelo equipamento de coleta, um trado manual do tipo concha de 4" previamente descontaminado; as amostras foram imediatamente transferidas para um frasco com identificação do furo, profundidade amostrada, parâmetros que seriam analisados pelo laboratório, data e hora da coleta; não foram quarteadas para que não houvesse perda de representatividade por volatilização dos gases. Para cada ponto amostrado, uma amostra em duplicata foi colocada num saco plástico inerte, este foi lacrado com fita adesiva para as medições em campo dos voláteis presentes no solo. Após a conclusão das sondagens o material extraído foi disposto nos furos ou destinado a um local apropriado.

Nos trabalhos realizados em campo foram utilizados para as medições de TPH o equipamento PetroFLAG (**Foto 1**) e para as medições de COV foi utilizado o medidor de gás portátil Gastech model 1238 ME (**Foto 2**).

Foto 1: Kit Petroflag



Foto 02: Gastech



18059
INSTITUTO DE GEOCIÉNCIAS - USP
— BIBLIOTECA —

PETROFLAG

O equipamento PetroFLAG é composto por:

- fotômetro portátil utilizado para realizar as leituras de concentração dos hidrocarbonetos totais de petróleo na faixa do combustível de interesse;
- frascos contendo a solução para calibração;
- tubos de tamanho específico, onde é colocado 10 gramas do solo a ser analisado;
- frascos (vials) contendo o solvente para extração;
- seringas com filtros onde o solo+solução para extração deve ser filtrado;
- frascos (vials reveladores) onde a solução filtrada é colocada;

Para cada combustível listado na **Tabela 6.1** existe um fator de resposta apropriado.

Tabela 6.1 : Fatores de Resposta e Limites de Detecção para alguns combustíveis no PetroFLAG.		
Combustível	Limite de Detecção (ppm)	Fator de Resposta
Óleo Diesel	13	5
Querosene	28	4
Jet A 1	27	4
Gasolina intemperizada	1000	2
Aromáticos leves do diesel	27	4

Modificado de Uses' Manual

Os resultados obtidos com o PetroFLAG não indicam quais os compostos hidrocarbonetos foram detectados, mas o total de compostos presentes do combustível de interesse. Este equipamento é mais sensível aos hidrocarbonetos com maior número de carbonos, isto é, aos que possuem maior densidade e menor constante de Henry.

No Manual's Use do PetroFLAG diz que a leitura de TPH é eficiente para todos os tipos de solo devido ao alto poder de extração da solução utilizada (Metanol) e que comparado aos resultados obtidos em laboratórios a correlação chega a 92% com o Método EPA 8015B, quando utilizadas amostras de solo contaminadas por óleo diesel.

No caso de erro ou engano com o fator de resposta utilizado, é possível obter o resultado correto posteriormente, bastando multiplicar o resultado obtido pelo fator de resposta utilizado e depois dividir o resultado pelo fator de resposta correto.

Na **Tabela 6.2** estão dispostos os valores obtidos com o PetroFLAG para algumas amostras, nela estão relacionados os resultados para 3 fatores de respostas: diesel, aromáticos leves do diesel e gasolina intemperizada. Observamos que não há correlação entre os valores obtidos para o fator de resposta correspondente à gasolina e o valor obtido em laboratório para TPH GRO.

Para cada medição foi realizada a coleta de 10 gramas de solo que foi submetida à extração dos hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) por meio de um solvente (metanol). A extração foi realizada agitando-se o 'solo + solução de extração' por 15 segundos, em seguida a solução ficou em descanso por 5 minutos e agitada por mais 4 minutos, permanecendo em descanso por mais 1 minuto.

Depois, a solução filtrada foi adicionada num frasco e agitada por 10 segundos. Após 10 minutos a solução resultante foi analisada em fotômetro portátil previamente calibrado com o fator de resposta correspondente à composição do diesel. Os resultados das concentrações observados no visor do aparelho foram fornecidos em ppm.

Para a calibração o procedimento utilizado foi o mesmo descrito acima, porém o solo utilizado deve estar limpo, isto é, isento de contaminação. A determinação de qual solo está sem a presença dos contaminantes investigados não é simples, por esta razão admitiu-se que o solo sem contaminantes apresentava 0 ppm de TPH DRO.

Se os tempos necessários à extração e leitura não forem respeitados, ou solo apresentar muita matéria orgânica os resultados estarão comprometidos.

TABELA 6.2 - Fatores e limites de detecção para alguns combustíveis no PetroFLAG.

Caso	Amostra	Tipo de solo	Petroflag		Laboratório	
			fator de resposta	concentração (ppm)	TPH GRO (ppm)	TPH DRO (ppm)
5	S-76	argilo-arenoso	5	2284	4,4	2350
			4	2955		
			2	6000		
8	S-110	argilo-arenoso	5	3228	28,8	6170
			4	3890		
			2	7575		
8	S-120	arenoso	5	468	5,6	75
			4	690		
			2	1201		
9	S-121	argilo-arenoso	5	770	0,3	1160
			4	93		
			2	184		
10	S-126	argilo-arenoso	5	2230	1840	3190
			4	2840		
			2	5650		
10	S-127	argilo-arenoso	5	3980	432	10200
			4	4750		
			2	9170		
10	S-128	argilo-arenoso	5	2360	217	2530
			4	2800		
			2	5470		
10	S-129	argilo-arenoso	5	18110	74	429
			4	21710		
			2	42180		
10	S-130	argilo-arenoso	5	4870	2030	5020
			4	5930		
			2	1164		
11	S-146	argilo-arenoso	5	22980	92	16200
			4	28220		
			2	55500		

fator de resposta 5 = diesel

fator de resposta 4 = aromáticos leves do diesel

fator de resposta 2 = gasolina intemperizada

GASTECH

Com o medidor de gás GASTECH MODELO 1238 ME, foram obtidas informações com relação a concentração dos compostos orgânicos voláteis no solo. Neste equipamento os compostos orgânicos são oxidados por um filamento interno de platina que está situado numa bomba de sucção interna, tem-se então um aumento da temperatura do filamento. Um segundo filamento não exposto a amostra é utilizado como referência. A partir da diferença da temperatura entre estes dois filamentos é obtida a concentração dos gases presentes.

Para a realização da leitura dos COV é acionado uma função no aparelho que elimina o metano da leitura total dos gases presentes. Essa eliminação é importante porque evita a interferência do gás metano presente nos gases de esgoto nas leituras de campo. Para que o gás metano não seja detectado a temperatura do filamento é reduzida a um nível tal em que somente o metano e não os demais hidrocarbonetos, deixe de ser detectado.

SONDAGENS E AMOSTRAGENS DE SOLO

Para a caracterização e delimitação dos contaminantes presentes nos locais investigados foram realizadas sondagens nas áreas de tancagem, abastecimento, lavagem de veículos, troca de óleo. Estas áreas são caracterizadas como áreas potencialmente contaminadoras.

Em todas as sondagens realizadas foram efetuadas amostragens a cada meio metro, até atingir o nível d'água (N.A), para que as medições de COV fossem efetuadas. Em cada furo tem-se a medição da concentração de TPH DRO na profundidade com maior COV. As amostras que apresentaram as maiores concentrações em TPH foram enviadas ao laboratório para análise de BTXE, TPH DRO e TPH GRO.

As coletas, o acondicionamento e a forma de preservação das amostras para envio ao laboratório esteve de acordo com os procedimentos internos da consultoria, SQ 016 – Amostragem de Solo (CSD – GEOKLOCK). As amostras foram enviadas para análises ao laboratório BACHEMA SERVIÇOS ANALÍTICOS AMBIENTAIS LTDA. (São Paulo), para determinação dos parâmetros BTXE, TPH-DRO (C_{10} - C_{30}), TPH-GRO (C_{05} - C_{10}). As análises foram realizadas com base na metodologia dos ensaios EPA 5021/8260 para análises de BTXE, EPA 5021/8015mod para análise de TPH GRO e EPA 3550mod/8015 para análise do TPH DRO.

Os dados obtidos foram sistematizados e dispostos em gráficos que relacionaram os valores de COV e TPH obtidos em campo e as concentrações de TPH DRO obtidos a partir das análises laboratoriais com os obtidos em campo.

7. DESENVOLVIMENTO DO PROJETO

7.1. Atividades Realizadas no Período

Foram selecionados 10 casos de áreas contaminadas que tinham estudos de investigação ambiental e análise de risco em andamento ou concluídos. Em cada caso foram realizadas medições “*in situ*” dos compostos orgânicos voláteis presentes no solo com o aparelho Gastech, medições de TPH DRO com o kit Petroflag. Algumas amostras foram enviadas ao laboratório para análise dos parâmetros BTXE, TPH DRO e TPH GRO.

A origem dos dados apresentados neste relatório é confidencial e os trabalhos foram identificados como casos 1 a 11.

Os locais onde estes trabalhos foram realizados estão sobre sedimentos argilosos a argilo-arenosos ou areno-argilosos do Cenozóico.

Os dados obtidos foram sistematizados. Na **Tabela 7.1.1** estão dispostos os resultados obtidos em campo, tais como as maiores concentrações obtidas de COV para cada furo e os valores de TPH DRO correspondentes. Na **Tabela 7.1.2** tem-se os valores de BTXE, TPH DRO e TPH GRO fornecidos pelo laboratório.

Os valores de COV e TPH obtidos durante os trabalhos em campo estão relacionados nos gráficos da **Figura 7.1.1**.

O cronograma proposto está disposto na **Tabela 7.1.3**.

TABELA 7.1.1 DADOS OBTIDOS DURANTE AS SONDAZENS REALIZADAS

CASOS	LITOLOGIA	SONDAGEM	PROF. DO FURO (m)	CONC. MAX DE COV (ppm)	PROF. CONC. MAX. DE COV(m)	CONC. TPH (ppm)
1	Argila arenosa	S-1	6,0	80	2,0	620
1	Argila	S-2	3,5	1870	2,0	13190
1	Argila	S-3	4,0	1210	3,0	39060
1	Argila	S-4	4,0	250	3,0	12160
1	Argila arenosa	S-5	7,8	100	2,0	5510
1	Argila arenosa	S-6	4,4	9900	2,0	14830
1	Argila arenosa	S-7	4,1	11,000	3,0	12800
1	Argila arenosa	S-8	3,5	100	1,0	3860
1	Argila arenosa	S-9	4,1	80	1,0	9730
1	Argila arenosa	S-10	2,3	50	2,0	860
1	Argila arenosa	S-11	3,0	70	2,0	860
1	Argila arenosa	S-12	2,4	60	1,0	1020
1	Argila arenosa	S-13	6,0	50	1,0	780
1	Argila arenosa	S-14	5,7	75	1,0	840
1	Argila arenosa	S-15	4,5	80	1,0	1970
1	Argila arenosa	S-16	2,7	-	-	-
2	Argila arenosa	S-17	5,1	140	3	74
2	Argila arenosa	S-18	5,1	1600	3	41080
2	Argila arenosa	S-19	6,4	110	2	613
2	Argila arenosa	S-20	6,3	120	2	539
2	Argila arenosa	S-21	4,7	1050	3	827
2	Argila	S-22	5,2	880	4	1830
2	arenoso-argiloso	S-23	7,3	880	3	25100
2	arenoso-argiloso	S-24	6	125	3	470
2	arenoso-argiloso	S-25	6	225	3	11070
2	arenoso-argiloso	S-26	4	880	1	8560
2	arenoso-argiloso	S-27	5,1	1600	3	27780
2	arenoso-argiloso	S-28	4,5	2150	3	22820
2	argila-arenosa	S-29	6,2	880	3	23160
2	argila-arenosa	S-30	4,6	880	1	-
2	argila-arenosa	S-31	6,1	140	2	124
2	argila-arenosa	S-32	6,2	80	2	178
2	argila-arenosa	S-33	7,2	110	2	129
2	argila-arenosa	S-34	4,4	225	1	717
2	argila-arenosa	S-35	6,2	90	2	629
3	argila-arenosa	S-36	4,1	150	1	280
3	argila-arenosa	S-37	2,3	2970	1	15640
3	argila-arenosa	S-38	3,7	3080	1	31340
3	argila-arenosa	S-39	2,6	1000	1	8040
3	argila-arenosa	S-40	3,7	30	1	110
3	argila-arenosa	S-41	3,9	70	1	2130

TABELA 7.1.1 DADOS OBTIDOS A PARTIR DAS SONDAZENS REALIZADAS

PROJETO	LITOLOGIA	SONDAGEM	PROF. DO FURO (m)	CONC MAX DE COV (ppm)	PROF.CONC. MAX. DE COV(m)	CONCENT. TPH (ppm)
3	argila-arenosa	S-42	4.1	185	1	4220
3	argila-arenosa	S-43	2.2	85	1	160
3	argila-arenosa	S-44	2	0	1	190
3	argila-arenosa	S-45	1.9	700	1	25170
3	argila-arenosa	S-46	3.7	100	1	2560
3	argila-arenosa	S-47	4	130	2	1370
3	argila-arenosa	S-48	4	150	3.6	230
3	argila-arenosa	S-49	4	75	3	-
3	argila-arenosa	S-50	3.7	100	1.2	1070
3	argila-arenosa	S-51	1.6	-	-	-
3	argila-arenosa	S-52	4.7	1000	2	-
4	argila-arenosa	S-53	4	2970	1	24220
4	argila-arenosa	S-54	4	900	2	2700
4	argila-arenosa	S-55	4.5	1540	3	2820
4	argila-arenosa	S-56	4	30	2	19
4	argila-arenosa	S-57	4	500	3	5870
4	argila-arenosa	S-58	4	50	1	209
4	argila-arenosa	S-59	5.2	150	3.9	2850
4	argila-arenosa	S-60	1.5	-	-	-
4	argila-arenosa	S-61	4.9	10	1	140
4	argila-arenosa	S-62	5.6	40	3	900
4	argila-arenosa	S-63	7	10	1	570
4	argila-arenosa	S-64	6	10	5	420
4	argila-arenosa	S-65	8	10	1	860
4	argila-arenosa	S-66	4.2	1210	4	2400
4	argila-arenosa	S-67	5.5	200	3	1360
4	argila-arenosa	S-68	4.7	1650	4	3250
4	argila-arenosa	S-69	5	400	1	-
4	argila-arenosa	S-70	3.1	-	-	-
4	argila-arenosa	S-71	1.5	-	-	-
5	argila-arenosa	S-72	2.7	60	0.5	224
5	argila-arenosa	S-73	2.5	45	0.5	262
5	argila-arenosa	S-74	2.8	50	0.5	272
5	argila-arenosa	S-75	3.6	50	1	264
5	argila-arenosa	S-76	3.4	140	0.5	2785
5	argila-arenosa	S-77	3.2	60	1	400
5	argila-arenosa	S-78	2.5	80	1.5	304
5	argila-arenosa	S-79	1.6	40	0.5	488
5	argila-arenosa	S-80	1.7	50	0.5	66
5	argila-arenosa	S-81	1.5	-	-	-
6	argila-arenosa	S-82	3.75	450	3	0
6	argila-arenosa	S-83	2.5	2750	0.5	1000
6	argila-arenosa	S-84	2.5	250	2	100

TABELA 7.1.1 DADOS OBTIDOS A PARTIR DAS SONDAGENS REALIZADAS

PROJETO	LITOLOGIA	SONDAGEM	PROF. DO FURO (m)	CONC MAX DE COV (m)	PROF.CONC. MAX. DE COV(m)	CONCENT. TPH (ppm)
6	argila-arenosa	S-85	2.1	2200	1	700
6	argila-arenosa	S-86	2.5	0	1	0
6	argila-arenosa	S-87	2.5	200	2	0
6	argila-arenosa	S-88	2.5	350	1	30
6	argila-arenosa	S-89	2.5	0	1	0
6	argila-arenosa	S-90	2.5	25	1	0
6	argila-arenosa	S-91	2.5	100	1	25
6	argila-arenosa	S-92	2.5	800	2	100
6	argila-arenosa	S-93	4	50	1	10
6	argila-arenosa	S-94	3.75	0	3	0
7	argila-arenosa	S-95	3.75	1100	2	200
7	argila-arenosa	S-96	3.75	850	1	200
7	argila-arenosa	S-97	3.75	400	1	50
7	argila-arenosa	S-98	3.75	2200	1	300
7	argila-arenosa	S-99	2	1100	1	100
7	argila-arenosa	S-100	2	1650	1	200
7	argila-arenosa	S-101	2.5	50	1	25
7	argila-arenosa	S-102	2.3	100	1	5
7	argila-arenosa	S-103	2.5	350	1	100
7	argila-arenosa	S-104	2.5	50	1	20
7	argila-arenosa	S-105	3.75	0	2	0
7	argila-arenosa	S-106	2.5	0	2	0
7	argila-arenosa	S-107	4	50	1	10
7	argila-arenosa	S-108	5	100	1	25
8	argila-arenosa	S-109	2.5	900	1	100
8	argila-arenosa	S-110	2.5	500	0.5	3704
8	argila-arenosa	S-111	2.5	75	0.5	384
8	argila-arenosa	S-112	3.5	100	0.5	420
8	argila-arenosa	S-113	3.5	50	1	1150
8	argila-arenosa	S-114	3.5	100	1.5	1406
8	argila-arenosa	S-115	3	100	2	338
8	argila-arenosa	S-116	1.5	125	0.5	78
8	argila-arenosa	S-117	2.5	60	0.5	1382
8	argila-arenosa	S-118	2	25	0.5	0
8	argila-arenosa	S-119	2.5	50	1	-
8	arenosa	S-120	2	175	1	306
9	argila-arenosa	S-121	17.5	400	0.5	-
9	argila-arenosa	S-122	6	150	1.5	-
9	argila-arenosa	S-123	6	200	0.5; 2.5; 4.5	-
9	argila-arenosa	S-124	9	200	3	-
9	argila-arenosa	S-125	6	150	1	-
10	argila-arenosa	S-126	2	8800	2	-
10	argila-arenosa	S-127	2	11000	2	-
10	argila-arenosa	S-128	2	2200	2	-
10	argila-arenosa	S-129	2	3300	2	-

PROJETO	LITOLOGIA	SONDAGEM	PROF. DO FURO (m)	CONC MAX DE COV (ppm)	PROF.CONC. MAX. DE COV(m)	CONCENT. TPH (ppm)
10	argila-arenosa	S-130	2	1000	1	-
10	argila-arenosa	S-131	3	500	1	-
10	argila-arenosa	S-132	3	300	2	-
10	argila-arenosa	S-133	3	8800	2	-
10	argila-arenosa	S-134	2	1650	2	-
10	argila-arenosa	S-135	2	11000	1	-
10	argila-arenosa	S-136	2	600	1	-
10	argila-arenosa	S-137	2	0	1	-
10	argila-arenosa	S-138	2	1000	1	-
10	argila-arenosa	S-139	2	50	1	-
10	argila-arenosa	S-140	1	400	1	-
10	argila-arenosa	S-141	2	50	1	-
10	argila-arenosa	S-142	3	40	1	-
11	argila-arenosa	S-143	6	55	4	-
11	argila-arenosa	S-144	6	180	1	-
11	argila-arenosa	S-145	6	60	4	-
11	argila-arenosa	S-146	14.8	880	4	-
11	argila-arenosa	S-147	14.6	880	4.5	-
11	argila-arenosa	S-148	14.7	1100	0.5	-
11	argila-arenosa	S-149	6	100	0.5	-
11	argila-arenosa	S-150	6	90	5.5	-
11	argila-arenosa	S-151	60	250	1	-

medição não efetuada

amostra enviada ao laboratório

TABELA 7.1.2. DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO (mg/kg)								<i>in situ</i>
CASO	AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	XILENOS	TPH DRO	TPH GRO	TPH DRO
1	S-03	0.586	0.174	1	3.963	777	43.9	39060
1	S-06	1.39	0.119	5.62	0.145	1300	578	14830
1	S-07	10.5	88.1	57.80	362.9	965	9.530	12800
1	S-15	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.0005	< 0.1	< 0.1	1970
3	S-37	0,0520	0,0010	1,22	1,45	11200	159,5	15640
3	S-38	0,0690	0,0010	1,69	0,1000	5190	182,1	31340
3	S-39	0,0440	0	0,3550	0	1470	235	8040
3	S-45	< 0.001	0,5460	0,2380	1,716	12700	125,4	25160
4	S-53	0,003	0,009	0,246	0,636	11900	29,2	24220
4	S-57	< 0.0005	< 0.0005	0,0016	0,005	117	1,5	5870
4	S-67	< 0.0005	< 0.0005	0,00005	0,0005	10	<0,1	1360
4	S-68	< 0.001	< 0.001	0,067	0,075	1340	96,5	3250
5	S-76	< 0.001	1,01	0,0035	0,0075	2350	4,4	2785
5	S-79	< 0.0005	0,117	0,001	0,0035	30	0,2	488
6	S-82	< 0,001	< 0,001	1,9	0,2	16000	730	0
6	S-83	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	6800	27	1000

TABELA 7.1.2. DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO (mg/kg)

in situ

CASO	AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	XILENOS	TPH DRO	TPH GRO	TPH DRO
6	S-84	0,16	0,40	7	20	16000	930	100
6	S-88	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	50	18	30
7	S-95	< 0,001	< 0,001	0,23	0,10	2200	57	200
7	S-96	< 0,001	< 0,001	0,10	0,10	< 0,1	45	200
7	S-97	< 0,001	< 0,001	0,37	0,7	11000	140	50
7	S-98	0,2	0,10	5,8	0,7	6100	530	300
7	S-99	< 0,001	< 0,001	0,15	< 0,001	< 0,1	180	100
7	S100	< 0,001	< 0,001	1,3	< 0,001	3400	240	200
8	S-109	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	5400	170	100
8	S-110	0,0034	0,0048	0,0026	< 0,001	6170	28,8	3704
8	S-115	NA	NA	NA	NA	15	< 0,1	338
8	S-116	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	19	17,1	78
8	S-117	NA	NA	NA	NA	20	< 0,10	1382
8	S-120	0,0049	0,0092	0,0036	0,0643	75	5,6	306
9	S-121	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	1160	0,3	770
9	S-125	< 0,001	0,0013	< 0,001	0,0006	< 0,1	< 0,1	-

TABELA 7.1.2. DADOS OBTIDOS EM LABORATÓRIO (mg/kg)

CASO	AMOSTRA	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	XILENOS	TPH DRO	TPH GRO	<i>in situ</i>
								TPH DRO
10	S-126	0.645	2.39	9.26	29.24	3190	1840	2230
10	S-127	0.295	1.6	0.829	1.267	10200	432	3980
10	S-128	0.175	0.471	0.429	0.444	2530	217	2360
10	S-129	0.0069	0.255	0.315	1.227	429	74	18110
10	S-130	1.59	7.74	14	30.51	5020	2030	4870
10	S-133	0.0006	0.0095	0.0008	0.0046	<0,1	<0,1	-
10	S-134	0.0047	0.0266	0.0228	0.0292	2930	11.2	-
10	S-135	<0,0005	0.0012	<0,0005	0.0016	39	<0,1	-
10	S-136	0.0104	0.364	0.479	0.7565	14800	58.8	-
11	S-138	0.0072	0.0828	0.159	1.531	16500	67.9	-
11	S-140	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,1	<0,1	-
11	S-146	0.016	0.279	0.443	2.329	16200	92	22980
11	S-147	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	56	0.1	-
11	S-148	<0,0005	0.002	0.0049	<0,0005	1.3	2560	-

NA = não analisado

- = medição não efetuada

FIGURA 7.1.1. GRÁFICOS : TPH DRO x VOC (Campo)

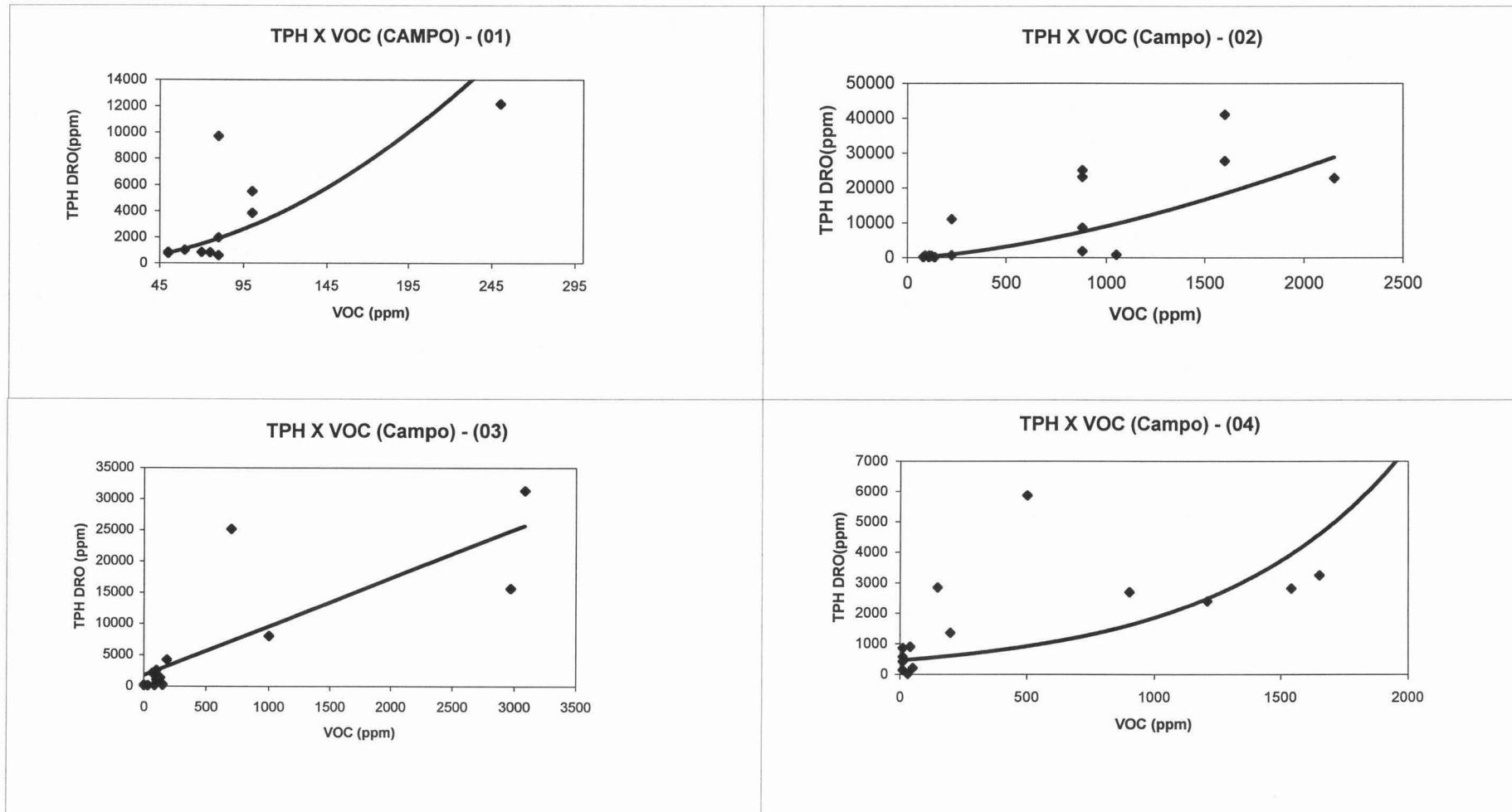
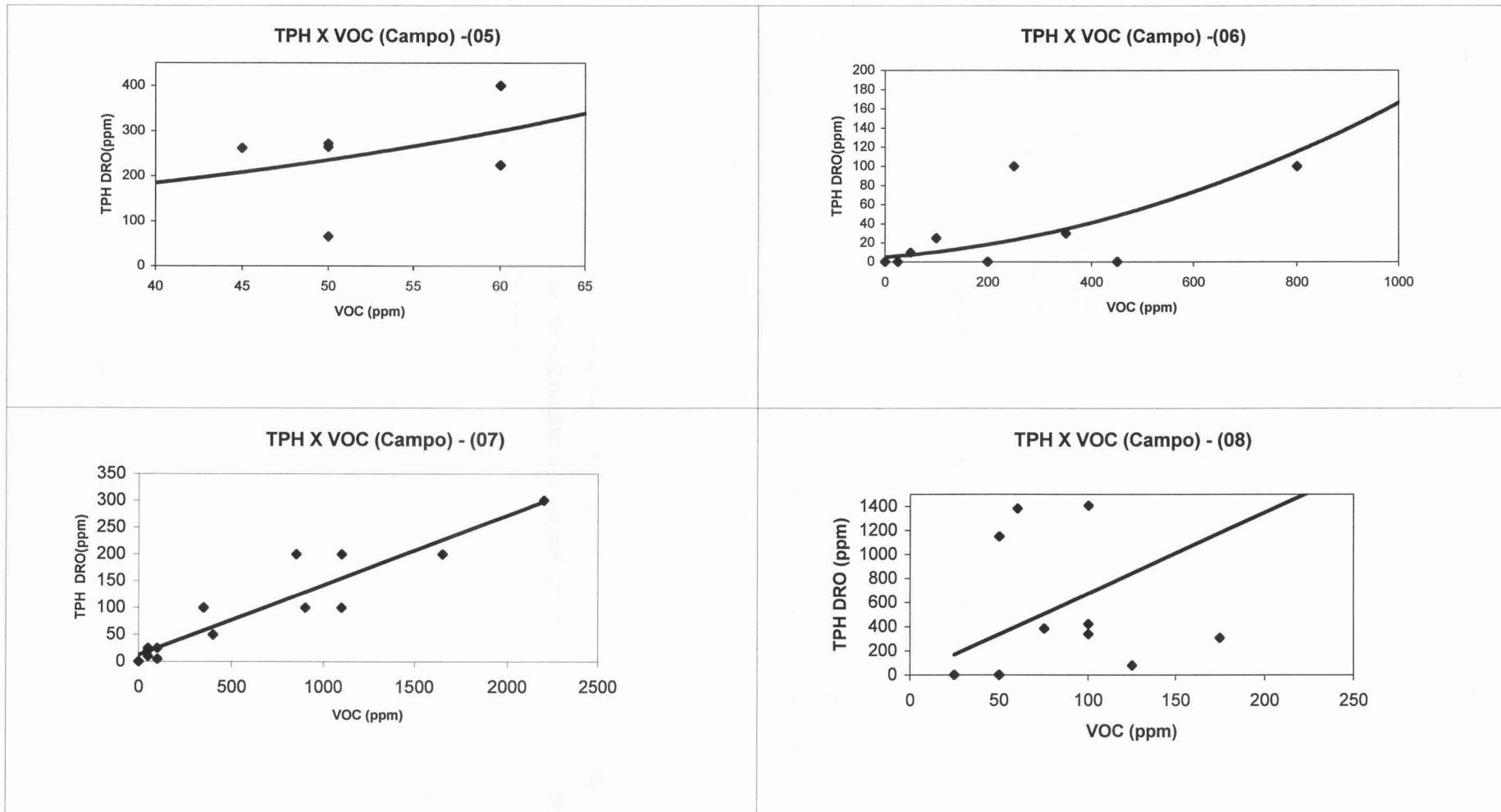


TABELA 7.1.3. CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES DO PROJETO.

FIGURA 7.1.1. GRÁFICOS TPH DRO x VOC (Campo)



8. RESULTADOS OBTIDOS

Alguns dados são apresentados abaixo sobre as áreas de estudo:

Os casos 1 e 10 comercializam gasolina e óleo diesel; o caso 3 comercializa óleo diesel e óleo lubrificante; os casos 2,4,5,6,7,8, 9 e 11 comercializam apenas óleo diesel; o caso 4 apresenta um tanque de gasolina desativado.

A presença de fase livre foi constatada sobrenadante ao aquífero freático durante os trabalhos desenvolvidos em campo nos casos 4, 5, 6, 7, 9 e 10.

Todas as áreas pesquisadas possuem área de abastecimento, tancagem, troca de filtros e lavagem de veículos.

Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de COV em campo estão localizados, para todos os casos, nas áreas fontes das contaminações que foram caracterizadas durante as investigações ambientais.

Casos 1, 4 e 10:

Nestes casos foram obtidas concentrações elevadas de COV em campo. As altas concentrações de COV podem estar relacionadas à possível presença de contaminação por mais de um derivado, gasolina e óleo diesel.

Nos casos 1 e 4 as maiores concentrações de COV estão relacionadas às maiores concentrações de TPH em campo, porém esta relação não é direta já que para algumas sondagens diferentes valores de COV valores de TPH semelhantes.

Caso 3:

No caso 3 as maiores concentrações de TPH em campo e laboratório estão relacionadas às maiores concentrações de BTXE e compostos orgânicos voláteis.

Casos 5 e 8

Os casos 5 e 8 apresentam os valores menos expressivos de VOC, apesar de o caso 5 apresentar fase livre.

Caso 9

Neste local não foram realizadas as medições de TPH DRO durante os trabalhos de campo e os valores de VOC obtidos por meio do medidor de gás portátil forneceu valores de no máximo 400 ppm. A confirmação da contaminação veio por meio dos resultados analíticos fornecidos pelo laboratório que apresentou valor significativo de TPH DRO para uma das sondagens.

9. INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÕES

Foram analisadas três situações neste trabalho:

- áreas que possuem contaminação associada a vazamentos de óleo diesel;
- áreas que possuem contaminação associada a vazamentos de óleo diesel e gasolina;
- contaminação decorrente de vazamentos de óleo diesel e óleo lubrificante;

Nos gráficos que correlacionam os valores de COV e TPH DRO em campo observa-se grande dispersão dos dados, no entanto, as amostras com maiores valores de COV apresentam, em sua maioria, os maiores valores em TPH DRO (**Figura 7.1.1**). Deve-se no entanto, levar em consideração a representatividade envolvida, já que quantidade de amostras analisadas em laboratório, para cada caso, são em média 4.

Para as análises *in situ*, numa determinada área em investigação, é de esperar que os locais com os maiores valores de COV apresentem as maiores concentrações de TPH DRO, embora essa não seja a regra. Nas medições efetuadas pelo GASTECH vários compostos orgânicos

estão sendo medidos e não somente os BTXE ou aqueles presentes em compostos derivados de petróleo. A quantidade de combustível e o tempo em que ele está presente no solo também devem ser levados em consideração, o óleo diesel possui cerca de 1,5 % de BTXE.

Os compostos orgânicos voláteis são os mais utilizados para a identificação da existência de contaminação por derivados de petróleo, que é feita a partir das medições dos gases presentes no solo; com a volatilização destes compostos a identificação da contaminação deve ser feita em associação a outros dados. A medição de TPH em campo mostrava-se como uma ferramenta auxiliar, já que possibilitaria as medições dos compostos com menor volatilidade.

Para as análises laboratoriais notamos que a presença de altos valores de TPH DRO associados a baixos valores de BTXE está relacionado ao tipo de contaminação que está sendo objeto deste estudo (diesel), o que vem a confirmar que as baixas concentrações de BTXE obtidas a partir das análises em laboratório ou as concentrações pouco expressivas de COV obtidas a partir do medidor de gás portátil GASTECH, não indica ausência de contaminação por derivados de petróleo.

No caso 9 em que a contaminação por óleo diesel foi confirmada a partir de análises laboratoriais, as medições de TPH DRO não foram feitas. As amostragens foram definidas tendo como base os resultados obtidos com as medições de COV efetuadas em campo, associadas com o histórico do local fornecido pelos funcionários que afirmavam a ocorrência de um antigo vazamento por diesel.

As primeiras interpretações feitas em campo são tomadas com base nos valores de COV, as medições são realizadas dentro de uma malha pré estabelecida para a identificação dos locais que apresentam-se impactados. Nestes locais são realizadas as amostragens e instalação de poços de monitoramento. Ressalta-se no entanto, que não existe um valor limite pré estabelecido que indique o valor mínimo relacionado a uma contaminação, seja por óleo diesel, gasolina ou qualquer tipo de combustível.

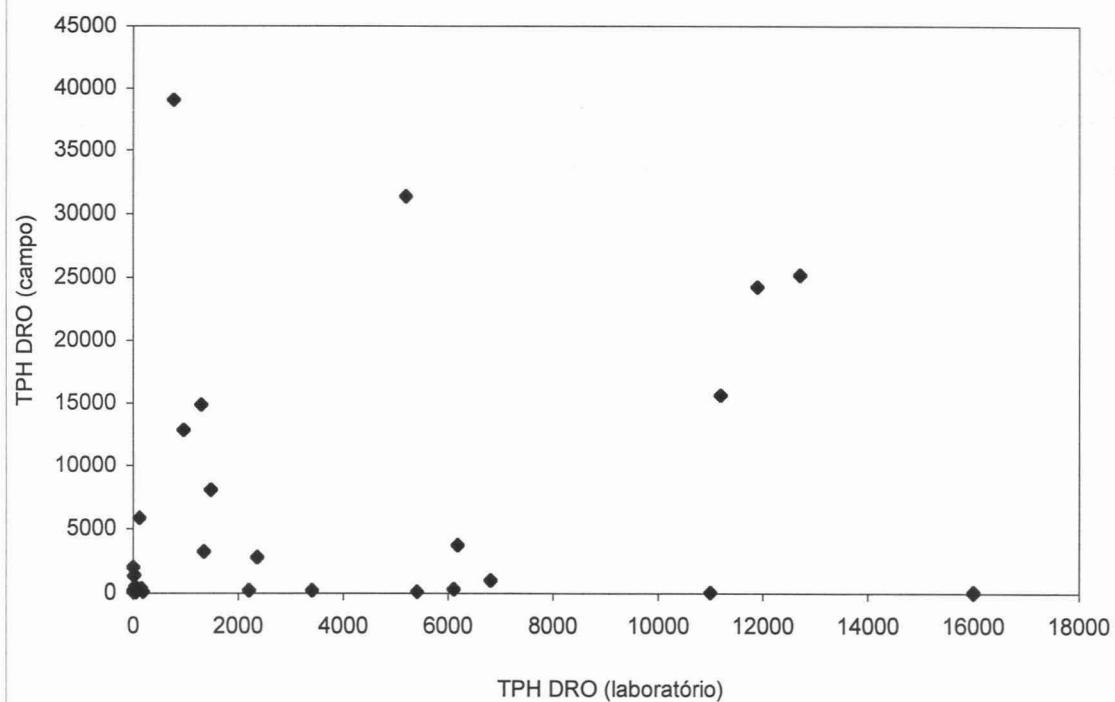
Para todos os casos analisados, os pontos que apresentaram as maiores concentrações de COV, foram os locais em que a contaminação estava presente. Nota-se que 3 casos de contaminação por óleo diesel apresentaram as menores concentrações de COV, porém mesmo nestes locais foi possível estabelecer quais eram as áreas potenciais de contaminação. A

presença de fase livre associada ao histórico do local também possibilitou que fossem tomadas as decisões mais apropriadas para que uma avaliação coerente do cenário apresentado fosse realizada.

Os resultados de TPH DRO obtidos em campo em relação aos obtidos em laboratório, tal como exposto na **Figura 9.1** apresentam grande dispersão, com aproximadamente 17% de correlação. Cerca de 10% dos valores obtidos em campo para TPH DRO apresentaram-se falso positivas com a análise de laboratório, 17 % apresentaram resultados com erros que variaram entre 20 a 100%, 30% apresentaram valores com erros de até 1300% e 43% apresentaram erros superiores a 1300 % em relação aos resultados do laboratório.

Observa-se que muitos resultados apresentaram valores muito altos em relação ao obtido em laboratório, isto pode ter ocorrido devido à problemas na calibração que foi realizada admitindo-se que a amostra ideal, isto é, aquela sem contaminação, apresentaria 0 ppm de hidrocarbonetos totais de petróleo, sendo que este poderia ter concentrações naturalmente altas destes compostos.

Figura 9.1 : TPH DRO (laboratório) x TPH DRO (campo) - ppm



Como valores indicativos, os resultados de TPH DRO obtidos em campo poderiam ter sido considerados satisfatórios, já que indicaram que havia a presença de concentrações consideráveis dos compostos presentes no óleo diesel. Porém a correlação com as concentrações obtidas a partir das análises de laboratório realizada em 30 amostras, mostrou que as 3 amostras que não apresentaram concentrações em TPH DRO e 5 das 6 amostras que apresentaram valores inferiores a 50 ppm, apresentaram em campo valores que variaram entre 300 ppm e 2000 ppm. Isto indica que pelo menos, nos casos analisados as concentrações de TPH apresentaram-se quase sempre elevadas independente de haver ou não concentrações e de TPH.

Nos casos apresentados neste trabalho, os valores aparentemente pouco significativos de COV obtidos em algumas áreas, não significaram ausência de contaminação, outros dados foram apurados e checados para que as decisões e interpretações tivessem embasamento e veracidade.

10. CONCLUSÕES

Numa avaliação realizada em áreas com suspeita de contaminação por derivados de petróleo as medições de COV em campo associados a trabalhos como o levantamento histórico do local, apresentam-se como uma ferramenta eficaz mesmo em locais impactados por óleo diesel para a caracterização da contaminação no que diz respeito a confirmação, definição dos pontos críticos e dos procedimentos futuros a serem adotados, tais como o monitoramento, avaliação mais detalhada e remediação.

Apesar de o uso das concentrações de TPH ser o mais apropriado para investigações de casos com suspeita de contaminação por derivados de petróleo que apresentam baixa concentração em compostos voláteis, a utilização das medições de TPH em campo com o aparelho portátil PetroFLAG não mostrou-se eficaz nos casos de investigação ambiental utilizados para a realização deste trabalho.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Loureiro, C. O.; Oliveira, L. I.; Rodrigues, O. O. A.; Costa, W. D. 2002. Postos distribuidores de combustíveis e o problema em Belo Horizonte, MG. In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

Brasil. Ministério da Saúde. Norma de Água para consumo humano. Portaria no. 1469, de 29 de dezembro de 2000. Republicada no DO no. 7 – E, de 10/ janeiro/ 2001, seção 1, página 26.

Ferreira, J.; Zuquete, Lázaro Valentin, 1998. Considerações sobre as interações entre contaminantes constituídos de hidrocarbonetos e os componentes do meio físico. In: Geociências, São Paulo. Vol. 17, p. 527-557.

Kaipper, B.J.A.; Henry, X.C.; Todeschini, V.A.; 2002. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos totais de petróleo em aquíferos contaminados por óleo diesel. In: XII Congresso Brasileiro das Águas Subterrâneas.

Siqueira, W., Anjos, G.C.; Souza, E.L. 2002. Avaliação Preliminar dos Riscos Potenciais de Contaminação das águas subterrâneas por postos de combustíveis no município de Belém.

Agência Nacional do Petróleo, 2002. www.anp.gov.br

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1987. NBR 13895– Construção de Poços de Monitoramento e Amostragem.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1997. NBR 13784 – Detecção de Vazamentos em Postos de Serviço.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1997. NBR 9603 – Sondagem a Trado.

ASTM (2002) – www.astm.gov

Bonazountas, M. 1991. *Fate of Hidrocarbons in soils: Review of modeling practices. Hidrocarbon contaminated soil and Groundwater*. Lewis Publishers. Inc. Vol. 1 p. 167-186.

Cetesb, 2002. www.cetesb.sp.org.br

CSD. Geoklock . SQ 016. Procedimentos Internos de Amostragem de Solo.

CSD-Geoklock . 1999. Relatório da Avaliação da Presença de Combustíveis no Solo e Lençol Freático.

Fetter, C. W. 1999. *Contaminant Hydrogeology*. 2º ed., New Jersey, Prencite Hall. 500 pp.

Fetter, C. W. 1994. *Applied Hydrogeology*, 3º ed., New Jersey, Prentice Hall. 691 pp.

Freeze R. A. & Cherry, J. A. 1979. *Groundwater*, 1º ed., New Jersey, Prentice Hall, 604 pp.

Gastech 1238 ME . Manual do usuário (Modelo 1238ME).

IBGE – www.ibge.gov.br

Oliveira, Everton de., 1992. Contaminação de Aqüíferos por Hidrocarbonetos provenientes de tanques de armazenamento subterrâneos. Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo, SP. Dissertação de Mestrado, 112p.

Petroflag. *Hydrocarbon Analyser. User's Manual*

Scracek, Ondrej ; Almeida, Rodrigo M. R., 2001 – Atenuação Natural de Compostos Orgânicos. Saneamento Ambiental, no. 79 – Agosto de 2001. P. 29-37.

U.S. EPA 2002. www.epa.gov

Pereira Neto, Anibal D. , et al., 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitratos (NHPAS): Uma revisão metodológica. Quimica Nova, 23 (6).

Potter, T. L. et. Al., 1998. *Total petroleum hydrocarbon criteria working group series – vol. 2: composition of petroleum mixtures.* 311 pp.

Maximiniano, A. M. S., 2001. Determinação de níveis aceitáveis no ambiente para hidrocarbonetos utilizando o procedimento de ações corretivas baseadas no risco (RBCA), aplicação para a cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado. IGc-USP. 121 pp.

Cetesb, 2001 – Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo. 256 pp.

Cetesb, 2001 – Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo. 212 pp

Waterloo Hydrogeologic Inc., 1994. Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causado por Vazamentos de Combustíveis Líquidos – Relatórios 1 à 6. 305pp.

Revised Duct Reference Framework, 2000. Circular on target na intervention values for soil remediantion . 51 pp.