

ADRIANO ABDANUR

**REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS POR
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO: ESTUDO DE CASO NA REFINARIA
DUQUE DE CAXIAS/RJ**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Ciência do Solo, Curso
de Pós-Graduação em Ciência do Solo,
Setor de Ciências Agrárias,
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Antunes
Nolasco**

CURITIBA

2005

ADRIANO ABDANUR

**REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS POR
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO: ESTUDO DE CASO NA REFINARIA
DUQUE DE CAXIAS/RJ**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do título
de Mestre em Ciências do Solo, Curso
de Pós-Graduação em Ciência do Solo,
Setor de Ciências Agrárias,
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Antunes
Nolasco**

CURITIBA

2005

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que realmente vêm na Ciência a chave para o desenvolvimento ambiental e humano e não simplesmente um meio para expor a sua vaidade.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador:

Prof. Marcelo Antunes Nolasco pela paciência, orientação e por nunca me deixar desistir.

Aos professores:

Prof. Francisco José Pereira de Campos Carvalho pela confiança e oportunidade de trabalhar em prol do desenvolvimento do meio ambiente; Prof. Ernani Francisco da Rosa Filho pelo incentivo e tempo dispensado; Prof. Sandro Froehner pela franqueza e pelo tempo dispensado.

Luiz Antonio Lucchesi pela atenção pelos bons conselhos; Ricardo Germano Kürten Ihlenfeld; Luciméris Ruaro Schuta pela presteza e entusiasmo pela Ciência; Sônia M. Kurchaidt pela presteza e ajuda; e em especial ao grande mestre Luiz Carlos Nascimento Tourinho por ter me ensinado a crescer como acadêmico e cidadão e por ter sido um verdadeiro norte em minha vida.

À família:

À minha esposa Helena Sofia por ter suportado com paciência e amor os momentos de desânimo e o apoio para superar os desafios. À minha filha Ana Karina (Nina) por existir e pelo carinho.

Aos meus pais Jayme e Iolanda, por serem os melhores pais que alguém poderia ter, e pelo amor infinito. Aos meus irmãos Jayminho (e Silvana), Helena (e Abrão) e Sandro (e Gisele) por acreditarem no meu trabalho e em especial ao Ricardo por sempre estar ao meu lado a qualquer que fosse a hora.

À minha segunda família representada por Frederico E. W. Virmond e Tereza Cristina Virmond que além do incentivo e apoio, subsidiaram grande parte dos custos referentes ao tempo requerido para minha formação acadêmica.

Aos amigos e colegas:

Ricardo Razuk Ruiz Filho pela irmandade e incentivo; Aline Alinéia Rocha pelo apoio e grande colaboração; André Morosowski (Gordo), Trajano Bastos (Neto), Frederico G. Virmond (Dico), Charles F. Neto (Néio) por serem mais que amigos; Kelly Geronazzo Martins e Edmilson Cezar Paglia pelo apoio e companheirismo; Anelise Virmond pela ajuda; Ana Karina Virmond por ter me suportado; Celso D'Albuquerque Teixeira pelo incentivo e aos amigos da Antroposphaera representadas por Michele Cristine Krenczynski e Claudia Martins Gonçalves pela confiança em mim depositada e apoio dado sempre que solicitado.

Aos servidores do DSEA:

Gerson Novicki pela presteza e boa vontade; Ana Pelagia Kudla pelo apoio; Elda Nazaré Leite Lubasinski pelas boas risadas; Maria Aparecida de Carvalho Santos pela colaboração.

Aos Membros Docentes do Colegiado:

Prof. Carlos Bruno Reissmann; Prof. Eduardo Teixeira da Silva; Prof. Jorge Luiz Moretti de Souza; Prof^a. Nerilde Favaretto; Prof. Renato Marques e Prof. Vander de Freitas Melo.

Às empresas:

PETROBRÁS S/A, na pessoa de Marcelo O. Fonseca pela autorização para a realização do presente estudo na Refinaria de Petróleo Duque de Caxias, Rio de Janeiro. Em especial à ANTROPOSPHERA Instituto para o Desenvolvimento do Meio Ambiente pela oportunidade de trabalho e pela liberação dos documentos necessários para a realização deste presente estudo.

E por fim:

A todos aqueles que de alguma forma participaram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste estudo.

E quando eu olho
O mar com petróleo
Eu rezo ao peixuxa que ele fisque essa gente
(Raul Seixas)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE GRÁFICOS	ix
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVO GERAL	03
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
3.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	04
3.2 DESCRIÇÃO E IMPORTÂNCIA DOS HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP) EM RELAÇÃO A CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL	07
3.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOCs).....	07
3.4 BENZENO (C ₆ H ₆)	08
3.5 DINÂMICA DA CONTAMINAÇÃO NO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA	11
3.6 DISTRIBUIÇÃO DAS FASES DO CONTAMINANTE EM SUBSUPERFÍCIE.....	15
3.7 AVALIAÇÃO DE RISCO.....	16
3.8 TRATAMENTO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	17
3.9 TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO	17
3.9.1 Air Stripping	18
3.9.2 Dessorção Térmica.....	19
3.9.3 Atenuação Natural Monitorada	20
3.9.4 Solidificação e Estabilização.....	21
3.9.5 Fraturamento do Solo/Rocha- <i>Fracturing</i>	22
3.9.6 Tratamento Térmico <i>in situ</i> – <i>Thermal Treatment</i> (TT)	23
3.9.7 Vitrificação	24
3.9.8 Bombeamento e Tratamento - <i>Pump And Treat</i> (PT)	25
3.9.9 Injeção de Ar (AS)	30
3.9.10 Extração de Vapores do Solo - <i>Soil Vapor Extraction</i> (SVE)	31
3.9.11 Injeção de Ar (AS) / Extração de Vapor do Solo (SVE)	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 HISTÓRICO DO CASO.....	43
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	43
4.2.1 Localização da Refinaria Duque de Caxias (REDUC)	43
4.2.2 Histórico da Refinaria	44
4.2.3 Clima Regional	45
4.2.4 Características Pedológicas da Região de Duque de Caxias	46
4.2.5 Descrição e histórico da Área A.....	47
4.2.6 Descrição e histórico da Área B.....	49
4.2.6.1 Caracterização hidrogeológica da Área B	50
4.3 INÍCIO DA REMEDIAÇÃO	51
4.3.1 Área A	51
4.3.1.1 Perfuração e instalação dos poços.....	51
4.3.1.2 Instalação e operação do sistema de bombeamento e tratamento (PT).....	56
4.3.2 Área B.....	59
4.3.2.1 Perfuração e instalação dos poços.....	59
4.3.2.2 Instalação e operação do sistema de injeção e extração de ar	60
4.4 ANÁLISES	62
4.4.1 Área A.....	62
4.4.1.2 Análises de Campo	62
4.4.1.2.1 Análises visuais e sensoriais	62
4.4.1.2.2 Análise da espessura da pluma de contaminação.....	63
4.4.2 Área B.....	64

4.4.2.1 Análises laboratoriais	64
4.4.2.2 Análises de campo (PID - <i>Photoionization Detector</i>)	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 ÁREA A.....	67
5.1.1 Características da Água – Análises Sensoriais e Visuais	68
5.1.2 Espessura da Fase Livre.....	69
5.2 AREA B.....	74
5.2.1 Remediação do Aquífero Freático	74
5.2.2 Resultados Obtidos em Solo.....	80
5.2.3 Resultados Obtidos no Ar Extraído dos Poços.....	84
6 CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 -	DINÂMICA SIMPLES DAS ROTAS (DESTINOS) HIPOTÉTICOS DE ALGUNS COMPOSTOS NO AMBIENTE	06
FIGURA 3.2 -	ESTRUTURA MOLECULAR DO BENZENO.....	08
FIGURA 3.3 -	COMPORTAMENTO DA PLUMA DE BTEX NA ÁGUA SUBTERRÂNEA..	09
FIGURA 3.4 -	FASES DA CONTAMINAÇÃO POSSÍVEIS DE ESTAREM PRESENTES NA ZONA VADOSA	13
FIGURA 3.5 -	PARTICIONAMENTO DO LNAPL ENTRE QUATRO FASES ENCONTRADAS NA ZONA VADOSA	13
FIGURA 3.6 -	ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DESSORÇÃO E DIFUSÃO DE UM COMPOSTO NO SOLO.....	14
FIGURA 3.7 -	MODELO DO SISTEMA DE <i>AIR STRIPPING</i>	18
FIGURA 3.8 -	ESQUEMA SIMPLIFICADO DO SISTEMA DE DESSORÇÃO TÉRMICA...	20
FIGURA 3.9 -	PROCESSOS DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA.....	21
FIGURA 3.10 -	MODELO SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO	22
FIGURA 3.11 -	MODELO DA TÉCNICA DE FRATURAMENTO E EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO.....	23
FIGURA 3.12 -	MODELO DO SISTEMA DE TRATAMENTO TÉRMICO ASSOCIADO AO SVE	24
FIGURA 3.13 -	MODELO SIMPLIFICADO DA TÉCNICA DE VITRIFICAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO	25
FIGURA 3.14 -	MODELO DE CONTENÇÃO HIDRÁULICA POR POÇO DE BOMBEAMENTO	26
FIGURA 3.15 -	MODELO CONCEITUAL DA DINÂMICA DE LNAPL NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO ENTRE A ZONA SATURADA E INSATURADA DO SOLO.....	27
FIGURA 3.16 -	MODELO HIPOTÉTICO DO BOMBEAMENTO DE LÍQUIDOS CONTAMINADOS, EVIDENCIANDO A DIFERENÇA NA PERMEABILIDADE DO SOLO	27
FIGURA 3.17 -	MODELO CONCEITUAL DA DISTRIBUIÇÃO DE AR POR POÇOS DE INJEÇÃO E EXTRAÇÃO NO SOLO.....	36
FIGURA 3.18 -	TENDÊNCIA DA EFICIÊNCIA DO SVE DE ACORDO COM O AUMENTO DA PERMEABILIDADE DO SOLO	36
FIGURA 3.19 -	MODELO DA ASSOCIAÇÃO DOS SISTEMAS AS E SVE	40
FIGURA 4.1 -	LOCALIZAÇÃO DA REDUC (EM DESTAQUE) POR FOTO DE SATÉLITE	44
FIGURA 4.2 -	REFINARIA DUQUE DE CAXIAS (REDUC) – ÁREAS A E B EM DESTAQUE	45
FIGURA 4.3 -	MAPA CLIMÁTICO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO	46
FIGURA 4.4 -	MAPA DE SOLOS DA REGIÃO DA BAÍA DE GUANABARA.....	47
FIGURA 4.5 -	PLUMA DE CONTAMINAÇÃO ESTIMADA EM 2001 E FOTO AÉREA DA ÁREA A	49
FIGURA 4.6 -	TANQUES DE ARMAZENAMENTO 301/302	51
FIGURA 4.7 -	ÁREA B: PLUMA DA CONTAMINAÇÃO POR BENZENO E SENTIDO DO FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	51
FIGURA 4.8 -	POÇOS DE BOMBEAMENTO PB 01, PB 02 E PB 03, RESPECTIVAMENTE	52
FIGURA 4.9 -	LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS NA ÁREA A.....	55
FIGURA 4.10 -	MODELO DA BOMBA PNEUMÁTICA UTILIZADA PARA BOMBEAMENTO NO POÇO PB01.....	56
FIGURA 4.11 -	SISTEMA DE BOMBEAMENTO – PARCIAL	57
FIGURA 4.12 -	CAIXA SEPARADORA DE ÓLEO E ÁGUA (SAO)	58
FIGURA 4.13 -	RESERVATÓRIOS DE ÓLEO E ÁGUA	58

FIGURA 4.14 -	VISÃO GERAL DO LOCAL ONDE ESTÃO INSTALADOS OS POÇOS DO SISTEMA SVE/AS	59
FIGURA 4.15 -	DISPOSIÇÃO DOS POÇOS DE EXTRAÇÃO/INJEÇÃO DE AR	60
FIGURA 4.16 -	BOMBA DE SUÇÃO DE AR E COMPRESSOR DE INJEÇÃO DE AR	61
FIGURA 4.17 -	FILTROS DE CARVÃO ATIVADO E FILTRO COALESCENTE	62
FIGURA 4.18 -	PRIMEIRA AMOSTRAGEM DE SOLO NA ÁREA B	65
FIGURA 4.19 -	MODELO DE PID: APARELHO PORTÁTIL UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	66
FIGURA 5.1 -	LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS PM 01 E PM 01A COM RELAÇÃO À ÁREA ONDE ESTÃO OS POÇOS DO SISTEMA SVE/AS	77

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 3.1 -	COMPARAÇÃO DO MODELO DE PREDIÇÃO COM DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE	39
GRÁFICO 5.1 -	ESPESSURA FASE LIVRE (cm) NOS POÇOS PB 01, PM 24 E BRAIN 01, AO LONGO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO	69
GRÁFICO 5.2 -	MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE VOC's (ppm) NAS MANGUEIRAS 01, 02, 04 AO LONGO DAS SEMANAS DE AVALIAÇÃO	86
GRÁFICO 5.3 -	MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE VOC's (ppm) NA MANGUEIRA 03 AO LONGO DAS SEMANDAS DE AVALIAÇÃO	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 -	VALORES MÉDIOS DE REMOÇÃO DE MASSA ATRAVÉS DE SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO DESCRITOS POR DIVERSOS AUTORES.....	38
TABELA 4.1 -	PARÂMETROS HIDROGEOLÓGICOS ENCONTRADOS NA ÁREA B.....	50
TABELA 4.2 -	CARACTERÍSTICAS DOS POÇOS DA ÁREA A.....	53
TABELA 4.3 -	DESCRIÇÃO E RESUMO DAS AÇÕES RELATIVAS AOS POÇOS DE INTERESSE NA ÁREA A.....	54
TABELA 4.4 -	DISTANCIA ENTRE OS POÇOS E CARACTERIZAÇÃO QUANTO À FASE LIVRE	56
TABELA 5.1 -	CARACTERÍSTICAS SENSORIAIS E VISUAIS OBSERVADAS NOS POÇOS DE BOMBEAMENTO E MONITORAMENTO DURANTE O PERÍODO ENTRE AGO 2003 – JUN 2004	68
TABELA 5.2 -	ANÁLISE COMPARATIVA DE OUTROS ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM VOCs E LNAPLs	70
TABELA 5.3 -	ESPESSURA E PORCENTAGEM REMANESCENTE DE HIDROCARBONETOS DA PLUMA.....	73
TABELA 5.4 -	VALORES ORIENTADORES PARA INTERVENÇÃO EM ÁREA INDUSTRIAL ESTABELECIDOS PELA CETESB PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA (LISTA CETESB)	74
TABELA 5.5 -	VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ÁREA B EM 29/09/2003 – PRIMEIRA AMOSTRAGEM	75
TABELA 5.6 -	VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO (mg/l) PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ÁREA B EM 06/12/2001 – AMOSTRAGEM AVALIAÇÃO DE RISCO 2001.....	76
TABELA 5.7 -	VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ÁREA B EM 28/09/2004 – SEGUNDA AMOSTRAGEM.....	76
TABELA 5.8 -	REDUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA (%)	80
TABELA 5.9 -	VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO NO SOLO DA ÁREA B EM 29/09/2003 – PRIMEIRA AMOSTRAGEM.....	81
TABELA 5.10 -	VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO NO SOLO DA ÁREA B EM 20/08/2004 – SEGUNDA AMOSTRAGEM.....	81
TABELA 5.11 -	REDUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NO SOLO (%).....	83

RESUMO

A contaminação de solo e das águas subterrâneas com hidrocarbonetos de petróleo tem sido objeto de grande preocupação nas três últimas décadas em países industrializados, e em desenvolvimento. As indústrias petrolíferas são consideradas como uma das maiores ameaças ao meio ambiente, pois em toda a sua cadeia produtiva existe a possibilidade de contaminação do solo, águas subterrâneas e ar atmosférico. Diversas tecnologias de remediação podem ser utilizados para remoção direta de contaminantes e/ou aumentar o potencial de degradação biológica dos compostos poluentes presentes em áreas contaminadas. Este estudo avaliou a utilização *in situ* de sistemas ativos de remediação de solo e aquífero freático, contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (BTEX e LNAPLs), sendo que os sistemas foram implementados em duas áreas distintas da Refinaria de Petróleo Duque de Caxias, RJ. O sistema de remediação utilizado em uma das áreas foi do tipo Bombeamento e em outra área, foram associadas duas tecnologias, a de Injeção de Ar no Solo (AS) e Extração de Vapores do Solo (SVE). O estudo concluiu que o sistema de bombeamento e o sistema integrado AS/SVE se mostraram eficientes na remediação das áreas da Reduc. Os resultados obtidos mostram redução da espessura da fase livre de hidrocarbonetos (LNAPLs) presentes no topo do aquífero freático em até 97,9%, através do bombeamento, enquanto o sistema AS/SVE, utilizado em outra área, contribuiu para a redução das concentrações dos compostos BTEX em 52,851 % e Benzeno 30,38% na água subterrânea. No solo, as concentrações de benzeno apresentaram-se abaixo do estabelecido como padrão para áreas industriais segundo o “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2001” (Lista CETESB).

Palavras-chaves: BTEX, HTP, LNAPLs, petróleo, contaminação.

ABSTRACT

The soil and underground water contamination with oil hydro-carbons has been object of great concern over the last three decades in developed and developing countries. The petroliferous industries are considered to be one of the greatest threats to the environment, since all their productive chain carries a contamination risk to the ground, underground water, and the air. In places where the contaminations had been confirmed and the ambient risks evaluated, some technologies of remediation can be used for direct removal of the contaminants and/or to increase the potential of biological degradation of pollutant components present in such areas. This study has evaluated in situ the use of active system for soil and freatic aquifer remediation in oil hydro-carbons (BTEX and LNAPLs) contaminated areas. Those systems had been implemented in two distinct areas at the "Refinaria de Petróleo Duque de Caxias, RJ" (REDUC).The system of remediation used in one of the areas was the Pumping type, while in another area, two technologies had been associated, Soil Air Injection (AS) and Soil Vapor Extraction (SVE). This study concluded that both systems were efficient in the remediation of the Reduc's area. The results of the study showed reduction of thickness of the plume of LNAPLs up to 97,9% through the pumping, while system AS/SVE used in another area, contributed for the reduction of the concentrations of composites BTEX in 47,15% and benzene in 69,62% in the underground water. The AS/SVE reduced the benzene component concentration in the ground to levels below the established as standard for industrial areas according to the "Report of Establishment of Orienting Values for Ground and Underground Waters in the State of São Paulo" (CETESB List).

Key words: BTEX, HTP, LNAPLs, petroleum, contamination.

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Relatório da Organização Não Governamental Defensoria da Água “O Estado Real da Contaminação das Águas no Brasil – 2003/2004” (2004), a contaminação dos recursos hídricos aumentou em cinco vezes nos últimos anos e aponta 20 mil áreas contaminadas no Brasil com populações expostas à riscos de saúde. O mesmo relatório prevê que nos próximos dez anos, a escassez de água para consumo humano nas regiões metropolitanas do Rio de Janeiro, São Paulo e Belo Horizonte deve se agravar seriamente e atingir mais de 40 milhões de pessoas. O relatório da Defensoria da Água cita a empresa PETROBRAS em primeiro lugar entre as empresas que mais se destacaram nas denúncias recebidas e destacam que ANP (Agência Nacional do Petróleo) ocupa o décimo primeiro lugar no ranking em denúncias por omissão quanto ao controle ambiental para liberação e operação em postos de combustíveis.

Apesar dos grandes investimentos dos países ricos e os investimentos iniciais de países em desenvolvimento, a recuperação das áreas contaminadas está longe de ser resolvida. As limitações, principalmente com relação aos altos custos envolvidos na remediação tornam o processo de recuperação inviável economicamente.

Um dos desafios da remediação está na localização e remoção da massa de contaminantes que estão servindo como fonte contínua de poluição nos solos e nas águas. Ao serem localizados, os contaminantes podem estar com difícil acesso ou em profundidades que dificultam a remoção, e em alguns casos a remoção parcial dos poluentes não acompanha proporcionalmente a melhoria na qualidade da água ou solo, pois o restante funciona como fonte de contaminação por muitos anos e se a dissolução for suficientemente grande ou rápida pode representar um perigo potencial ao meio ambiente.

O National Research Council - NRC - (1997) ressalta a importância da criação de bases de dados das tecnologias existentes, visto que cada local possui características muito particulares e que muitos esforços poderiam ser evitados quando o ambiente já foi suficientemente caracterizado. Sendo assim, a falta de informação coordenada e de alta qualidade, dificulta a comparação das tecnologias.

A precária e permissiva fiscalização ambiental no Brasil favorece o descaso com os acidentes ou disposições propositais de compostos tóxicos em ambientes

naturais. À medida que a sociedade civil aumentar a preocupação com o meio ambiente, aumentará a pressão aos órgãos governamentais para que sejam cumpridas as leis ambientais.

Em refinarias de petróleo, o risco de contaminação de solo e água é muito alto, pois em todos os processos que envolvem o transporte, refino e armazenamento podem ocorrer falhas, conseqüentemente o petróleo em sua forma natural ou transformado poderá ser exposto ao ambiente (CETESB, 2004b).

O objetivo deste trabalho foi realizar uma avaliação do estado da arte, comparando com estudo de caso sobre remediação de solo e aquífero freático contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, em duas áreas distintas da Refinaria de Petróleo Duque de Caxias, no Município de Duque de Caxias, Estado do Rio de Janeiro.

A avaliação de risco realizada nas áreas da refinaria determinou para um dos locais, a remoção dos hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (denominados compostos BTEX) em fase residual no solo e, em outro local, a remoção de hidrocarbonetos em fase livre não miscível em água (LNAPL) no topo do aquífero freático.

Para a realização da remediação das área contaminada com compostos BTEX, foram implementados duas tecnologias associadas: o sistema de extração de vapores do solo (SVE) e o sistema de injeção de ar no solo (AS). Para a remoção de hidrocarbonetos em fase livre não miscível em água (LNAPL) no topo do aquífero freático foi utilizado o sistema de bombeamento e tratamento (*Pump and Treat* – PT)

Para a realização da remoção da fase livre de hidrocarbonetos no topo do aquífero freático foi implantado um sistema de bombeamento de líquidos (PT).

No estudo da remediação do solo por BTEX, uma maior atenção foi dada ao composto benzeno. Este composto, por possuir maior mobilidade no solo e ser carcinogênico, é normalmente prioritário nas ações de remediação em locais onde são detectados hidrocarbonetos de petróleo.

2 OBJETIVO GERAL

Realizar um levantamento do estado da arte, comparando com o estudo de caso sobre remediação de solo e aquífero freático contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, em duas áreas distintas da Refinaria de Petróleo Duque de Caxias (REDUC/RJ) - PETROBRÁS.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar a eficiência de dois sistemas distintos de remediação, sendo um para remediação de hidrocarbonetos em fase adsorvida em solo e em fase dissolvida em água subterrânea e outro para remediação de hidrocarbonetos em fase livre no topo do aquífero freático;
- b) Comparar os resultados obtidos com os parâmetros estabelecidos na “Lista Cetesb”;
- c) Avaliar se as áreas estão mais limpas do que no período anterior a intervenção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A primeira concessão para busca e exploração de petróleo no Brasil foi dada a um inglês, ainda no século XIX, por um decreto imperial em 1864. Thomas Denny Sargent começou suas buscas, em Camamu, na Bahia, porém apenas em 1897, Eugênio Ferreira de Camargo perfurou, na região de Bofete (SP), o que foi considerado o primeiro poço petrolífero do país, muito embora apenas dois barris tenham dele sido extraídos (PIMENTEL, 1984).

Em 1941, foi descoberto o primeiro poço de exploração comercial, em Candeias, no Recôncavo Baiano, porém, no início da década de 50, o Brasil ainda importava 93% dos derivados que consumia (PETROBRAS, 2004). Em 3 de outubro de 1953, a Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS), criada pela lei 2.004, a qual instituiu o monopólio estatal da exploração e do refino.

Esse monopólio durou 44 anos e foi extinto em 16 de outubro de 1997, com aprovação da lei 9.478, que criou a ANP (Agência Nacional do Petróleo), órgão regulador da indústria do petróleo e possibilitou a participação do setor privado na pesquisa, exploração, refino, exportação e importação (JANÚNCIO, 2003).

O petróleo é uma matéria-prima essencial à vida moderna, sendo o componente básico de mais de 6 mil produtos (DEP, 2004). Dele se extrai a matéria prima para a gasolina, o combustível de aviação, o gás de cozinha, os lubrificantes, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas e muitos outros produtos. O petróleo é responsável ainda por cerca de 34% da energia utilizada no Brasil (PETROBRAS, 2004).

As indústrias de petróleo estão diariamente convivendo com acidentes ambientais tais como vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUIL & MARINS, 1997; CETESB, 2004a).

Cada vez mais o petróleo e seus derivados vêm sendo expostos ao meio ambiente à medida que são descobertos novos campos de extração ou são inauguradas indústrias de refino ou postos de armazenamento (CETESB, 2004b).

As indústrias petrolíferas são consideradas como uma das maiores ameaças ao meio ambiente porque em toda a sua cadeia produtiva há a possibilidade de

contaminação do ar, das águas superficiais e subterrâneas e dos solos por uma gama de compostos altamente poluentes (CETESB, 2004b; TIBURTIUS & ZAMORA 2004).

No Brasil, o primeiro grande derramamento de petróleo ocorreu em agosto de 1974, quando o petroleiro Takimya Maru chocou-se com uma rocha no Canal de São Sebastião, litoral norte de São Paulo, causando o vazamento aproximado de 6 mil m³. Em março de 1975, no Rio de Janeiro, ocorreu o acidente com o navio Tarik Ibn Ziyad, envolvendo o derramamento do mesmo volume de óleo na Baía de Guanabara (CETESB, 2004b). Em 1978 o navio liberiano Brasilian Marina, contratado pela Petrobrás, derramou 6 mil m³ de óleo no mar (FOLHA DE SÃO PAULO, 2004).

Um dos maiores vazamentos aconteceu em 1989, quando o navio-petroleiro Exxon Valdéz derramou 41mil m³ de petróleo no Alasca, causando a intoxicação de mais de 25 mil pássaros e milhares de peixes e mamíferos (GREENPEACE, 2004). Em 2002, na Espanha, o navio petroleiro Jessica lançou cerca de 77 mil litros de petróleo no mar (GREENPEACE, 2004).

No dia 18 de janeiro de 2000, no Estado do Rio de Janeiro, a unidade da Petrobrás localizada na região denominada como Baixada Fluminense, a Refinaria de Petróleo Duque de Caxias (REDUC) liberou em um acidente cerca de 1.292 m³ de petróleo na Baía de Guanabara (CIBG, 2004; FEEMA, 2004).

No dia 16 de julho de 2000, na Refinaria de Petróleo Presidente Getúlio Vargas (REPAR) situada no Município de Araucária no Paraná, devido ao rompimento de um tubo de transporte de óleo, derramou cerca de 4 mil m³ de petróleo que além da contaminação de solo, contaminou os rios Barigui e Iguçu (GAZETA DO POVO, 2004).

O mais recente derramamento no Brasil ocorreu no dia 15 de novembro de 2004 na Baía de Paranaguá no Paraná, onde o navio chileno BTG *Vicuña* após explodir derramou além dos 14 mil m³ de metanol (carga), espalhou 1.150 m³ de óleo (SEMA, 2004) tendo sido encontrado a mais de 30 km de distância do local do acidente em menos de três dias (GAZETA DO POVO, 2004). Este derramamento causou a morte de peixes e mamíferos, impedindo a pesca em toda a região por mais de 50 dias.

A contaminação de solos e águas subterrâneas por vazamentos decorrentes da indústria petrolífera vem merecendo cada vez mais atenção tanto da população

em geral como dos órgãos estaduais e municipais de controle ambiental (CORSEUIL & MARINS, 1997; CETESB, 2004a; TIBURTIUS & ZAMORA, 2004).

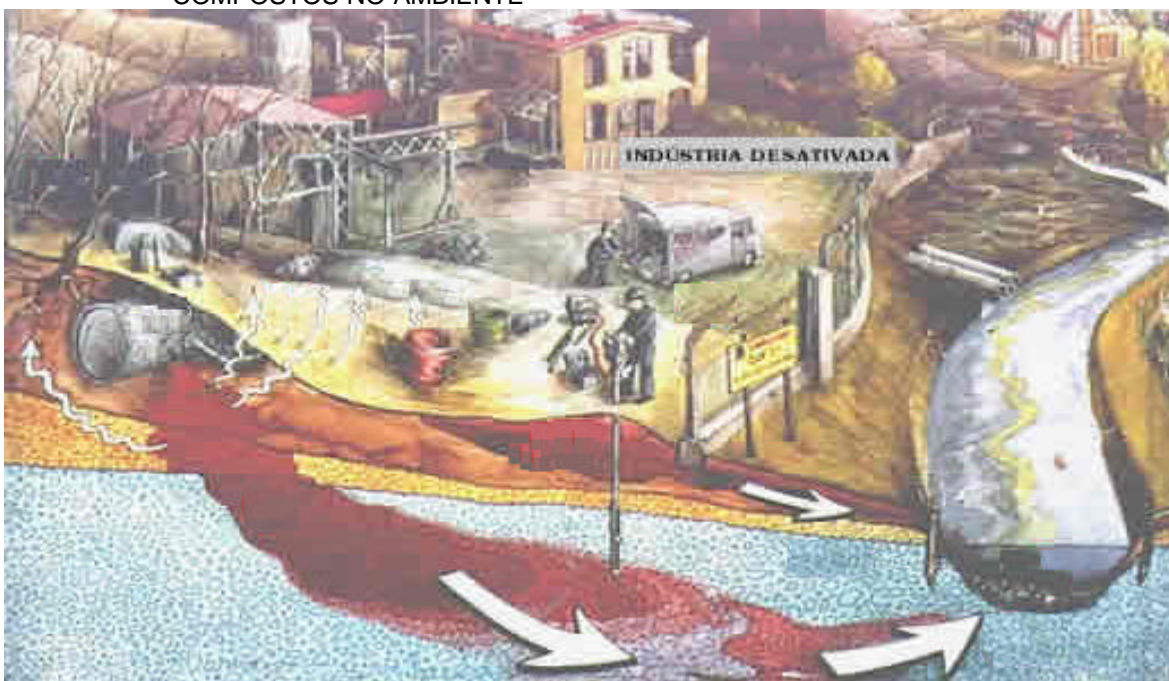
Ainda existe uma atitude generalizada de subestimar os riscos de poluição do solo e das águas subterrâneas, observada pela falta de políticas e de ações voltadas para sua proteção (CETESB, 2001).

A poluição das águas subterrâneas nos países desenvolvidos não havia sido constatada até a década de 70, quando programas detalhados de monitoramento de poços começaram a detectar traços de compostos orgânicos sintéticos em poços de abastecimento público, sendo então criados programas governamentais e uma rigorosa legislação (*Federal Water Pollution Control Act Amendments 1972*) para água subterrânea (CETESB, 2001).

As frações do petróleo compostas pelos aromáticos são os principais causadores de morte por toxicidade. Entre os aromáticos mais tóxicos estão o benzeno, tolueno e xileno (BTEX) (CETESB, 2004c).

Algumas rotas de vários compostos poluentes podem ser visualizadas na figura 3.1.

FIGURA 3.1 - DINÂMICA SIMPLES DAS ROTAS (DESTINOS) HIPOTÉTICOS DE ALGUNS COMPOSTOS NO AMBIENTE



FONTE: adaptado CETESB (2004b)

3.2 DESCRIÇÃO E IMPORTÂNCIA DOS HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP) EM RELAÇÃO À CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

Os hidrocarbonetos são compostos constituídos apenas por hidrogênio e carbono (RUSSELL, 1994). Os termos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) são usados para descrever uma grande família de várias centenas de compostos químicos originados do refino do petróleo cru (PATNAIK, 1996).

Os HTP são uma mescla de muitos compostos diferentes e todas as pessoas estão expostas a estes compostos de diferentes fontes, incluindo postos de gasolina, óleo derramado sobre os pavimentos e mesmo no ambiente de trabalho ATSDR (1999).

Alguns compostos de HTP podem ser tóxicos aos seres vivos, a exemplo do benzeno, podem afetar o sistema nervoso, a medula óssea, provocar dores de cabeça, náusea, anemia e leucemia (ATSDR, 1997; 2004).

Entre os compostos deste grupo estão os monoaromáticos e poliaromáticos assim como também muitos outros derivados de petróleo (RUSSELL, 1994).

Os hidrocarbonetos de petróleo são poluentes hidrofóbicos e tendem a ficar fortemente retidos na matriz do solo, diminuindo assim sua disponibilidade à remediação (RAIMUNDO & RIZZO, 2000).

Por ser pouco solúvel em água, os HTP, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estarão presentes no subsolo como líquidos imiscíveis, comportando-se como uma fonte contínua de contaminação dissolvendo-se lentamente na água ou passando para fase gasosa (NRC, 1994).

3.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (VOC)

Os contaminantes voláteis quando presentes no solo ou na água podem ser liberados em contato com o ar por uma variedade de processos físico-químicos, sendo que estas liberações ocorrem em resposta às alterações na saturação da água, do solo, às modificações na química da água e do gás, e às mudanças nas propriedades da superfície do solo ou sedimento (NRC, 2003).

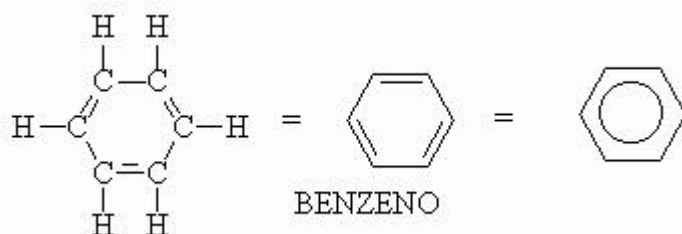
As taxas de liberação dos contaminantes podem ocorrer tanto em minutos como podem ocorrer após anos dependendo do contaminante e das propriedades fluídas do sistema onde estão inseridos (NRC, 2003).

Dos compostos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), o benzeno normalmente é um dos compostos que mais influenciam em avaliações de análises de risco (CETESB, 2001), portanto será apresentado a seguir um detalhamento maior sobre este hidrocarboneto.

3.4 BENZENO (C₆H₆)

O benzeno (figura 3.2) é encontrado no petróleo em geral, na concentração de 4 g/l e as emissões ocorrem durante a produção, uso e derramamentos de derivados de petróleo (ATSDR, 2004; OSHA, 2004).

FIGURA 3.2 - ESTRUTURA MOLECULAR DO BENZENO



O composto é utilizado principalmente como intermediário da síntese de produtos químicos tais como, estireno, detergentes, pesticidas, aditivo de combustível, solvente para extração industrial, solvente de indústria de borracha e na preparação de tintas (PATNAIK, 1996; ATSDR, 1997; ATSDR, 2004).

O benzeno faz parte do grupo dos hidrocarbonetos monoaromáticos, assim como o tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX.

Estes são os compostos que têm maior solubilidade e volatilidade e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o aquífero freático ou serão inalados (CORSEUIL, 1994; ATSDR, 1997; ATSDR, 2004).

O benzeno possui pressão de vapor de 95,2 mm Hg e Constante de Henry de $5.5 \times 10^{-3} \text{ atm}^{-\text{m}^3}/\text{M}$ à 20° (PATNAIK, 1996; ATSDR, 1997),

O benzeno é ligeiramente solúvel em água com solubilidade de 1,780 mg/l (PATNAIK, 1996; ATSDR, 1997; PENNER, 2000).

Um parâmetro que determina a lixiviabilidade do benzeno é o K_{oc} (coeficiente de partição no carbono orgânico), que para este composto é considerado como altamente móvel (K_{oc} 60-97 ml/g) no solo. Por outro lado, a

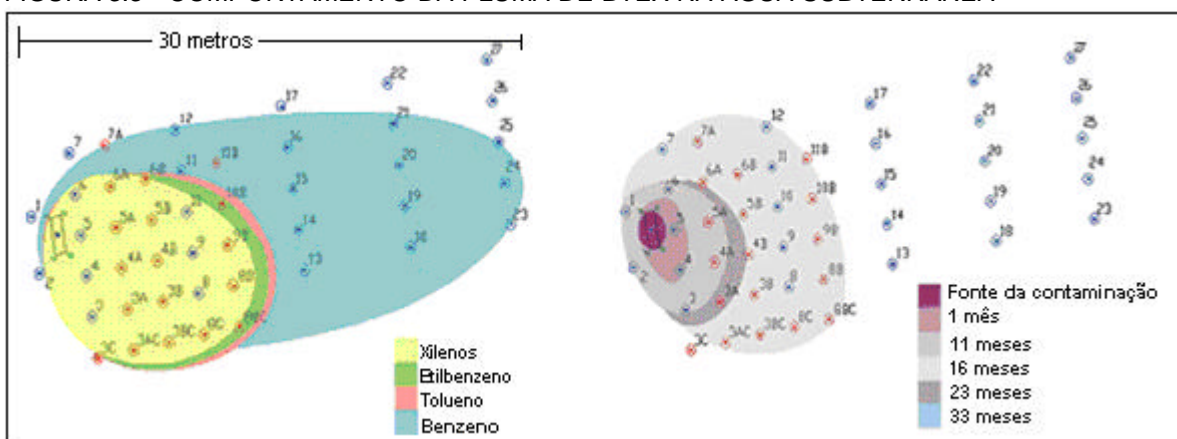
bioconcentração do benzeno está relacionada com o K_{ow} (coeficiente de partição octanol-água), que para este composto (K_{ow} 2.13 – 2.15) pode ser considerado baixo (PATNAIK, 1996; ATSDR, 1997). O benzeno possui densidade de 0,88g/l e peso molecular 78,11 g/mol (ATSDR, 1997).

O benzeno é classificado por FETTER (2001) como poluente de alta mobilidade na água e solo, enquanto que o tolueno e o composto *o*-xileno estão classificados como moderada mobilidade. Os compostos etilbenzeno, *p*-xileno e *m*-xileno, estão classificados como baixa mobilidade no solo e água subterrânea.

A característica do benzeno, em ser o mais móvel dos compostos BTEX, pode ser visualizada na figura 3.3, que mostra a extensão alcançada pela pluma de contaminantes. Este experimento foi realizado em Florianópolis em um projeto do CEMPES & UFSC (2004) e mostra que o benzeno após mil dias estava a 30 m do local do derramamento, enquanto que os demais atingiram uma distância máxima de 12 m. No mesmo trabalho é comentado que a pluma de tolueno, etilbenzeno e xilenos, atingiu a máxima extensão (12m) em 500 dias após o derramamento da gasolina no solo.

Outro aspecto importante é que a adsorção do composto benzeno na subsuperfície aumenta, à medida que aumentam os teores de matéria orgânica do solo (ATSDR, 1997).

FIGURA 3.3 - COMPORTAMENTO DA PLUMA DE BTEX NA ÁGUA SUBTERRÂNEA



FONTE: CEMPES/UFSC (2004)

Devido à ação cancerígena do benzeno, no Brasil considera-se para as águas subterrâneas, o padrão de potabilidade da Portaria 36 de 1990, atualizado pela Portaria 1.469 de 29/12/2000 e revogada pela Portaria 518 de 25/05/2004, do Ministério da Saúde, que estabelece uma concentração máxima de 0,005 mg/l.

A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC), com sede na França, incluiu em 1987 o benzeno na lista dos principais agentes causadores do câncer em humanos (IARC, 2004). A OSHA (*Occupational Safety & Health Administration*) limita uma concentração no ar atmosférico em área de trabalho de 1ppm para uma jornada de 8 h/dia e 40 h/semana (OSHA, 2004).

A principal via de exposição humana e animal ao benzeno é por inalação e pelo consumo de água e alimentos contaminados (CETESB, 2001).

O benzeno devido a esta característica de composto carcinogênico passou a ser considerado como prioritário nas avaliações de risco e em 2003 ocupou a sexta posição no Ranking da Lista Nacional Prioritária das substâncias mais perigosas¹ dos Estados Unidos (ATSDR, 2004).

Em medições realizadas em São Paulo para o composto benzeno foram encontrados durante a operação de abastecimento em postos de gasolina, concentrações de até 10 mg/m³ (CETESB, 2001).

Em um derramamento, o benzeno pode ficar adsorvido nas partículas do solo ou ser transportado para o ar via volatilização e para as águas superficiais por escoamento superficial, enquanto que no subsolo, poderá atingir a água subterrânea, pois é moderadamente solúvel em água e também pode vir a permanecer em fase vapor (ATSDR, 1997).

Os valores descritos no “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo 2001” (Lista CETESB) indicam em áreas industriais, concentrações máximas permissíveis para solo de 3,0 mg/kg e concentrações de 0,005 mg/l para água subterrânea como valores de intervenção.

A recente Portaria Interministerial nº 775, de 28 de abril de 2004, proíbe, em todo Território Nacional, a comercialização de produtos acabados que contenham benzeno em sua composição, admitida, porém, a presença desta substância, como agente contaminante, em percentual não superior a: 1% (em volume), até 30 de junho de 2004; 0,8 % (em volume), a partir de 1º de julho de 2004; 0,4 % (em volume), a partir de 1º de dezembro de 2005; 0,1 % (em volume), a partir de 1º de dezembro de 2007 (SILVA & MAINIER, 2005).

¹ Lista Nacional de Substâncias Perigosas Prioritárias, EUA 2003: Ranking – 1º Arsênico; 2º Chumbo; 3º Mercúrio; 4º Cloreto de Vinil; 5º Bifenil Policlorado; 8º HTP.

3.5 DINÂMICA DA CONTAMINAÇÃO NO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os hidrocarbonetos que constituem a maioria dos combustíveis derivados do petróleo são compostos de baixa densidade e grande parte dos seus componentes consiste de uma fase não solúvel em água, ou no mínimo, possuem uma dificuldade de solubilizar seus componentes no aquífero quando em seu estado original (NRC, 1994; EPA, 1995; EPA, 1996a).

Em vazamentos de petróleo e/ou derivados de petróleo, normalmente ocorrem diversas fases de contaminação (MERCER & COHEB² apud AZAMBUJA *et al.*, 2000).

Em um derramamento e/ou vazamento de hidrocarbonetos de petróleo em subsuperfície pode ocorrer a formação de várias fases, onde os contaminantes podem transitar de uma fase para outra, e sua permanência em cada uma é determinada por propriedades físico-químicas do contaminante e das condições ambientais (NRC, 1994; EPA, 1996b; GWRTAC, 1996; NRC, 2003). Os hidrocarbonetos em fase livre não aquosos (NAPL) são divididos em densos (DNAPL) e leves (LNAPL).

AZAMBUJA *et al.* (2000), baseando-se em classificações propostas por KIERCHHEIN *et al.* (1998) e SAUCK (2000), descrevem que existem as várias fases da contaminação. A descrição das fases por AZAMBUJA *et al.* (2000), NRC (1994), EPA (1995a) e KNEAFSEY & HUNT (2004), pode ser resumida da seguinte forma:

- a) Fase Livre – constitui na porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água (LNAPL) sobre o topo do aquífero livre e que pode ser mais espesso em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado. A fase livre não é composta exclusivamente por hidrocarbonetos sendo assim, 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 das oscilações freáticas, quantidade de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento, entre outros fatores intervenientes;

² MERCER, J.W.; COHEB, R.M. A Review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contamin. Hydrology**, v. 6, p. 107-163, 1990.

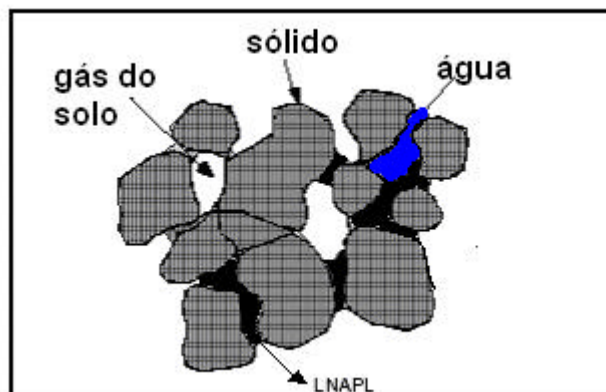
- b) Fase adsorvida – também denominada de fase residual, constitui no halo de dispersão entre a fonte e o nível freático e caracteriza-se por uma fina película de hidrocarbonetos adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais do solo e ou retidos por forças de capilaridade nos poros do solo. Em decorrência das variações freáticas inerentes, a fase adsorvida ocupa uma faixa sobre a extremidade da fase livre. Essa faixa pode ser mais ou menos significativa, dependendo da viscosidade do produto, da porosidade do solo e das oscilações do aquífero freático;
- c) 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 da água subterrânea, sendo importante para fluídos menos viscosos como a gasolina;
- d) Fase vapor – constitui uma fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros solo. A fase vaporizada pode estar presente em meio às demais fases, mas é mais significativa na região vadosa³ do subsolo.

A figura 3.4 mostra as quatro fases (gasosa, sorvida nos materiais da subsuperfície do solo, dissolvida na água subsuperficial, ou como líquido imiscível em água (LNAPL)) de contaminação possíveis de serem encontradas na zona vadosa do solo (EPA, 1995).

O produto retido na fase adsorvida, embora de muito pouca mobilidade, funciona como uma fonte permanente de contaminação das águas subterrâneas pela lenta e contínua liberação de produto para as fases vapor e dissolvida (EPA, 1995; NRC, 1997; PENNER, 2000).

³ Região vadosa ou Zona Vadosa: é representada pela porção não saturada com água no perfil do solo (PENNER, 2000).

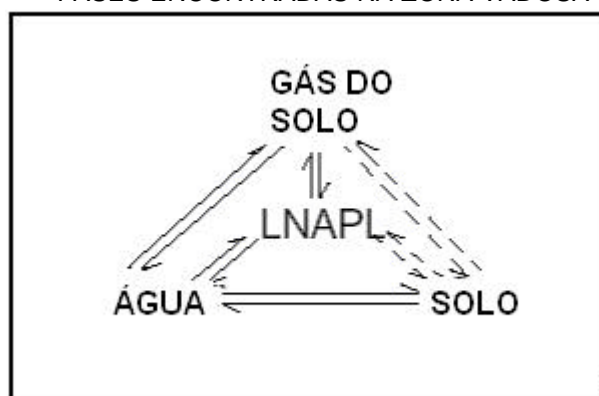
FIGURA 3.4 - FASES DA CONTAMINAÇÃO POSSÍVEIS DE ESTAREM PRESENTES NA ZONA VADOSA



FONTE: adaptado de EPA (1995)

Na zona saturada do solo os NAPL podem estar presentes de maneira contínua na fase aquosa e em fase não aquosa (NAPL). Os constituintes de NAPL podem vir a sofrer particionamento, ou mover-se de fase a outra, dependendo das circunstâncias ambientais (NRC, 1994; EPA, 1995). A figura 3.5 ilustra a partição do LNAPL entre quatro fases que potencialmente podem vir a ocorrer na zona vadosa do solo.

FIGURA 3.5 - PARTICIONAMENTO DO LNAPL ENTRE QUATRO FASES ENCONTRADAS NA ZONA VADOSA



FONTE: adaptado de EPA (1995)

Pode haver trocas entre as fases, sendo que hidrocarbonetos que se encontram na fase vapor podem condensar e serem adsorvidos em sólidos do solo ou dissolvidos na água do solo (PENNER, 2000).

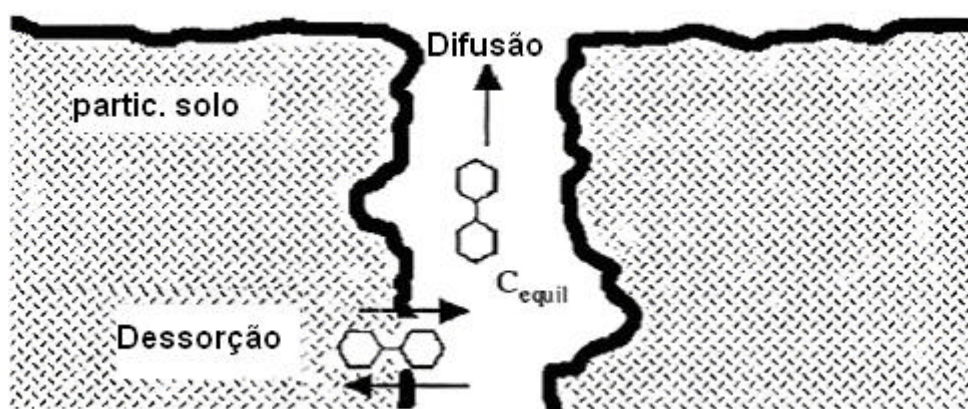
A partição do contaminante entre as fases líquida e gasosa do solo é determinada pela pressão de vapor da substância e sua solubilidade em água, sendo os dois processos influenciados pela umidade do solo (CETESB, 2001).

CHEN *et al.* (2003) comentam que os contaminantes dessorvidos estão disponíveis à remediação química ou biológica e que o processo de dessorção é bifásico onde, em concentrações elevadas, a dessorção ocorre de maneira rápida, mas em concentrações baixas a dessorção é muito difícil e lenta fazendo com que os contaminantes da segunda fase sejam mais persistentes e mais indisponíveis à remediação.

Na figura 3.6, pode ser observado um esquema ilustrativo de uma partícula de solo no momento em que ocorre a dessorção de um composto e logo o seu transporte difusivo no ar ou água do solo.

O mecanismo de migração pelo qual os contaminantes voláteis podem deixar o solo e atingir o ar em ambientes internos e externos é resultante de vários processos. Inicialmente o contaminante deixa a fase sólida do solo e passa para as fases móveis (água e ar), podendo ocorrer um transporte vertical através dos poros do solo (CETESB 2001).

FIGURA 3.6 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DESSORÇÃO E DIFUSÃO DE UM COMPOSTO NO SOLO



FONTE: Adaptado de NRC (2003)

3.6 DISTRIBUIÇÃO DAS FASES DO CONTAMINANTE EM SUBSUPERFÍCIE

É bastante citada na literatura a importância da distribuição das fases do contaminante visto que devem ser priorizadas em análises de risco e em projetos de remediação. Os pesquisadores CORSEUIL & MARINS (1997) enfatizam como prioridade o conhecimento da partição do contaminante nas análises de risco envolvendo NAPL.

O solo do ponto de vista pedológico, é constituído de três fases: sólida, líquida e gasosa (MONIS, 1972; BRADY, 1989; RAIJ, 1991; PENNER, 2000). Portanto, a zona vadosa constitui uma importante função na retenção e dispersão de NAPL em subsuperfície (EPA, 1995).

Segundo AZAMBUJA *et al.* (2000), PENNER (2000) e EPA (1995) a migração dos contaminantes entre as fases no solo pode ser modelada através mecanismos de advecção, dispersão e atenuação.

A advecção corresponde ao transporte do contaminante ou partícula junto ao fluxo preferencial da água ou ar (EWEIS *et al.*, 1998; EPA, 2004).

A dispersão é responsável pela diminuição da concentração de compostos diretamente da fonte podendo atingir áreas distantes do local de origem e ocorre a partir dos processos de dispersão hidrodinâmica e difusão molecular (EPA, 1995; AZAMBUJA *et al.*, 2000).

A atenuação é a denominação para a redução da pluma de contaminação à partir de processos físicos químicos e biológicos (EPA, 2001) e envolve vários dos processos comentados neste estudo (diluição, dispersão, volatilização, sorção) e o processo de biodegradação por microorganismos do solo e da água (EPA, 1995b).

A partição do NAPL entre as fases líquida e gasosa do solo é determinada pela pressão de vapor da substância e sua solubilidade em água. Estes processos são dependentes da umidade do solo, se o conteúdo de água no solo for muito baixo, haverá uma troca direta entre o contaminante adsorvido na fase sólida e aquele dissolvido na fase gasosa. Quando a umidade é alta, ocorre primeiro uma transferência entre o adsorvido na fase sólida e o dissolvido na fase líquida e posteriormente uma migração da água para o ar dos poros (EPA, 1996a).

3.7 AVALIAÇÃO DE RISCO

Uma avaliação de risco é uma análise que utiliza a informação sobre a concentração de substâncias tóxicas em um local para uma estimativa científica detalhada do risco às pessoas que poderão ser expostos a estas substâncias em um determinado local (EPA, 2004b).

As avaliações de risco são requeridas para determinar se os níveis de substâncias tóxicas nos locais onde ocorre a contaminação possuem risco inaceitável, definido por padrões e por exigências regulatórias e determinam as estratégias para a mitigação da contaminação do local que poderão assegurar a proteção total da saúde humana e do ambiente (EPA, 2004b).

No Brasil a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) após avaliação e comparação entre várias legislações para solos e águas subterrâneas e entre metodologias para derivação de listas genéricas, elegeu a metodologia holandesa como base para o estabelecimento de valores orientadores próprios⁴ para o Estado de São Paulo (CETESB, 1997 apud CETESB, 2001).

Geralmente, quando faltam parâmetros nacionais para as avaliações de risco, são utilizados modelos internacionais para comparação e análise. Nos Estados Unidos, a *American Society for Testing and Materials* - ASTM homologou em 1995 uma metodologia chamada de Ação Corretiva Baseada em Risco - RBCA (*Risk Based Corrective Action*), que foi desenvolvida especificamente para hidrocarbonetos de petróleo.

O RBCA é um método que descreve uma seqüência lógica de atividades e decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas de remediação (CETESB, 2001; ASTM, 2004).

De acordo com a metodologia RBCA, a fonte da contaminação deve ser sempre removida como uma primeira ação, a seguir, os dados analíticos coletados em campanhas de amostragem de solos e águas subterrâneas no local, devem ser comparados com valores orientadores, os chamados *Risk Based Soil Level* – RBSL.

Os valores de risco são divididos em níveis, sendo que o mais baixo corresponde a nenhuma ação corretiva a ser executada no local da contaminação (CETESB, 2001; ASTM, 2004).

⁴ Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (2001), genericamente denominado de “Lista CETESB”.

3.8 TRATAMENTO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os tratamentos de aquíferos freáticos e solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo são os principais objetivos nos programas de remediação de solo nos EUA (EPA, 1997).

Teoricamente, a restauração do aquífero contaminado a padrões de potabilidade exigidos para consumo humano é possível, entretanto, alguns sítios são inerentemente complexos e neste tipo de local a recuperação pode ser muito lenta, podendo chegar em alguns casos anos, até mesmo em séculos para ocorrer (NRC, 1994).

Os tratamentos *in situ* são, em geral, os mais interessantes no que corresponde a facilidade de implementação para remediação, pois não são necessárias escavações, nem disposição final em aterros ou estações de tratamento de água do material contaminado, tanto no tratamento de aquíferos como de solos contaminados (EWEIS *et al.*, 1998).

Algumas razões técnicas que aumentam a dificuldade na remediação incluem a heterogeneidade física da subsuperfície, presença de NAPL, migração do contaminante até regiões inacessíveis, sorção do contaminante nos materiais da subsuperfície e as dificuldades na caracterização da subsuperfície. Na maioria dos casos os custos do tratamento *in situ* são mais baixos quando comparados a processos de escavação e tratamento (NRC, 1994; EPA, 1996a; EPA 1997; EWEIS *et al.*, 1998).

3.9 TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

Considerando-se que os hidrocarbonetos são relativamente móveis e biodegradáveis quando comparados a outros tipos de contaminantes (ex. metais), um grande número de tecnologias vem sendo desenvolvidas e aplicadas na remediação de locais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (GWRTAC, 1996; NRC, 1997). Nesta seção serão descritas algumas tecnologias que vem sendo utilizadas na remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, principalmente nos países desenvolvidos onde a preocupação e os investimentos na recuperação de áreas contaminadas já alcançou níveis mais satisfatórios.

São praticamente inexistentes no Brasil, estudos científicos que envolvam a maioria das técnicas descritas neste trabalho. A grande maioria dos artigos publicados no Brasil corresponde a técnicas de biorremediação e os poucos que envolvem remediação ativa são revisões de literatura.

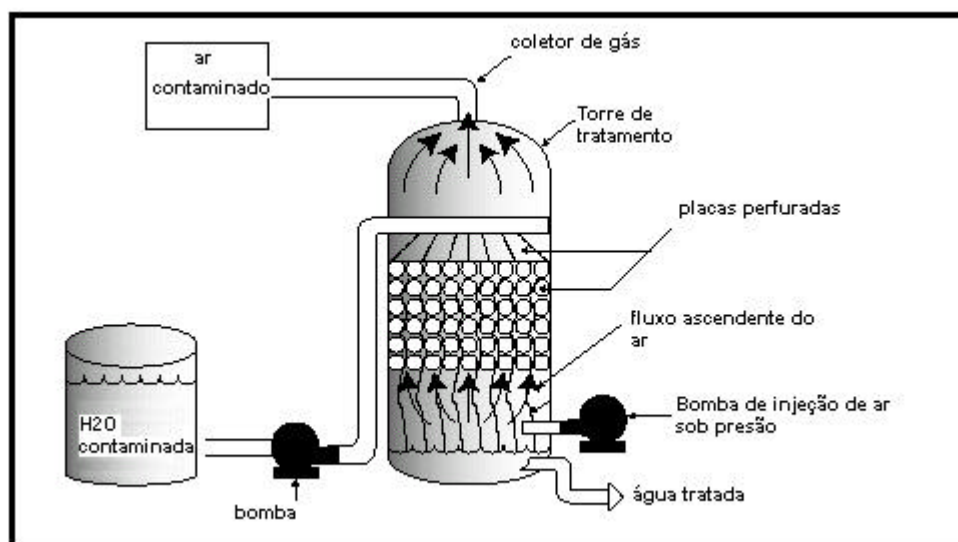
Serão descritas nas próximas seções algumas tecnologias empregadas na remediação de solo e água.

3.9.1 *Air Stripping*

Air stripping é o processo que força a passagem do ar através da água contaminada bombeada do aquífero removendo desta forma os compostos (EPA, 2001a). O sistema consiste em uma torre contendo várias placas perfuradas paralelas no sentido vertical (figura 3.7).

A água contaminada é introduzida na parte superior da torre enquanto o ar é bombeado sob pressão na parte inferior. O ar ascendente faz com que os compostos químicos dissolvidos na água passem para o estado de vapor e o gás é então coletado e posteriormente tratado (EPA, 2001a). O *Air stripping* é usado geralmente associado com o sistema de Bombeamento (PT – *Pump and Treat*).

FIGURA 3.7 - MODELO DO SISTEMA DE *AIR STRIPPING*



FONTE: Adaptado de EPA, 2001a

O processo de *air stripping* foi utilizado para tratar mais de 29 mil m³ de água subterrânea contaminada com VOC, em Upton, Nova York, EUA. A concentração encontrada de VOC no período anterior ao tratamento era de 1,9 mg/l de água subterrânea. Após um período de tratamento, que correspondeu entre setembro de 1999 e março de 2001, houve uma redução de 88,06% a 96,5% na concentração de VOC. Foi descrito em 2002, pela *Federal Remediation Technologies Roundtable* (FRTR), que é um grupo de oito órgãos americanos (*Environmental Protection Agency; Department of Defense; U.S. Air Force; U.S. Army; U.S. Navy; Department of Energy; Department of Interior e National Aeronautics and Space Administration*) que até março de 2001, houve uma remoção de mais de 136 kg de compostos voláteis no tratamento do aquífero, entretanto o sistema continuaria em operação.

Em um projeto de remediação realizado em San Diego, Califórnia, EUA, foram removidos do aquífero contaminado, através do sistema de *air stripping*, mais de 41 kg de compostos orgânicos voláteis. O período de operação do sistema foi entre fevereiro de 1998 e janeiro de 1999, e o custo estimado para o tratamento foi de US\$ 190 mil, para o primeiro ano de operação, e foi estimado um custo de mais US\$ 160 mil para os próximos anos de tratamento, já que o sistema continuaria em operação (FRTR, 2002).

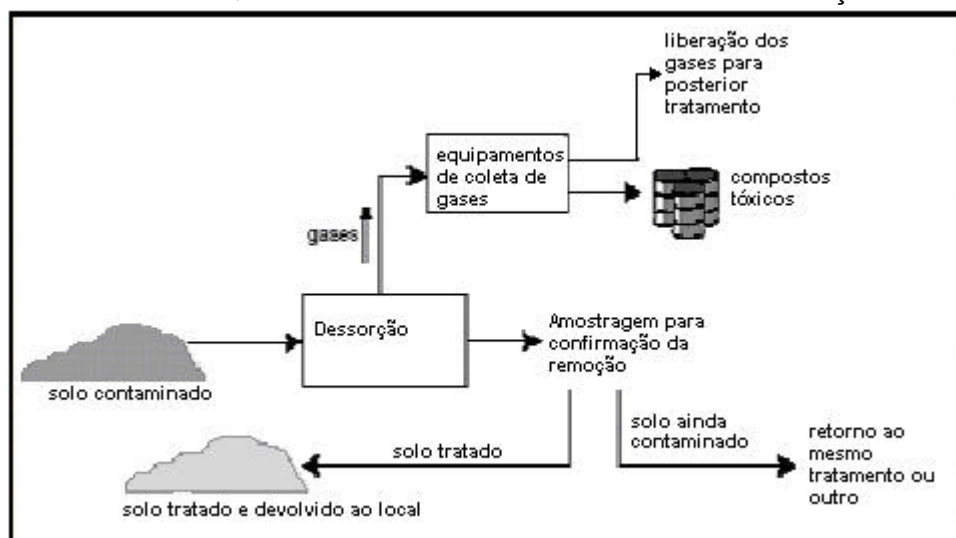
3.9.2 Dessorção Térmica

A dessorção térmica tem por finalidade, remover os compostos químicos tóxicos do solo e de outros materiais (como lamas ou sedimentos) usando o calor para induzir a passagem dos contaminantes para a fase gasosa (figura 3.8), (EPA, 2001b). Os gases dessorvidos são coletados para tratamento posterior.

A poeira e os produtos químicos prejudiciais são separados dos gases e dispostos em local adequado. O solo tratado pode ser devolvido ao mesmo local.

O solo que não atingiu níveis seguros com relação à concentração desejada poderá ser submetido novamente ao mesmo tratamento, ou outros tratamentos como a incineração ou disposição em aterros adequados (EPA, 2001b).

FIGURA 3.8 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO SISTEMA DE DESSORÇÃO TÉRMICA



FONTE: Adaptado de EPA (2001b)

Em Fayetteville, na Carolina do Norte, EUA, o processo de dessorção foi empregado para remediar mais de 170 toneladas de solo contaminado com benzeno, arsênico, cromo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH). A tecnologia foi utilizada entre julho de 1998 e abril de 1999, sendo que 1,106 t retornaram ao tratamento, por não haver atingido o nível aceitável para o composto benzeno. O custo do tratamento dessorativo por tonelada foi de US\$ 58 (FRTR, 2002).

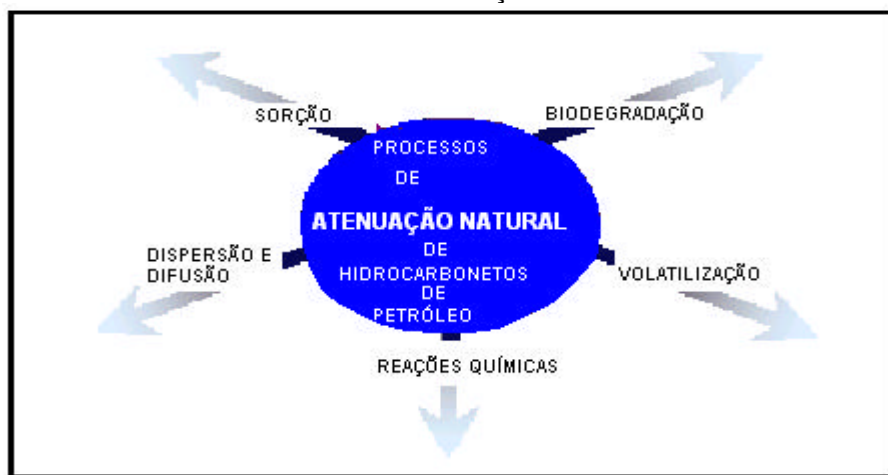
Um solo contaminado, em concentrações de 3,794 mg/kg de hidrocarbonetos poliaromáticos, 5,673 mg/kg de piridina e 191 mg/kg de benzeno, foi submetido a tratamento por dessorção térmica em Indianápolis, no estado de Indiana, EUA. Das 3,7 mil t de solo, apenas um terço pôde ser tratada devido a alta umidade do solo, que mesmo sendo revolvido não apresentou condições favoráveis para o desenvolvimento do processo dessorativo (FRTR, 2002).

3.9.3 Atenuação Natural Monitorada

Trata-se de uma estratégia de gerenciamento que baseia-se em mecanismos naturais de atenuação (diluição, dispersão, volatilização, sorção e biodegradação) para remediar contaminantes presentes no aquífero (figura 3.9) (EPA, 1999).

A condição básica, é que a taxa de transformação deve ser maior que a taxa de migração dos contaminantes porque normalmente são mais eficientes em locais onde a pluma é mais estável (CORSEUIL, 2004). A atenuação natural é uma alternativa eficiente e econômica para remediar aquíferos de baixo risco, contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Porém, alguns processos podem trazer conseqüências indesejáveis, tais como a formação de subprodutos tóxicos e transferência dos produtos para outros meios (CORSEUIL, 2004).

FIGURA 3.9 - PROCESSOS DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA



FONTE: Adaptado de EPA (1999)

3.9.4 Solidificação e Estabilização

A solidificação e estabilização consistem de métodos de remediação que impedem ou retardam a migração dos contaminantes do solo. Métodos de solidificação geralmente não destroem os compostos, apenas os deixam fortemente indisponíveis a reações físico-químicas em blocos compactos (EPA, 2001c).

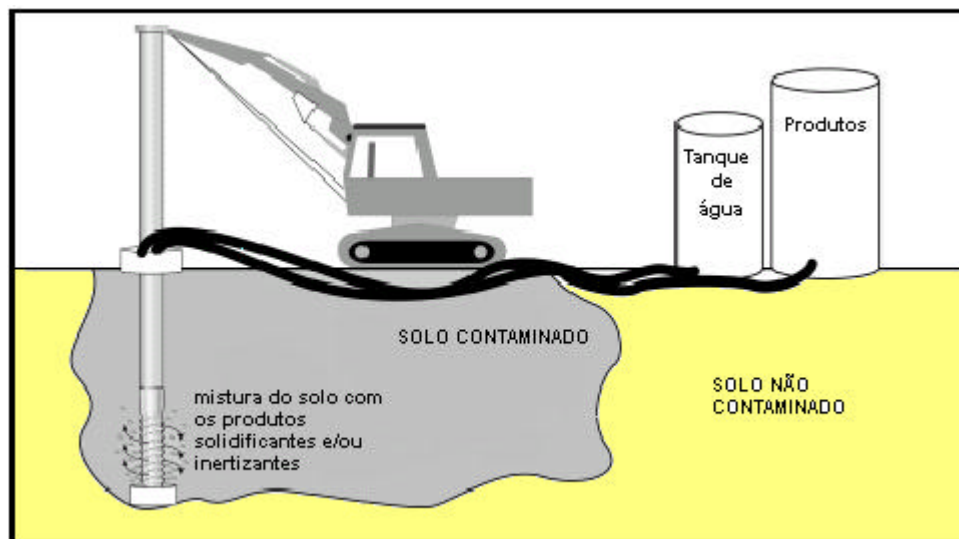
A solidificação consiste num processo de pulverização e mistura do solo contaminado com cimento, formando blocos contínuos (figura 3.10).

A estabilização é o processo onde são adicionados outros compostos químicos que tornam o contaminante menos prejudicial ou menos móveis no ambiente. Estes dois métodos são usados freqüentemente associados. A estabilização consiste em tornar compostos químicos tóxicos em compostos com menor toxidez, ou ainda em elementos de menor mobilidade.

Os produtos da estabilização e solidificação podem ou não ser removidos do local após o endurecimento do bloco. Algumas vezes se faz necessário a escavação do solo e posterior transferência para grandes misturadores, esta mistura pode então

ser devolvida no local ou ser colocada em aterros (EPA, 2001c). Deve ser realizado o monitoramento no entorno para certificar-se da real imobilização dos compostos tóxicos.

FIGURA 3.10 - MODELO SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO



FONTE: Adaptado de EPA (2001c)

Em outro estudo, a tecnologia de solidificação/estabilização foi utilizada para remediar cerca de 2 m³ de sedimentos de rio contaminados com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e hidrocarbonetos densos em fase líquida não-aquosa (DNAPL) a uma profundidade de aproximadamente 0,70 m. Entretanto não foi descrito no estudo a eficiência da operação. Foi relatado que o custo para cada m³ tratado foi em torno de US\$ 300 (FRTR, 2003).

3.9.5 Fraturamento do Solo/Rocha- *Fracturing*

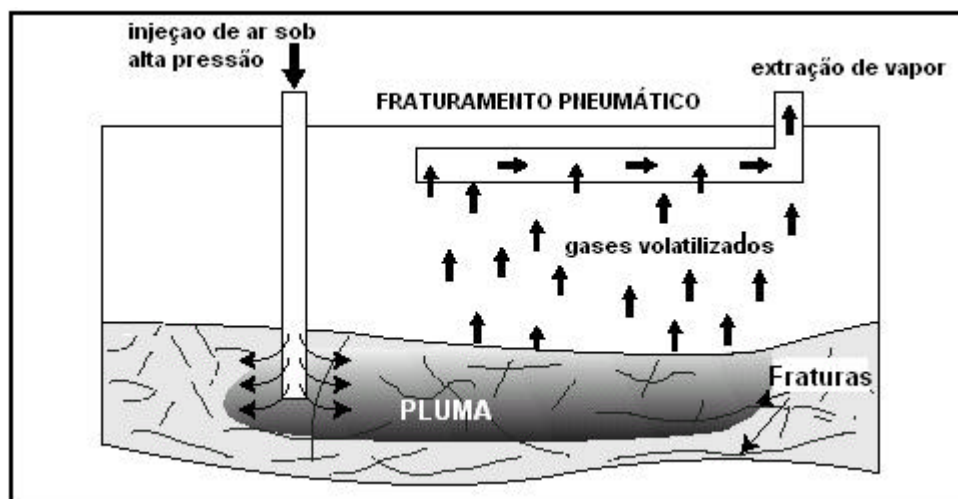
Fraturamento é um processo onde a rocha ou solo muito compactado são fendidos através de ação mecânica (EPA, 2001d). Este processo não é exatamente um sistema de remediação, mas sim um método que propicia uma melhoria na eficiência da remoção de contaminantes através de outras tecnologias, mais freqüentemente a extração de vapores do solo (SVE) ou bombeamento.

As fendas proporcionam ao solo trajetos através das quais os contaminantes podem ser removidos ou fornecem um caminho para a adição de produtos (oxidantes ou surfactantes) que poderão aumentar a degradação ou liberação do

componente tóxico (figura 3.11). São utilizadas três técnicas para o fraturamento do solo: fraturamento hidráulico, fraturamento pneumático e explosão.

Quando usado corretamente, o sistema de fraturamento pode ser uma maneira segura no auxílio aos métodos de remediação (EPA, 2001d).

FIGURA 3.11 - MODELO DA TÉCNICA DE FRATURAMENTO E EXTRAÇÃO DE VAPORES DO SOLO



FONTE: Adaptado de EPA (2001d)

3.9.6 Tratamento Térmico *in situ* – *Thermal Treatment* (TT)

Nos métodos de tratamento térmico *in situ*, geralmente, são classificados os processos de mobilização de contaminantes do solo ou aquífero, a partir do aquecimento do local onde se encontra a pluma dos compostos tóxicos (figura 3.12).

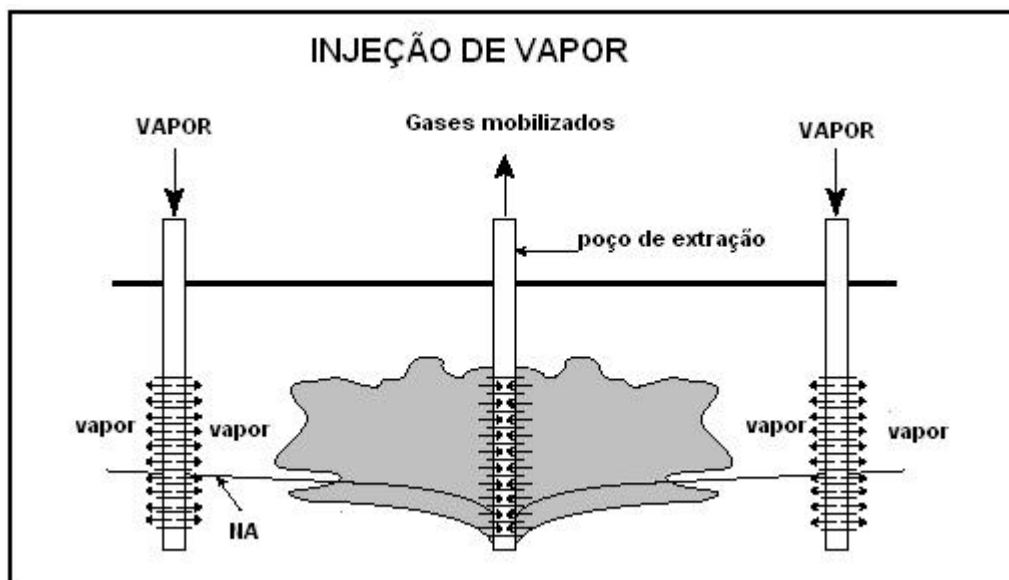
Os compostos químicos aquecidos movem-se através do solo e do aquífero até os poços onde são coletados e conduzidos ao tratamento externo (EPA, 2001e).

O fornecimento do calor induz a migração dos compostos através do solo até os poços de extração dispostos no local. O calor também pode destruir ou induzir a evaporação de determinados tipos de produtos químicos.

Os métodos térmicos podem ser particularmente úteis na extração de NAPL sorvidos no solo e com baixa mobilidade no aquífero. Os métodos térmicos *in situ* incluem: injeção de vapor, injeção de ar quente, injeção de água quente, aquecimento por resistência elétrica, aquecimento por frequência de rádio, e transmissão (condução) térmica.

Quando, numa situação onde existe possibilidade dos gases migrarem para a região acima do nível do solo, pode também ser incluído no projeto um selamento superficial para evitar vazamentos (EPA, 2001e).

FIGURA 3.12 - MODELO DO SISTEMA DE TRATAMENTO TÉRMICO ASSOCIADO AO SVE



FONTE: Adaptado de EPA, 2001e

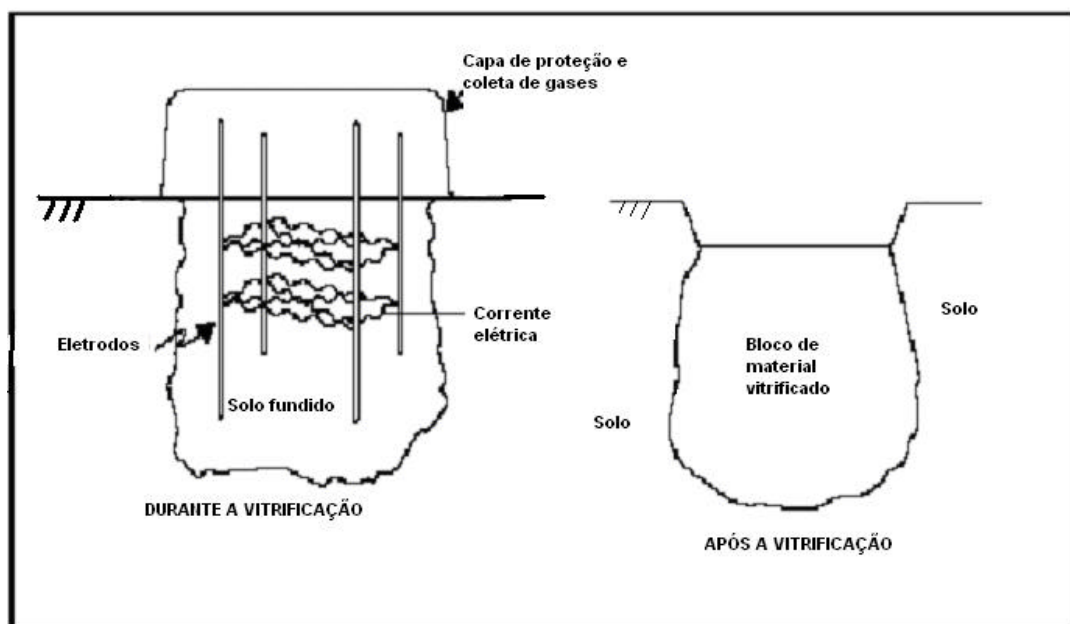
3.9.7 Vitrificação

Vitrificação é um processo onde os compostos são permanentemente indisponibilizados em um bloco contínuo de solo vitrificado por forças elétricas (EPA, 2001f), sendo que a técnica pode ser empregada *in situ* e/ou *ex situ* (figura 3.13).

A vitrificação é realizada usando-se forças elétricas para fornecer calor (1.600-2.000°C) suficiente ao solo até que este venha a fundir e depois de resfriado sofra solidificação (GWRTAC, 2000). A técnica consiste da introdução de quatro eletrodos na área contaminada onde a corrente elétrica é transmitida, derretendo o solo entre eles. Essa tecnologia é mais comumente utilizada para imobilização de metais, porém associada a técnicas de extração de vapores pode ser eficiente na extração de compostos orgânicos voláteis (EPA, 2001f). Neste caso é instalada uma capa cobrindo a área aquecida, coletando os vapores para posterior tratamento.

O bloco vitrificado pode ser deixado no local definitivamente, entretanto devem ser realizadas amostragens periódicas no entorno. Esta medida aumenta o nível de segurança ambiental (OSHA, 1993).

FIGURA 3.13 - MODELO SIMPLIFICADO DA TÉCNICA DE VITRIFICAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO



FONTE: Adaptado de EPA, 2001f

Esta tecnologia foi utilizada na cidade de Winneconne, no estado de Wisconsin, nos EUA, em 2001, para remediar um solo contaminado com metais pesados, bifenís policlorados (PCBs), dioxinas e furanos. Nas amostragens realizadas para avaliação da eficiência do processo, os seguintes resultados foram encontrados: 99,9995% de PCBs foram removidos ou destruídos, redução de 99,9995% da quantidade de dioxinas e furanos e os metais atingiram níveis inferiores aos limites de detecção (FRTR, 2004).

3.9.8 Bombeamento e Tratamento - *Pump And Treat* (PT)

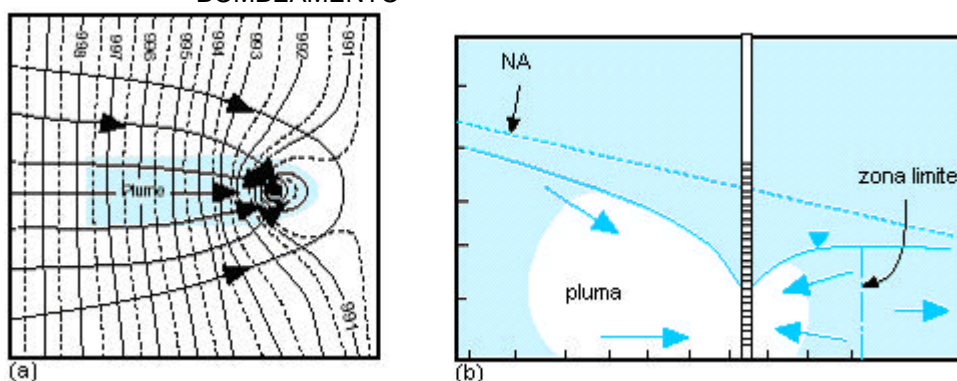
O bombeamento (PT) é um dos sistemas de tratamento de aquíferos mais utilizados atualmente e consiste no bombeamento da água subsuperficial contaminada com NAPL à superfície para posterior tratamento externo de remoção de contaminantes (EPA, 1996a).

Este sistema vem sendo adotado desde a década de 80 nos EUA, e consiste em instalar poços de bombeamento de maneira estratégica e buscando sempre a interceptação da pluma de NAPL de modo a conter a migração e reduzir as concentrações do contaminante através da água subterrânea (NRC, 1994; EPA, 1996a; EPA, 1997).

A figura 3.14 (A e B) mostra um modelo de interceptação hidráulica da pluma de compostos químicos em fase dissolvida através de poço de bombeamento.

A extração dos líquidos dentro do poço influencia o nível do aquífero em seu entorno formando um cone de rebaixamento. O poço de bombeamento possui um raio de influência que deve ser considerado nos projetos de remediação (EWEIS *et al.*, 1998). Normalmente a água bombeada e tratada é re-injetada à montante da pluma (EPA, 1996a).

FIGURA 3.14 - MODELO DE CONTENÇÃO HIDRÁULICA POR POÇO DE BOMBEAMENTO



FONTE: EPA (1996a)

No momento em que os LNAPL atingem o topo do aquífero, permanecem flutuando sobre a água à disposição do transporte advectivo. Na figura 3.15, é melhor visualizado o comportamento de LNAPL no topo do aquífero sob influência do poço de bombeamento (EPA, 1995).

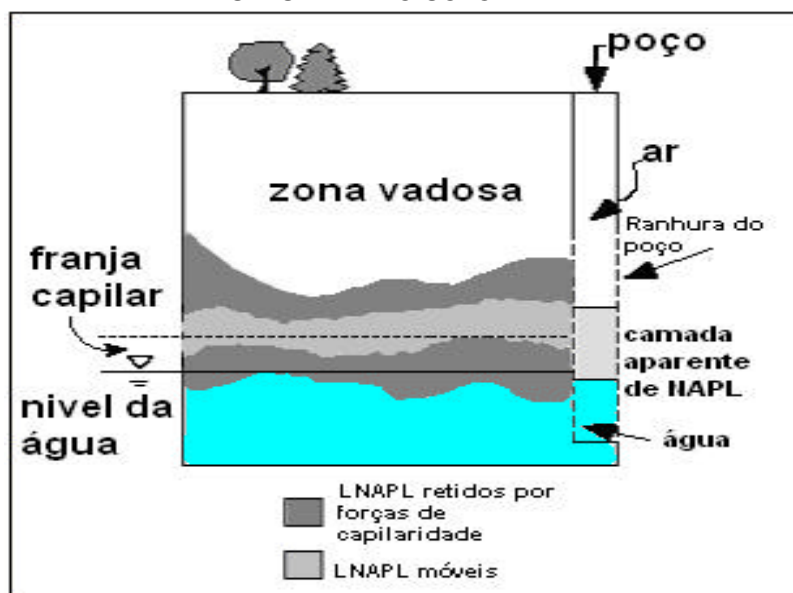
O sistema de bombeamento apresenta algumas limitações que devem ser consideradas nos projetos de remediação ou atenuação de NAPL que por ventura venham a alcançar o aquífero (EPA, 1996a; NCR, 1994; NCR, 1997).

É oportuno afirmar que além das características físico-químicas inerentes do próprio contaminante, a eficiência do bombeamento na remoção ou atenuação da pluma, depende diretamente das condições do local onde o composto se encontra inserido como poluente (NCR, 1994; GWRTAC, 1996; NRC, 1997; EPA, 1996a; EPA, 1996b; EPA, 1997; EWIS *et al.*, 1998; NRC, 2003; NRC, 2004).

Fatores como a permeabilidade do solo, impedimentos físicos e extensão da pluma, bem como sua profundidade, são alguns dos principais fatores que devem ser observados na caracterização do local de remediação (NCR, 1994; GWRTAC, 1996; NRC, 1997; EPA, 1996a; EPA, 1996b; EPA, 1997; EWIS *et al.*, 1998; NRC, 2003; NRC, 2004).

Este tipo de sistema pode vir a ser pouco eficiente em solos de baixa permeabilidade contaminados por LNAPL (NCR, 1994; EPA, 1996a), pois o transporte dos contaminantes é muito lento.

FIGURA 3.15 - MODELO CONCEITUAL DA DINÂMICA DE LNAPL NA REGIÃO DE TRANSIÇÃO ENTRE A ZONA SATURADA E INSATURADA DO SOLO

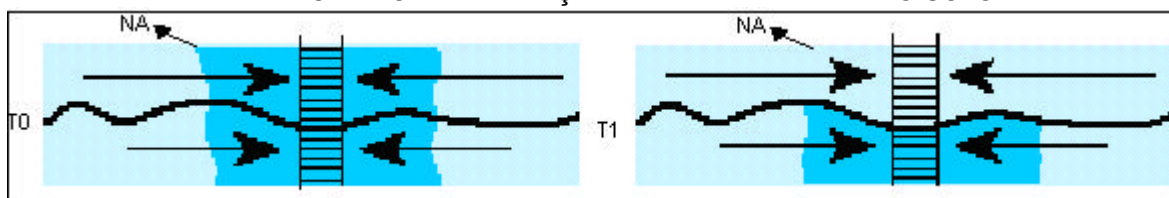


FONTE: adaptado de EPA (1995)

Na figura 3.16, observa-se a diferença na eficiência de extração através do bombeamento de NAPL. Quando a subsuperfície apresenta diferenças de permeabilidade, ocorre variação na velocidade de remoção dos compostos.

No caso de compostos mais viscosos esta característica torna-se mais importante devido ao maior gasto energético e a um possível aumento no período de remoção dos compostos poluentes. Solos muito pouco permeáveis podem até mesmo inviabilizar o uso da técnica de remediação por bombeamento (NCR, 1994).

FIGURA 3.16 - MODELO HIPOTÉTICO DO BOMBEAMENTO DE LÍQUIDOS CONTAMINADOS, EVIDENCIANDO A DIFERENÇA NA PERMEABILIDADE DO SOLO



Legenda: NA – nível da água

T0 – tempo zero

T1 – tempo um

FONTE: Adaptado de EPA (1996a)

Em um derramamento de hidrocarbonetos de petróleo de alta viscosidade, ocorrido em uma indústria metalúrgica em Waukessha, Wisconsin, EUA, a tecnologia de bombeamento foi utilizada para remediar a pluma destes compostos em fase livre e dissolvida no aquífero freático. O sistema contou com oito poços de bombeamento instalados em uma profundidade entre 3 e 3,45 m.

A espessura da pluma antes do início do bombeamento variou entre 0,37 e 0,52 m. Até o período da avaliação a espessura da pluma variou entre 0,08 e 0,15m. Foi descrito que neste local, a variação na espessura da pluma ocorreu em vários meses na qual foi atribuída a característica inerente do produto, a permeabilidade do solo e a oscilações do nível do aquífero freático.

O sistema foi operado entre 1997 e 1999, após esse período a tecnologia de bombeamento contou com a adição periódica de oxidantes químicos em subsuperfície (FRTR, 2002).

Em um estudo realizado por MILLER (2001) sobre o bombeamento de fase livre, originada por vazamento de gasolina de um tanque subterrâneo na Região Metropolitana de São Paulo, foi relatado que dos 0,85 m³ do combustível dispostos no solo, foram bombeados 0,211 m³ em um período de seis meses de operação, o que corresponde à 25% do volume total.

No referido estudo, o autor concluiu que o sistema foi eficiente na remoção da fase livre visto que foi observada a eliminação da camada de LNAPL no topo do aquífero.

Em outro local, a técnica de bombeamento foi associada ao tratamento *ex situ Air Stripping* e implementado em uma área contaminada em Iowa nos Estados Unidos. O sistema foi operado e acompanhado no período entre dezembro de 1988 e dezembro de 1996 e foi desligado apenas para manutenção de rotina, totalizando aproximadamente 95% de bombeamento contínuo. Nesta área foram bombeados e tratados mais de 18,5 mil m³ de líquidos da subsuperfície e seu custo total foi de US\$ 2,5 milhões (US\$ 170 por kg de contaminante). Esse estudo de caso demonstrou que houve uma remoção de 13 mil kg da massa dos contaminantes da água subterrânea, sendo que 81% da redução dos níveis de concentração ocorreu nos primeiros dois anos de operação (EPA, 1998).

Em Crescent City no estado da Califórnia, Estados Unidos, o sistema de bombeamento associado a um sistema de injeção de ar no solo, foi utilizado em um sítio contaminado com os agrotóxicos, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) e 1,2-

dicloropropano (DCP), sendo instalado em 1990 e operado até 1997. Neste local a condutividade hidráulica encontrada foi de 10^{-3} cm/s e o contaminante de interesse foi o DCP, que foi encontrado em concentrações de até 40 mil mg/l na água subterrânea. Após os anos de operação foram encontradas concentrações de 5 mil mg/l de DCP, sendo que a maior porção removida foi descrita como ocorrida entre 1990 a 1994, compreendendo 95% do total e a extensão da pluma reduziu de 1.115 m² em 1990, para 465 m² em 1998, sendo estimado um custo de operação, em cerca de US\$ 100 mil/ano. Ainda foram realizadas amostragens nesta área em 2003, sendo encontradas para o composto DCP, concentrações entre 2,4 mil mg/l a 6,6 mil mg/l de água subterrânea (FRTR, 2004).

Na cidade de Tacoma, Washington, EUA, o sistema de bombeamento foi associado à tecnologia de extração de vapor do solo (SVE) e foi avaliado após um período compreendido entre novembro de 1988 a junho de 2000. O sistema foi implementado para remediação de solo e água subterrânea contaminados com VOC clorados (1,1,2,2-Tetracloroetano (PCA) 17 a 300 g/l; trans-1,2-Dicloroetano (DCE) 30 a 100 g/l; Tricloroetano (TCE) 54 a 130 g/l; Tetracloroetano (PCE) 1,6 a 5,4 g/l). No local também foi observada a presença de LNAPL antes do início da intervenção. Até o ano de 2000 já haviam sido bombeados e tratados 170 mil m³ de água subterrânea, tendo sido removidos 6,8 mil kg de VOC. Através do SVE (23 poços) foram removidos mais 25 kg aproximadamente. O sistema mostrou-se eficiente na remoção da fase livre de NAPL, que não foi detectada até o período da avaliação. O custo do bombeamento e tratamento foi de US\$ 1,8 milhões, o custo do sistema SVE não foi relatado (FRTR, 2002).

No estudo de caso sobre remediação de aquífero freático e solo contaminados com VOC clorados em South Hope, EUA, foi analisada a associação das tecnologias de tratamento: químico, bombeamento, *air stripping* e SVE. As concentrações obtidas antes do início do tratamento foram as seguintes: tricloroetano (TCE) 84 g/l; tricloroetano (TCA) 73 g/l; dicloroetano (1,1-DCE) 2,7 g/l; dicloroetano (1,1-DCA) 12 mg/l; tricloroetano (1,1,1-TCA) 73 mg/l. Através da oxidação química, estimou-se que houve redução na massa de contaminantes em até 89% para o composto tricloro eteno (TCE) e de 47% do composto dicloroetano (1, 1 DCE). É descrito que entre 1996 a 2000, aproximadamente 4.354 kg de VOC foram removidos da subsuperfície através dos sistemas SVE/AS e de bombeamento/*air stripping* (FRTR, 2002).

O sistema de bombeamento foi associado aos sistemas de extração de vapores do solo e injeção de ar no aquífero para remediar solo e aquífero freático contaminados com VOC e com presença de LNAPL, em Gresham, Oregon, EUA. A avaliação da eficiência dos sistemas na remoção dos contaminantes foi realizada após 13 anos de operação. Antes do início da limpeza foram obtidas para solo as seguintes concentrações: 0,09 mg/kg Tetracloroetano (PCE), 5,5 mg/kg Tricloroetano (TCE), e 10 mg/kg Cis-1,2-dicloroetano (1,2-DCE). Para água subterrânea obtiveram-se no mesmo período as concentrações de VOC: 920 mg/l (PCE), 11mil mg/l (TCE), 13 mil mg/l (1,2-DCE). Neste estudo de caso, foram descritos que as seguintes quantidades foram removidas: 434 kg de VOC, sendo que 254 kg da água subterrânea, 171 kg do solo e 9 kg da pluma de LNAPL. O custo por kg de VOC removidos foi de aproximadamente US\$ 5,60 (FRTR, 2004).

3.9.9 Injeção de Ar (AS)

O sistema de Injeção de Ar (AS) consiste em uma rede de poços que possuem a função de levar o ar atmosférico sob pressão (bombeado através de compressores) até a zona saturada do solo onde se encontra a pluma de contaminação (EPA, 1994a; EPA, 1995c; GWRTAC, 1996; EPA, 1997c; EWEIS *et al.*, 1998; KIRTLAND & AELION, 2000; JOHNSTON *et al.*, 2002; EPA, 2004).

A injeção de ar no aquífero é utilizada para promover a conversão dos compostos orgânicos voláteis sorvidos nas partículas do solo e ou dissolvidos na água para a fase de vapor (EWEIS *et al.* 1998; GWRTAC, 1996).

A injeção de ar deve formar canais de passagem de ar através na pluma pelos quais os vapores possam chegar até a zona vadosa, onde o gás pode vir a ser biodegradado ou removido por sistemas de extração de vapores (KIRTLAND & AELION, 2000).

O sistema AS é indicado para remediação de solos contaminados por compostos voláteis e semi-voláteis mais intensamente sorvidos nas superfícies contínuas do subsolo (GWRTAC, 1996). Também pode ser eficiente na remoção de compostos NAPL localizados na franja capilar ou abaixo do nível da água subsuperficial (EPA, 1994; GWRTAC, 1996; EPA, 1997c; EWEIS *et al.*, 1998; EPA, 2004).

Para GWRTAC (1996), as taxas de injeção devem ser dimensionadas de acordo com as características do local e confirmadas através de um teste piloto para que o ar injetado e que logo após percorrer entre os poros do solo, pode carrear concentrações de contaminantes volatilizados, não migre até a superfície do solo.

O detalhamento do sistema pode ser visto na Seção 3.9.11 quando este é apresentado em associação com o sistema de extração de vapor do solo.

3.9.10 Extração de Vapores do Solo - *Soil Vapor Extraction (SVE)*

São considerados como sistemas de extração de vapores do solo (SVE), os sistemas que envolvam a remoção induzida de compostos orgânicos voláteis (VOC) situados na zona vadosa do solo através da pressão negativa promovida em sub-superfície por bombas à vácuo (EPA, 1996d; NCR, 1997).

O sistema SVE foi utilizado inicialmente na década de 70 não como tecnologia de tratamento de solo, mas como técnica para impedir que compostos voláteis do solo migrassem até o interior dos edifícios, sendo que os modelos da primeira geração derivam dos métodos empregados em aterros sanitários e consistiam basicamente de uma coleção de tubos locados ao longo das fundações dos edifícios que através de vácuo coletavam vapores orgânicos (NRC, 1997).

Ainda de acordo com NRC (1997) a observação do local levou a percepção de que a técnica conduzia a uma significativa remoção da massa do contaminante e uma redução nos níveis de contaminação do solo. Este sistema praticamente não era utilizado até 1985, porém em torno de 1995 fazia parte de 20% dos projetos implantados nos Estados Unidos. No Brasil, não foram encontrados relatos disponíveis sobre o uso desta técnica.

Basicamente o SVE remove os hidrocarbonetos de petróleo através de dois mecanismos: a volatilização e a biodegradação (NCR, 1997; EWEIS *et al.*, 1998). Entretanto, atualmente vem sendo freqüentemente associado ao sistema de injeção de ar no solo (GWRTAC, 1996).

Dos fatores que mais influenciam na eficiência do SVE podem ser citados: permeabilidade do solo e volatilidade do composto; portanto as determinações destas características devem ser priorizadas em projetos deste tipo de sistema (EPA, 1994; EPA, 1995c; GWRTAC, 1996; SMITH *et al.*, 1996; EPA, 1997c; EWEIS *et al.*, 1998; KIRTLAND & AELION, 2000; JOHNSTON *et al.* 2002; EPA, 2004). O

sistema de SVE deve ser utilizado em solos com valores de permeabilidade superiores a 10^{-7} cm/s (FRANK & BARKLEY, 1995).

No estudo realizado por SMITH *et al* (1996) sobre extração de NAPL através de vácuo induzido, os autores definem que os compostos orgânicos voláteis (VOC) são incorporados no ar quando ocorre a passagem deste através do solo e conseqüentemente são transportados até o poço de extração.

Em solos de baixa permeabilidade o sistema SVE pode ser associado à técnicas de fraturamento do solo.

No estudo realizado por FRANK & BARKLEY (1995) sobre remediação de subsuperfície de baixa permeabilidade (4×10^{-7} cm/s) através da associação dos sistemas de SVE/Fraturamento, detectaram que o fraturamento aumentou em 675% a taxa de remoção do composto tricloroetileno (TCE) quando comparado com a remoção observada em local sem o uso da técnica.

A volatilidade do produto é função da sua pressão de vapor (RUSSELL, 1994) e o sistema SVE pode ser indicado quando os compostos a serem removidos possuírem pressão de vapor superiores a 5 mm Hg (EPA, 1994; EPA 2004).

A limitação da volatilidade do composto acabou por promover o desenvolvimento de duas novas técnicas de remediação, sendo a primeira o uso da energia térmica e a segunda o uso da biodegradação para aumentar a remoção dos contaminantes (NRC, 1997).

A eficiência na remoção de compostos voláteis através do SVE é reduzida a medida que a umidade do solo aumenta, visto que a passagem do ar entre os poros é obstruída pela água, sendo mais importante para solos com altos teores de silte e argila (EPA, 1994; GWRTAC, 1996; NCR, 1997; EWEIS *et al.*, 1998, EPA, 2004).

Também deve ser levado em consideração a profundidade do aquífero e os teores médios de umidade do solo (EPA, 1994; NRC, 1997; EPA, 2004).

KIM *et al.* (2002) em ensaios em laboratório realizados para determinar a influência da umidade do solo na extração de vapores do solo, descreveram que houve forte redução na partição do composto tolueno quando o solo continha umidade de 61%.

Avaliando a influência da umidade relativa do ar do solo na retenção de hidrocarbonetos do solo foi citado por HERRUZO *et al.* (2000), valores maiores de retenção ocorreram quando a umidade do ar estava em 80%.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) em 1994 descreveu uma série de vantagens e desvantagens na utilização do SVE, onde as principais são descritas a seguir:

- a) Vantagens – Desempenho comprovado, equipamentos disponíveis, relativa facilidade de implementação, baixa perturbação no local da contaminação, podendo ser utilizado em locais onde as escavações são difíceis e pode ser associada a outras tecnologias de remediação;
- b) Desvantagens – Dificilmente são conseguidas reduções maiores que 90% nas concentrações do contaminante, baixa eficácia em solos de permeabilidade reduzida ou estratificados, podendo vir a requerer sistemas complexos e caros para tratamento do ar contaminado removido quando utilizado isoladamente, possui apenas efetividade na zona insaturada do solo.

No estudo realizado por RATHFELTER *et al.* (2000), os autores comentam que o sistema SVE normalmente apresenta taxas de remoção muito mais altas no início do processo de remediação e estes valores decrescem rapidamente, seguido de um período de baixa remoção dos compostos orgânicos voláteis.

O SVE foi reconhecido em 1984 como eficiente fornecedor de oxigênio na região insaturada do solo, porém somente após 1990 é que essa característica foi efetivamente utilizada como técnica de remoção de NAPL por microorganismos do solo (Bioventilação) (NRC, 1997), visto que a adição de oxigênio estimula o aumento da biomassa microbiana no solo (EWEIS *et al.*, 1998).

Em ensaios realizados por CORSEUIL (1994), foi demonstrado que sob condições anóxicas, a degradação do benzeno é muito mais lenta que sob condições aeróbias e que são necessárias concentrações de 1,75 mg de oxigênio para degradar 1,0 mg de benzeno.

O SVE foi utilizado em um local contaminado nos EUA para remoção de diversos compostos, incluindo o benzeno, porém em baixa concentração (0,0017 mg/l), sendo os compostos acetona, tricloroetileno (TCE) e tetracloroetileno (PCE) os principais contaminantes, atingindo concentrações de 30 mg/l, 2,1 mg/l e 1,2 mg/l respectivamente em água subterrânea e concentração de 7,17 mg/kg para PCE no solo. O SVE foi operado neste local no período de 1994 a 1996, sendo reativado em 2001 e após este período foram encontrados valores insignificantes

para todos os compostos, o que levou à mudança da técnica de remediação para atenuação natural monitorada (FRTR, 2004).

Em um tratamento de solo através da associação do SVE e oxidação química, foi removido 98% da massa de PCE do solo contaminado com esse composto (FRTR, 2004).

Em NorthSmithfield, EUA, em uma área contaminada por solventes de tintas, o sistema SVE associado com um reator catalítico foi utilizado para remoção de VOC clorados. O sistema foi operado por um período de três meses e reduziu as concentrações de TCE em 99,6% (FRTR, 2002).

Em um projeto de remediação *ex situ* do tipo biocélula, realizado na cidade de Port Hueneme, na Califórnia, o sistema de SVE foi utilizado pra otimizar o processo de extração de VOC do solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. O sistema foi operado por um período de 105 dias contínuos, entre outubro de 1996 a janeiro de 1997 em um volume de solo contaminado de 7,64 m³. Inicialmente o solo estava com uma concentração de HTP superior a 736 mg/kg. Após o período de remediação a concentração de HTP reduziu para 147 mg/kg de solo e o custo estimado para cada m³ foi de US\$ 37,71 (FRTR, 2002).

Em Appleton, nos EUA o sistema de SVE foi associado ao processo de biopilha para remediar 18 toneladas de solo escavado e contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. As concentrações encontradas antes do tratamento, para os compostos etilbenzeno, tolueno e xilenos foram de 2,222 µg/kg, 10 µg/kg e 1,200 µg/kg respectivamente. Após dois anos de tratamento, o solo apresentou concentrações de 0,028 µg/kg para tolueno, 7,1 µg/kg para xilenos e o composto etilbenzeno não apresentou níveis detectáveis. Para este mesmo solo, antes do período de remediação haviam sido encontradas concentrações de 12 mg/kg para tetracloroetileno (PCE) e 34 mg/kg para outros solventes clorados. Após o tratamento as concentrações de solventes dorados atingiram níveis não detectáveis. O custo para a remediação das 18 toneladas de solo foi de US\$ 14 mil (FRTR, 2002).

Em um estudo de caso realizado pela *Federal Remediation Technology Roundtable* (FRTR) em 2003, foi analisada a aplicação do SVE em seis sítios com solo contaminado com solventes clorados, sendo que em dois sítios havia a ocorrência de benzeno e xilenos. Em um dos dois casos onde foram encontrados os compostos benzeno e xileno, o sistema de SVE não foi eficiente na remoção total

destes contaminantes do solo. No estudo não foi descrita a concentração dos compostos e quais fatores poderiam ter influenciado neste local a baixa eficiência do sistema na remoção dos compostos citados.

Em Eastgate, Tennessee, EUA, o sistema de SVE foi utilizado para remediar *in situ* o solo e aquífero freático contaminados com diversos compostos poluentes, entre eles o benzeno e o tolueno. O composto benzeno foi encontrado antes do início da remediação a uma concentração de 0,0017 mg/l e o tolueno em 0,00063 mg/l. O sistema operou no período entre 1994 a 1996 e após este período os compostos benzeno e tolueno atingiram níveis não detectáveis. Em 2001 a remediação no local foi reativada, porém, a técnica de remediação foi modificada, passando para atenuação natural monitorada. (FRTR, 2004).

Mais alguns detalhes sobre o SVE serão discutidos na seção 3.9.11 quando este é associado ao sistema de injeção de ar (AS) no solo.

3.9.11 Injeção de Ar (AS) / Extração de Vapor do Solo (SVE)

Os sistemas de remediação são freqüentemente descritos associados a outras técnicas visando a otimização e aumento na eficiência da remoção dos contaminantes tóxicos situados em subsuperfície.

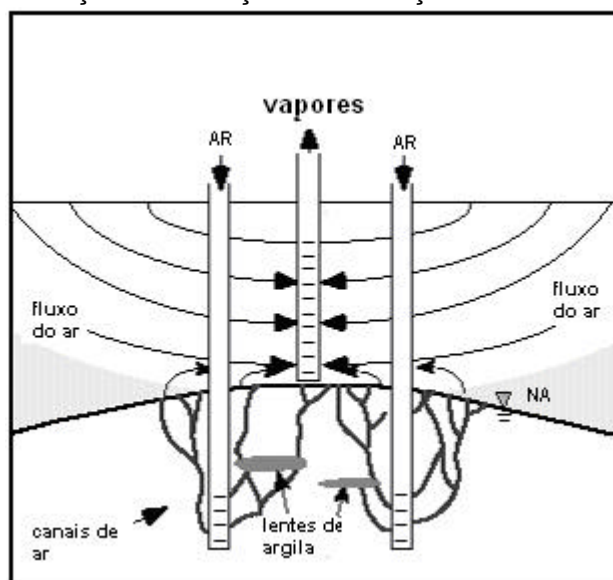
Nesta seção é demonstrada a associação entre o SVE e AS. A figura 3.17 demonstra um modelo conceitual da passagem do fluxo de ar quando este é injetado sob pressão abaixo do nível da água através do AS e a direção do fluxo do ar extraído através da pressão negativa induzida pelo SVE.

O sistema SVE remove os compostos orgânicos voláteis retidos nos poros da zona vadosa do solo (KIRTLAND & AELION, 2000), porém, o sistema é ineficiente na remoção de compostos situados na região saturada e na franja capilar da subsuperfície (EPA, 1994; EPA, 2004). No entanto, quando associado ao sistema AS adquire melhor eficiência na remoção de compostos nesta região (KIRTLAND & AELION, 2000; JOHNSTON *et al.*, 2002).

A associação do AS e SVE confere um aumento significativo no potencial de remoção de NAPL presentes na franja capilar ou situados logo abaixo desta na zona saturada do solo, assim como a degradação da contaminação localizada abaixo da franja capilar também pode ser afetada positivamente (GWRTAC, 1996) pois, devido

ao acréscimo nos teores de oxigênio no solo, o potencial de degradação por microorganismos é aumentada (JOHNSTON *et al.*, 2002).

FIGURA 3.17 - MODELO CONCEITUAL DA DISTRIBUIÇÃO DE AR POR POÇOS DE INJEÇÃO E EXTRAÇÃO NO SOLO



FONTE: Adaptado de EPA (1995)

Dos sistemas combinados, o AS/SVE é indicado para remediar solos homogêneos e de permeabilidade média a alta (figura, 3.18). Nesses casos o ar injetado pode atingir uma maior área da pluma de contaminação no solo (EPA, 1994; EPA, 1995c; GWRTAC, 1996; EPA, 1997c; EWEIS *et al.*, 1998; KIRTLAND & AELION, 2000; JOHNSTON *et al.*, 2002; EPA, 2004).

FIGURA 3.18 – TENDÊNCIA DA EFICIÊNCIA DO SVE DE ACORDO COM O AUMENTO DA PERMEABILIDADE DO SOLO

Efetividade do SVE de acordo com a permeabilidade do solo (cm/dia)		
Ineficiente	Mínima – Média	Efetiva
10^{-16}	10^{-10}	10^{-8} 10^{-2}

FONTE: Adaptado de EPA (1994)

Solos com altos teores de silte e argila não são considerados apropriados para remediação com AS/SVE. A baixa permeabilidade, característica de solos argilosos, inibe o fluxo de ar através da sub-superfície, diminuindo então a eficiência

da remoção de contaminantes, ocorrendo a redução das taxas de transferência de massa de VOC para a fase de vapor (JOHNSON *et al.* 1993 *apud* KIRTLAND & AELION, 2000).

A injeção de ar promove a volatilização dos compostos orgânicos voláteis presentes na zona saturada do solo e estes são transportados até a zona vadosa podendo posteriormente ser biodegradados ou removidos por SVE (KIRTLAND & AELION 2000).

A injeção de ar pode promover a migração dos compostos voláteis para outros locais, estes eventualmente poderão acumular em locais de pouca circulação de ar onde podem vir a ser inalados ou sofrerem combustão (GWRTAC, 1996). Devido a esse fator, vários locais necessitam de um sistema de captação e tratamento dos vapores emanados do solo.

Uma característica negativa do sistema de AS é que a injeção de ar no aquífero pode promover o aumento da migração da pluma devido ao deslocamento da água pelo ar injetado (GWRTAC, 1996).

O *Ground Water Remediation Technology Analysis Center* (GWRTAC) (1996), descreve vários fatores que devem ser levados em consideração em projetos do tipo AS. Os mais importantes são: condições hidrogeológicas e geológicas; tipo e distribuição do contaminante no solo e água; taxas de fluxo de ar e pressões de injeção de ar e intervalos de injeção de ar.

Quando em projetos de biorremediação, devem ser observados parâmetros que possam afetar a viabilidade dos microorganismos em degradar com eficiência os hidrocarbonetos de petróleo (GWRTAC, 1996; WEISS, 1998).

KIRTLAND & AELION (2000), em estudos de avaliação da remoção da massa de hidrocarbonetos através do sistema AS/SVE, descreveram que a extração de vapores remove os contaminantes mais voláteis a taxas mais altas no início do processo e que estas taxas decrescem ao longo do tempo, passando a biodegradação a ser o processo dominante nos estágios finais, quando já foram extraídos em grande parte os compostos mais voláteis. O sistema AS/SVE avaliado pelos mesmos autores em 2000 foi operado de maneira “pulsada”⁵ e contínua, sendo que os valores de remoção de hidrocarbonetos encontrados para a operação

⁵ Operação Pulsada – o sistema foi operado 8 horas por dia; Operação Contínua: O sistema foi operado 24 horas por dia.

contínua foram de 14,3 kg/dia e de 17,6 kg/dia para operação pulsada. As maiores taxas de remoção ocorreram nos primeiros 15 dias de operação do sistema.

Em outro estudo, JOHNSTON *et al.* (2002), avaliando a eficiência *in situ* da remoção de NAPL por um sistema AS/SVE, observaram a remoção de 65% dos 673 kg de hidrocarbonetos em subsuperfície nos primeiros 30 dias de operação, sendo 70% da massa removida composta por hidrocarbonetos aromáticos individuais, principalmente BTEX, e que a extração do composto benzeno foi mais significativa nos primeiros 5 dias de operação.

Em uma área contaminada por VOC em Minesota nos Estados Unidos, foi associado os sistemas de SVE, AS e PT, para realizar a remediação de solo e água subterrânea, sendo que o sistema operado por treze anos (1991 a 2004) removeu 434 kg de VOC da área e destes, 254 kg foram removidos da água subterrânea, 171 kg do solo e 9 kg foram removidos da fase livre de LNAPL. O local foi considerado como remediado, visto que as concentrações atingiram níveis abaixo dos limites de detecção. O custo para este projeto foi descrito como US\$ 2,54 por cada 0,4536 kg de VOC removidos (FRTR, 2004).

Os pesquisadores KIRTLAND & AELION (2000) compararam seus resultados de remoção de contaminantes do solo com os obtidos por outros autores. Estes dados podem ser visualizados na tabela 3.1.

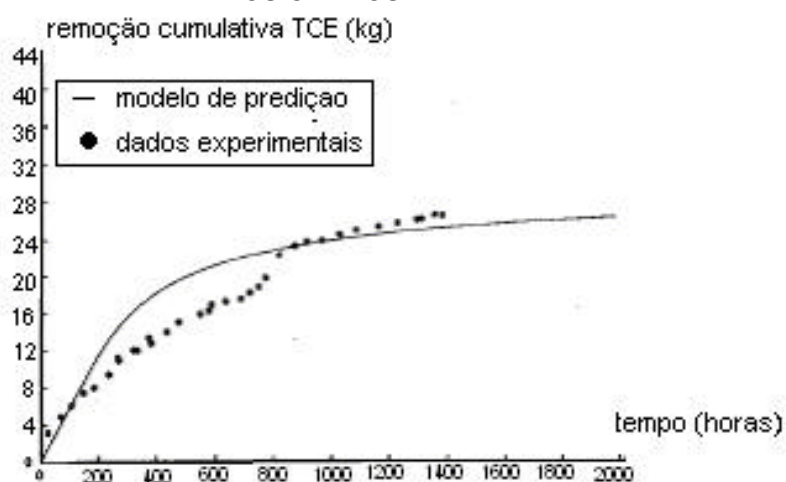
TABELA 3.1 - VALORES MÉDIOS DE REMOÇÃO DE MASSA ATRAVÉS DE SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO DESCRITOS POR DIVERSOS AUTORES

Estudo	Contaminante	Operação	Tipo de Solo	Massa Removida (kg/dia)
Kirtlan & Aelion (2000)	Gasolina	Contínua SVE/AS	Argila arenosa	14.3
Kirtlan & Aelion (2000)	Gasolina	Pulsada SVE/AS	Argila arenosa	17.6
Pijls <i>et al</i> (1994)	Diesel	Contínua SVE/AS	Arenoso	5.5
Mehran (1995)	Gasolina	Contínua SVE/AS	Arenoso	8.9
Hinchee <i>et.al</i> (1991)	JP-4 combustível de jato	Contínua SVE	Sedimento arenoso	24.7
DuPont (1993)	JP-4 combustível de jato	Contínua Bioventilação	Sedimento arenoso	< 9
DuPont (1993)	JP-4 combustível de jato	Contínua Bioventilação	Sedimento arenoso	90 a 180

FONTE: Adaptado de KIRTLAN & AELION (2000)

AKGERMAN & CAMPAGNOLO (1995) desenvolveram um modelo matemático com 19 parâmetros, para simular a remoção do composto tricloroetileno (TCE) através do sistema de extração de vapor do solo e compararam com as observações realizadas em um teste piloto *in situ*. A análise comparativa demonstrou que o modelo pode contribuir na predição das taxas de remoção dos compostos tóxicos em solos, o que pode ser visualizado através do gráfico 3.1.

GRÁFICO 3.1 - COMPARAÇÃO DO MODELO DE PREDIÇÃO COM DADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE



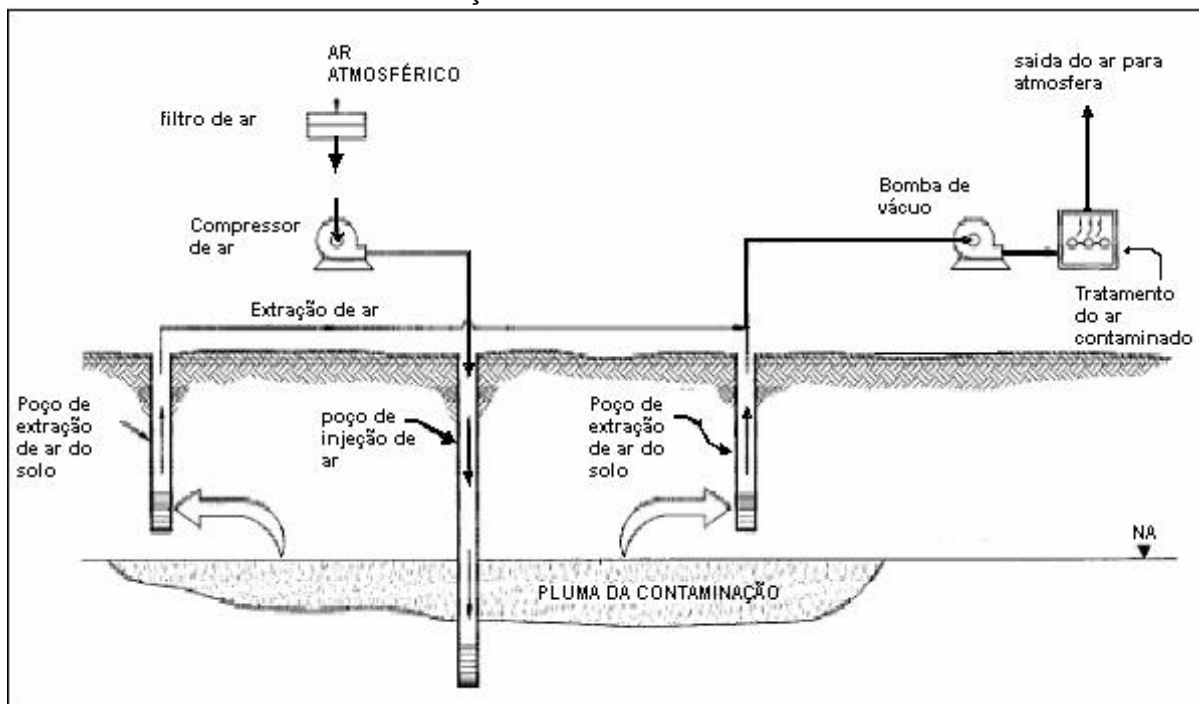
FONTE: Adaptado de AKGERMAN & CAMPAGNOLO (1995)

Ainda em relação ao sistema AS/SVE, quando o ar é injetado através de um poço na zona saturada do solo e se espalha abaixo do nível da água, o ar migra para cima através do solo, criando um sistema bifásico água-ar (figura 3.19). Os compostos voláteis dissolvidos na água são transferidos à fase de gás pela difusão (COOKSON, 1995).

O ar injetado abaixo do nível da água carrega os contaminantes voláteis até a zona vadosa e logo após o sistema extração de vapores através da pressão negativa remove os compostos do solo, transferindo posteriormente até um sistema de tratamento de ar antes que estes sejam liberados diretamente na atmosfera.

EWEIS *et al* (1998) comentam que em geral, o raio de influência do poço de injeção deve ser de poucos metros devido à formação de canais preferenciais de passagem (canalização) de ar. Taxas significativas de ar podem ser transportadas em um aquífero através de sistemas de ar forçado (COOKSON, 1995).

FIGURA 3.19 - MODELO DA ASSOCIAÇÃO DOS SISTEMAS AS E SVE



FONTE: Adaptado de EPA (1997b)

Em um estudo de caso relatado em 2002 pela FRTR, foram reunidos e descritos em conjunto quatro locais contaminados por solventes clorados voláteis e onde foram implementados sistemas de SVE/AS para a recuperação de solo e água subterrânea. Nestes locais, as concentrações dos compostos no solo antes da intervenção variou entre 0,01 a 12 mg/kg e para água as concentrações variaram entre 0,08 a 127 mg/l. O número de poços de extração variou nos locais, estando entre 2 e 9 poços e para injeção de ar foram instalados entre 2 e 12 poços. As áreas variaram entre 7 mil m² e 29 mil m².

Em uma das áreas o sistema foi operado por cinco anos e houve uma remoção de 170 kg de contaminantes voláteis e a concentração destes compostos na água estavam abaixo de 0,003 mg/l. Estes níveis de concentração foram alcançados após dois anos de operação do sistema.

Em outra área, entre outubro de 2000 e setembro de 2001, foram removidos cerca de 10 kg da subsuperfície através do sistema de SVE/AS, porém o sistema continuaria em operação.

Na terceira área relatada no mesmo estudo de caso, foi descrito que no solo da zona vadosa os contaminantes atingiram concentrações a níveis não detectáveis. Também houve uma considerável redução na concentração dos compostos clorados

voláteis da água subterrânea, sendo que para tetracloroetileno (PCE) após seis meses, a concentração desse composto atingiu níveis abaixo do limite de detecção.

Na área quatro, foram removidos da subsuperfície, após um período de um ano, cerca de 1,8 kg de contaminantes. Foi relatado que a concentração dos contaminantes da subsuperfície desta área atingiu uma redução na ordem de duas proporções.

No período entre março de 1992 a setembro 1993, na cidade de Ogden, Utah, EUA, a associação entre SVE/AS foi utilizada para remediar um aquífero freático contaminado com BTEX. O sistema de AS contava com 12 poços de injeção de ar instalados a 5,40 m de profundidade a partir do nível do aquífero freático, enquanto que para o sistema de SVE foram instalados três poços verticais nas adjacências dos poços de injeção. As concentrações encontradas na água subterrânea antes do período de remediação para os contaminantes HTP, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram respectivamente, 51 a 190 mg/l, 1,3 a 4,7 mg/l, 2,4 a 9,4 mg/l, 0,78 a 2,7 mg/l e 2,5 a 8,0 mg/l. Para solo as concentrações encontradas foram de 555 a 1,6 mil mg/kg para HTP, 2,8 a 7,8 mg/kg para benzeno, 1,4 a 2,5 mg/kg para tolueno, 5,7 a 19,0 mg/kg para etilbenzeno e 37,0 a 110,0 mg/kg para xilenos. A extensão horizontal da pluma no local foi medida em aproximadamente 2,8 mil m² e verticalmente a pluma se encontrava entre 1,50 a 3,30 m abaixo do nível da água do aquífero. O volume de solo tratado foi estimado em 5,4 mil m³ e tiveram um custo total de US\$ 160 mil anuais. Neste sitio após um ano de operação, todos os contaminantes atingiram níveis aceitáveis de concentração no solo e água subterrânea (FRTR, 1995).

A associação dos sistemas SVE/AS foi utilizada para remediar solo e água subterrânea um sítio contaminado com solventes clorados no estado de Michigan, EUA. O sistema contou com 24 poços verticais para a extração de vapor do solo e 112 poços para injeção de ar no aquífero freático. Cada um dos poços de SVE possuía uma influência de 13 m de distância e área da pluma foi estimada entre 5 mil a 5,3 mil m². A quantidade removida de contaminantes orgânicos clorados neste sitio foi de aproximadamente 12 kg em um período de dois anos de operação do sistema (FRTR, 2003).

A combinação dos poços no local contaminado deve ser específico para cada tipo de solo (EPA, 1996a; COOKSON, 1995; EWEIS *et al.*, 1998) e as mesmas literaturas citadas dispõem de modelos que mais comumente são utilizados nos

Estados Unidos em sistemas de remediação, que correspondem desde tipos mais simples com apenas um poço, até combinações mais complexas que envolvem poços verticais e horizontais. COOKSON (1995) aponta que os poços verticais são mais eficientes para plumas mais viscosas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 HISTÓRICO DO CASO

Após o vazamento de petróleo ocorrido na Bahia de Guanabara em janeiro de 2000, a REDUC assinou um Termo de Compromisso de Ajustamento Ambiental (TCAA), que previa a regularização ambiental da empresa. Atendendo às solicitações deste termo, foi elaborado um plano de ação com 165 medidas a serem cumpridas, e dentre elas, a identificação e a remediação dos solos contaminados.

Para o diagnóstico de contaminação foi realizada uma avaliação de risco que determinou as áreas prioritárias para remediação. Alguns resultados obtidos na avaliação de risco citada, foram utilizadas neste trabalho. Inseridas neste contexto se encontram as áreas A e B, objetos deste estudo de caso.

A Antroposphaera Instituto Para o Desenvolvimento do Meio Ambiente, foi responsável pela execução das ações de remedição de solo e de aquífero freático nas áreas A e B.

Para a apresentação deste estudo de caso, foi solicitada autorização da empresa Petrobrás/SA⁶ durante o período entre junho/2003 a setembro/2004.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.2.1 Localização da Refinaria Duque de Caxias (REDUC)

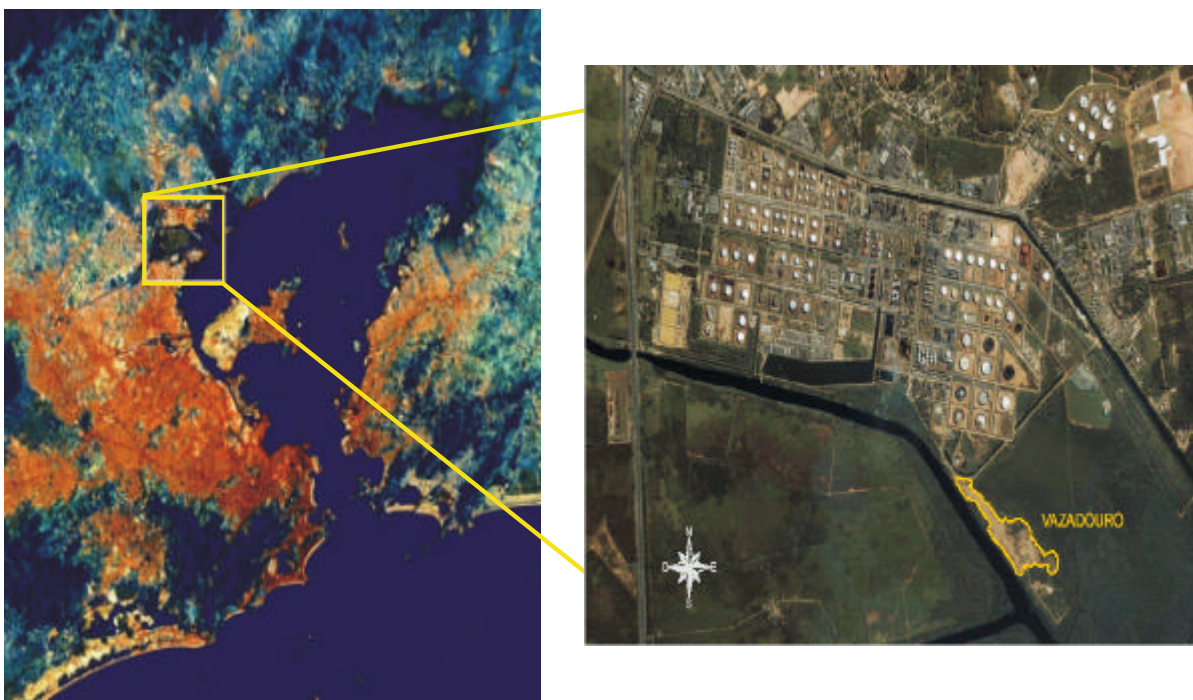
A Refinaria de Petróleo Duque de Caxias (REDUC) está localizada na Baixada Fluminense, mais precisamente junto ao Km 113,6 da Rodovia Washington Luiz, no Município de Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro. As coordenadas deste local são as seguintes: 22°47'08' de Latitude Sul e 43°18'42' de Longitude Oeste.

O município de Duque de Caxias limita-se ao Norte com Petrópolis e Miguel Pereira, ao leste com a Bahia da Guanabara e Magé, ao sul com a cidade do Rio de Janeiro e ao oeste com São João de Meriti, Belford Roxo e Nova Iguaçu.

⁶ A autorização foi concedida pelo Engenheiro de Minas e Meio Ambiente Marcelo de O. Fonseca que no período exercia a fiscalização das execuções das atividades previstas no contrato firmado entre a Antroposphaera e a REDUC.

A área da refinaria limita-se ao sul com o Rio Iguaçu, próximo de sua foz na Baía de Guanabara, destacando-se em importância por estar localizada junto à costa marítima. A refinaria ocupa uma área de 1.300 ha (figura 4.1).

FIGURA 4.1 - LOCALIZAÇÃO DA REDUC (EM DESTAQUE)



FONTE: Acervo Reduc (2000)

4.2.2 Histórico da Refinaria

A Refinaria de Petróleo Duque de Caxias (REDUC) pertence à estatal PETRÓLEO BRASILEIRO S/A (Petrobrás) e opera em Duque de Caxias/RJ. Esta refinaria foi inaugurada no dia 20 de janeiro de 1961 e foi o terceiro investimento feito pela Petrobrás no país (CMDC, 2004).

A REDUC é a segunda maior em capacidade de refino (267 mil barris/dia). Produz dezenas de diferentes tipos de produtos decorrentes do processamento de petróleo e gás natural, classificado como combustíveis, lubrificantes, parafinas, petroquímicos entre outros. Estrategicamente localizada entre as principais rodovias brasileiras, possui um parque de refino interligado de 30 unidades industriais de processo, 2 termo-elétricas, 12 esferas de gás liquefeito de petróleo (GLP) e propeno e é responsável por 84% da produção nacional de lubrificantes (CMDC, 2004). A capacidade de armazenamento de combustíveis é de 3,4 bilhões de litros, estando distribuídos em 265 tanques (CMDC, 2004).

A refinaria abastece todo o Estado de Rio de Janeiro, parte de Minas Gerais e, por cabotagem (navios), o mercado dos EUA, Peru, Uruguai, Argentina, Chile e Colômbia. A Refinaria também é responsável pelo fornecimento de matéria-prima e utilidades para indústrias reunidas à sua volta como a Petroflex e Polibrasil (CMDC, 2004).

A Refinaria possui um faturamento anual de aproximadamente US\$ 3 bilhões e é responsável pelo recolhimento anual de impostos para o Estado do Rio de Janeiro de mais de US\$ 500 milhões (CMDC, 2004).

Neste estudo, os locais onde se realizaram as ações de remediação serão denominados de Área A e Área B e podem ser localizadas na figura 4.2.

FIGURA 4.2 - REFINARIA DUQUE DE CAXIAS (REDUC) – ÁREAS A E B EM DESTAQUE



FONTE: acervo REDUC

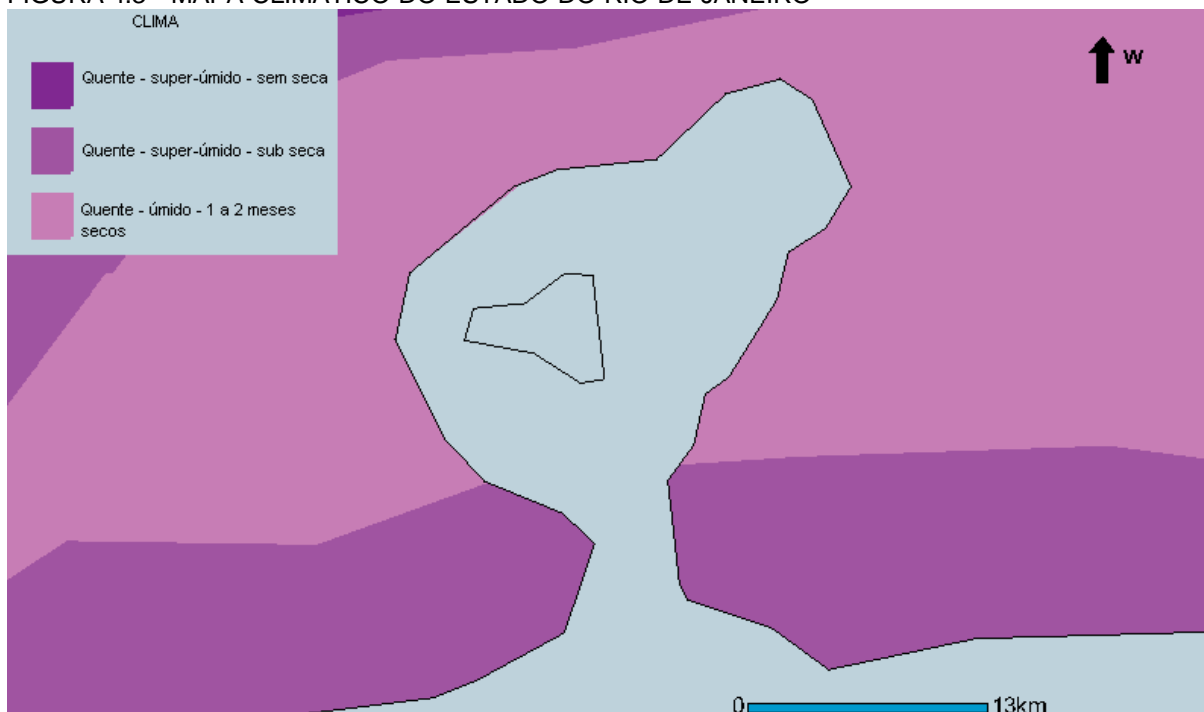
4.2.3 Clima Regional

Na bacia da Baía de Guanabara, área intertropical entre a montanha e a planície, existe uma grande diversidade de regime de chuvas e temperaturas. Nas baixadas são mais elevadas, ultrapassando 40°C no verão, enquanto que nas partes altas, podem chegar a -6°C no inverno.

A média anual é de 24°C na baixada e 20°C nas serras. Da mesma forma, a precipitação pluviométrica também é bastante variável, quando comparadas às baixadas (média anual de 1.500 mm) e às áreas altas, onde podem ultrapassar os 2.200 mm.

O clima local pode ser classificado como quente úmido, tendo de um a dois meses secos, estes geralmente no inverno (figura 4.3) (IBGE, 2004).

FIGURA 4.3 - MAPA CLIMÁTICO DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

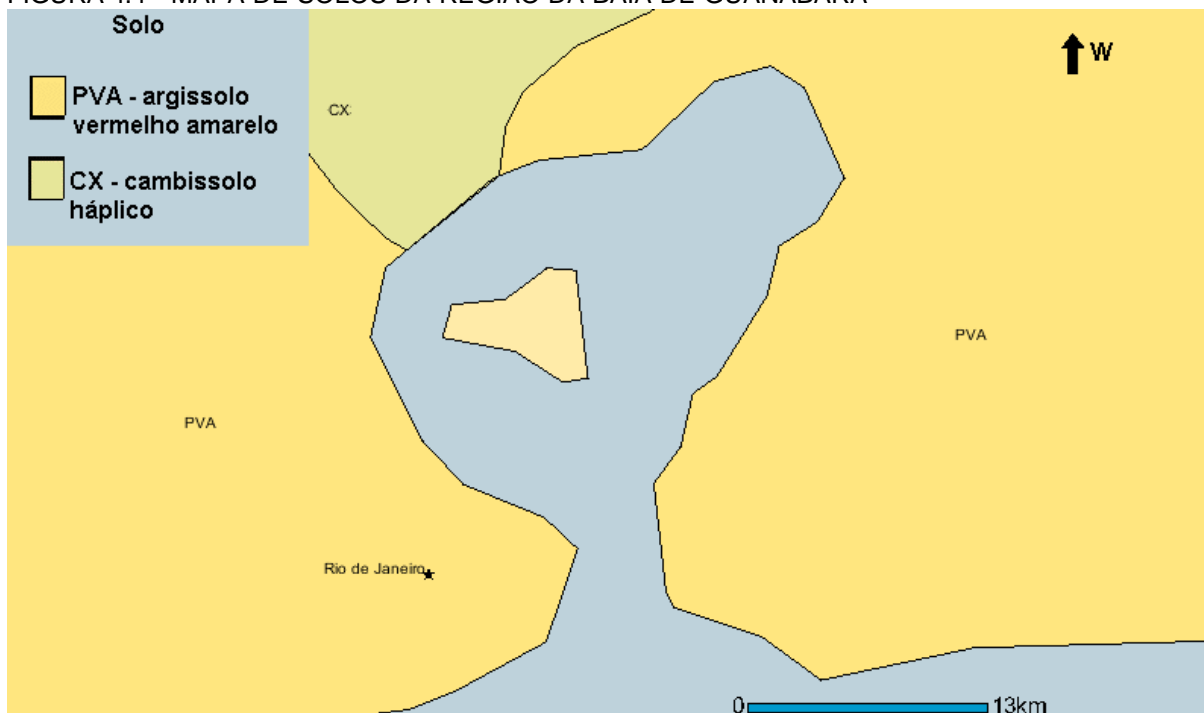


FONTE: adaptado IBGE, 2004

4.2.4 Características Pedológicas da Região de Duque de Caxias

Regionalmente, a área da Baía de Guanabara compreende duas grandes classes de solo. As classes observadas no mapa de solos são Cambissolo Háplico; e Argissolo Vermelho-Amarelo (figura 4.4). Contudo, o solo de ambas as áreas de remediação podem ser considerados como Antropogênicos, pois resultam da operação de movimento de terra para fins de terraplanagem e/ou aterro (LIMA, 2001).

FIGURA 4.4 - MAPA DE SOLOS DA REGIÃO DA BAÍA DE GUANABARA



FONTE: adaptado IBGE (2004)

4.2.5 Descrição e histórico da Área A

A Área A está localizada na porção sul da REDUC e apresenta uma extensão de aproximadamente 151 mil m², tendo como limite nordeste o manguezal. A oeste, sudoeste e sul o Rio Iguaçu e a norte, leste e sudeste uma vegetação densa.

A Área A foi utilizada no passado, como acúmulo de resíduos⁷ armazenados em tambores. Os resíduos foram gerados no processo produtivo da REDUC. Na Área A os resíduos eram caracterizados e posteriormente dispostos externamente ou reciclados (BRAIN, 2003).

Em 2001, atendendo às exigências do plano de gerenciamento ambiental, a REDUC realizou a retirada dos resíduos e tambores do local e raspagem superficial do solo onde foram encontradas borras oleosas. Após essa atividade, foi colocada uma camada de aterro de 1,5 m a 2,0 m de espessura em vários pontos da área.

O fator determinante na avaliação de risco da Área A, foi a presença de LNAPL em um dos poços de monitoramento⁸ (PM 24).

⁷ Tipos de resíduos: borras oleosas, materiais inertes (madeira e plástico), graxas, solventes, parafinas, cimento asfáltico, catalisadores e diversas misturas provenientes da limpeza de equipamentos (HIDROPLAN, 2000a).

⁸ Poço de monitoramento (PM 24) da qualidade do aquífero livre, instalado pela empresa Hidroplan.

A avaliação de risco e determinação da pluma de contaminação (figura 4.5) foi realizada em 2001 pela empresa Hidroplan (Hidrogeologia e Planejamento Ambiental S/C Ltda) contratada pela Refinaria.

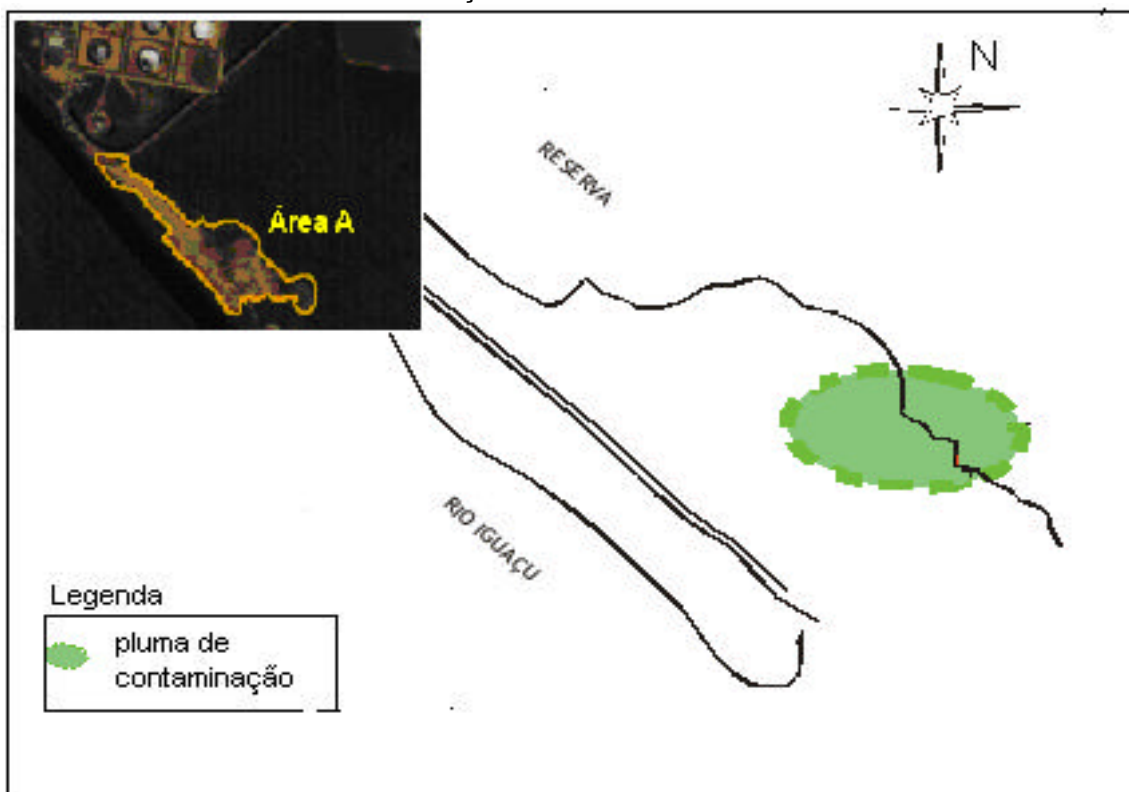
Na Área A, as medições de VOC realizadas mostraram a inexistência do risco à exposição destes compostos. Em 2003, outra avaliação na área foi realizada pela empresa Brain, e nesta avaliação, não foram encontradas vias⁹ diretas de exposição associadas à água subterrânea, eliminando, portanto o risco à saúde humana.

Como a análise de risco foi realizada de acordo com a metodologia CETESB/RBCA¹⁰ que orienta como uma primeira ação, a remoção da fase livre de hidrocarbonetos não miscíveis em água, o bombeamento direto foi apresentado como a melhor ação. Na avaliação mais recente (2003), concluiu-se que neste local a presença de hidrocarbonetos em fase livre não-aquosa se encontra restrita ao horizonte do aterro.

⁹ Vias de exposição: A metodologia RBCA considera as vias, ingestão de água e solo contaminados, inalação de voláteis, inalação de material particulado e contato dérmico.

¹⁰ RBCA: A *American Society for Testing and Materials* - ASTM homologou uma metodologia chamada de Ação Corretiva Baseada em Risco – *Risk Based Corrective Action* – RBCA, que foi desenvolvida especificamente para hidrocarbonetos de petróleo e descreve uma seqüência lógica de atividades e decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas de remediação (ASTM,1995 *apud* CETESB, 2001).

FIGURA 4.5 - PLUMA DE CONTAMINAÇÃO ESTIMADA EM 2001 E FOTO AÉREA DA ÁREA A



FONTE: Adaptado do Relatório Hidroplan 2001

4.2.6 Descrição e Histórico da Área B

A Área B está localizada a noroeste da área da Refinaria, compondo um total de 49 tanques de armazenamento com capacidades variadas e com diversos tipos de produtos armazenados. Neste local da refinaria estão locados os tanques de armazenamento denominados 301 e 302 como pode ser observado na figura 4.6.

Estes tanques foram cadastrados como nafta, mas também armazenaram gasolina (HIDROPLAN, 2000b). No período em que se desenvolveram as atividades referentes a remediação da Área B, os tanques 301 e 302 permaneceram vazios.

Nesta área foram realizadas campanhas de investigação pela empresa Hidroplan com análise da concentração de VOC, análise da concentração de HTP, construção de poços de monitoramento e delimitação da pluma de contaminação.

Foi também efetuada pela mesma empresa, a identificação das vias de exposição, como parte da avaliação de risco¹¹ realizada na refinaria. Em algumas áreas foi necessária intervenção, pois os resultados das análises indicaram risco.

¹¹ Avaliação de Risco: É o processo de avaliar e de quantificar os riscos potenciais ou reais que a contaminação do solo ou água subterrânea pode causar à saúde humana (CETESB, 2001).

FIGURA 4.6 - TANQUES DE ARMAZENAMENTO 301/302



4.2.6.1 Caracterização hidrogeológica da Área B

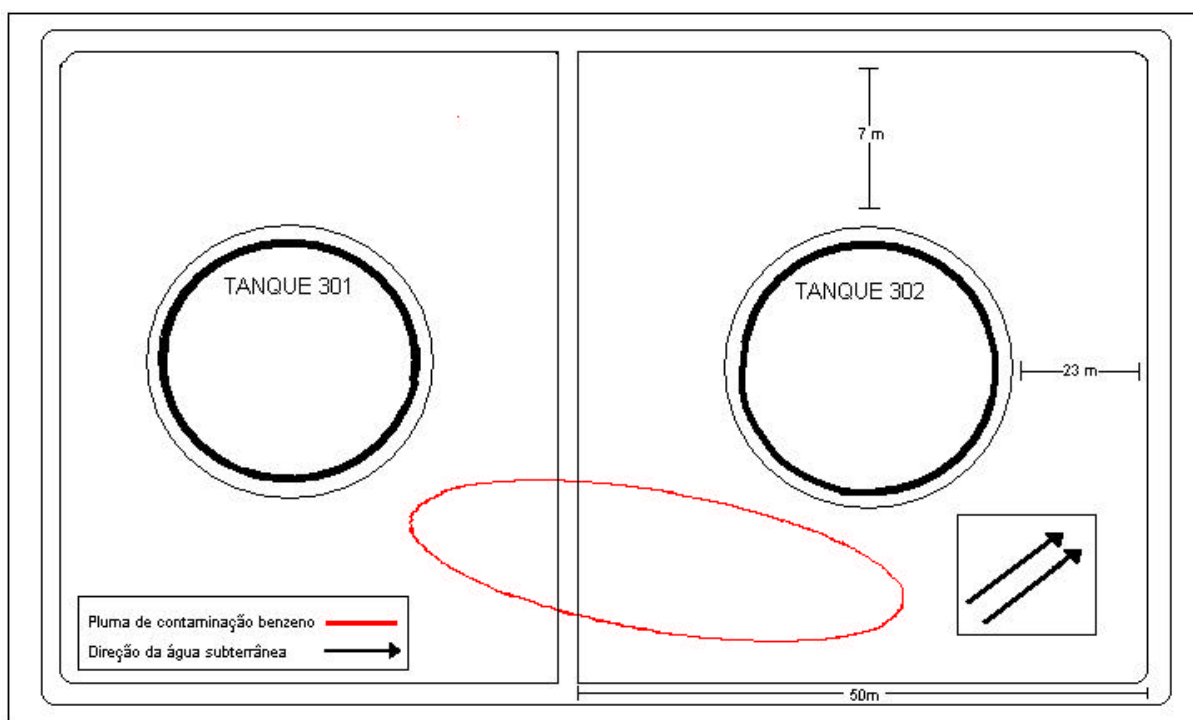
Como parte da avaliação de risco realizada em 2000, foram disponibilizadas informações sobre a hidrologia da Área A (figura 4.7). Na tabela 4.1 estão dispostos alguns parâmetros hidrogeológicos referentes à área de trabalho.

TABELA 4.1 - PARÂMETROS HIDROGEOLÓGICOS ENCONTRADOS NA ÁREA B

Parâmetros Hidrogeológicos	Mínimo	Máximo
Gradiente Hidráulico (%)	0,16	0,34
Condutividade Hidráulica (cm/s)	10^{-6}	10^{-4}
Porosidade (%)	3	12
Velocidade Linear Média (cm/dia)	$1,15 \times 10^{-3}$	0,98

FONTE: Hidroplan (2000a)

FIGURA 4.7 - ÁREA B: PLUMA DA CONTAMINAÇÃO POR BENZENO E SENTIDO DO FLUXO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS



FONTE: Adaptado de Hidroplan 2000b

4.3 INÍCIO DA REMEDIAÇÃO

4.3.1 Área A

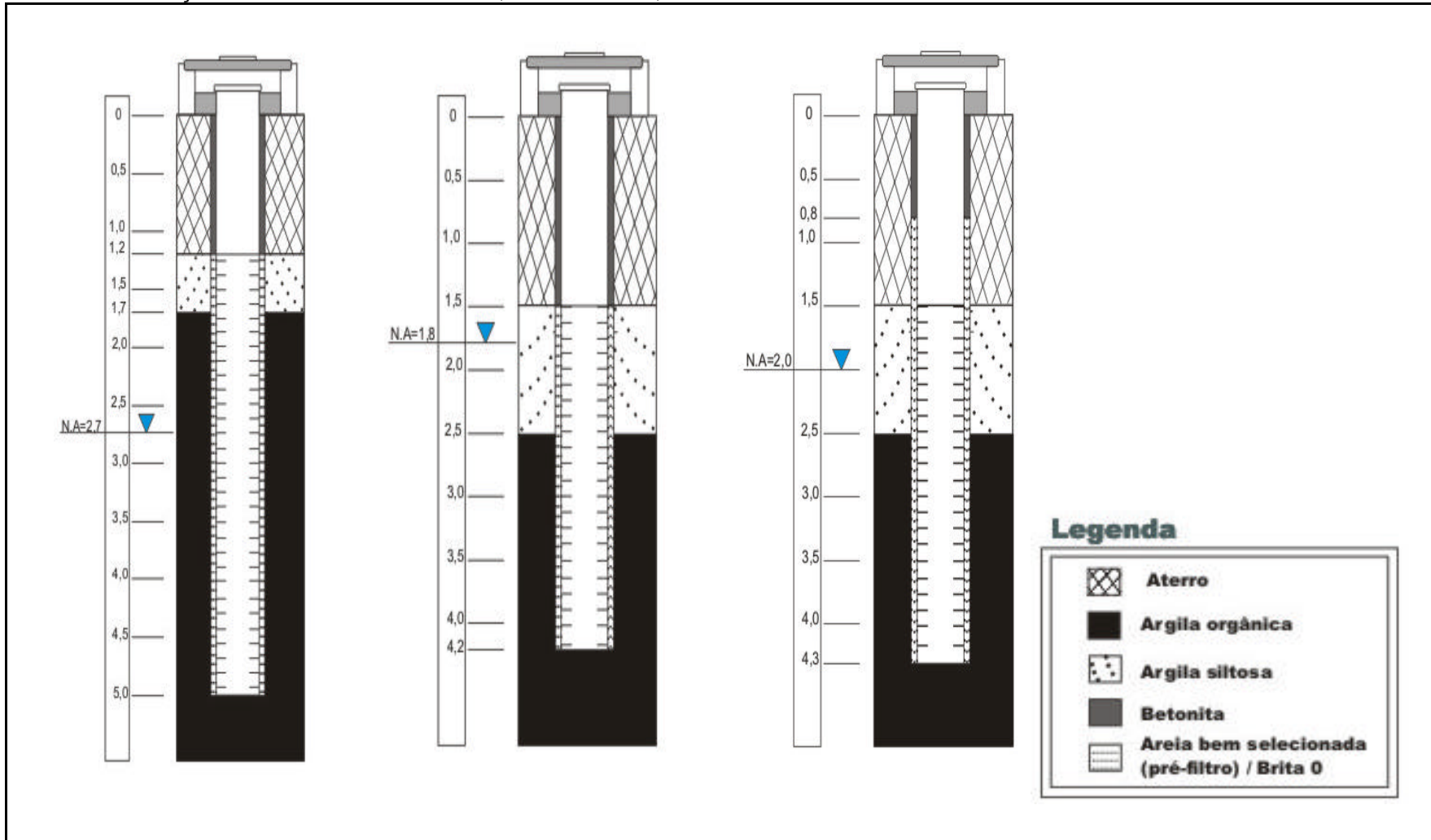
4.3.1.1 Perfuração e instalação dos poços

As perfurações foram realizadas no período entre 18/08/2003 a 22/08/2003 de acordo com as especificações da ABNT, normas NBR 6493 e NBR 13895¹². Foram perfurados três poços para posterior instalação do sistema de bombeamento e as características dos poços, bem como a altura do nível da água subterrânea no período de instalação, podem ser visualizados na figura 4.8 e na tabela 4.2. A perfuração foi realizada através do uso de trado manual do tipo copo (152,4 mm e 254,0 mm).

O solo removido no processo de perfuração dos poços foi armazenado em tambores e conduzidos para a área de triagem e classificação da Refinaria e em seguida encaminhados pela refinaria para incineração.

¹² A norma da ABNT NBR 13895 de junho 1997 refere-se a construção de poços de monitoramento e amostragem em aquífero livre.

FIGURA 4.8 - POÇOS DE BOMBEAMENTO PB 01, PB 02 E PB 03, RESPECTIVAMENTE



A instalação dos poços de bombeamento iniciou imediatamente após a conclusão da perfuração. Foram acondicionados no interior dos poços tubos de PVC geomecânicos de 101,6 mm de diâmetro.

Os espaços anelares do poço foram preenchidos com brita zero (material utilizado como pré-filtro com granulometria entre 3 e 6 mm) e bentonita.

Na parte superior de cada poço foi instalada uma tampa de pressão (CAP), acompanhada de uma caixa de proteção de cimento com tampa de calçada de metal.

TABELA 4.2 - CARACTERÍSTICAS DOS POÇOS DA ÁREA A

Poço	Profundidade do poço	Altura preenchida com brita	Profundidade preenchida com bentonita	Nível do aquífero freático na época seca	Nível do aquífero freático na época chuvosa
PB 01	5	3,8	1,2	2,7	1,9
PB 02	4,2	3	1,2	1,8	1,15
PB 03	4,3	3,5	0,8	2,0	-

Após a instalação dos poços foi realizada uma operação de limpeza através do esgotamento total da água de cada poço por três vezes consecutivas. O objetivo deste procedimento foi eliminar resíduos que pudessem interferir nas análises químicas e sensoriais, bem como no funcionamento das bombas de sucção.

Na tabela 4.3 os poços de interesse instalados na Área A estão descritos assim como um resumo das ações realizadas em cada poço.

A determinação dos locais de instalação dos poços de bombeamento para retirada da fase livre foi realizada baseada no perímetro da pluma de contaminação, a qual havia sido descrito anteriormente como parte da avaliação de risco.

TABELA 4.3 - DESCRIÇÃO E RESUMO DAS AÇÕES RELATIVAS AOS POÇOS DE INTERESSE NA ÁREA A

POÇO	Descrição
PB 01	Poço de Bombeamento instalado por Antroposphaera/Sapotec para realização da remediação (Bombeamento de LNAPL).
PB 02	Poço de Bombeamento instalado por Antroposphaera/Sapotec para realização da remediação (Bombeamento de LNAPL). Obs: A não constatação de fase livre neste poço, obrigou a realização da transferência da bomba para o poço PM 24.
PB 03	Poço de Bombeamento instalado por Antroposphaera/Sapotec para realização da remediação (Bombeamento de LNAPL). Obs: A não constatação de fase livre neste poço, obrigou a realização da transferência da bomba para o poço BRAIN 01.
PM 18A	Poço de Monitoramento instalado por Hidroplan em 2000 no período de diagnóstico da contaminação na área da REDUC e monitorado concomitantemente aos demais citados.
PM 18B	Poço de Monitoramento instalado por Hidroplan em 2000 no período de diagnóstico da contaminação na área da REDUC e monitorado concomitantemente aos demais citados.
PM 19A	Poço de Monitoramento instalado por Hidroplan em 2000 no período de diagnóstico da contaminação na área da REDUC e monitorado concomitantemente aos demais citados.
PM 24A	Poço de Monitoramento instalado por Hidroplan em 2000 no período de diagnóstico da contaminação na área da REDUC. A partir da constatação da presença de LNAPL neste poço foi tomada a decisão para retirada da fase livre presente no aquífero livre. Também foi transferido para este poço a bomba que anteriormente estava no PB 01 (sem fase livre).
BRAIN 01	Poço de Monitoramento instalado por Brain para o monitoramento do aquífero na Área A. Neste poço ocorreu a presença de fase livre e a bomba anteriormente instalada no PB 02 (sem fase livre) foi transferida para este poço.
BRAIN 03	Poço de Monitoramento instalado por Brain para monitoramento do aquífero e monitorado concomitantemente aos demais citados.

O poço de bombeamento PB 01 foi instalado próximo ao poço de monitoramento PM 24 porque, além deste ter sido o poço em que a fase livre foi encontrada, presumiu-se que a suposta pluma de contaminação estava presente no ponto escolhido.

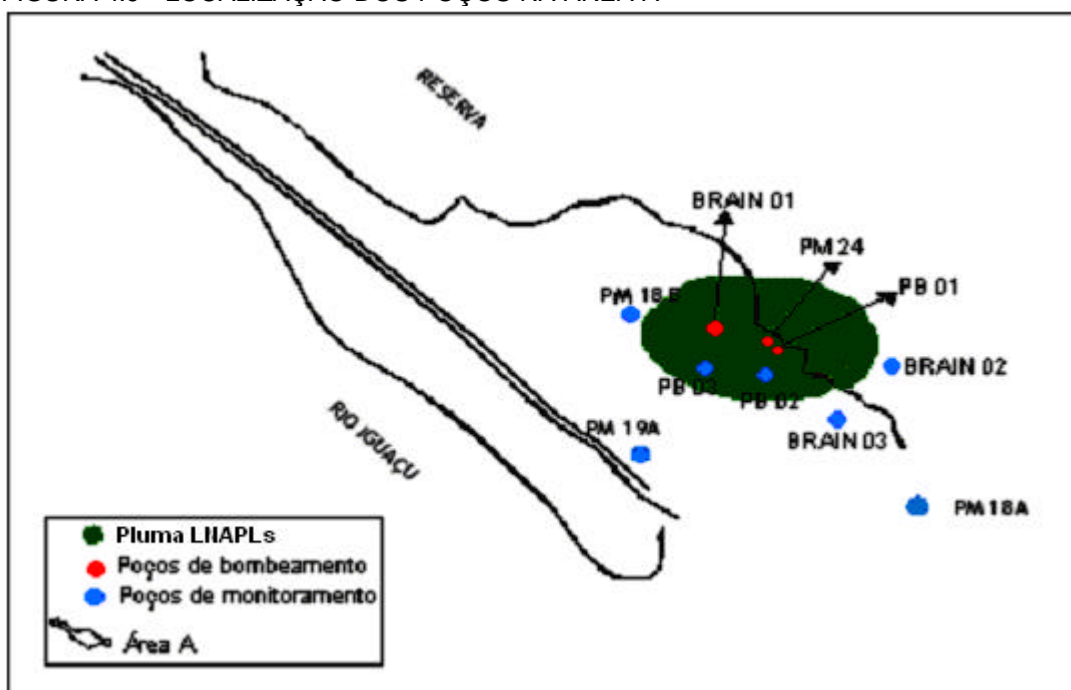
Os poços PB 01 e PB 02 foram instalados em locais dentro do perímetro indicado pelo mapa da pluma, porém, com o decorrer das atividades, notou-se que a fase livre não se fazia presente nestes poços, mesmo após um período superior a 60 dias.

Como no local ainda estavam sendo realizadas instalações de poços de monitoramento de aquífero livre, alguns foram locados no entorno do poço PM 24 (presença de LNAPL).

Em apenas um poço, denominado BRAIN 01, foi constatada a presença de fase livre. Apesar de ter sido instalado com o intuito de apenas monitorar o aquífero, o poço BRAIN 01 possuía as mesmas características dos poços de bombeamento e devido a essas características, a transferência da bomba de sucção locada no PB 03 (devido ausência de fase livre) para o BRAIN 01 (presença de fase livre) foi possível.

A localização de alguns dos poços de bombeamento e monitoramento instalados na Área A pode ser visualizadas na figura 4.9.

FIGURA 4.9 - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS NA ÁREA A



FONTE: Adaptado Hidroplan, 2001

A tabela 4.4 mostra a distância entre os poços de Bombeamento e poços de Monitoramento localizados na Área A.

TABELA 4.4 - DISTANCIA ENTRE OS POÇOS E CARACTERIZAÇÃO QUANTO À FASE LIVRE

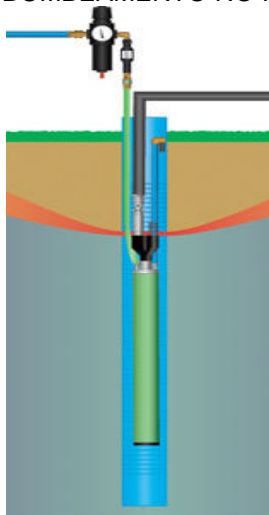
POÇOS	DISTÂNCIA ENTRE OS POÇOS	FASE LIVRE
PB 01	Encontra-se a 80cm do poço PM 24A	presente
PB 02	Encontra-se a 2,5m do poço PM 24A	ausente
PB 03	Este poço encontra-se a 3m do PB 02	ausente
PM 18^A	Encontra-se a 67m de distância do PM 24A	ausente
PM 18B	Encontra-se a 36m de distância do PM 18A	ausente
PM 19^A	Encontra-se a 140m de distância do PM 18A	ausente
PM 24	Encontra-se a 80cm do poço PM 24A	presente
BRAIN 01	Encontra-se a 23m de distância do PB 01	presente
BRAIN 02	Encontra-se a 10m de distância do PB 01	ausente
BRAIN 03	Encontra-se a 20m de distância do PB 01	ausente

4.3.1.2 Instalação e operação do sistema de bombeamento e tratamento (PT)

Após a instalação dos poços, iniciou-se a implementação do sistema de bombeamento. No poço 01 foi instalada uma bomba automática pneumática (figura 4.10) ligada a um compressor de pistão, enquanto nos poços 02 e 03 foram instaladas bombas elétricas centrífugas.

A completa interligação do sistema foi realizada em três dias e ocorreu no início do mês de agosto, sendo que após a instalação, as bombas operaram oito horas por dia, durante cinco dias da semana.

FIGURA 4.10 - MODELO DA BOMBA PNEUMÁTICA UTILIZADA PARA BOMBEAMENTO NO POÇO PB01



FONTE: Clean Environment Brasil (2004).

Com a instalação de um painel de controle, as bombas centrífugas também funcionavam de maneira automática. O sistema era diariamente acionado às 8 horas e desligado às 17 horas.

Todo o sistema de bombeamento foi alimentado por um gerador de energia (8 HP) a gasolina (figura 4.11).

FIGURA 4.11 - SISTEMA DE BOMBEAMENTO - PARCIAL



Para este estudo foram realizadas avaliações dos dados de bombeamento de LNAPL no período de junho de 2003 a junho de 2004. As bombas permaneceram em funcionamento nove horas por dia durante cinco dias por semana.

Para quantificar os hidrocarbonetos bombeados dos três poços, todo o líquido era conduzido a um separador de água/óleo (SAO) antes de serem armazenados nos contêineres cúbicos (figura 4.12).

Posteriormente a água e o óleo eram transferidos para reservatórios distintos, sendo de 2 m³ a capacidade de armazenamento para o óleo e 2 m³ para água (figura 4.13).

FIGURA 4.12 - CAIXA SEPARADORA DE ÓLEO E ÁGUA (SAO)



FIGURA 4.13 - RESERVATÓRIOS DE ÓLEO E ÁGUA



O líquido bombeado para os reservatórios era posteriormente retirado através de caminhão dotado de bomba a vácuo. A água e o óleo eram então transportados por caminhão até a Estação de Tratamento de Resíduos Industriais (ETDI) localizada no interior da refinaria.

4.3.2 Área B

Para a realização da distribuição dos poços da Área B, foi utilizada a delimitação da pluma de contaminação determinada na avaliação de risco.

Os poços foram dispostos de maneira a contemplar toda a área delimitada como contaminada na avaliação de risco, a qual indicava um espaçamento máximo de 10 a 16 m entre os poços de extração de vapor.

A figura 4.14 mostra uma visão geral da área onde foram instalados os poços do sistema SVE/AS.

FIGURA 4.14 - VISÃO GERAL DO LOCAL ONDE ESTÃO INSTALADOS OS POÇOS DO SISTEMA SVE/AS



4.3.2.1 Perfuração e instalação dos poços

Foram instalados 70 poços na Área B, com tubos de 101,6 mm de diâmetro a uma profundidade de 2 m.

Para a perfuração e instalação desses foi utilizada a mesma metodologia descrita para a área A (ABNT NBR 14623 e NBR 13895-97). A distância entre os poços de extração/injeção variou entre 3,00 m e 1,50 m.

A disposição dos poços pode ser observada na figura 4.15, onde os poços com identificação vermelha são os de extração de vapor e os de identificação amarela são os poços de injeção de ar.

Os poços foram dispostos de acordo com o modelo proposto por COOKSON (1995) onde um poço de injeção de ar foi instalado de maneira que quatro poços de extração de ar colocados em suas adjacências através do fluxo negativo do ar evitassem a mobilização do ar para a atmosfera acima do solo.

Para realização da sucção do vapor do solo, o sistema SVE instalado, contou com quatro mangueiras principais que foram conectadas às demais mangueiras que estavam ligadas aos poços de extração de vapor. Estas mangueiras foram denominadas de Mangueiras 01, 02, 03 e 04.

Para a realização da injeção do ar no solo, o sistema contou com uma mangueira principal que foi conectada às mangueiras instaladas nos poços de injeção.

FIGURA 4.15 - DISPOSIÇÃO DOS POÇOS DE EXTRAÇÃO DE VAPOR/INJEÇÃO DE AR



Legenda: Placas vermelhas – Poços de Extração de Vapor
Placas amarelas – Poços de Injeção de Ar

4.3.2.2 Instalação e operação do sistema de injeção e extração de ar

O dimensionamento dos equipamentos necessários para a montagem do sistema de remediação de solo SVE/AS foi anteriormente realizado por empresa de consultoria especializada (contratada pela refinaria).

A modificação mais significativa foi a instalação de dois filtros de carvão ativado para garantir a adsorção dos VOC extraídos do solo pelo sistema SVE. Isto impediu a liberação direta para a atmosfera local.

Uma bomba de 15 CV de anel líquido realizava a sucção de ar do solo enquanto um compressor contínuo de 10 CV injetava ar atmosférico na região saturada e insaturada do solo (figura 4.16).

FIGURA 4.16 - BOMBA DE SUÇÃO DE AR E COMPRESSOR DE INJEÇÃO DE AR



Após os filtros de carvão ativado, o sistema ficou dotado de um filtro coalescente (figura 4.17).

O sistema SVE/AS foi operado durante o período de 12 de dezembro de 2003 a 08 de setembro de 2004. O processo foi executado numa frequência de nove horas por dia, durante cinco dias por semana.

O sistema basicamente consistia em injeção de ar atmosférico no solo e lençol freático (AS) e extração de vapor do solo (SVE) para retirada dos compostos orgânicos volatilizados pela ação da injeção forçada do ar atmosférico no solo. Através de um painel manual de controle este sistema era acionado e o restante da operação funcionava automaticamente.

Por medida de segurança, para entrar no contêiner ou circular pela área dos poços, foram utilizados EPI's.

FIGURA 4.17 - FILTROS DE CARVÃO ATIVADO E FILTRO COALESCENTE



4.4 ANÁLISES

4.4.1 Área A

4.4.1.2 Análises de Campo

Para a Área A foram realizadas análises visuais e sensoriais nos poços de interesse, e também a medição da espessura da pluma de contaminação dos poços onde o bombeamento foi efetuado.

4.4.1.2.1 Análises visuais e sensoriais

Foram realizadas análises visuais e sensoriais diárias nos três poços de bombeamento. As características observadas nas análises sensoriais e visuais foram: odor e coloração da água dos poços de interesse e nos poços de bombeamento.

Após um período de dois meses, as análises sensoriais e visuais passaram a ser realizadas também em poços adjacentes, instalados para monitoramento, e denominados PM 18 A; 18 B; 19 A; 24 A; BRAIN 01 e BRAIN 03.

Tanto as análises sensoriais quanto as visuais foram realizadas através do uso de amostradores de válvula de pé transparente. Após a inspeção da água, esta era descartada em um balde e posteriormente esta era disposta no interior do separador de água/óleo.

O procedimento de análise sensorial foi realizado no campo e consistiu da retirada de uma porção de água do aquífero através do amostrador de válvula de pé transparente e logo após realizava-se a inspeção da presença de óleo no amostrador.

Para evitar o transporte de contaminantes de um poço a outro, os amostradores de válvula de pé transparentes eram exclusivos para cada poço. Quando havia necessidade de descarte dos amostradores, estes foram acondicionados em embalagens plásticas e dispostos em tambores lacrados para posterior disposição na área de triagem de resíduos da refinaria.

Também foi observada a vazão média de líquidos bombeados dos poços, visando caracterizar o volume de hidrocarbonetos removidos através do sistema de remediação. O procedimento de medição consistiu da análise do volume removido e disposto nos tanques de armazenamento (contêiner cúbico) de óleo e água, sendo estes graduados em litros.

4.4.1.2.2 Análise da espessura da pluma de contaminação

A espessura da pluma foi medida com um equipamento eletrônico denominado “interfase”. O interfase contém dois sensores, sendo um de refração óptica para determinar o contato do sensor com água e o outro para medir a condutividade elétrica, diferenciando entre o hidrocarboneto e a água.

Quando o sensor óptico detecta líquido, o medidor emite um sinal contínuo luminoso e sonoro. Quando o sensor entra em contato com um líquido condutivo (água), o sinal contínuo é interrompido, emitindo então um sinal sonoro e luminoso intermitente. A espessura da fase livre (em centímetros) foi medida com auxílio da fita graduada do equipamento, que também serve como cabo para manipular a haste com os sensores.

A primeira medição foi realizada em agosto 2003 e a segunda em abril 2004, a partir de então foram realizadas mais duas medições até junho 2004. As leituras foram realizadas sempre antes do início do bombeamento.

4.4.2 Área B

4.4.2.1 Análises laboratoriais

Foram realizadas duas campanhas de amostragem de água, sendo que a primeira em 29/09/2003 (antes da partida do sistema) e a segunda em 28/09/2004 (após a desativação do sistema e encerramento do período previsto para remediação). Foram amostrados aleatoriamente cinco poços, de maneira a melhor contemplar a área de remediação. A amostragem segue a mesma metodologia descrita para a Área A.

As amostras foram posteriormente enviadas ao Laboratório Analytical Solutions¹³ (Rio de Janeiro) para determinação das concentrações dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) e hidrocarbonetos totais de petróleo HTP.

Para análise de solo foram realizadas duas campanhas de amostragem. Na primeira campanha (29/09/2003) foram amostrados 20 pontos (amostras simples) da área a uma profundidade entre 30 cm e 40 cm (franja capilar). Estas amostras foram acondicionadas em frascos de vidro esterilizados disponibilizados pelo laboratório responsável pelas análises (figura 4.18), armazenadas em caixas de isopor com gelo e encaminhadas ao laboratório acima citado, para determinação das concentrações de BTEX e HTP.

A segunda campanha de amostragem de solo foi realizada cerca de um ano após o início da remediação da área B (20/08/2004). Seguindo a mesma metodologia utilizada na primeira amostragem, foram coletadas e analisadas amostras simples de solo de cinco diferentes pontos representativos da área, selecionados aleatoriamente.

¹³Os resultados analíticos foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão e protocolos internacionais USEPA 8015 GC FID.

4.4.2.2 Análises de campo (PID – Detector de Fotoionização)

Para determinação da concentração de VOC, foram realizadas, durante o período entre 17/12/2003 a 08/09/2004, duas campanhas diárias de amostragem. Esta análise foi feita com o auxílio do detector de fotoionização (PID) que realiza medidas da concentração de VOC em ppm em tempo real (figura 4.19).

FIGURA 4.18 - PRIMEIRA AMOSTRAGEM DE SOLO NA ÁREA B



Segundo PENNER (2000) os PIDs utilizam lâmpada de ultravioleta para ionizar vapores orgânicos, que devido a corrente elétrica gerada pelo composto ionizado, emite uma resposta ao equipamento que, por conseguinte, é relacionada com a concentração de compostos voláteis presentes na amostra.

As leituras diárias foram realizadas em horários distintos, sendo uma leitura às 8 horas da manhã e outra às 17 horas. O procedimento de amostragem consistiu na introdução do tubo de amostragem do equipamento PID (tempo de estabilização do equipamento: 60 segundos) no interior das mangueiras 01, 02, 03 e 04 de extração de vapor do solo.

Por medida de segurança ocupacional, o PID também foi utilizado para monitoramento da concentração de voláteis na área de trabalho, onde este era posicionado em alturas variáveis de 0,10 m, 1,5 m e 2,0 m da superfície do solo.

FIGURA 4.19 - MODELO DE PID: APARELHO PORTÁTIL UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas campanhas de amostragem realizadas para o acompanhamento do processo de remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo na REDUC. Os resultados correspondem às coletas realizadas entre agosto de 2003 e setembro de 2004.

O capítulo está dividido em duas partes principais: na primeira são apresentados os resultados e discussão da intervenção na Área A, e na segunda são descritos os resultados e discussão obtidos na Área B.

5.1 ÁREA A

Nesta área, no período de avaliação de risco foi constatada a presença de fase livre de hidrocarbonetos de petróleo no topo do aquífero freático. Na figura 4.5 (pág. 51), pode ser visualizada a extensão da pluma determinada no período da avaliação de risco em 2000.

Na avaliação de risco realizada nesta área os resultados não apontaram rotas de contaminação para os compostos poluentes. No entanto, de acordo com a metodologia descrita pela CETESB (2001), a presença de hidrocarbonetos em fase livre no subsolo, deve ser removida, como medida de segurança ambiental.

Considerando-se que o objetivo deste trabalho era apenas a remoção da fase livre de hidrocarbonetos não-aquosos (LNAPL) encontrada no topo do aquífero freático, não foram realizadas análises químicas nesta área.

O sistema de bombeamento continuou em operação após a disponibilização dos resultados da última coleta de dados utilizadas neste presente estudo de caso.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta área durante a remediação.

5.1.1 Características da Água – Análises Sensoriais e Visuais

De acordo com as análises visuais realizadas obteve-se os resultados apresentados na tabela 5.1.

TABELA 5.1 - CARACTERÍSTICAS SENSORIAIS E VISUAIS OBSERVADAS NOS POÇOS DE BOMBEAMENTO E MONITORAMENTO DURANTE O PERÍODO ENTRE AGO 2003 – JUN 2004

POÇO	ANÁLISE VISUAL
PB 01	Presença de fase livre de aspecto viscoso
PB 02	Sem odor característico; coloração amarelada e sem fase livre.
PB 03	Sem odor característico, coloração clara e sem fase livre.
PM 18 ^A	Sem odor característico, sem a presença de fase livre
PM 18B	Sem odor característico, coloração amarelada e sem presença de fase livre.
PM 19 ^A	Sem a presença de água
PM 24 ^A	Presença de fase livre de aspecto viscoso
BRAIN 01	Presença de fase livre de aspecto viscoso
BRAIN 03	Sem odor característico, coloração clara e sem fase livre.

Durante todo o período de inspeção os aspectos visuais e sensoriais da água mantiveram-se constantes. Isso mostra que a fase livre de LNAPL possui uma baixa dispersão na área, pois os poços no entorno da pluma não mostraram características que acusassem a presença de LNAPL durante todo o período de avaliação.

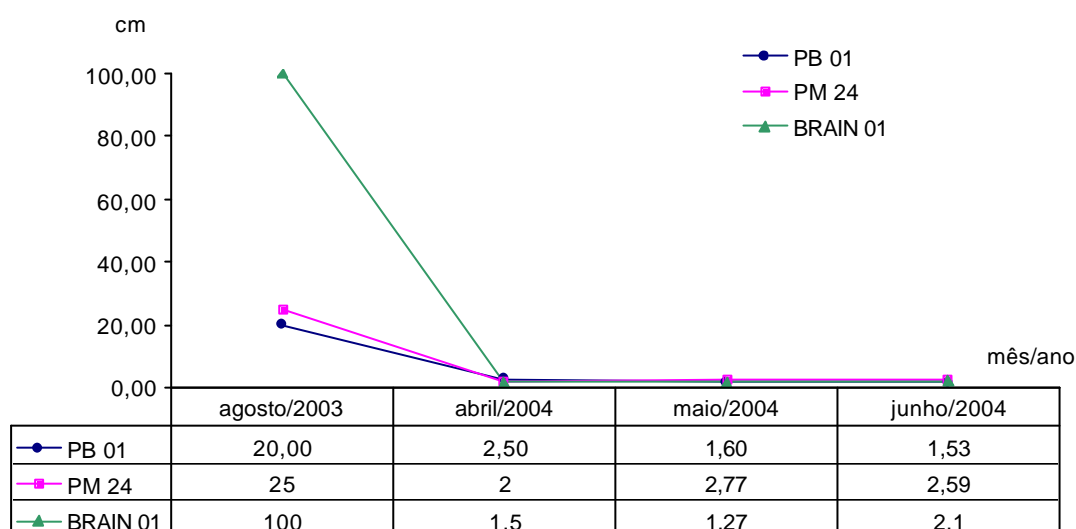
Os odores característicos de hidrocarbonetos variam de acordo com o produto (gasolina, óleo diesel, petróleo cru), na área o odor característico encontrado nos poços com presença de fase livre, era próximo ao que se pode sentir ao inalar óleo lubrificante usado de motor automotivo.

Considerando os dados apresentados no relatório da empresa Brain (2003), que avaliou a velocidade de escoamento da água nesta área, cujos valores médios correspondem a 0,45 m/ano e que a maior viscosidade dos LNAPL em relação à água, era esperado, que a dispersão da fase livre no solo atingisse valores ainda mais baixos, pois uma parte dos hidrocarbonetos nesta fase pode ficar adsorvido nas partículas do solo (AZAMBUJA *et al*, 1999).

5.1.2 Espessura da Fase Livre

Entre os meses de agosto de 2003 e junho de 2004 foi monitorada a espessura da fase livre no interior dos poços de bombeamento. O comportamento da pluma pode ser observado no gráfico 5.1.

GRÁFICO 5.1 – ESPESSURA DA FASE LIVRE (cm) NOS POÇOS PB 01, PM 24 E BRAIN 01, AO LONGO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO



A taxa média de bombeamento dos poços durante o período de estudo foi de 0,25 m³/dia para água e 0,0001 m³/dia de LNAPL. Isso correspondeu a uma remoção de 0,003 m³/mês de hidrocarbonetos em fase livre e 7,5 m³/mês de água do aquífero. Em Gresham, EUA, a mesma tecnologia de bombeamento foi utilizada, associada ao SVE para remover contaminantes voláteis e LNAPL presentes em subsuperfície (FRTR, 2004). No estudo foi descrito que dos 434 kg de VOC removidos pelo bombeamento/SVE, 9 kg foram extraídos da pluma de LNAPL (tabela 5.2).

Na tabela 5.2 são apresentados resumidamente diversas publicações e resultados obtidos em remediação de solo e água subterrânea.

TABELA 5.2 - ANÁLISE COMPARATIVA DE OUTROS ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM VOC E LNAPL

Local e/ou fonte	Sistema de remediação utilizado	Período e/ou tempo de remediação e ou monitoramento	Solo e/ou água subterrânea	Contaminantes presentes no solo e/ou água subt.	Extensão da pluma, Massa e/ou concentração obtida antes da remediação	Resultados obtidos após o período de remediação
Crescent City, EUA (FRTR, 2004)	Bombeamento e Air sparging	Remed: 1990 a 1997 Monit: 2003	Água subterrânea	VOC	40000 mg/l ext. pluma: 1115 m ²	DCP – 5000 mg/l ext. pluma: 465 m ² monit. 2003: 2400 mg/l a 6600 mg/l
Tacoma, EUA (FRTR, 2002)	Bombeamento e SVE	1988 a 2000	Solo e água subterrânea	VOC	PCA (17 a 300 g/l); DCE (30 a 100 g/l); TCE (54 a 130 g/l); PCE (1,6 a 5,4 g/l)	Remoção VOC: Bomb.: 6.800 kg SVE: 25 kg
South Hope, EUA (FRTR, 2002)	Bombeamento/ <i>Air stripping</i> ; SVE/AS e oxidação química	1996 a 2000	Solo e água subterrânea	VOC	TCE (84 g/l); TCA (73 g/l); 1,1-DCE (2,5 g/l); 1,1-DCA (12 mg/l) 1,1,1-TCA (74 mg/l)	Remoção VOC: SVE/AS e Bombeamento/ <i>Air stripping</i> : 4.354 kg; Oxidação química: TCE: 89% 1,1 DCE: 47%
Iowa, EUA (EPA, 1998)	Bombeamento e <i>Air stripping</i>	1988 a 1996	Água subterrânea	VOC	Volume total de líquidos tratados: 18.500 m ³	Remoção da massa: 13.000 kg
Gresham, EUA (FRTR, 2004)	Bombeamento e SVE/AS	1991 a 2004	Solo e água subterrânea	VOC e LNAPL	Solo: PCE (0.09 mg/kg); TCE (5.5 mg/kg); 1,2-DCE (10 mg/kg); Água: PCE (920 mg/l); TCE (11000 mg/l); 1,2-DCE (13000mg/l)	Remoção da massa: 434 kg de VOC (sendo que 254 kg da água subterrânea, 171 kg do solo e 9 kg da pluma de LNAPL)
Eatesgate (FRTR, 2004)	SVE	1994 à 1996	Solo e água subterrânea	VOC	Benzeno (0,0017 mg/l) Tolueno (0,00063 mg/l)	Níveis de [] abaixo dos limites de detecção para ambos contaminantes

TABELA 5.2 - ANÁLISE COMPARATIVA DE OUTROS ESTUDOS DE REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA CONTAMINADOS COM VOC E LNAPL

Local e/ou fonte	Sistema de remediação utilizado	Período e/ou tempo de remediação e ou monitoramento	Solo e/ou água subterrânea	Contaminantes presentes no solo e/ou água subt.	Extensão da pluma, Massa e/ou concentração obtida antes da remediação	Resultados obtidos após o período de remediação
Presente Estudo	Área A: Bombeamento Área B: AS/SVE	2003 à 2004	Solo e água subterrânea	VOC e LNAPL	<p>Área A: LNAPL: 20 cm à 100 cm de espessura</p> <p>Área B: Média para água subterrânea: BTEX (48,653 mg/l); Benzeno (9,081 mg/l). Média para solo: HTP (71,443 mg/kg) BTEX (8,840 mg/kg); Benzeno (0,353 mg/kg)</p>	<p>Área A: Remoção de aproximadamente 0,03 m³ de LNAPL Redução de até 97,9% da espessura da pluma</p> <p>Área B: Média para água subterrânea: HTP (75,590 mg/kg) BTEX (25,714 mg/l); Benzeno (2,759 mg/l). Média para solo: HTP (68,903 mg/kg) BTEX (3,492 mg/kg); Benzeno (0,08 mg/kg)</p>

No mês de agosto de 2003, foram encontradas as maiores espessuras da camada de LNAPL, os PB 01, PM 24 e BRAIN 01 apresentaram respectivamente 20 cm, 25 cm e 100 cm.

Conforme apresentado no gráfico 5.1, após oito meses de operação do sistema de bombeamento (agosto/2003 a abril/2004), que a pluma no interior dos poços apresentou-se bem menos espessa, sendo encontradas para PB 01, PM 24 e BRAIN 01, respectivamente os valores de 2,50 cm, 2,00 cm e 1,50 cm.

Observa-se que a fase livre presente no poço BRAIN 01 era bem mais espessa que nos outros poços de bombeamento, o que demonstra heterogeneidade na distribuição do contaminante na subsuperfície.

A espessura da pluma do poço BRAIN 01, apresentou-se no último mês de medição, com nível superior (2,1 cm) em relação ao mês anterior (1,27 cm). Considerando-se que hidrocarbonetos em fase livre são influenciados pela oscilação dos níveis do aquífero (EPA, 1996), é possível que este fator tenha contribuído nesta condição.

No poço PM 24, também houve variações na espessura da pluma, sendo que no mês de maio a pluma teve um acréscimo de 0,77 cm em relação ao mês anterior. Neste mesmo poço, no mês de junho de 2004, houve nova redução da espessura da pluma.

Resultados semelhantes foram descritos no estudo de caso sobre bombeamento de fase livre e dissolvida em Waukesha, Wisconsin nos EUA (FRTR, 2002), onde foi descrito que houve variação na espessura da pluma ao longo do período de operação do sistema de bombeamento em até 20% entre os poços e de 9% no mesmo poço.

Os resultados apresentados na tabela 5.3 demonstram que o sistema de bombeamento removeu grande parte da camada de LNAPL no interior dos poços PB 01, PM 24 e BRAIN 01, correspondendo a 92,35%, 89,64% e 97,9% respectivamente do valor encontrado antes da operação do sistema de bombeamento.

TABELA 5.3 - ESPESSURA E PORCENTAGEM REMANESCENTE DE HIDROCARBONETOS DA PLUMA

Poços	Agosto/2003		Abril/2004		Maio/2004		Junho/2004	
	cm	%	cm	%	cm	%	cm	%
PM 01	20,00	100	2,50	12,5	1,60	8,0	1,53	7,65
PM 24	25,00	100	2,00	8,0	2,77	11,08	2,59	10,36
BRAIN 01	100	100	1,50	1,5	1,27	1,27	2,10	2,10

A redução na espessura da pluma era esperada, assim como a diminuição da extensão horizontal desta em subsuperfície, visto que no estudo realizado pela FRTR (2004) em Crescent City, EUA, foi avaliado que entre o período de 1990 a 1997, este local foi submetido ao bombeamento de contaminantes presentes no aquífero freático e apresentou redução da pluma, passando de 1.115 m² encontrados antes do início do tratamento, para 465 após este período (tabela 5.2). Entretanto, não foi possível estabelecer se na área do presente estudo, ocorreu tal redução. Como estavam sendo monitorados poços no entorno dos poços que apresentavam fase livre (PB 01, PM 24 e BRAIN 01), pode-se afirmar que não ocorreu migração da pluma no período de limpeza do subsolo da área, visto que não foi detectada presença de LNAPL no interior dos referidos poços de monitoramento (tabela 5.1).

Os meses de maio e junho de 2004 confirmam a tendência da remoção da fase livre, pois, com exceção do poço BRAIN 01, todos os valores encontrados na medição da espessura da pluma de LNAPL foram mais baixos. A remoção da fase livre, também foi descrita por MILLER (2001), que atribuiu ao sistema de bombeamento a redução de 25% do volume de contaminantes, num período de seis meses de operação do sistema.

Resultados semelhantes foram conseguidos em Tacoma, Washington, EUA, e descritos pela FRTR (2002), onde o sistema de bombeamento foi utilizado para remover LNAPL presentes no aquífero freático e após o período de operação, a pluma de compostos em fase livre não foi detectada (tabela 5.2).

Assim como no presente estudo, onde a remoção de LNAPL apresenta resultados positivos, visto que obteve-se redução em até 97,9% da espessura da pluma e foram removidos aproximadamente 0,03 m³ de NAPL, no período entre agosto de 2003 a junho de 2004, na cidade de SouthHope, EUA, em avaliação realizada pela (FRTR, 2002) foi descrito que o sistema de bombeamento, associado

a outras tecnologias de remediação removeram 4.354 kg de VOC da subsuperfície (tabela 5.2).

O sistema de bombeamento implementado na Área A mostra-se relativamente eficiente na remoção dos contaminantes presentes no aquífero, estando de acordo com os resultados obtidos em 1998 pela EPA, quando avaliou a mesma tecnologia associada ao sistema de tratamento *air stripping*, em Iowa, EUA. No referido estudo de caso, relatou-se que o sistema removeu 13 mil kg da massa de contaminantes presentes no subsolo (tabela 5.2).

5.2 AREA B

Para este estudo, os resultados de água e ar possuem caráter complementar uma vez que para a remediação do local, a avaliação de risco apontou como via de exposição apenas o composto benzeno adsorvido (fase adsorvida) na matriz do solo. Sendo assim, maior atenção foi dada ao composto benzeno adsorvido ao solo.

Para fins comparativos, no tabela 5.4 são apresentados os valores de intervenção para área industrial, orientado pela “Lista Cetesb”, para os compostos BTEX, indicando os limites estabelecidos para solo e água subterrânea.

TABELA 5.4 - VALORES ORIENTADORES PARA INTERVENÇÃO EM ÁREA INDUSTRIAL ESTABELECIDOS PELA CETESB PARA SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA (LISTA CETESB)

Compostos	Solo (mg/kg)	Água Subterrânea (mg/l)
Benzeno	3,0	0,005
Tolueno	140	0,17
Etilbenzeno	nd	nd
Xilenos	15	0,3
HTP	nd	nd

Legenda: nd – não determinado

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta área durante a remediação.

5.2.1 Remediação do Aquífero Freático

Nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 são apresentados os valores das concentrações em água para HTP, BTEX e Benzeno, obtidas no local de remediação.

Os resultados apresentados na tabela 5.5 correspondem à amostragem de água realizada em 29/09/2003 (74 dias antes do início da remediação).

TABELA 5.5 - VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ÁREA B EM 29/09/2003 – PRIMEIRA AMOSTRAGEM

Amostras	HTP	BTEX	Benzeno
	(mg/l)		
PIE 01	vd	65,883	11,433
PIE 02	vd	14,488	0,747
PIE 03	vd	48,342	7,130
PIE 04	vd	9,748	0,785
PIE 05	vd	104,804	25,310
Médias	vd	48,653	9,081

NOTA: Concentrações em vermelho: acima dos valores de intervenção segundo a “Lista CETESB” – valor de intervenção pra benzeno: 0.005 mg/l.

Limite de detecção analítica: HTP (0,0001 mg/l) – BTEX (0,001 mg/l)

Legenda: valores descartados - vd

Os valores de HTP obtidos nos laudos das análises mostraram-se muito abaixo dos valores encontrados para BTEX. É provável que tenha ocorrido um erro laboratorial no momento da extração dos compostos, sendo assim, os valores de HTP foram descartados.

Em relação ao composto benzeno, foi encontrado em todas as amostras de água subterrânea amostradas em 29/09/2003 (tabela 5.5) em concentrações muito superiores (tabela 5.4) ao estabelecido pelo “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Água Subterrânea no Estado de São Paulo” (Lista CETESB - 2001).

Observando-se os valores obtidos no poço PIE 05 constatou-se uma maior concentração do composto benzeno (25,310 mg/l), assim como maior valor de BTEX (104,804 mg/l). Estes resultados confirmam as concentrações obtidas em água subterrânea do local no ano de 2000 e descrito no relatório da empresa Hidroplan, quando foram encontrados valores para o composto benzeno nesta área para água subterrânea que atingiram níveis entre 0,12 mg/l e 15,0 mg/l.

Resultados semelhantes aos encontrados na primeira amostragem realizada em 29/09/2003 (tabela 5.5), foram obtidos na análise de risco no ano de 2001. Os resultados da avaliação de 2001 estão apresentados na tabela 5.6 e mostram que, em dois poços estudados, as concentrações observadas superaram os valores orientadores estabelecidos como parâmetro, segundo a “Lista da CETESB” para o composto benzeno.

TABELA 5.6 - VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO (mg/l) PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ÁREA B EM 06/12/2001 – AMOSTRAGEM AVALIAÇÃO DE RISCO 2001

Amostras	HTP	BTEX	Benzeno
	(mg/l)		
PM 01	13,007	14,205	6,526
PM 01A	0,672	0,039	0,014
PM 01D	4,573	0	0

FONTE: HIDROPLAN (2001)

NOTA: Concentrações em vermelho: acima dos valores de intervenção segundo “Lista CETESB” – valor de intervenção para benzeno; 0.005 mg/l.

A amostragem da tabela 5.6 foi realizada à aproximadamente dois anos antes do início da remediação. Porém, apenas o poço PM 01 está localizado no perímetro correspondente à área onde foram instalados os poços do sistema SVE/AS (figura 5.1).

TABELA 5.7 - VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA NA ÁREA B EM 28/09/2004 – SEGUNDA AMOSTRAGEM

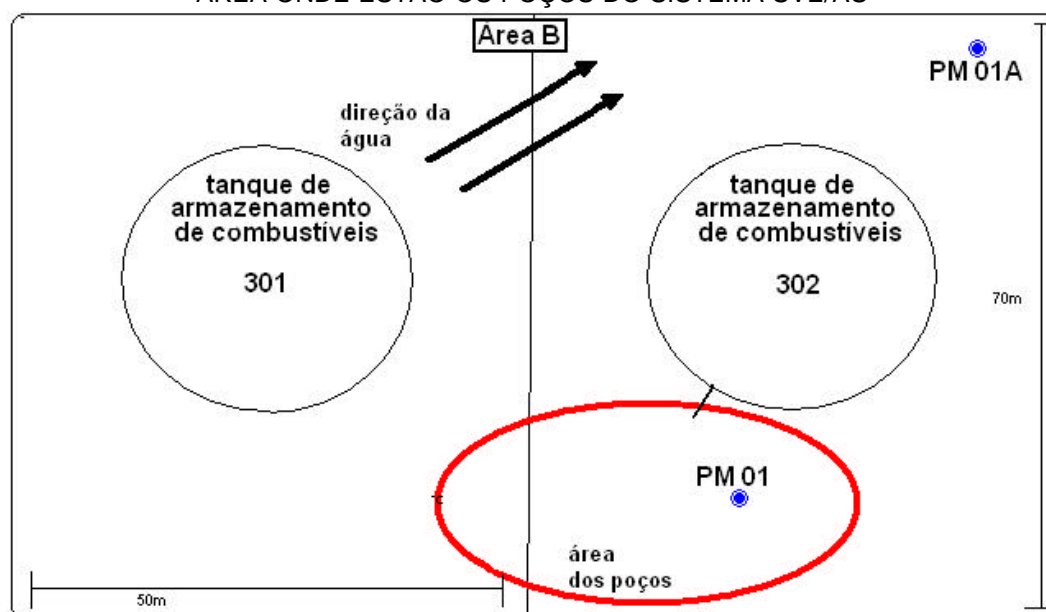
Amostras	HTP	BTEX	Benzeno
	(mg/l)		
PM 01	vd	vd	vd
PM 01 ^A	5,934	0	0
PM 01D	298,437	0,007	0
PIE 02	4,100	0,616	0,081
PIE 03	vd	vd	vd
PIE 04	59,743	46,424	5,176
PIE 05	101,502	47,280	2,829
PIE 06	84,755	71,357	13,598
PIE 07	27,924	16,434	1,255
PIE 08	2,552	0	0
PIE 09	vd	vd	vd
PIE 10	29,769	17,479	2,144
PIE 11	188,045	61,845	4,142
PIE 12	28,739	21,422	1,127
Médias	75,590	25,714	2,759

NOTA: Concentrações em vermelho: acima dos valores de intervenção segundo “lista CETESB” – valor de intervenção para benzeno; 0.005 mg/l.

Limite de detecção analítica: HTP (0,0001 mg/l) – BTEX (0,001 mg/l)

Legenda: valores descartados - vd

FIGURA 5.1 - LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS PM 01 E PM 01A COM RELAÇÃO À ÁREA ONDE ESTÃO OS POÇOS DO SISTEMA SVE/AS



Os resultados apresentados na tabela 5.7 correspondem à amostragem de água subterrânea realizada em 28/09/2004 (21 dias após o desligamento do sistema de remediação).

Para as amostras PM 01, PIE 03 e PIE 09 da tabela 5.7, os valores de HTP estavam abaixo dos valores encontrados para BTEX. É provável que tenha ocorrido um erro laboratorial no momento da extração dos HTP destas amostras. Para essas amostras, os valores foram descartados, porque teoricamente hidrocarbonetos totais (HTP) devem ser maiores que o BTEX que é uma parcela dos constituintes do HTP.

Na amostragem relativa ao PIE 06, demonstrada na tabela 5.7, foram obtidos os valores mais altos para os compostos BTEX (71,357 mg/l) e benzeno (13,598 mg/l) em água subterrânea. O que demonstra heterogeneidade nas concentrações dos referidos compostos em subsuperfície.

A comparação entre as médias das concentrações obtidas na primeira amostragem (9,081 mg/l) e segunda amostragem (2,759 mg/l), mostra que o sistema de remediação influenciou a redução da concentração dos VOC presentes em fase dissolvida. Estes resultados estão em acordo com aqueles apresentados por EWEIS *et al.* (1998) e GWRTAC (1996) que indicam a técnica SVE/AS como sendo eficiente na remoção de NAPL concentrados em fase dissolvida. Contudo, as concentrações encontradas nesta última amostragem ainda se mostram acima dos valores de referência da “Lista CETESB”.

Como pode ser visualizada na tabela 5.7, existem na área, diferenças nas concentrações de contaminantes na água subterrânea que variam de 0,000 mg/l à 13,598 mg/l. Entretanto, não foram apontados os locais de amostragem, o que impediu a confecção de um mapa com as isoconcentrações dos compostos em subsuperfície. Caso houvesse a possibilidade de mapear os locais de maiores concentrações dos contaminantes no subsolo, poderia se fosse o caso, realizar uma nova amostragem e desta forma determinar se houve migração da pluma em subsuperfície, bem como a diferença na velocidade de transporte entre os contaminantes.

A maior mobilidade do benzeno em relação aos demais compostos do grupo BTEX foi demonstrada no estudo realizado pelo CENPES/PETROBRÁS em 2004, no qual foi constatado que a pluma de benzeno distanciou-se consideravelmente dos demais compostos do grupo, além de permanecer em movimento por um tempo também superior (500 dias a mais).

Como o AS, pode proporcionar um aumento na velocidade de migração da pluma de contaminantes, pois o ar injetado pode promover um deslocamento da água subterrânea, sendo citada pela GWRTAC (1996) como uma característica negativa deste sistema de remediação. A movimentação da pluma e as diferenças nas concentrações em subsuperfície poderiam ter sido acompanhadas, pois pode haver diferenças nas concentrações dos compostos BTEX, principalmente para o composto benzeno.

Em relação a remediação da água subterrânea, os resultados obtidos na última amostragem (tabela 5.7), indicam que o sistema poderia ser operado por um período de tempo maior, devido que as concentrações ainda não atingiram os limites aceitáveis para área industrial (0,005 mg/l) estabelecidos pela "Lista CETESB" (tabela 5.4).

Como para a maioria das amostras, as concentrações obtidas em água, ultrapassam os limites estabelecidos como padrão para área industrial, para esta área, o sistema de SVE/AS poderia continuar em operação para buscar maiores reduções de hidrocarbonetos na água subterrânea.

Conforme o observado na comparação entre as tabelas 5.2 e 5.4, o sistema possui potencial para aumentar as taxas de remoção dos compostos BTEX em subsuperfície, o que demonstra que a técnica pode ser eficiente quando respeitados os limites de tempo específicos para cada sítio. Em estudo realizado pela FRTR

(2004) sobre um sítio contaminado em Eastgate, Tennessee, EUA, o sistema foi SVE/AS reduziu os compostos benzeno (0,0017 mg/l) e tolueno (0,00063 mg/l) da água subterrânea a valores abaixo do nível de detecção, somente após quatro anos de operação do sistema de SVE (tabela 5.2). Isso pode confirmar que mesmo quando o aquífero apresenta baixas concentrações de contaminantes, como os obtidos no caso citado, o tempo requerido varia conforme as características específicas do local.

O solo do local de remediação (na Reduc) possui condutividade hidráulica entre 10^{-6} e 10^{-4} cm/s, sendo assim estão próximos ao valor descrito por FRANK & BARKLEY (1995) e KIRTLAND & AELION (2000), os quais citam valores entre 10^{-3} e 10^{-7} cm/s como sendo indicado para aumentar a eficiência e aplicabilidade dos sistemas de remediação SVE e AS. No estudo apresentado por KIRTLAND & AELION (2000) são considerados como solos de baixa condutividade, aqueles que apresentam condutividade hidráulica abaixo de 10^{-3} cm/s.

Também em 2004, a FRTR descreveu um estudo relatando que o sistema SVE/AS exigiu 13 anos para remediar um local contaminado com VOC. Estes estudos demonstram que para alguns casos o SVE/AS pode exigir períodos maiores de operação para que sejam alcançados os níveis de concentrações abaixo do estabelecidos pela “Lista CETESB”.

O sistema apresentado no presente estudo - Reduc, foi operado entre dezembro de 2003 e setembro de 2004, cinco dias por semana, numa frequência de 9 hs/dia. Esta forma de operação foi denominada por KIRTLAND & AELION (2000) de “pulsada”. A forma “pulsada” (8 h/dia) foi comparada à forma contínua (24 h/dia) pelos mesmos autores, que descreveram a maneira de operação em “pulsos” como sendo mais eficiente na remoção de BTEX, do que quando esta foi operada continuamente em solo arenoso (tabela 3.1).

Observando-se as médias obtidas nas duas amostragens de água (tabela 5.8), pode-se indicar que houve redução de 52,85% nas concentrações de BTEX e redução de 30,38% na concentração do composto benzeno no aquífero freático. Isto demonstra que poderia ser ampliado o tempo de operação do sistema no sentido de se obter melhores resultados na remediação do aquífero freático.

TABELA 5.8 - REDUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA (%)

Água Subterrânea	BTEX (mg/l)	Benzeno (mg/l)
Média 1º Amostragem	48,653	9,081
Média 2º Amostragem	25,714	2,759
Redução (%)	52,85 %	30,38 %

Através da realização de um teste de significância (Tukey) nos resultados obtidos neste estudo, foi possível avaliar que as médias entre a primeira e a segunda amostragem diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade na redução das concentrações dos compostos BTEX e Benzeno no aquífero freático, amostrados nos poços da Área B.

5.2.2 Resultados Obtidos em Solo

Os resultados apresentados na tabela 5.9 correspondem à amostragem de solo realizada em 29/09/2003 (74 dias antes do início do funcionamento do sistema de remediação).

As amostras 02, 03, 07, 16 e 17 apresentaram valores de HTP inferiores aos obtidos para BTEX, o que pode ser atribuído a erro laboratorial, sendo assim estas amostras foram descartadas.

Os resultados da primeira amostragem de solo do local onde foram instalados os poços do sistema de SVE/AS confirmaram a presença de concentrações do composto benzeno acima do limite de intervenção estabelecido pela “Lista CETESB”. Todavia, esperava-se que no período, a maioria das amostras apresentasse valores maiores nas concentrações de benzeno, o que não foi confirmado conforme mostrado na tabela 5.9, sendo que somente uma das quinze amostras viáveis ultrapassou o valor orientador da “Lista CETESB” que é de 3,0 mg/kg de solo.

TABELA 5.9 - VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO NO SOLO DA ÁREA B EM 29/09/2003 – PRIMEIRA AMOSTRAGEM

Amostras	HTP	BTEX	Benzeno
	(mg/kg)		
01	47,380	47,379	4,235
02	vd	vd	vd
03	vd	vd	vd
04	1,530	0,173	0
05	20,356	0,190	0
06	2,577	0	0
07	vd	vd	vd
08	67,203	37,993	0,393
09	217,782	27,989	0,354
10	67,043	0,014	0,005
11	228,966	0	0
12	54,444	18,540	0,310
13	2,327	0	0
14	88,991	0,046	0
15	89,113	0	0
16	vd	vd	vd
17	vd	vd	vd
18	100,919	0,214	0,006
19	54,314	0,048	0
20	73,703	0,021	0
Médias	71,443	8,840	0,353

NOTA: Concentrações em vermelho: acima dos valores de intervenção para área industrial segundo "lista CETESB" – valor de intervenção: 3,0 mg/kg.

Limite de detecção analítica: HTP (0,02 mg/kg) – BTEX (0,005 mg/kg)

Legenda: valores descartados - vd

Os resultados apresentados na tabela 5.10 correspondem à amostragem de solo realizada em 20/08/2004 (21 dias após o término da remediação).

TABELA 5.10 - VALORES DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (HTP), BTEX E BENZENO NO SOLO DA ÁREA B EM 20/08/2004 – SEGUNDA AMOSTRAGEM

Amostras	HTP	BTEX	Benzeno
	(mg/kg)		
01	67,496	0,232	0,014
02	127,990	11,718	0,140
03	vd	vd	vd
04	80,611	4,693	0,074
05	68,418	0,820	0,172
Médias	68,903	4,365	0,10

NOTA: Concentrações em vermelho: acima dos valores de intervenção para área industrial segundo "Lista CETESB" – valor de intervenção: 3,0 mg/kg.

Limite de detecção analítica: HTP (0,02 mg/kg) – BTEX (0,005 mg/kg)

Legenda: valores descartados - vd

Em todos os pontos amostrados na última campanha de solo (28/08/2004), as concentrações obtidas para o composto benzeno foram inferiores ao padrão de qualidade orientadores para solo pela “Lista CETESB” que é de 3,0 mg/kg.

Com base nos resultados da amostragem realizada no período anterior ao início da intervenção e os resultados obtidos na segunda amostragem (tabela 5.10) que correspondeu ao final do tratamento, verifica-se que houve uma redução nas concentrações médias do composto benzeno, sendo que este passou de 0,353 mg/kg para 0,100 mg/kg de solo.

JOHNSTON *et al* (2002) encontraram resultados semelhantes em seu estudo sobre a eficiência *in situ* do AS/SVE implementado em território australiano, onde foram removidos 673 kg de hidrocarbonetos em 30 dias de operação do sistema. Para solo, nota-se pelos resultados obtidos neste trabalho (tabelas 5.9 e 5.10) e os obtidos por outros autores (tabela 5.2), que o sistema AS/SVE pode ser eficiente na remoção de compostos voláteis.

Resultados positivos também foram obtidos em um sítio contaminado em Eastgate, EUA, através do uso do SVE para remediar água e solo contaminado com VOC (FRTR, 2004). Neste local o SVE foi eficiente na remoção de vários compostos voláteis, inclusive benzeno e tolueno, reduzindo os valores destes compostos a níveis de concentração abaixo dos limites de detecção (tabela 5.2).

Um sistema SVE/AS, operado de maneira “pulsada”, tal como o sistema de remediação utilizado neste trabalho, obteve resultados positivos na remoção da massa de hidrocarbonetos. Esse estudo, realizado por KIRTLAND & AELION (2000) descreve que a operação “pulsada” pode ser mais eficiente na remoção de VOC da subsuperfície, do que quando operado de maneira contínua.

Conforme visualizado nas tabelas 5.9 e 5.10, as concentrações médias do benzeno obtidas no local de remediação indicam que o sistema reduziu a concentração de contaminantes do solo, passando de 0,353 mg/kg, para 0,100 mg/kg. A remoção dos VOC está de acordo com o estudo da GWRTAC (1996), que descreve o SVE/AS como uma tecnologia que possui grande potencial para auxiliar na remoção física e biológica de hidrocarbonetos.

As médias obtidas para BTEX, também mostram reduções nas concentrações destes compostos no solo. Conforme as tabelas 5.9 e 5.10, a média dos compostos BTEX reduziram, passando de 8,840 mg/kg na primeira amostragem, para 4,365 mg/kg na última amostragem.

Em estudo, reunindo quatro sítios contaminados e descritos por FRTR (2002), foi relatado que em todos os casos o sistema de SVE contribuiu para reduzir a quantidade de contaminantes do solo e água subterrânea. Estes estudos demonstram e estão em acordo com o descrito anteriormente, que a técnica utilizada no presente trabalho pode auxiliar na remoção de VOC em subsuperfície.

Os resultados positivos obtidos no presente trabalho de remediação são semelhantes aos conseguidos em Ogden, Utah, EUA, onde o SVE/AS foi operado por aproximadamente sete meses e após esse período, segundo o estudo, o objetivo de limpeza foi atingido para todos os contaminantes no que diz respeito ao solo e aquífero freático. Antes do período de remediação o solo deste sítio apresentava concentrações de 2,8 a 7,8 mg/kg para benzeno, 1,4 a 2,5 mg/kg para tolueno, 5,7 a 19,0 mg/kg para etilbenzeno e 37,0 a 110,0 mg/kg para xilenos (FRTR, 1995).

A FRTR (2003) descreveu um estudo de caso sobre remediação de solo e água na cidade de Michigan, EUA e após dois anos de operação do SVE/AS, de um sistema que contava com 120 poços de injeção de ar e 24 poços de extração de vapor, foram conseguidos resultados positivos na remoção de VOC em subsuperfície. Neste local o estudo apontou que foram removidos, após 2 anos de operação, 12 kg de VOC clorados. Esse caso também está em acordo com os resultados obtidos no presente estudo, pois as concentrações de BTEX e benzeno se mostram menores que os obtidos nas primeiras amostragens.

Os teores de umidade do solo não foram analisados neste estudo, entretanto, este é considerado em diversas publicações (EPA, 1994; NCR, 1997; EWEIS *et al.*, 1998) como um dos fatores que podem influenciar na remoção dos VOC, devido que a água pode obstruir a passagem do ar pelos poros e também reter VOC de forma dissolvida em seu conteúdo (GWRTAC, 1996; EPA, 1996a).

TABELA 5.11 - REDUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS CONTAMINANTES NO SOLO (%)

SOLO	BTEX (mg/kg)	BENZENO (mg/kg)
Média 1º Amostragem	8,840	0,353
Média 2º Amostragem	4,365	0,10
Redução (%)	49.37	28,32

Para o composto benzeno, comparando-se as médias obtidas na primeira e segunda amostragem de solo, mostram que houve redução de 28,32% nos valores das concentrações, enquanto que para BTEX as médias das concentrações correspondem a uma redução destes compostos no solo em 49.37% (tabela 5.9).

Os resultados das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo não mostraram reduções elevadas, uma vez que as médias indicaram redução de apenas 3,55%. Este resultado pode indicar a presença de hidrocarbonetos mais persistentes no solo.

Através da realização de um teste de significância (Tukey) nos resultados obtidos neste estudo, foi possível avaliar que as médias entre a primeira e a segunda amostragem diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de probabilidade na redução das concentrações dos compostos BTEX no solo amostrado na Área B. Porém, para o composto Benzeno (análise realizada à partir da mesma amostra), o mesmo teste aplicado demonstra que as médias obtidas não diferem entre si.

Sendo assim, mesmo tendo havido redução de 28,32% nas concentrações do composto benzeno no solo, o teste probabilístico demonstrou que a diferença média obtida na segunda amostragem não difere significativamente da média obtida na primeira amostragem do solo da área B.

5.2.3 Resultados Obtidos no Ar Extraído dos Poços

Os resultados correspondem às campanhas realizadas entre o período de 17/12/2003 a 08/09/2004.

O gráfico 5.2 é relativo às medições efetuadas no interior das mangueiras 01, 02 e 04. O gráfico 5.3 é referente apenas à mangueira 03, que devido aos altos valores obtidos nas amostragens, foi retirada do gráfico 5.2 onde estão as demais mangueiras, para que os resultados possam ser mais bem interpretados.

No gráfico 5.2, pode-se observar que até a 9ª semana de amostragem, as concentrações obtidas foram maiores e também tiveram grandes variações. Após a nona semana, o equipamento PID foi calibrado, passando a obter resultados mais seguros. É provável que o equipamento, nas primeiras semanas de amostragem estivesse apresentando dados menos confiáveis, porém pode-se observar que os

VOC se faziam presentes no interior das mangueiras e que estava ocorrendo a remoção destes compostos pelo sistema.

A afirmação de que havia presença de VOC no interior das mangueiras no período entre a primeira e a nona semana de amostragem pode ser descrita pois ao utilizar o equipamento de medição de voláteis (PID) em ambiente externo à mangueira, este demonstrava níveis abaixo dos limites de detecção.

Na avaliação realizada em 2000 pela empresa Hidroplan (2000b), as concentrações de VOC obtidas através do Detector de Fotoionização (PID) atingiram valores de até 772,0 ppm. No entanto, o procedimento de amostragem daquele estudo foi diferente do realizado para a avaliação da remoção dos VOC. Na avaliação de 2000, foram amostrados os valores de VOC diretamente do solo do local, enquanto que os resultados do presente estudo foram obtidos através de amostras retiradas do interior das principais mangueiras de extração de vapor (Mangueiras 01, 02, 03 e 04).

GRÁFICO 5.2 - MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE VOC (ppm) NAS MANGUEIRAS 01, 02 E 04 AO LONGO DAS SEMANAS DE AVALIAÇÃO – 17/12/2003 a 08/09/2004

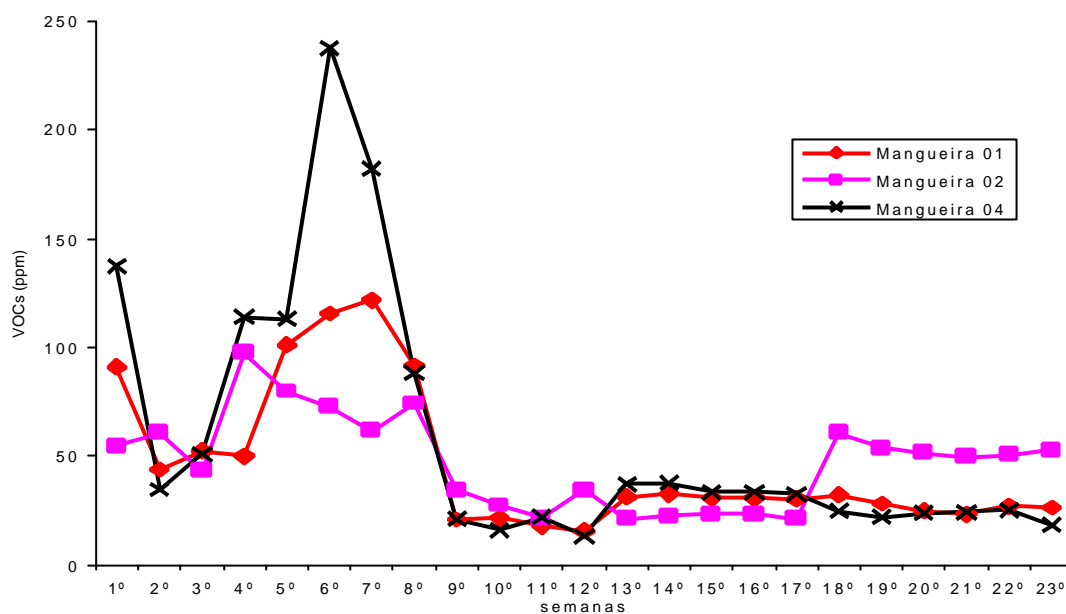
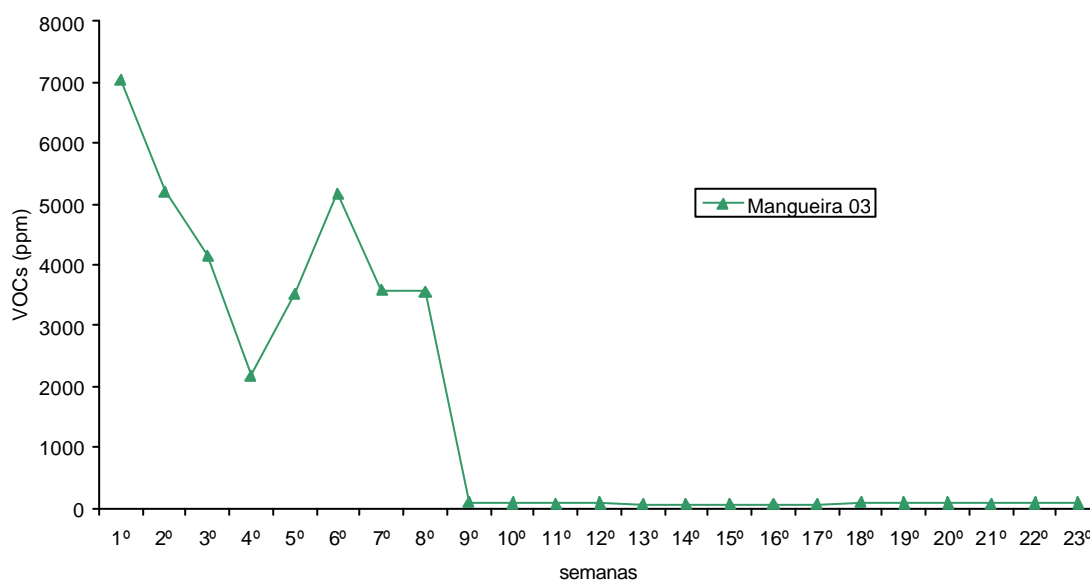


GRÁFICO 5.3 - MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DE VOC (ppm) NA MANGUEIRA 03 AO LONGO DAS SEMANAS DE AVALIAÇÃO



Os resultados demonstram que o SVE pode ser eficiente na remoção de VOC do solo. Em Appleton, EUA, a FRTR (2002), descreveu este estudo onde sistema de SVE foi associado ao processo de biopilha para remediar 18 toneladas de solo escavado e contaminado com BTEX. Após dois anos de uso da técnica, foram removidos valores significativos de BTEX, levando as concentrações destes compostos a baixos níveis de toxicidade.

Em outro estudo de caso apresentado em 2002 pela FRTR, o SVE também se demonstra eficiente na remediação de solo contaminado por VOC clorado. Este estudo de remediação realizado em NorthSmithfield, nos EUA foi relatado que em três meses de operação o sistema de SVE associado a um reator catalítico removeu 99,6% das concentrações de tetracloroetileno (TCE) do solo.

Neste capítulo, conforme pôde-se observar, os resultados da remediação se mostram relativamente positivos, pois para ambas as áreas avaliadas, houve a remoção de contaminantes e ocorreu remediação de compostos em subsuperfície.

Na Área A, onde o sistema de bombeamento foi utilizado, os trabalhos de remediação continuaram após este estudo, pois o aquífero desta área ainda existia presença de fase livre. Em entrevista com funcionários da Antroposphaera, foi relatado ao presente autor que no final do ano de 2004 a espessura da pluma encontrava-se com apenas alguns milímetros.

Na Área B, onde o sistema implementado foi o AS/SVE, a remediação do solo havia sido dada por concluída porque já havia alcançado os limites estabelecidos como padrão para área industrial segundo a “Lista CETESB”.

6 CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos pode-se concluir que:

Em relação à **Área A**, o sistema de bombeamento implementado para remediar o aquífero freático contaminado com hidrocarbonetos leves em fase livre não-aquosa (LNAPL), mostrou-se eficiente (período entre agosto de 2003 a junho de 2004), atingindo redução na espessura da pluma em até 97,9% do valor encontrado no início da remediação, bombeando cerca de 0,03 m³ de NAPL em 10 meses de operação do sistema.

Na **Área B**, os valores das concentrações obtidas na última amostragem de solo para o composto benzeno, estavam abaixo do limite de intervenção para área industrial estabelecido pela “Lista CETESB” que é de 3,0 mg/kg de solo.

O sistema AS/SVE contribuiu na redução da concentração no solo do composto benzeno em 28,32% e BTEX em 49,37%.

Para a água subterrânea, houve a remoção de contaminantes, havendo uma redução de 52,85% na concentração de BTEX e redução de 30,38% na concentração do composto benzeno. No entanto, os resultados obtidos demonstram que os níveis ainda estão acima do estabelecido para água subterrânea pela “Lista CETESB” que é de 0,005 mg/kg.

Considera-se, portanto que as áreas A e B contaminadas estão mais limpas que no período anterior à intervenção, podendo assim, considerar como remediada para hidrocarbonetos (BTEX) no solo a Área B e demonstrando que a fase livre de hidrocarbonetos estava sendo atenuada até o período do presente estudo, na Área A.

Conforme anteriormente citado, a água subterrânea da Área B não atingiu os níveis orientados pela “Lista CETESB”, sendo assim, sugere-se que novas intervenções sejam realizadas para que se aumente o grau de segurança ambiental e ocupacional desta área industrial pertencente à Refinaria de Petróleo Duque de Caxias, Rio de Janeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKGERMAN A.; CAMPAGNOLO J. F. Modeling of Soil Vapor Extraction (SVE) Systems – Part I. **Waste Management**, Concord, v. 15, n. 5/6, p. 379-389, 1995.

ASTM (American Society for Testing and Materials). **Risk Based Corrective Action – RBCA**, 1995 - Escopo. Disponível em: <<http://www.astm.org/>> Acesso em: 15 nov. 2004.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **CERCLA - Priority List of Hazardous Substances 2003**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/clist.html>> Acesso em: 04 nov. 2004.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry): U.S. Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH)**. Atlanta, Public Health Service. 1999.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry): U.S. Department Of Health And Human Services. **Toxicological Profile For Benzene**. 1997.

AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D.B.; NANNI, A.S. Contaminação dos Solos por LNAPL: discussão sobre diagnóstico e remediação. In: Simpósio de Prática de Engenharia Geotécnica da Região Sul, 2, 2000, Porto Alegre. **Anais...**, Porto Alegre, 2000. p. 185 – 202.

AZAMBUJA, E.; COSTA, A. F. U.; NANNI, A. S. O emprego da prospecção geofísica na avaliação de plumas de contaminação por hidrocarbonetos. In: Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, 4, 1999, São José dos Campos. **Anais ...**, São José dos Campos, 1999. p. 119-126.

BRADY, N. C. **Natureza e Propriedades dos Solos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos. 1989. 898 p.

BRAIN. **Relatório Técnico das Áreas da Reduc**. Rio de Janeiro, 2003.

CENPES/PETROBRAS. **Remediação de Área Contaminadas por Derramamentos de Combustíveis**. Projeto Ressaca. UFSC. 2004.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). **Áreas Contaminadas**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/areas.asp> Acesso em: 18 out. 2004a.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). **Vazamentos de Óleo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/vazamento.asp>> Acesso em: 17 out. 2004b.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). **Efeitos do Óleo nos Organismos.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/impactos/efeitos.asp>> Acesso em: 17 out. 2004c.

CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental). **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo- Série Relatórios Ambientais.** São Paulo. 2001.

CHEN, W., TOMSON, M. B.; KAN, A. T.; CHENG, X.; CONG, L.; **Lakshmanan K. Realistic Soil Cleanup Standards With Dual Equilibrium Desorption.** Department of Civil and Environmental Engineering, Rice University; Houston, TX. 2003

CIBG (Centro de Informações da Baía de Guanabara). **Delimitação da Área de Atuação do Conselho Gestor.** Disponível em: <<http://www.cibg.rj.gov.br/detalhenoticias.asp?codnot=324&codman=31>> Acesso em 15 out. 2004.

CMDC (Câmara Municipal de Duque de Caxias). **Dados Geográficos e Econômicos do Município de Duque de Caxias.** Duque de Caxias, RJ, 2004. Disponível em: <http://www.cmdc.rj.gov.br/nossacidade_historia_refinaria.htm> Acesso em: 23 out. 2004.

COOKSON, J. T. **Bioremediation Engineering – design and application.** Mac Graw-Hill, Inc. 1995. 525 p.

CORSEUIL, H. X. **Aula Teórica: Atenuação Natural Monitorada. 2004** Disponível em: <www.remas.ufsc.br/programas/ENS%205115/20042/Aulas%20Teoricas/Aula7%20Atenuacao%20Natural%20-%20folheto.pdf> Acesso em: 19 nov. 2004.

CORSEUIL, H. X. Influência do Receptor de Elétrons na Biorremediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Derramamentos de Gasolina In: Anais Simpósio Luso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, 7, Rio de Janeiro, 1994. **Anais ... v. 1, tomo I, Rio de Janeiro, 1994.**

CORSEUIL, H. X., MARINS, M. D. M. Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema É Grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

CORSEUIL, H. X., KAIPPER, B. I. A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

DEP (Departamento da Indústria do Petróleo). **O que é o petróleo.** Disponível em: <<http://www.dep.fem.unicamp.br/petro.htm>> Acesso em: 06 dez. 2004.

DEFENSORIA DA ÁGUA. Relatório “O Estado Real das Águas no Brasil 2003-2004”. 16 mar. 2004. Conselho deliberativo (representantes): Ministério Público Federal, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Conferência Nacional dos Bispos do Brasil, Cáritas Brasileiras, Instituto Ambiental 21, Comissão Pastoral da Terra, ONG Terra de Direitos.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers**. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2004.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Superfund for Students and Teachers Glossary**. Disponível em: <http://www.epa.gov/superfund/students/clas_act/haz-ed/dglossary.htm> Acesso em: 15 nov. 2004.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Superfund for Students and Teachers Glossary**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/ragse/chapter5.pdf>> Acesso em: 15 nov. 2004b.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **A Citizen’s Guide to Air Stripping**. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001a.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **A Citizen’s Guide to Thermic Desorption**. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001b.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **A Citizen’s Guide to Solidification/Stabilization**. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001c.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **A Citizen’s Guide to Fracturing**. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001d.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **A Citizen’s Guide to Thermal Treatment**. Office of Solid Waste and Emergency Response, 2001e.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Monitored Natural Attenuation of Petroleum Hydrocarbons**. U.S. Epa Remedial Technology Fact Sheet. National Risk Management Research Laboratory, 1999

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Pump and Treat of Contaminated Groundwater at the Des Moines TCE Superfund Site Des Moines, Iowa: Cost and Performance Report**. Office of Solid Waste and Emergency Response Technology Innovation Office, 1998.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Ground Water Issue Design Guidelines for Conventional Pump-and-Treat Systems**. COHEN, R. M.; MERCER, J. W.; GREENWALD, R. M.; BELJIN M. S. Superfund Technology Support Center for Ground Water, 1997a.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Analysis of Selected Enhancement for Soil Vapor Extractin.** Office of Research and Development Washington DC, 1997c.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Superfund Program Representative Sampling Guidance.** v. 3, Biological OSWER Directive. Office of Solid Waste and Emergency Response. Environmental Response Team Center, 1997e.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Pump-and-Treat Ground-Water Remediation: A Guide for Decision Makers and Practitioners.** United States Environmental Protection Agency Office of Research and Development Washington. DC, 1996a. p. 74.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Free Product At Leaking Underground Storage Tank Sites.** A Guide For State Regulators Office of Underground Storage Tanks, OSWER National Risk Management Research Laboratory, ORD, 1996b.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Engineering Forum Issue Paper: Soil Vapor Extraction Implementation Experiences.** Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996d.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Light Nonaqueous Phase Liquids.** Ground Water Issue CHARLES J. NEWELL; STEVEN D. A.; RANDALL R. R.; SCOTT G. H. 1995a. 28 p.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Bioremediation of Hazardous Wastes.** Office of Research and Development Washington, DC, 1995b.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Soil Vapor Extraction (SVE) Enhancement Technology Resource Guide.** Office of Research and Development Washington DC, 1995c.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **Methods for Monitoring Pump-And-Treat Performance.** Office of Research and Environmental Protection Development Agency Washington DC, p.102. 1994.

EPA (United States Environmental Protection Agency). **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers.** Office of Solid Waste and Emergency Response, 1994.

EWEIS, J.B.; ERGAS, S.J.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER, E. D. **Bioremediation Principles.** Macgrov-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, 1998.

FETTER. C. W. **Applied Hydrogeology.** 4. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, 2001.

FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente). **Termo de Compromisso Ajustamento de Ambiental. 2004** Disponível em: <http://www.feema.rj.gov.br/termo_de_ajuste.htm> Acesso em: 23 out. 2004.

FOLHA DE SÃO PAULO. **Crime Ambiental. 2004** Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/petrobras.html>> Acesso em: 18 nov. 2004.

FRANK, U.; BARKLEY, N. Remediation of Low Permeability Subsurface Formations by Fracturing Enhancement of Soil Vapor Extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 40, p. 191-201. 1995.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). **Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment – fact sheet.** v. 8. p. 12. U.S. Environmental Protection Agency under EPA, 2004.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). **Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment – fact sheet.** v. 7, p.12. U.S. Environmental Protection Agency under EPA, 2003.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). **Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment – fact sheet.** v. 6, U.S. Environmental Protection Agency under EPA, 2002.

FRTR (Federal Remediation Technologies Roundtable). **Abstracts of Remediation Case Studies and Technology Assessment – fact sheet.** v. 1, U.S. Environmental Protection Agency under EPA, 1995.

GAZETA DO POVO. **Explosão do Navio Vicunã no Porto de Paranaguá.** Disponível em: <<http://tudoparana.globo.com/gazetadopovo/>> Acesso em: 18 nov. 2004.

GREENPEACE. **Histórico de Contaminação por Derramamento de Petróleo** Disponível em: <<http://www.greenpeace.org.br/oceanos/html>> Acesso em: 18 nov. 2004.

GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). **Air Sparging. Technology Overview Report**, 1996.

GWRTAC (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center). **Remediation Of Metals Contaminated Soils And Groundwater. In Advances in Innovative Ground-Water Remediation Technologies Conference.** DZOMBAK, D. A.; MELLON, P.E.C. 2000.

HERRUZO, F. G.; MAROTO, J. M. R.; DELGADO, R. A. G.; LAHOZ, C. G.; ALONSO, C. V. Column Study of the Influence of Air Humidity on the Retention of Hydrocarbons on Soil. **Chemosphere**, v.41, p.1167-1172, 2000.

HIDROPLAN. **Relatório de Campo.** Rio de Janeiro. 2002.

HIDROPLAN. **Laudo Técnico de Avaliação Ambiental na Área do Vazadouro na REDUC, em Duque de Caxias/RJ.** Rio de Janeiro. 2001a.

HIDROPLAN. **Laudo Técnico Instalação e Amostragem de Poços de Monitoramento no Interior da Refinaria Duque de Caxias**. Rio de Janeiro. 2001b.

HIDROPLAN. **Relatório de Avaliação da Situação de Contaminação em Área da REDUC**. Rio de Janeiro. 2000a.

HIDROPLAN. **Laudo de Detalhamento da Situação de Contaminação em Área da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC) – Área de Tanques de “Claros”, em Duque de Caxias – RJ**. Rio de Janeiro. 2000b.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans**, v. 29, n. 7, 1987. Atualizado em 7 de julho de 2004. Disponível em: <www.iarc.fr/> Acesso em: 03 nov. 2004.

IBGE. **Mapas do Brasil. 2004**. Disponível em: <<http://map.ibge.gov.br/>> Acesso em: 20 nov. 2004.

JANÚNCIO D. História: 'Petróleo é nosso' leva à criação do monopólio **Folha de São Paulo**. Out.2003. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/especial/2003/petrobras50anos/fj0310200303.shtml>> Acesso em: 06 dez. 2003.

JOHNSTON, C. D.; RAYNER, J. L.; BRIEGEL, D. Effectiveness of *in situ* Air Sparging for Removing NAPL Gasoline From a Sandy Aquifer Near Perth, Western Australia. **Journal of Contaminant Hydrology**. p. 87-111, 2002.

KIM, Y, H.; LILJESTRAND, J. H.; KHIM, H. M. J. **Effect of water content on transient nonequilibrium NAPL – gas mass transfer during soil vapor extraction**. Journal of Contaminant Hydrology. v.54, p.1-18, 2002.

KIRTLAND B. C.; AELION M. C. Petroleum mass removal from low permeability sediment using air spargin end soil vapor extraction: impact of continuous or pulsed operation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 41, p. 367-383, 2000.

KNEAFSEY, T. J.; HUNT J. R. **Non-aqueous Phase Liquid Spreading During Soil Vapor Extraction** Journal of Contaminant Hydrology, v.68, p. 143-164, 2004.

LIMA, C.L. **Fundamentos de Pedologia**. Apostila do Departamento de Solos da UFPR. 2001. 342f.

MILLER, A. D. **Remediação de Fase Livre de Gasolina por Bombeamento Duplo: Estudo de Caso**. São Paulo, 2001. 133f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

MONIS, A. C. **Elementos de Pedologia**. Ed. da USP, São Paulo, 1972. 459 p.

NRC (National Research Council). **Groundwater Fluxes Across Interfaces**. National Academy Press, Washington D.C. 2004.

NRC (National Research Council). **Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments - Processes, Tools, and Applications**. National American Press, Washington, D.C. 2003.

NRC (National Research Council). **Innovations in Ground Water and Soil Cleanup: From Concept to Commercialization**. National Academy Press, Washington D.C. 1997.

NRC (National Research Council). **Alternatives for Ground Water Cleanup**. National Academy Press, Washington, D.C. 1994.

OSHA (Occupational Safety & Health Administration): U.S. Department of Labor. Occupational Safety and Health Standards. **Toxic and Hazardous Substances/ Air contaminants**. Disponível em: <<http://www.osha.gov/>> Acesso em: 06 nov. 2004.

OSHA (Occupational Safety & Health Administration): U.S. Department of Labor. Epa/Labor Superfund Health & Safety Task Force: Osha Audits Of Superfund Sites From 1993 To 1993. **Toxic and Hazardous Substances/ Air contaminants**. 1997. Disponível em: <<http://www.osha.gov/SLTC/hazardouswaste/sftaskrpt.htm>> Acesso em: 20 nov. 2004.

PATNAIK, P. **Handbook of Environmental Analysis: Chemical Pollutants in Air, Water, soil, and Solid Wastes**. 1996. 604p.

PENNER, G.C. **Estudos Laboratoriais da Contaminação do Solo por Gasolina com uso de Detetor de Fotoionização**. São Carlos. 2000. 132p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

PETROBRAS. **Indústria Nacional**. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/historia/industria_nacional.htm> Acesso em: 06 dez. 2004.

PIMENTEL P. **Afinal, Quem Descobriu o Petróleo do Brasil? das Tentativas de Allport no Século Passado às Convicções Científicas de Ignácio Bastos**. Rio de Janeiro, 1984.

RAIJ, B. **Fertilidade do Solo e Adubação**. Piracicaba: Ceres, Potafos: 1991. 343 p.

RAIMUNDO, R. S.; RIZZO, A. C. L. **Efeito da Adição de Surfatantes na Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo em Solo**. Rio de Janeiro, 2000.

RUSSELL, J. B. **Química Geral**. Tradução: M. Guekezian, 2. ed., v. I, São Paulo: Makron Books, 1994.

SEMA (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos) **Acidente na Baía de Paranaguá**. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/meioambiente/acidente/acidente.shtml> > nov.2004. Acesso em: 13 dez. 2004.

SILVA, E. F.; MAINIER. F. B. Contaminações Ambientais Provocadas pelo Benzeno Existente na Gasolina Automotiva In: Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, Seget Resende – SEGeT 2004, Resende, RJ. **Anais do Simpósio de**

Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, Resende 2004. Disponível em: <<http://www.aedb.br/serget/artigos.php>> Acesso em: 11 jan. 2005.

SMITH, J.L.; REIBLE, D.D.; KOO, Y.S.; CHEAH, E.P.S. Vacuum extraction of a nonaqueous phase residual in a heterogeneous vadose zone. **Journal of Hazardous Materials**. v. 49, p. 247-265, 1996.

TIBURTIUS E. R. L.; ZAMORA P. P. Contaminação de Águas por BTEX e Processos Utilizados na Remediação de Sítios Contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

WEBER W.J. JR. & CORSEUIL HX. Inoculation of contaminated subsurface soils with enriched indigenous microbes to enhance bioremediation rates. **Water Resource**, v. 28, p. 1407-1414, 1994.

ANEXOS



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052



Rua Joaquim Távora 642
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Resultados de análise, projeto 6073E

Amostra n°	BRANCO	L.D	6073E 002	6073E 003	6073E 004	6073E 005	6073E 006
Unidades	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
Benzeno	N.D.	1,0	11433,6	747,0	7130,7	785,1	25310,4
Tolueno	N.D.	1,0	34883,0	5428,6	20768,2	4790,6	49611,3
Etilbenzeno	N.D.	1,0	2237,3	484,1	2471,6	72,1	4771,0
m,p-Xilenos	N.D.	1,0	11889,1	5230,4	12021,4	2754,3	17409,2
o-Xileno	N.D.	1,0	5440,0	2597,4	5950,0	1345,8	7702,8
Total BTEX	N.D.	--	65882,9	14487,5	48342,0	9747,9	104804,7

Amostra n°	BRANCO	L.D	6073E 007	6073E 008	6073E 009	6073E 010	6073E 011
Unidades	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Benzeno	N.D.	5,0	4234,7	112810,9	94037,4	N.D.	N.D.
Tolueno	N.D.	5,0	94510,5	1737480,4	4733027,0	13,8	34,9
Etilbenzeno	N.D.	5,0	61888,0	1294688,1	3390148,3	16,6	19,9
m,p-Xilenos	N.D.	5,0	213939,9	4698870,0	13038794,0	84,6	84,8
o-Xileno	N.D.	5,0	99129,4	1911039,1	6202433,0	58,2	50,8
Total BTEX	N.D.	--	473702,5	9754888,5	27458439,6	173,1	190,3

Amostra n°	BRANCO	L.D	6073E 012	6073E 013	6073E 014	6073E 015	6073E 016
Unidades	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Benzeno	N.D.	5,0	N.D.	43098,9	393,0	354,2	5,0
Tolueno	N.D.	5,0	N.D.	945334,8	8061,6	343,9	N.D.
Etilbenzeno	N.D.	5,0	N.D.	369179,0	2745,3	1888,5	N.D.
m,p-Xilenos	N.D.	5,0	N.D.	4614669,5	18277,1	13284,1	8,8
o-Xileno	N.D.	5,0	N.D.	2258567,3	8515,6	12118,4	N.D.
Total BTEX	N.D.	--	N.D.	8250849,4	37992,6	27989,1	13,5

Observações:

- N.D. – não detectado acima do limite de detecção analítico;
- L.D. – limite de detecção analítico;
- Os brancos de análise foram satisfatórios, não apresentando nenhum interferente nas análises.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Resultados de análise, projeto 6073E

Amostra n°	BRANCO	L.D	6073E 017	6073E 018	6073E 019	6073E 020	6073E 021
Unidades	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Benzeno	N.D.	5,0	N.D.	310,0	N.D.	N.D.	N.D.
Tolueno	N.D.	5,0	N.D.	291,4	N.D.	5,4	N.D.
Etilbenzeno	N.D.	5,0	N.D.	2466,5	N.D.	N.D.	N.D.
m,p-Xilenos	N.D.	5,0	N.D.	8888,5	N.D.	8,9	N.D.
o-Xileno	N.D.	5,0	N.D.	6583,3	N.D.	31,4	N.D.
Total BTEX	N.D.	--	N.D.	18539,6	N.D.	45,6	N.D.

Amostra n°	BRANCO	L.D	6073E 022	6073E 023	6073E 024	6073E 025	6073E 026
Unidades	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Benzeno	N.D.	5,0	10636,2	40590,5	5,9	N.D.	N.D.
Tolueno	N.D.	5,0	35083,5	123703,1	25,3	7,6	5,8
Etilbenzeno	N.D.	5,0	76325,3	266899,7	9,5	N.D.	N.D.
m,p-Xilenos	N.D.	5,0	505070,3	2733205,3	93,9	17,0	8,6
o-Xileno	N.D.	5,0	245630,6	1419452,4	78,9	22,9	6,5
Total BTEX	N.D.	--	872745,8	4583851,0	213,5	47,5	20,9

Observações:

- N.D. – não detectado acima do limite de detecção analítico;
- L.D. – limite de detecção analítico;
- Os brancos de análise foram satisfatórios, não apresentando nenhum interferente significativo.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

INMETRO



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

EMPRESA CERTIFICADA ISO 9002

ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH) PARA: SAPOTEC LTDA

Data de Recebimento de Amostra: 29/09/2003

Data de Emissão do relatório: 03/12/2003

Data da Coleta: 29/09/2003

Lista de Amostras

Nossa Referência	Sua Referência
6073E001	PB - 01 (U) / DATA: 29/09/03 / HORA: 12:00 / MATRIZ: ÁGUA
6073E002	PI / DATA: 29/09/03 / HORA: 15:40 / MATRIZ: ÁGUA
6073E003	PE - 01 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E004	PE - 02 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E005	PE - 03 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E006	PE - 04 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E007	01 / DATA: 29/09/03 / HORA: 13:30 / MATRIZ: SOLO
6073E008	02 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E009	03 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E010	04 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E011	05 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E012	06 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E013	07 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA

ANALYTICAL SOLUTIONS / Certificado de Análise

Todos resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão contidos no SOP #1 e protocolos internacionais USEPA 8015.
Quaisquer desvios destes procedimentos serão descritos ao longo do texto.

Relatório escrito por Carla Gama Marques
CRQ 3ª Região 03213599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD
CRQ 3ª Região 03212398



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

INMETRO



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

EMPRESA CERTIFICADA ISO 9001

ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH) PARA: SAPOTEC LTDA

Data de Recehimento de Amostra: 29/09/2003

Data de Emissão do relatório: 03/12/2003

Data da Coleta: 29/09/2003

Lista de Amostras

Nossa Referência	Sua Referência
6073E014	08 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E015	09 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E016	10 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E017	11 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E018	12 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E019	13 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E020	14 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E021	15 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E022	16 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E023	17 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E024	18 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E025	19 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA
6073E026	20 / DATA: 29/09/03 / HORA: 15:40 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

ANALYTICAL SOLUTIONS / Certificado de Análise

Todos resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão contidos no SOP #1 e protocolos internacionais USEPA 8015.

Quaisquer desvios destes procedimentos serão descritos ao longo do texto.

Relatório escrito por Carla Gama Marques

CRQ 3ª Região 03212599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD

CRQ 3ª Região 03212398



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Verificação de Processo no Laboratório de Via Úmida.

Código interno do projeto		6073E		Número de amostras manipuladas				06			
Identificação das matrizes											
Solo		sedimento		resina		água	X	alimento		outras	
Observações											
Análise sensorial e visual das amostras											
Granulometria		Homogênea		--		Heterogênea		--			
Aparência / Fases		Homogênea		X		Heterogênea					
Umidade		Úmida		--		Seca		--			
Odor		Forte	X	Fraco		Inodor		Indicativo	X		
Observações		AS AMOSTRAS 6073E002/003 APRESENTARAM ODOR INDICATIVO FRACO DE HIDROCARBONETOS. INDICATIVO FORTE DE HIDROCARBONETOS PARA AS DEMAIS.									
Sólidos depositados		Não		Sim	X	Sólidos suspensos		Não	X	Sim	
Responsável pela análise sensorial e visual das amostras				Luiz/Roger							
Código interno do projeto		6073E		Número de amostras manipuladas				20			
Identificação das matrizes											
Solo	X	sedimento		resina		água		alimento		outras	
Observações											
Análise sensorial e visual das amostras											
Granulometria		Homogênea				Heterogênea		X			
Aparência / Fases		Homogênea		X		Heterogênea					
Umidade		Úmida		X		Seca					
Odor		Forte	X	Fraco		Inodor		Indicativo			
Observações											
Sólidos depositados		Não	--	Sim	--	Sólidos suspensos		Não	--	Sim	--
Responsável pela análise sensorial e visual das amostras				Bárbara							



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br



Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5639 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

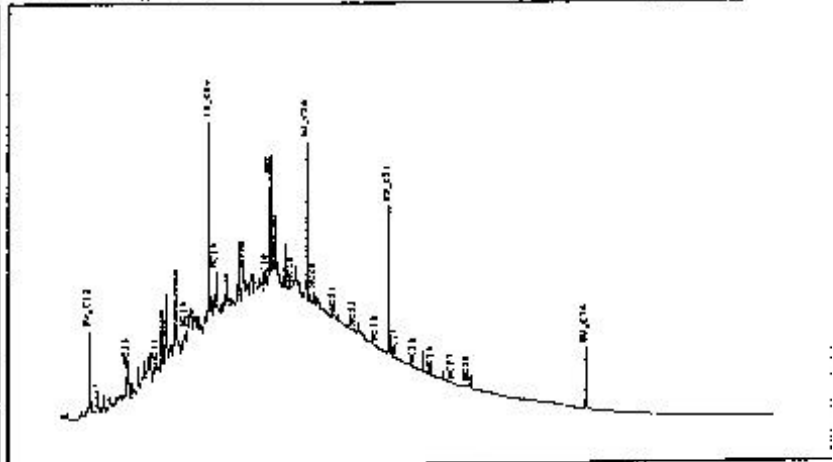
Amostra: 6073E001 Tipo de Amostra: A
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 1000,00
 Referência: PB - 01 (1) / DATA: 29/09/03 / HORA: 12:00 / MATRIZ: ÁGUA

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb)

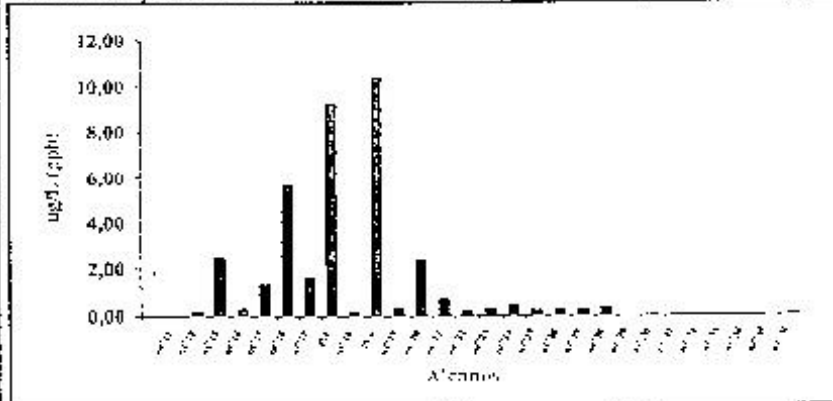
n C11	N.D.
n C12	0,15
n C13	2,49
n C14	0,30
n C15	1,34
n C16	5,65
n C17	1,64
Pri	9,22
n C18	0,18
Phy	10,37
n C19	0,37
n C20	2,38
n C21	0,72
n C22	0,22
n C23	0,33
n C24	0,41
n C25	0,22
n C26	0,25
n C27	0,26
n C28	0,32
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.

Limite Detecção: 0,10
 TOTAL: 35,82

Cromatograma FtD



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	105
SU nC24:	74

Quantidades (ug/L, ppb)

n-Alcanos:	17,23	HTP:	6798,92
HRP:	341,92		
UCM:	6457,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição do diesel, apresentando certo teor de degradação.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Salganhã, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



Rua Joaquim Távora 8-2
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

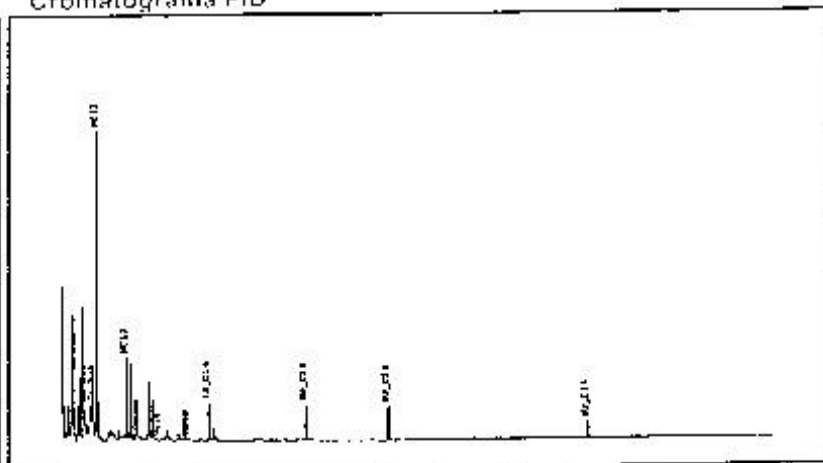
Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra: 6073E002 Tipo de Amostra: A
 Cliente: SAPOTEE Quantidade (mL): 500,00
 Referência: PI / DATA: 29/09/03 / HORA: 15:40 / MATRIZ: ÁGUA

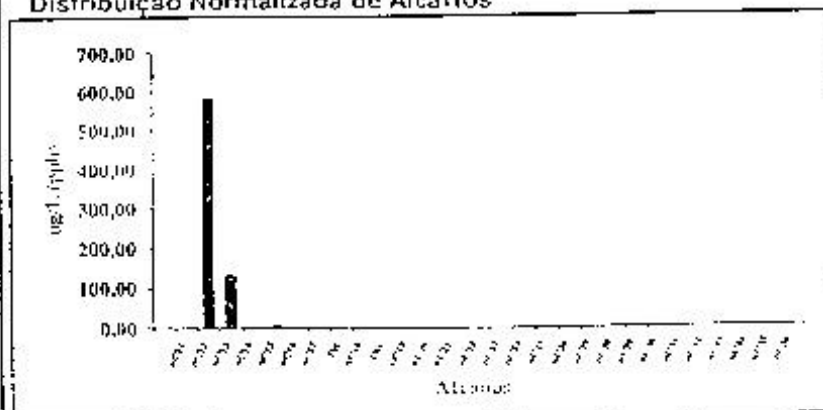
Quantidade Alcanos (ug/L, ppb)

n C11	N.D.
n C12	580,99
n C13	128,57
n C14	0,53
n C15	3,59
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Prí	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	0,20
TOTAL:	713,69

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	105
SU nC24:	100

Quantidades (ug/L, ppb)

n-Alcanos:	713,69	HTP:	3683,23
HRP:	1953,23		
UCM:	1730,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasolina.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



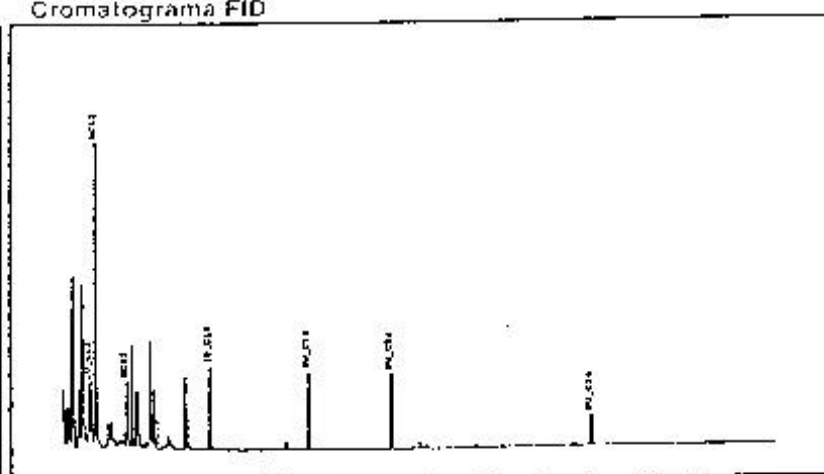
Rua João de Sá, 597
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

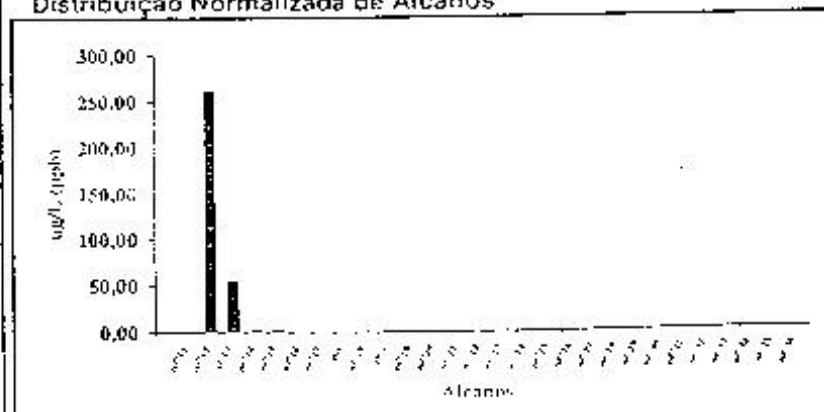
Amostra: 6073E003 Tipo de Amostra: A
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 500,00
 Referência: PE - 01 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	260,70
n C13	53,48
n C14	0,70
n C15	0,71
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pr	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	0,20
TOTAL	315,56



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	100
SU nC24:	98

Quantidades (ug/L, ppb)

n-Alcanos:	315,59	HTP:	1709,67
HRP:	1041,67		
UCM:	668,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasolina.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

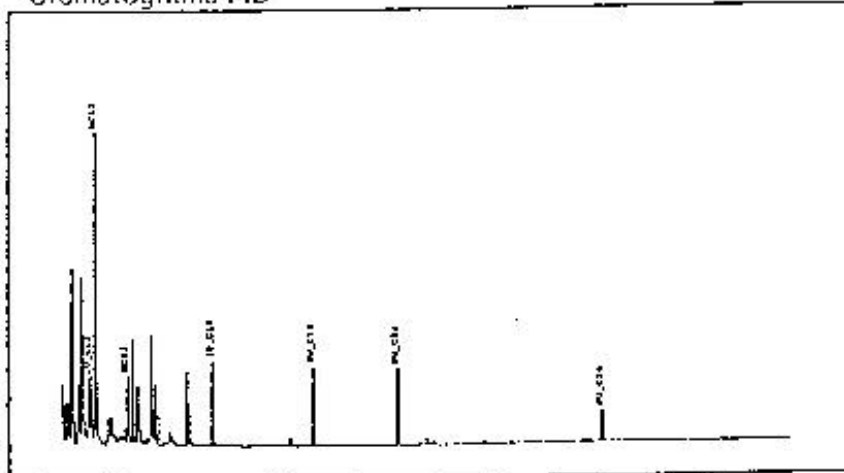
Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra:	6073E003	Tipo de Amostra:	A
Cliente:	SAPOTEC	Quantidade (mL):	500,00
Referência:	PE - 01 / DATA: 29/09/03 / MATR:Z: ÁGUA		

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb)

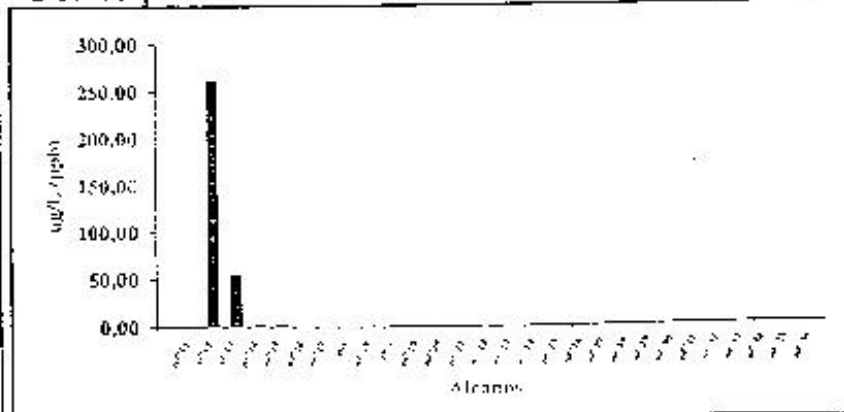
Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	260,70
n C13	53,48
n C14	0,70
n C15	0,71
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.



Limite Detecção: 0,20
TOTAL: 315,59

Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

Quantidades (ug/L, ppb)

SU nC20:	100
SU nC24:	98

n-Alcanos:	315,59	HTP:	1709,67
HRP:	1041,67		
UCM:	668,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasolina.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



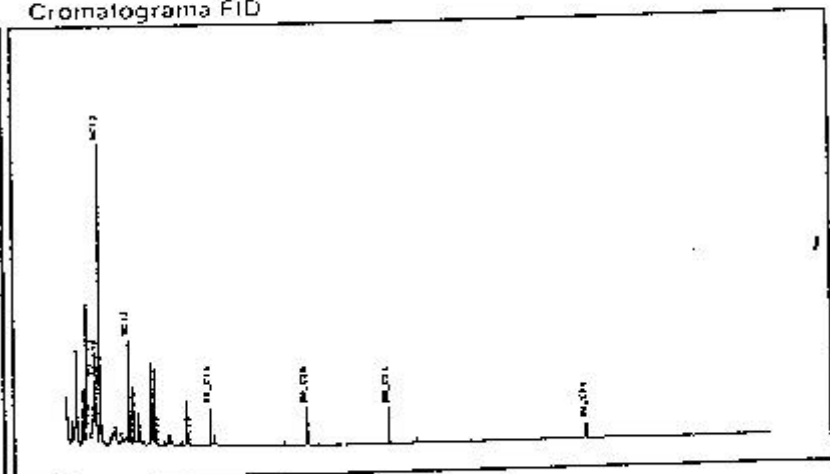
São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
www.inmetro.gov.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

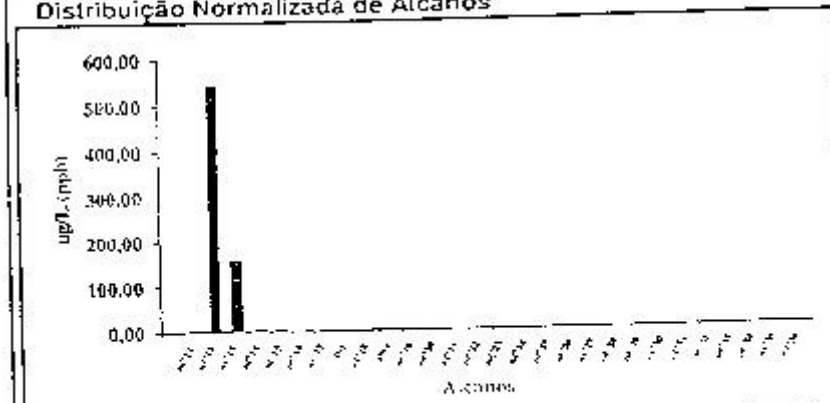
Amostra: 6073E004 Tipo de Amostra: A
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 500,00
 Referência: PE - 02 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: AGUA

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	540,15
n C13	156,89
n C14	3,31
n C15	2,40
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	0,20
10141	702,76



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	106
SU nC24:	103

Quantidades (ug/L, ppt)

n-Alcanos:	702,76	HTP:	3641,69
HRP:	1998,89		
UCM:	1643,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasolina.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br



Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra: B073E005
Cliente: SAPOTEC

Tipo de Amostra:
Quantidade (mL):

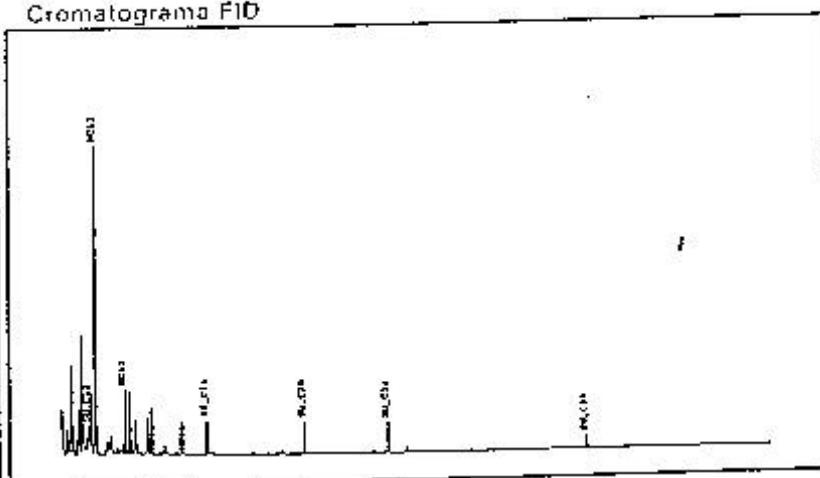
A
500,00

Referência: PE - 03 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA

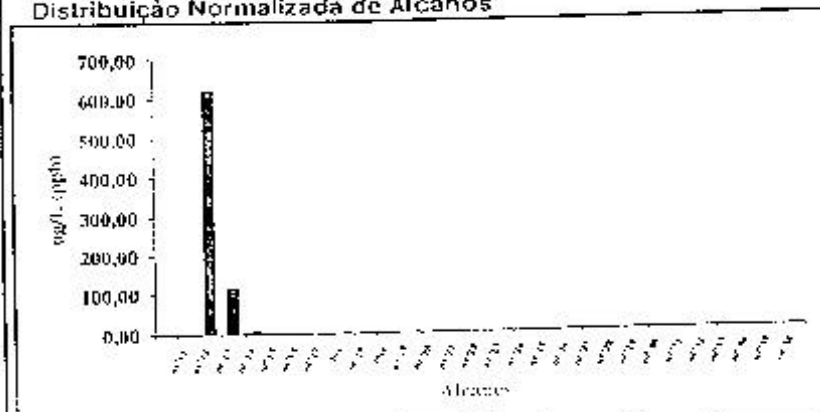
Quantidade Alcanos (ug/L, ppb)

Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	619,61
n C13	115,50
n C14	3,01
n C15	0,66
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.U.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	0,48
Limite Detecção:	0,20
TOTAL	739,26



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

Quantidades (ug/L, ppb)

SU nC20:	104
SU nC24:	99

n-Alcanos:	739,26	HTP:	3169,85
HRP:	1934,85		
UCM:	1235,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
SU - Surrogate
IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasolina.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Bolânico
tel.: 55 21 2141 1105

Contato: (21) 2141 1105



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2225

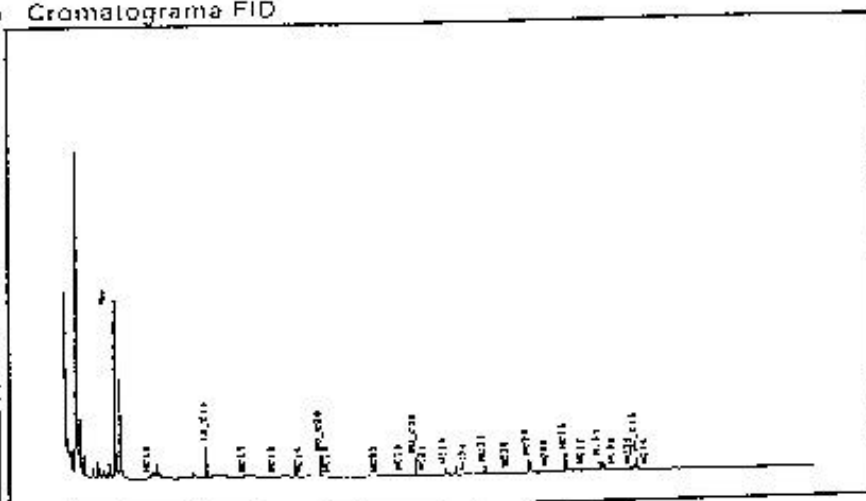
Contato: (11) 5539 2225

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

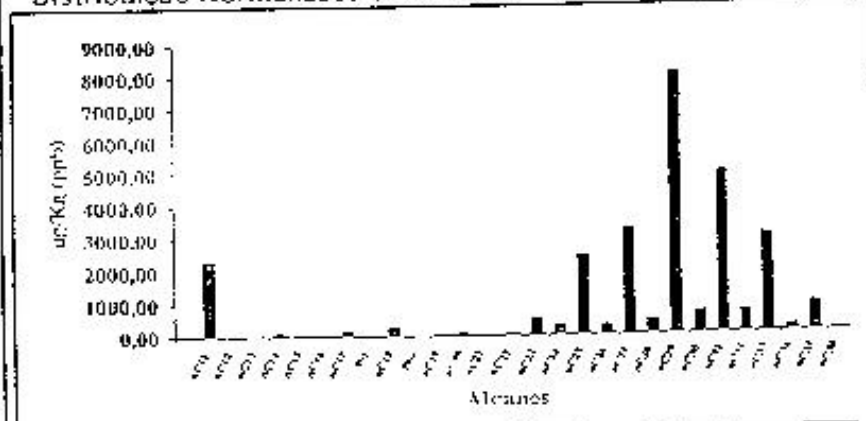
Amostra: 6073E008 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 02 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	2265,04
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	49,20
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	113,70
Prn	N.D.
n C18	212,63
Phy	N.D.
n C19	23,21
n C20	60,00
n C21	N.D.
n C22	52,33
n C23	501,59
n C24	259,89
n C25	2430,36
n C26	267,26
n C27	3205,59
n C28	416,95
n C29	8002,56
n C30	638,39
n C31	4021,05
n C32	638,67
n C33	2981,78
n C34	152,72
n C35	855,09
n C36	35,27



Distribuição Normalizada de Alcanos



Limite Detecção: 20,00
 TOTAL: 28096,37

Recuperação (%)

SU nC20: 71
 SU nC24: 61

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos: 28096,37 HTP: 821469,09
 HRP: 451404,69
 UCM: 470065,00

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br



S. Paulo - SP
Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105
www.analyticalsolutions.com.br

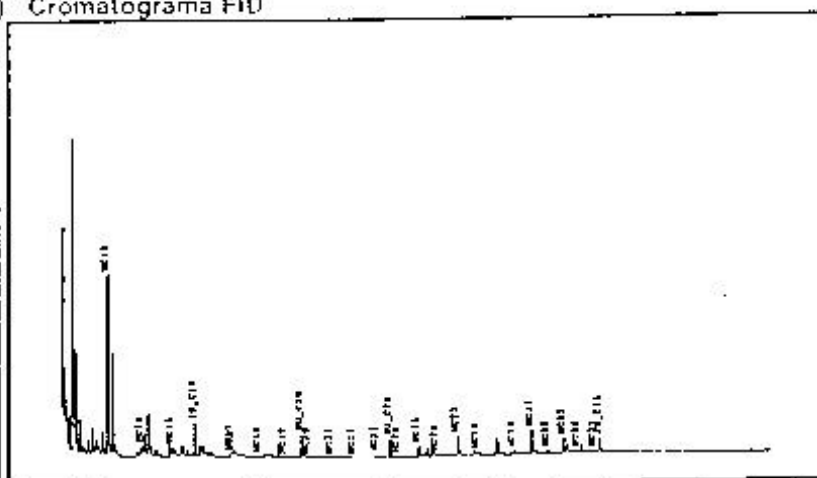
S. Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

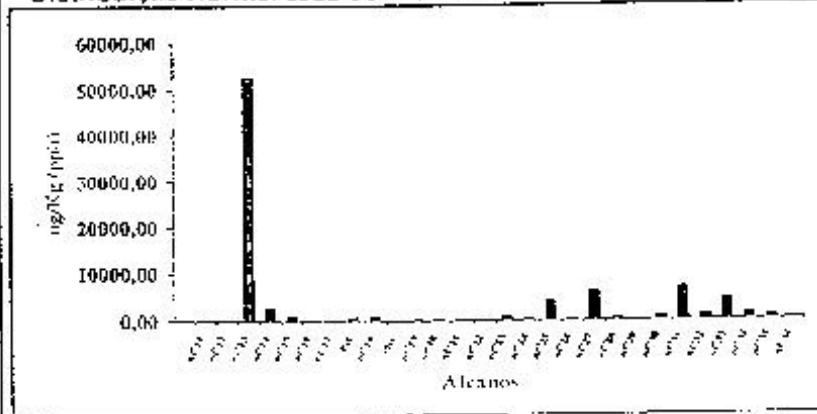
Amostra: 6079E009 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 03 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLTADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	52459,01
n C14	2705,57
n C15	1036,06
n C16	N.D.
n C17	264,28
Pri	792,91
n C18	1075,95
Phy	N.D.
n C19	101,76
n C20	105,23
n C21	70,28
n C22	73,10
n C23	817,12
n C24	174,50
n C25	3954,89
n C26	349,19
n C27	5858,40
n C28	372,23
n C29	N.D.
n C30	729,63
n C31	6767,53
n C32	1010,19
n C33	4223,47
n C34	1100,46
n C35	813,10
n C36	N.D.
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	84267,91



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	69
SU nC24:	71

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	84067,99	HTP:	1142245,91
HRP:	536387,94		
UCM:	605857,97		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br



Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105
www.analyticalsolutions.com.br

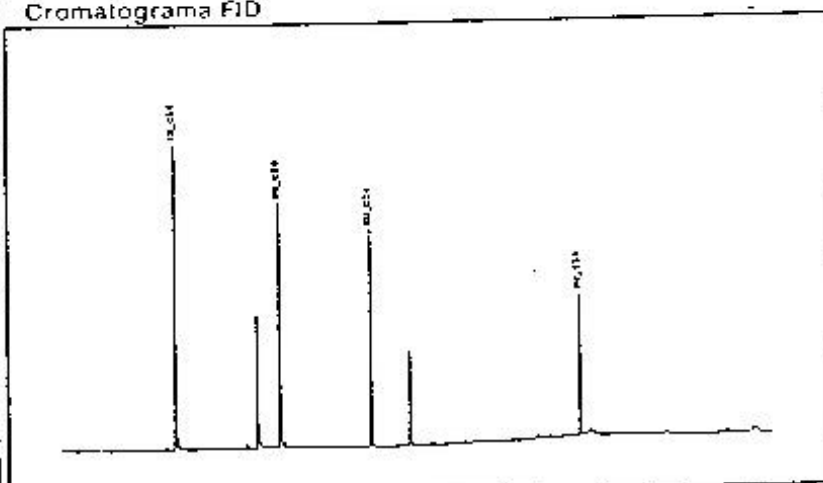
Rua P. de S.
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
www.inmetro.gov.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

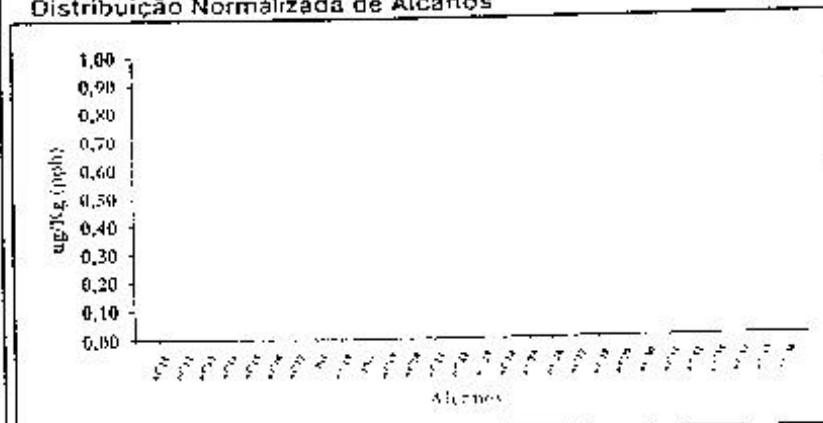
Amostra: 6073E010 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 04 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Prf	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	20,00
TOTA:	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	88
SU nC24:	75

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	N.D.	HTP:	1530,17
HRP:	1530,17		
UCM:	N.D.		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico não indica contaminação por compostos provenientes de petróleo.



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



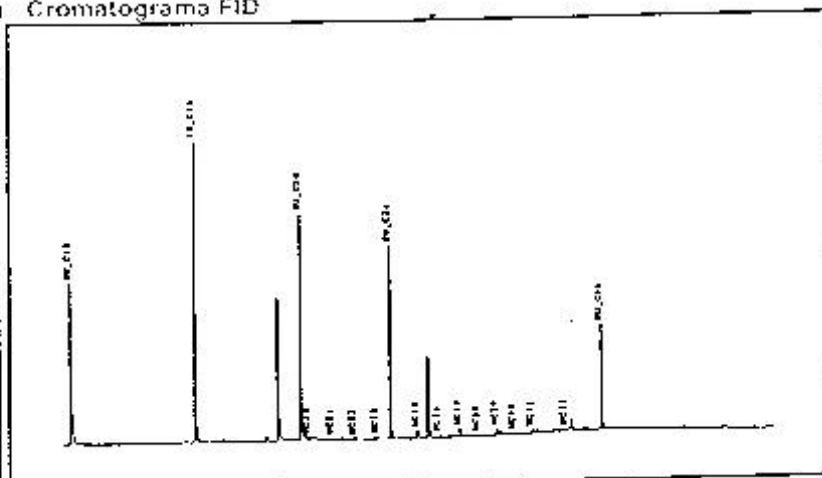
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5538 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

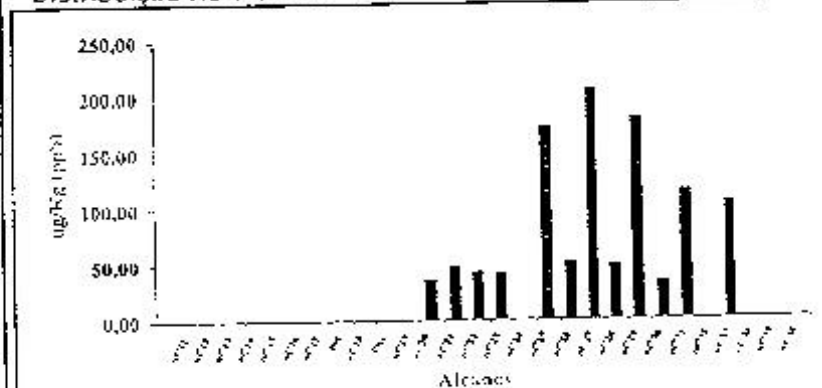
Amostra: 6073E012 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 06 / DATA: 29/03/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pr	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	35,90
n C21	48,17
n C22	42,43
n C23	41,02
n C24	N.D.
n C25	172,33
n C26	51,28
n C27	204,29
n C28	49,09
n C29	178,94
n C30	32,55
n C31	114,02
n C32	N.D.
n C33	104,40
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Limite Detecção: 20,00
TOTAL 1074,74

Recuperação (%)

Quantidades (ug/Kg, ppb)

SU nC20:	80	n-Alcanos:	1074,74	HTP:	2576,99
SU nC24:	64	HRP:	2576,99		
		UCM:	N.D.		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



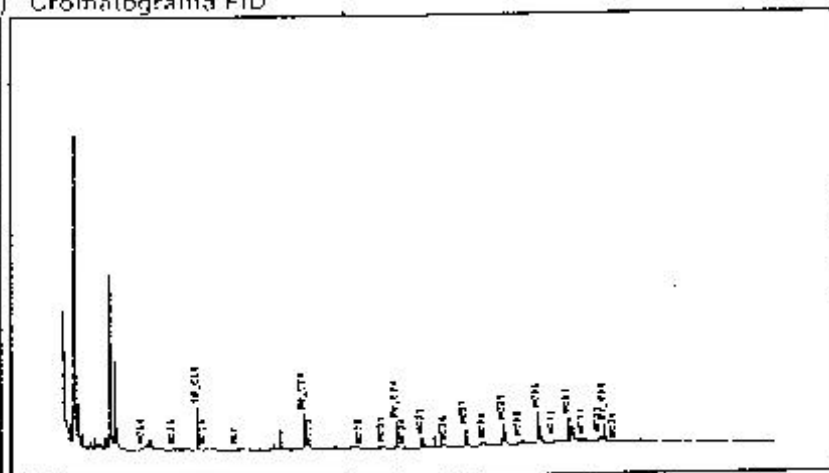
Rua Joaquim Yávorá 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

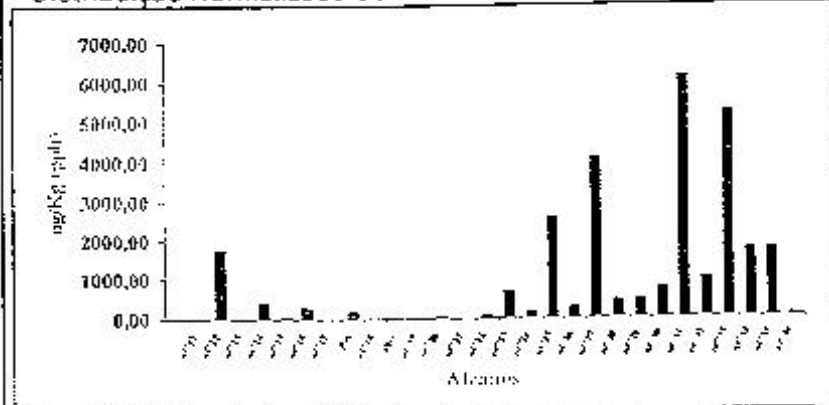
Amostra: 6073E013 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 07 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	1752,10
n C13	N.D.
n C14	395,01
n C15	44,07
n C16	264,03
n C17	N.D.
Pr	168,47
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	23,52
n C21	N.D.
n C22	54,49
n C23	685,42
n C24	149,90
n C25	2586,27
n C26	263,66
n C27	4087,04
n C28	432,82
n C29	463,11
n C30	730,26
n C31	6021,98
n C32	969,72
n C33	5215,63
n C34	1733,46
n C35	1751,37
n C36	32,60
Limite Detecção:	20,00
TOTAL:	27784,97



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	74
SU nC24:	72

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	27716,49	HTP:	470341,50
HRP:	249742,50		
UCM:	220599,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



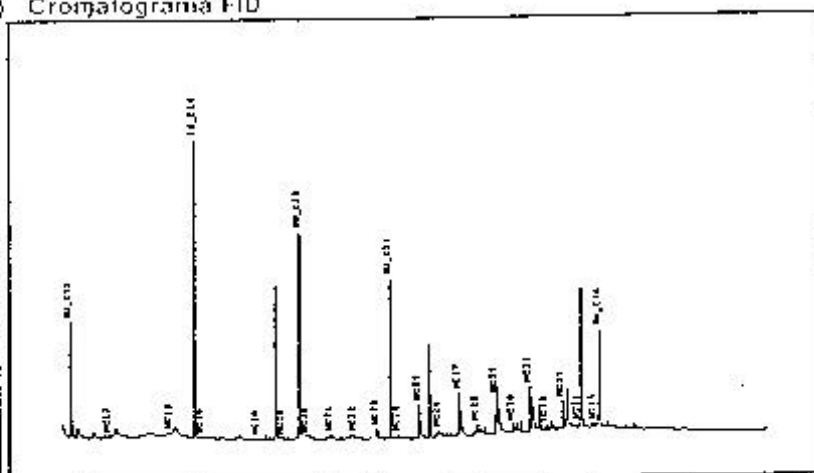
Av. Paulo de S. A.
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226
www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

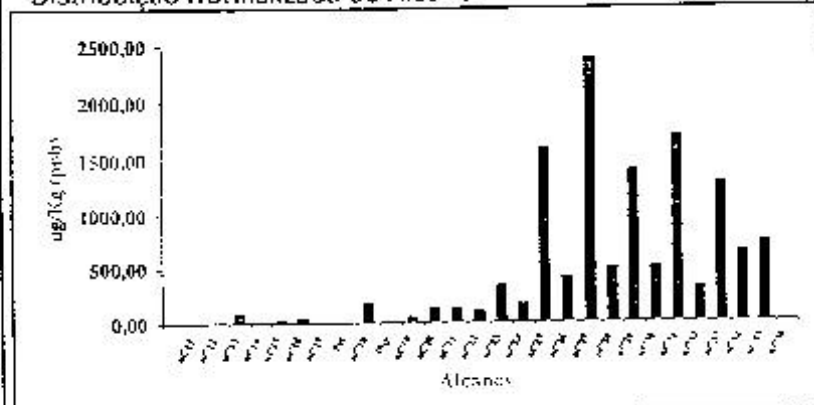
Amostra: 6073E014 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 08 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	74,29
n C14	N.D.
n C15	29,87
n C16	46,36
n C17	N.D.
Pr <i>i</i>	N.D.
n C18	182,28
Pb <i>y</i>	N.D.
n C19	47,19
n C20	127,75
n C21	119,76
n C22	96,00
n C23	333,23
n C24	164,46
n C25	1585,74
n C26	412,08
n C27	2380,22
n C28	497,06
n C29	1303,04
n C30	511,55
n C31	1703,95
n C32	317,52
n C33	1274,68
n C34	642,32
n C35	726,13
n C36	N.D.
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	12665,80



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	75
SU nC24:	58

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	12665,80	HTP:	67202,87
HRP:	45912,87		
UCM:	21290,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Bolânico
tel.: 55 21 2141 1105



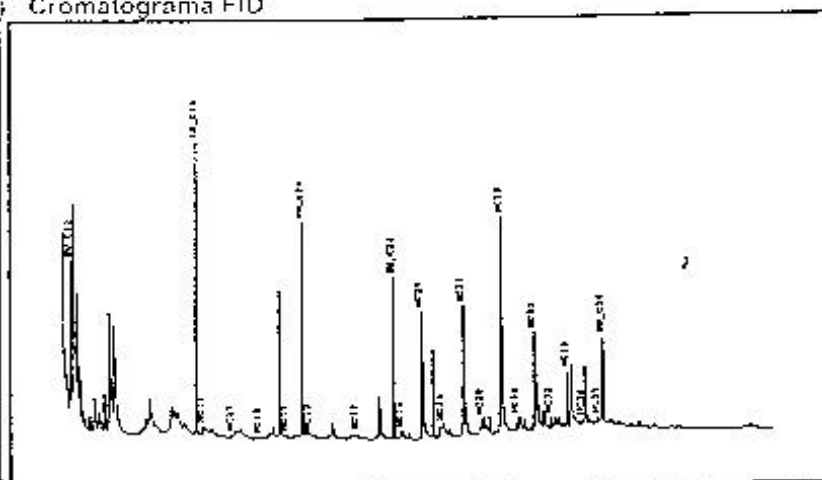
INMETRO
EMPRESA CERTIFICADA ISO 9002
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

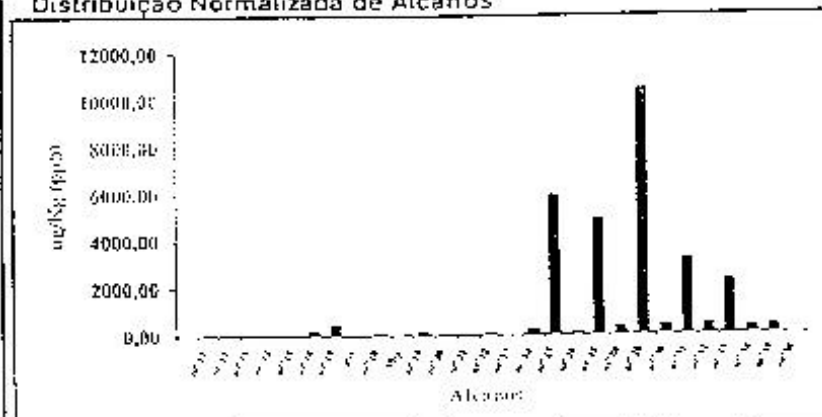
Amostra: 6073E015 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 09 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos.(ug/Kg. ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	225,55
n C17	414,04
PrI	N.D.
n C18	102,11
Pby	N.D.
n C19	109,10
n C20	26,11
n C21	N.D.
n C22	60,88
n C23	N.D.
n C24	205,30
n C25	5901,42
n C26	73,98
n C27	4910,93
n C28	309,14
n C29	10397,24
n C30	350,50
n C31	3156,27
n C32	396,65
n C33	2203,89
n C34	287,68
n C35	283,32
n C36	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Limite Detecção: 20,00
TOTAL: 29444,20

Recuperação (%)

Quantidades (ug/Kg. ppb)

SU nC20:	76
SU nC24:	62

n-Alcanos:	29444,20	HTP:	217782,05
HRP:	95832,05		
UCM:	121950,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



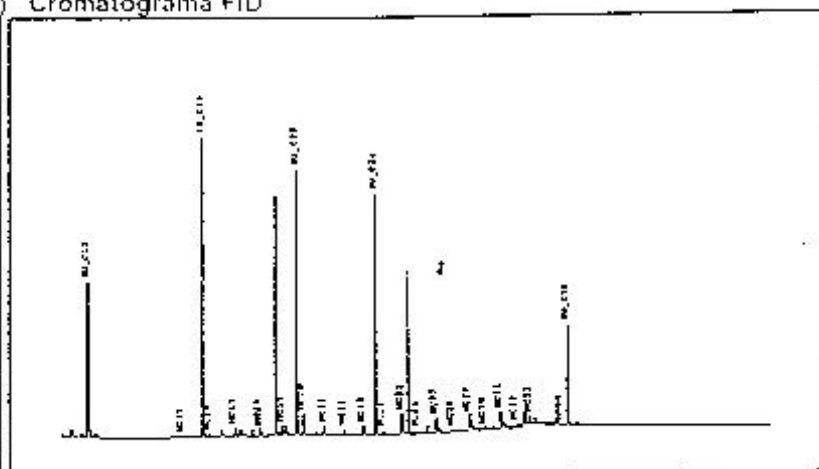
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5538 2225

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

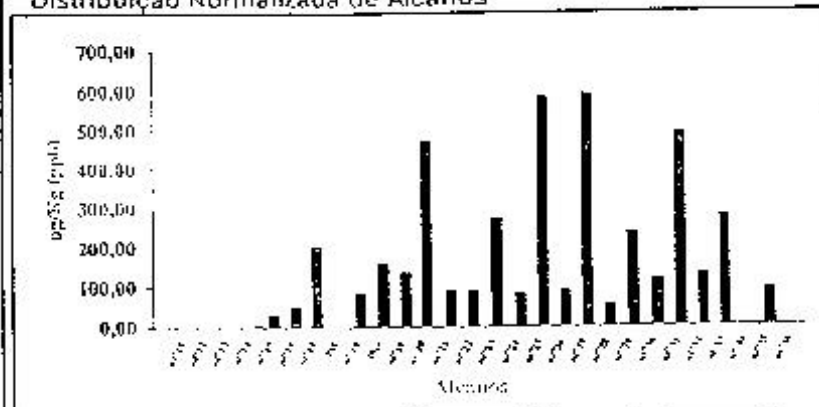
Amostra: 6073E016 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 10 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ SOLO / COLETA DO: ROGÉRIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	26,91
n C16	48,62
n C17	203,34
Prí	N.D.
n C18	84,26
Phy	157,68
n C19	135,52
n C20	472,03
n C21	88,50
n C22	90,34
n C23	272,26
n C24	82,54
n C25	580,68
n C26	88,38
n C27	588,23
n C28	53,94
n C29	236,25
n C30	117,92
n C31	490,95
n C32	130,22
n C33	278,64
n C34	N.D.
n C35	90,04
n C36	N.D.
Limite Detecção:	20,00
10150:	4017,00



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	96
SU nC24:	82

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	4158,54	HTP:	67043,28
HRP:	13614,28		
UCM:	53429,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br



Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

Rua Joaquim Távora 842
04045-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

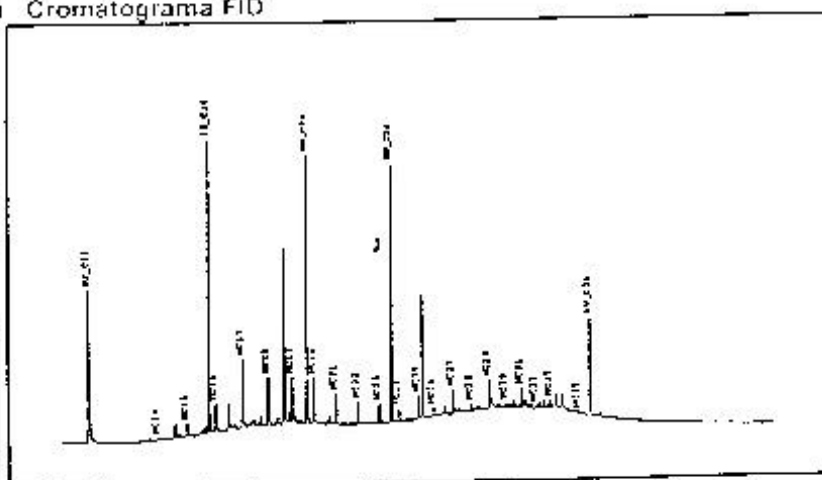
Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra: 6073E017 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 5,00

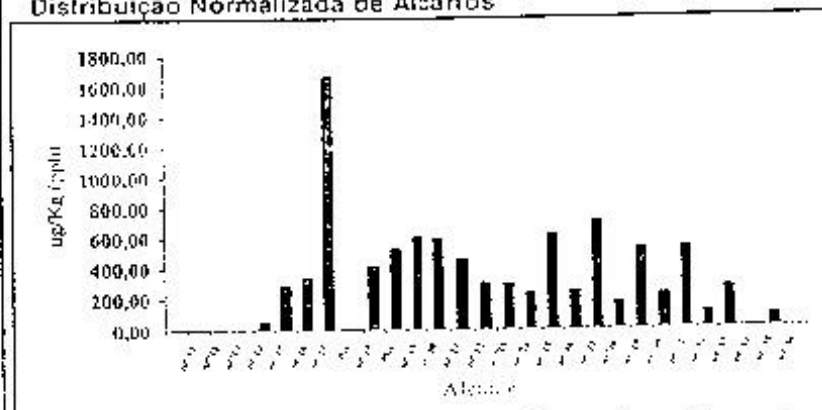
Referência: 11 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARREIRA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	53,90
n C15	283,71
n C16	333,32
n C17	1660,80
Prí	N.D.
n C18	413,58
Phy	522,44
n C19	605,65
n C20	593,40
n C21	457,93
n C22	301,67
n C23	290,27
n C24	231,29
n C25	616,96
n C26	247,29
n C27	711,75
n C28	169,88
n C29	550,28
n C30	222,94
n C31	325,62
n C32	109,76
n C33	266,19
n C34	N.D.
n C35	81,50
n C36	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Limite Detecção: 20,00
 TOTAL: 228966,43

Recuperação (%)

Quantidades (ug/Kg, ppb)

SU nC20:	96	n-Alcanos:	8707,69	HTP:	228966,43
SU nC24:	84	HRP:	17736,43		
		UCM:	211230,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição do diesel.



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



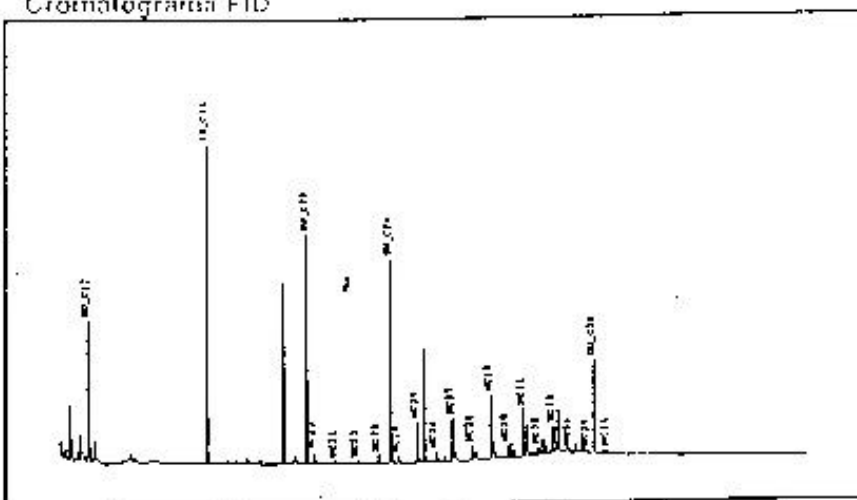
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

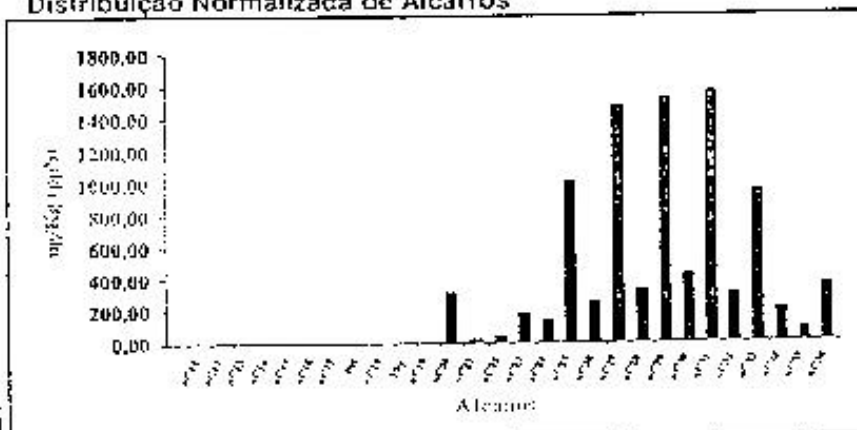
Amostra: 6073F018 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 12 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	314,18
n C21	22,36
n C22	38,64
n C23	177,50
n C24	137,81
n C25	1012,85
n C26	251,34
n C27	1468,23
n C28	321,45
n C29	1519,49
n C30	421,50
n C31	1560,50
n C32	296,02
n C33	955,15
n C34	200,76
n C35	77,13
n C36	354,21
Limite Detecção:	20,00
IC1A1:	9126,58



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	76
SU nC24:	65

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	9126,58	HTP:	54444,50
HRP:	23694,50		
UCM:	30750,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

2014-05-22 10:00:00



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

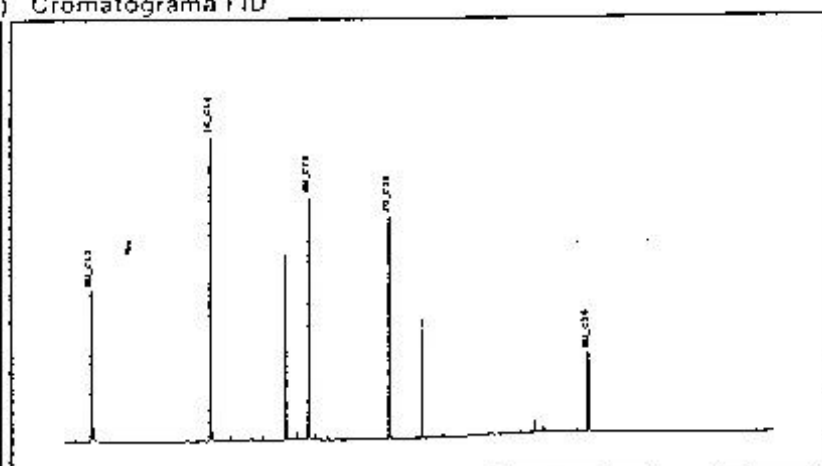
2014-05-22 10:00:00

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

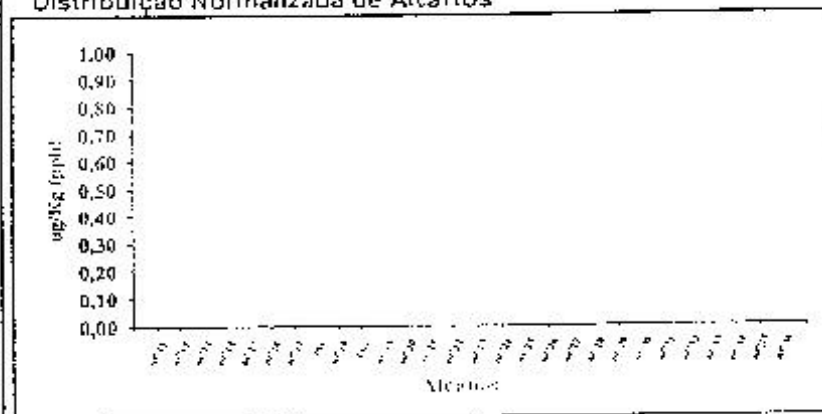
Amostra: 6073E019 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 5,00
 Referência: 13 / DA1A: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	20,00
IC1A:	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	85
SU nC24:	72

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	N.D.	HTP:	2326,75
HRP:	2326,75		
UCM:	N.D.		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico não indica contaminação por compostos provenientes de petróleo.



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

INMETRO



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

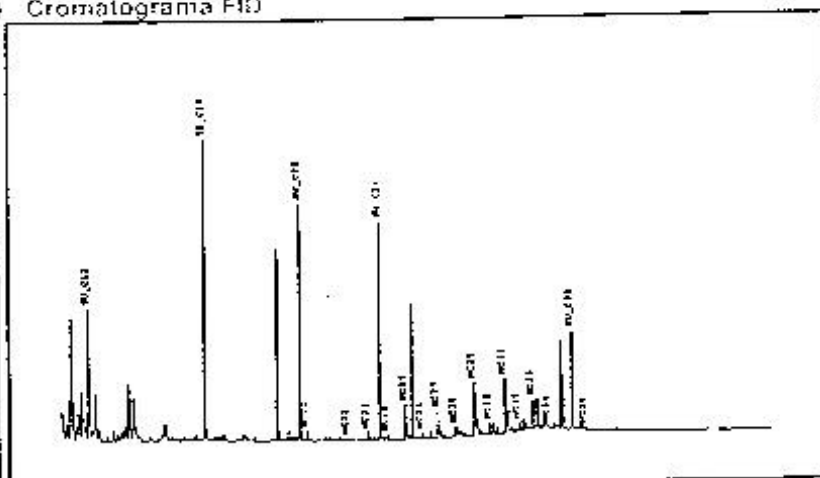
EMPRESA CERTIFICADA ISO 9001

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

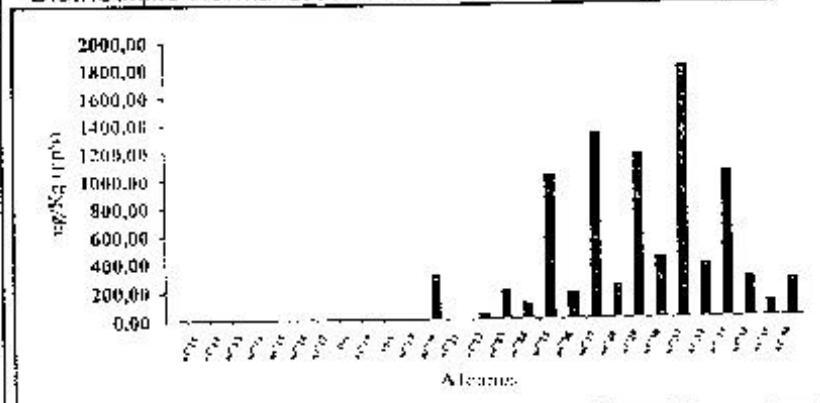
Amostra: 6073E020 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 14 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	303,27
n C21	N.D.
n C22	39,56
n C23	196,01
n C24	108,35
n C25	1026,99
n C26	184,48
n C27	1324,76
n C28	231,79
n C29	1172,32
n C30	436,95
n C31	1600,19
n C32	372,47
n C33	1042,08
n C34	276,85
n C35	106,36
n C36	259,80
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	8872,22



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	84
SU nC24:	71

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	8872,22	HTP:	88990,89
HRP:	34668,89		
UCM:	54322,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



Sua Filial
Rua Joaquim Távora 642
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

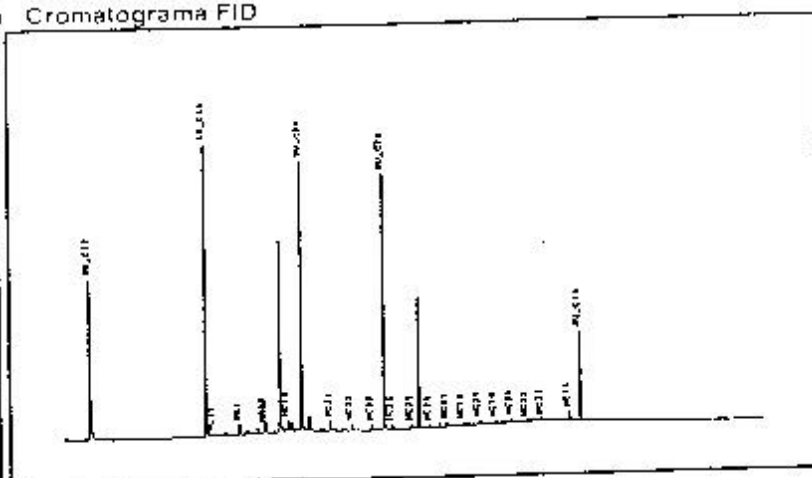
Amostra: 6073E021
Cliente: SAPOTEC

Tipo de Amostra: S
Quantidade (mL): 5,00

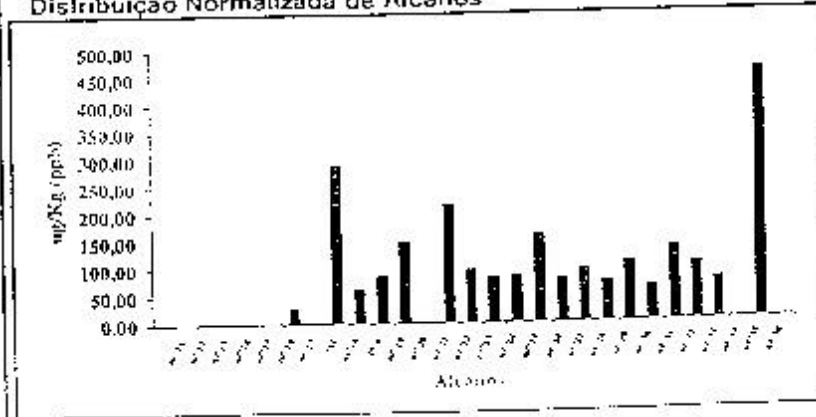
Referência: 15 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	28,53
n C17	N.D.
Pr	289,28
n C18	62,59
Phy	84,35
n C19	147,95
n C20	N.D.
n C21	215,34
n C22	95,34
n C23	81,56
n C24	62,76
n C25	157,13
n C26	76,38
n C27	96,20
n C28	72,59
n C29	108,43
n C30	62,13
n C31	133,24
n C32	104,57
n C33	74,40
n C34	N.D.
n C35	457,21
n C36	N.D.
Limite Detecção	20,00
TOTA	2426,86



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	94
SU nC24:	80

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	2056,33	HTP:	89113,04
HRP:	4721,04		
UCM:	84392,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
SU - *Surrogate*
IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição do diesel.



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



São Paulo - SP
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5639 2226

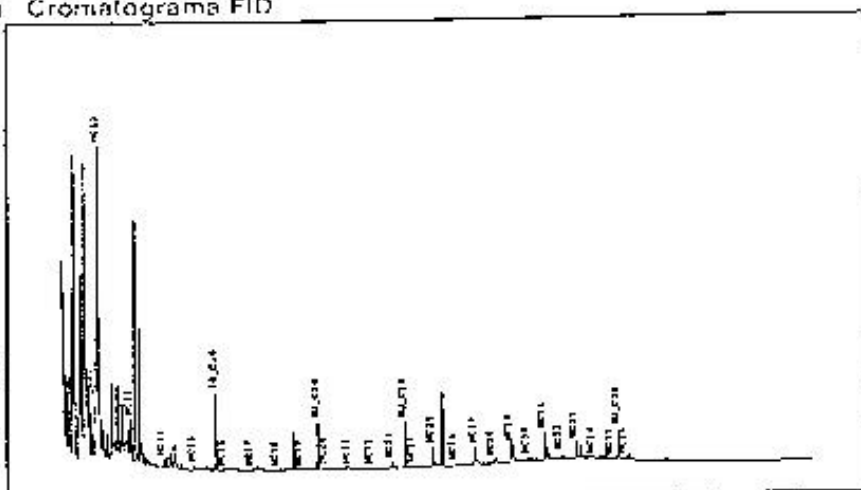
Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra: 6073E022 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 5,00

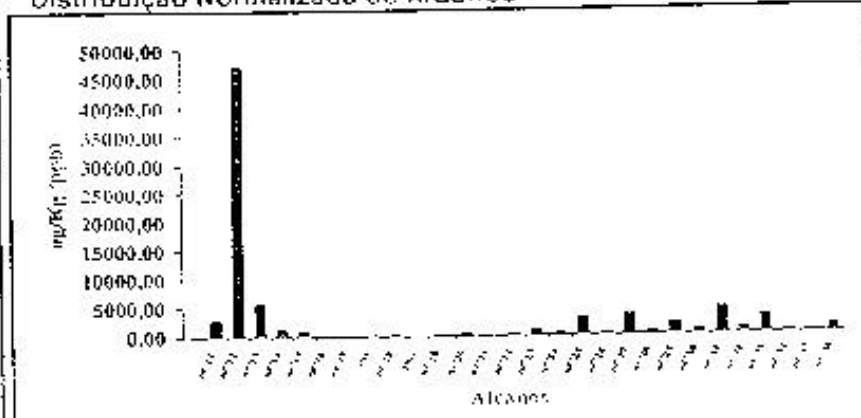
Referência: 16 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	2713,94
n C12	46883,74
n C13	5647,06
n C14	1019,37
n C15	765,64
n C16	53,63
n C17	42,37
Pri	59,88
n C18	47,33
Phy	N.D.
n C19	44,33
n C20	328,02
n C21	27,68
n C22	128,19
n C23	1036,48
n C24	234,10
n C25	2924,77
n C26	379,74
n C27	3344,03
n C28	375,78
n C29	1756,70
n C30	815,06
n C31	4410,13
n C32	1024,73
n C33	2955,12
n C34	436,87
n C35	208,82
n C36	1104,36
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	18772,97



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

Quantidades (ug/Kg, ppb)

SU nC20:	67	n-Alcanos:	78713,99	HTP:	639396,87
SU nC24:	62	HRP:	267896,66		
		UCM:	371700,01		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasoílina. Indicando também a possibilidade de contaminação por fonte biogênica.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br



Rua Professor Sakdanta, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

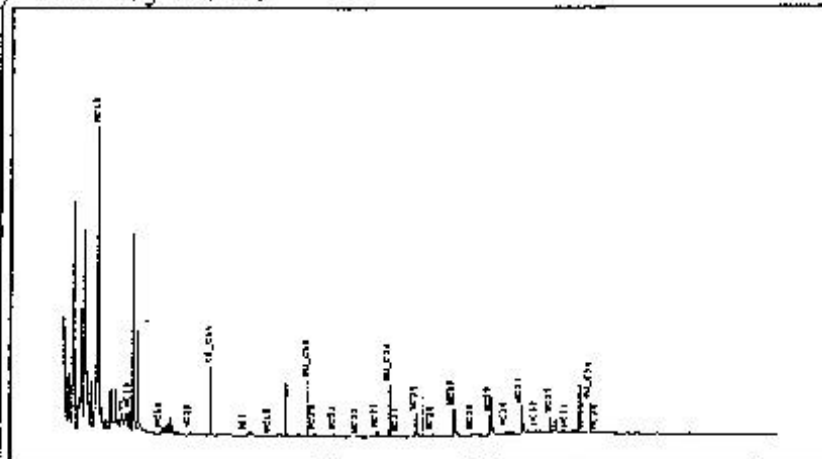
Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra: 6073E023 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (mL): 5,00

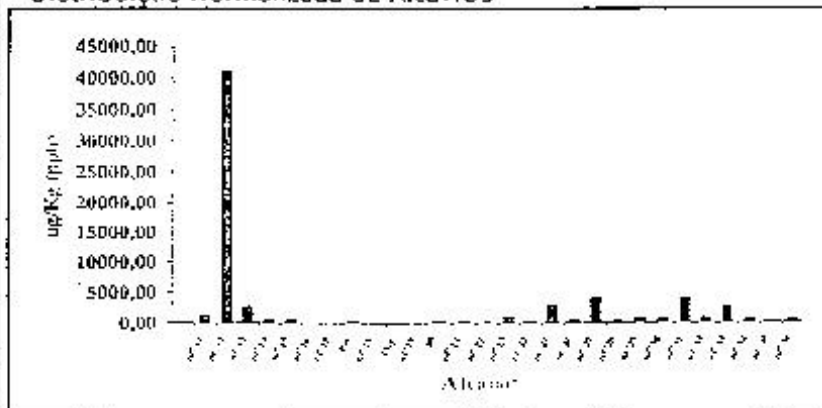
Referência: 17 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	1151,65
n C12	40984,62
n C13	2612,45
n C14	469,90
n C15	497,92
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pr <i>i</i>	200,77
n C18	43,29
Pl <i>y</i>	N.D.
n C19	N.D.
n C20	367,35
n C21	309,39
n C22	48,17
n C23	929,42
n C24	211,49
n C25	2977,06
n C26	366,78
n C27	4052,69
n C28	280,63
n C29	634,96
n C30	635,28
n C31	3991,47
n C32	829,52
n C33	2490,84
n C34	766,55
n C35	335,85
n C36	387,53
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	65005,00



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	90
SU nC24:	80

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	65405,83	HTP:	346560,22
HRP:	195649,22		
UCM:	151011,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos parafínicos eluindo na faixa de ebulição da gasolina, indicando também a possibilidade de contaminação por fonte biogênica.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



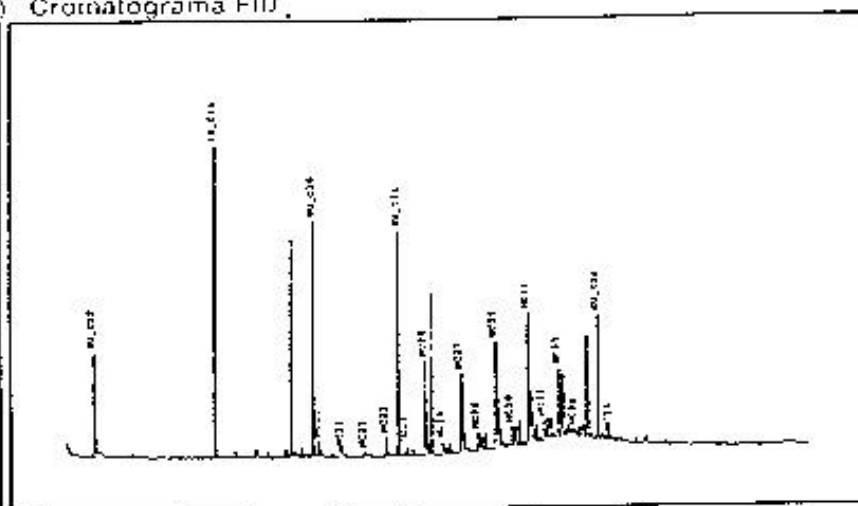
Rua Joaquim Távora 842
04015-013 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

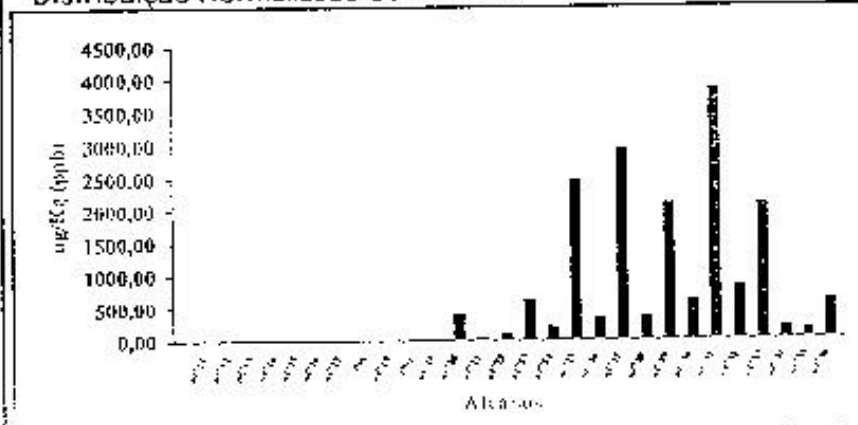
Amostra: 6073E024 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 18 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLTADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pr	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	396,74
n C21	30,02
n C22	78,67
n C23	608,50
n C24	193,67
n C25	2447,06
n C26	324,40
n C27	2929,58
n C28	361,76
n C29	2084,25
n C30	601,03
n C31	3836,82
n C32	797,51
n C33	2094,05
n C34	173,28
n C35	130,26
n C36	574,46
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	17662,65



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	85
SU nC24:	76

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	17662,65	HTP:	100919,38
HRP:	34162,38		
UCM:	66757,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22451-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105



Av. Paulista, 57
Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2225

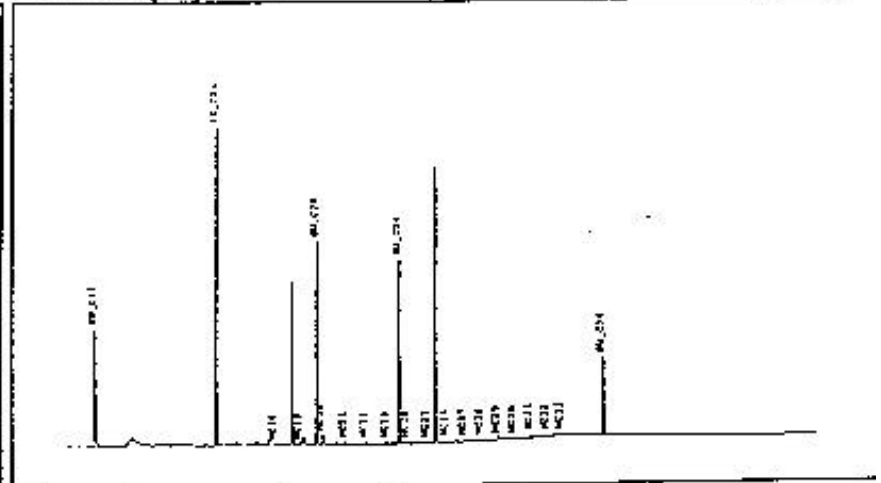
www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

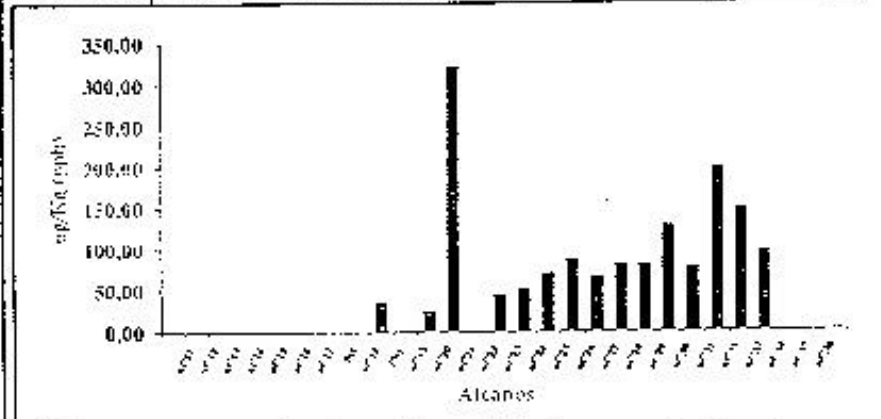
Amostra: 6073E025 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 19 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pr	N.D.
n C18	33,96
Phy	N.D.
n C19	24,29
n C20	319,88
n C21	N.D.
n C22	42,94
n C23	50,63
n C24	68,52
n C25	86,29
n C26	64,08
n C27	79,56
n C28	80,07
n C29	126,85
n C30	76,07
n C31	198,05
n C32	149,10
n C33	94,71
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	20,00
TOTAL:	1494,88



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	70
SU nC24:	59

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	1505,16	HTP:	54314,57
HRP:	5238,57		
UCM:	49076,00		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture
 HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
 HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
 SU - Surrogate
 IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Contato:

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Bolânico
tel.: 55 21 2141 1105

INMETRO 02.5014



São Paulo - SP

Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

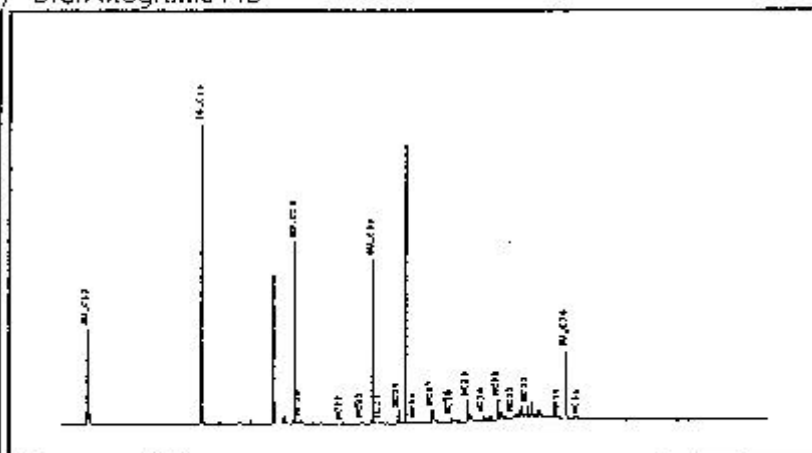
www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

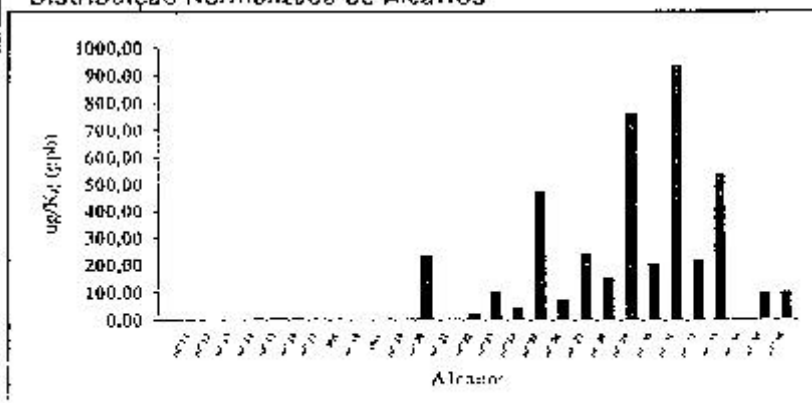
Amostra: 6073E026 Tipo de Amostra: S
 Cliente: SAPOTEC Quantidade (g): 5,00
 Referência: 20 / DATA: 29/09/03 / HORA: 15:40 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGERIO CARRARA

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	228,41
n C21	N.D.
n C22	20,09
n C23	99,71
n C24	42,96
n C25	474,55
n C26	69,21
n C27	241,37
n C28	149,15
n C29	756,27
n C30	204,99
n C31	935,52
n C32	214,18
n C33	536,11
n C34	N.D.
n C35	98,84
n C36	99,22
Limite Detecção:	20,00
TOTAL	4170,58



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	65
SU nC24:	65

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	4170,58	HTP:	73703,47
HRP:	9390,47		
UCM:	64313,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica possibilidade de contaminação por fonte vegetal, vegetais superiores (fonte biogênica)



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Botânico
tel.: 55 21 2141 1105

INMETRO CERTIFICADA



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

EMPRESA CERTIFICADA ISO-9001

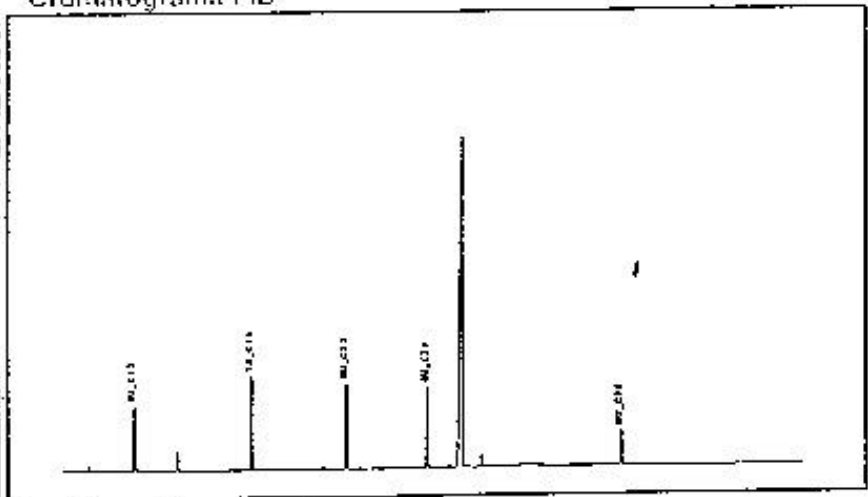
Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

Amostra: COB0796
Cliente: AS
Referência: Branco de água

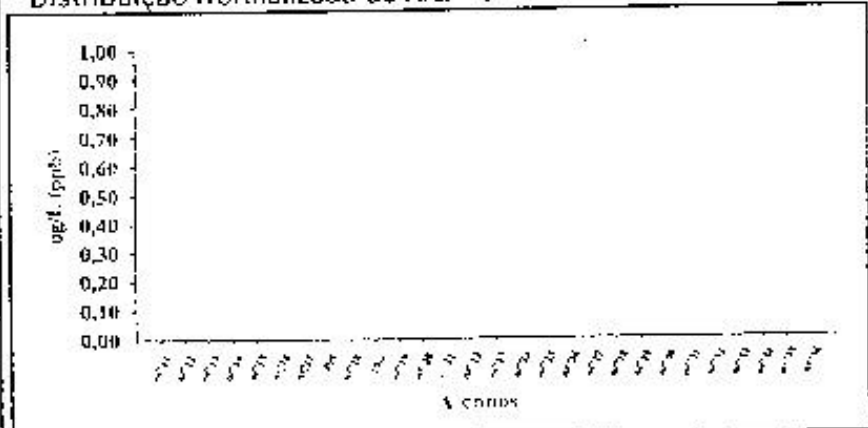
Tipo de Amostra: A
Quantidade (mL): 1000,00

Quantidade Alcanos (ug/L, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Phi	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	0,10
TOTAL	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	94
SU nC24:	92

Quantidades (ug/L, ppb)

n-Alcanos:	N.D.	HTP:	10,97
HRP:	10,97		
UCM:	N.D.		

Definições

UCM - Unresolved Complex Mixture

HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo

HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo

SU - Surrogate

IS - Padrão Interno



Analytical Solutions

Visite nosso site:

www.analyticalsolutions.com.br

INMETRO

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 - Jardim Bolônico
tel.: 55 21 2141 1105
www.analyticalsolutions.com.br



INMETRO

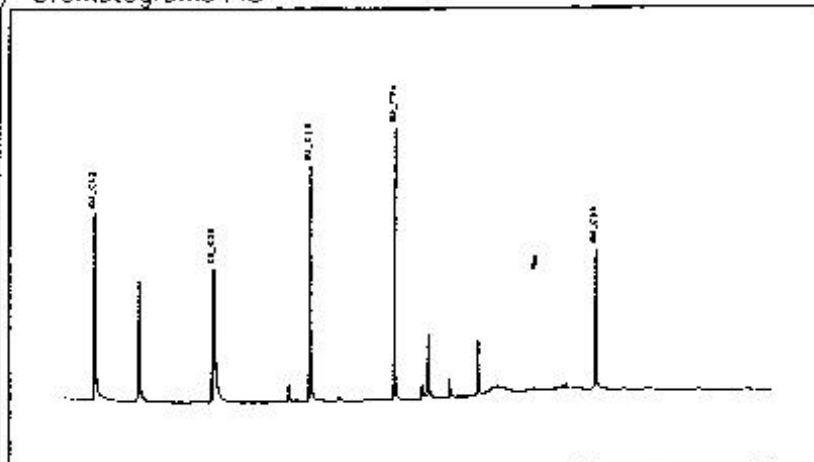
Rua Joaquim Távora 542
04015-011 - Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2225
www.dnv.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

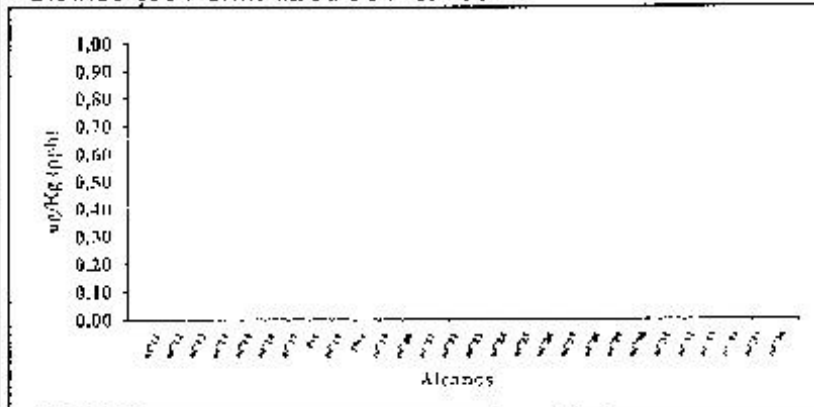
Amostra: COB0747 Tipo de Amostra: S
 Cliente: AS Quantidade (g): 30,00
 Referência: BRANCO DE SOLO

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Phy	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	3,00
TOTAL	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	101
SU nC24:	92

Quantidades (ug/Kg, ppb)

n-Alcanos:	N.D.	HTP:	90,57
HRP:	90,57		
UCM:	N.D.		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*

HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*

HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*

SU - *Surrogate*

IS - *Padrão Interno*



analytical solutions

analisando a natureza

ANÁLISE DE BTEX

Para: **ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE**

Data do recebimento da amostra: 20/08/2004

Data de Emissão do Relatório: 03/09/2004

Data da Coleta: 20/08/2004

Lista de Amostras

Nossa Referência	Sua Referência
0018284-37	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 01 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018285-42	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 02 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018286-56	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 03 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018287-63	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 04 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018288-75	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 05 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES

ANALYTICAL SOLUTIONS / Certificado de Análise

Todos resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão e protocolos internacionais USEPA 5021 e 8021.

Quaisquer desvios destes procedimentos serão descritos ao longo do texto.

Relatório escrito por Carla Gama Marques

CRQ 3ª Região 03212599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD

CRQ 3ª Região 03212398





analytical solutions

Química Analítica e Control de Qualidade
Perícia - Alimentos e Meio Ambiente

Resultados de análise, projeto 0408417

Amostra nº	BRANCO BLK0408417	01 0018284-37	02 0018285-42	03 0018286-56	0018287-63	0018288-75
Unidades	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
L.Q.M.	5,0	25,0	250,0	500,0	125,0	25,0
Benzeno	N.D.	14,1	140,3	1042,0	174,1	172,4
Tolueno	N.D.	75,8	1402,7	26125,1	1004,7	251,9
Etilbenzeno	N.D.	16,6	764,8	15037,7	326,2	224,1
m,p-Xilenos	N.D.	66,2	4981,2	46092,1	1885,0	99,5
o-Xileno	N.D.	59,5	4429,2	28055,8	1302,7	72,2
TOTAL BTEX	N.D.	232,3	11718,2	116352,8	4692,7	819,9
Padrões de Análise						
Recuperação (%) aaa-trifluor-tolueno (SUFR)	94	85	100	96	99	94

Observações:

- N.D. – não detectado acima do limite de detecção analítico;
- L.Q. M. – limite de quantificação do método analítico;
- Os brancos de análise foram satisfatórios, não apresentando nenhum interferente nas análises;
- Critério de aceitação: 60 – 120%





analytical solutions

analisando a natureza para melhorar a vida

ANÁLISE DE HIDROCARBÔNETOS TOTAIS DE PETRÓLEO (TPH)

Para: **ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE**

Data do recebimento da amostra: **20/08/2004**

Data de Emissão do Relatório: **03/09/2004**

Data da Coleta: 20/08/2004

Lista de Amostras

Nossa Referência	Sua Referência
0018284-37	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 01 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018285-42	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 02 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018286-56	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 03 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018287-63	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 04 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES
0018288-75	DATA DA COLETA: 20/08/2004 HORA DA COLETA: 15:00 ID AMOSTRA: 05 ID PROJETO: REDUC (TANQUE DE CLAROS) RESPONSÁVEL PELA COLETA: PATRÍCIA DE OLIVEIRA MORAES

ANALYTICAL SOLUTIONS / Certificado de Análise

Todos resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão e protocolos Internacionais USEPA 8015.

Quaisquer desvios destes procedimentos serão descritos ao longo do texto.

Relatório escrito por Carla Gama Marques

CRQ 3ª Região 03212599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD

CRQ 3ª Região 03212398

job 0408417 pag 1



• Rio de Janeiro RJ
R. Professor Saldanha, 115 Jardim Botânico
Tel: (55 21) 2141 1105 Fax: (55 21) 2538 4352
www.analyticalsolutions.com.br

Flórida
• São Paulo SP
Tel: (55 11) 5538 3226

• Florianópolis SC
Tel: (55 48) 232 8976

• Macaé RJ
Tel: (55 22) 2792 7104

• Piracicaba SP
Tel: (55 19) 3402 7073



analytical solutions

LABORATÓRIO DE ANÁLISES

Verificação de Processo no Laboratório de Via Úmida.

Código interno do projeto	0408417	Número de amostras manipuladas	05
Identificação das matrizes			
Solo	X	sedimento	
		resina	
		água	
		alimento	
		outras	
Observações			
Análise sensorial e visual das amostras			
Granulometria	Homogênea		Heterogênea X
Aparência / Fases	Homogênea	X	Heterogênea
Umidade	Úmida	X	Seca
Odor	Forte	Fraco	X Inodor X Indicativo
Observações	AS AMOSTRAS 0018285-42/0018287-63 APRESENTARAM ODORE FRACO DE HIDROCARBONETOS.		
Sólidos depositados	Não	Sim	Sólidos suspensos Não Sim
Responsável pela análise sensorial e visual das amostras	Luiz		





analytical solutions

www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

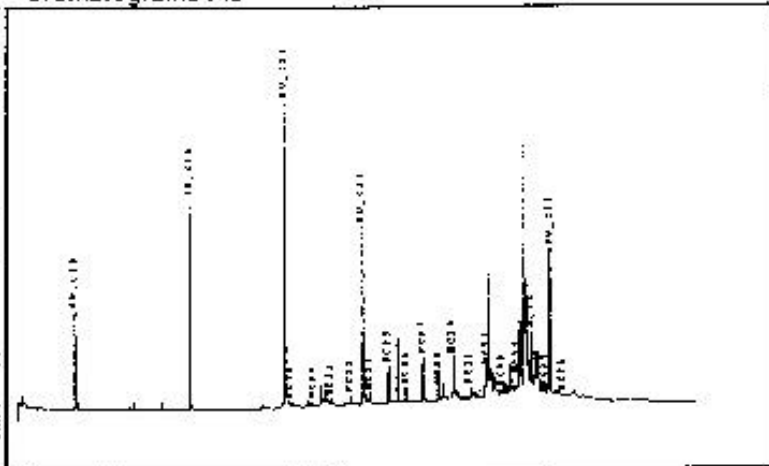
Amostra: **01** 001828437 Tipo de Amostra: Solo
 Cliente: ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE
 Referência: 1 Quantidade (g): 10,45

Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

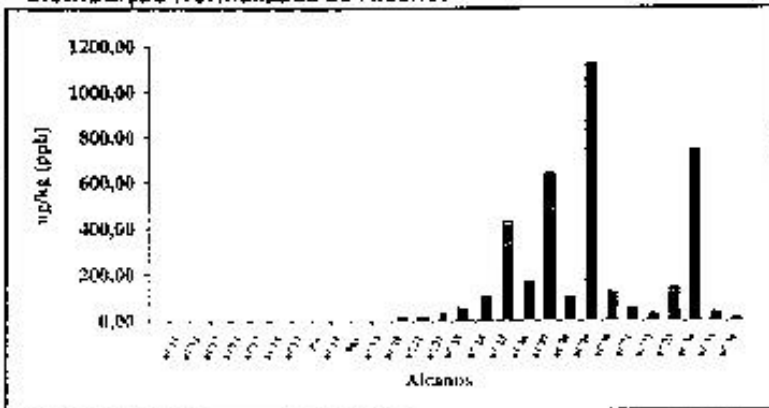
n C11	ND
n C12	ND
n C13	ND
n C14	ND
n C15	ND
n C16	ND
n C17	ND
Pr1	ND
n C18	ND
Phy	ND
n C19	ND
n C20	13,61
n C21	16,87
n C22	31,27
n C23	54,21
n C24	105,71
n C25	428,54
n C26	167,97
n C27	634,90
n C28	102,48
n C29	1117,43
n C30	121,52
n C31	52,56
n C32	28,96
n C33	138,63
n C34	740,24
n C35	35,45
n C36	15,41

Limite Detecção: 10,00
 IS (AI) 3804,75

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC24:	87
----------	----

Quantidades (ug/kg, ppb)

n-Alcanos:	3804,75	HTP:	67496,11
HRP:	17321,11		
UCM:	50175,00		

Definições

- UCM - Unresolved Complex Mixture
- HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
- HRP - Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo
- SU - Surrogate
- IS - Padrão Interno

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos provenientes de fonte natural, vegetais superiores (fonte biogénica). Não foi possível reportar a recuperação do SU_C20, devido co-eluição do mesmo com outro composto.





analytical solutions

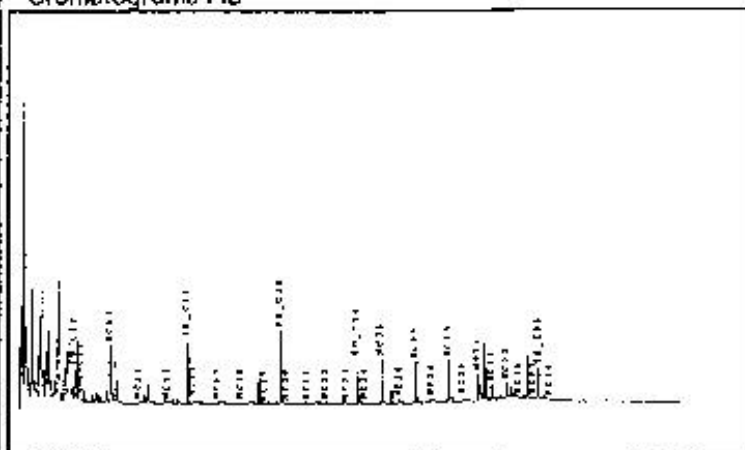
analisando a natureza

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

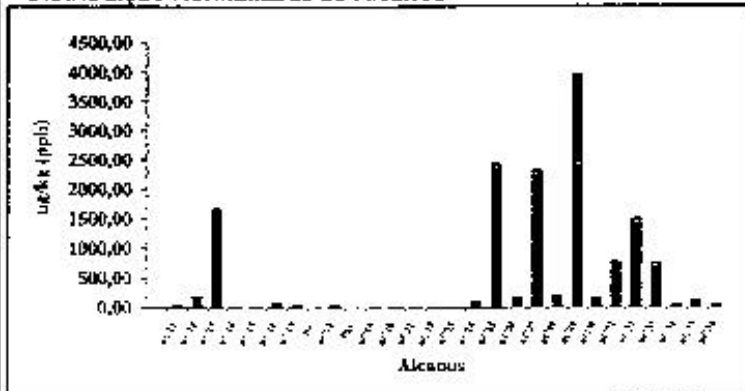
Amostra: 001828542 ^{c2} Tipo de Amostra: Solo
Cliente: ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE
Referência: 2 Quantidade (g): 10,23

Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	49,32
n C12	194,74
n C13	1665,16
n C14	18,66
n C15	10,83
n C16	92,75
n C17	46,51
Prí	ND
n C18	51,87
Pty	ND
n C19	10,22
n C20	10,36
n C21	24,05
n C22	20,30
n C23	23,33
n C24	97,99
n C25	2417,35
n C26	181,89
n C27	2310,31
n C28	209,88
n C29	3944,82
n C30	170,40
n C31	759,40
n C32	1490,34
n C33	747,76
n C34	56,34
n C35	114,15
n C36	58,16



Distribuição Normalizada de Alcanos



Limite Detecção: 10,00
SU_41 14776,98

Recuperação (%)

SU nC24: 77

Quantidades (ug/kg, ppb)

n-Alcanos: 14776,98 HTP: 127989,69
HRP: 71751,69
UCM: 56238,00

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
SU - *Surrogate*
IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de gasolina e de compostos provenientes de fonte natural, vegetais superiores (fonte biogênica). Não foi possível reportar a recuperação do SU_C20, devido co-eluição do mesmo com outro composto.

job 0408417 pag 4



Rio de Janeiro RJ
R. Professor Saldanha 115 Jardim Botânico
Tel (55 21) 2141 1105 Fax (55 21) 2529 4352
www.analyticalsolutions.com.br

Filiais

São Paulo SP (55 11) 5539-2225
Florianópolis SC (55 48) 327-8076
Niterói RJ (55 22) 2763 7604
Piracicaba SP (55 19) 3402 7073



analytical solutions

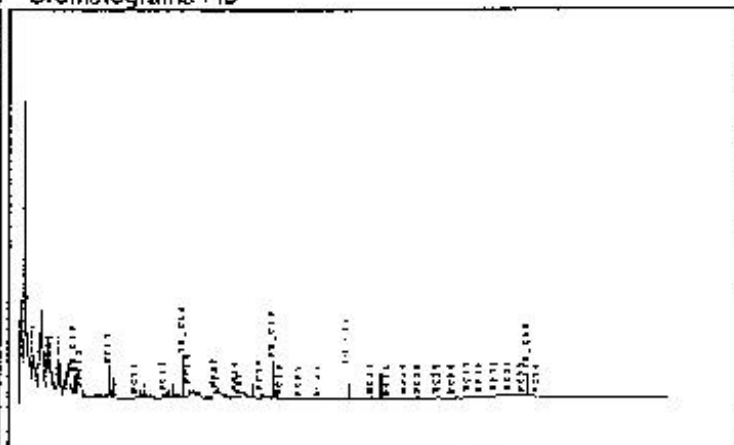
soluções analíticas

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

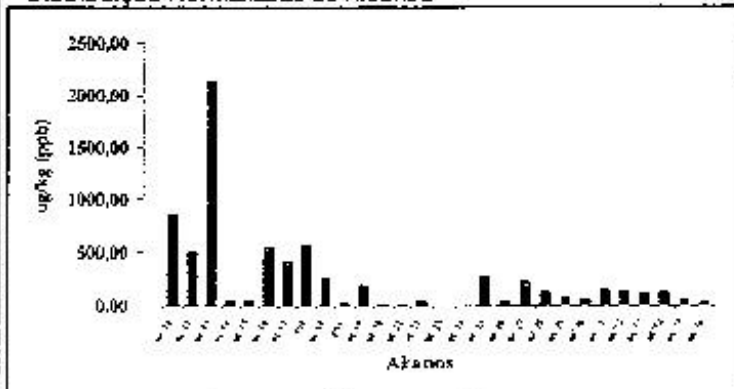
Amostra: 001828656 Tipo de Amostra: Solo
 Cliente: ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE
 Referência: 3 Quantidade (g): 10,20

Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	857,29
n C12	499,36
n C13	2139,05
n C14	60,08
n C15	53,17
n C16	553,15
n C17	415,18
PrI	573,39
n C18	264,84
Phy	38,27
n C19	194,09
n C20	20,85
n C21	21,12
n C22	44,77
n C23	ND
n C24	ND
n C25	269,33
n C26	41,22
n C27	222,23
n C28	130,90
n C29	72,75
n C30	53,18
n C31	144,20
n C32	139,54
n C33	121,34
n C34	128,62
n C35	51,98
n C36	32,81
Limite Detecção:	10,00
LOD:	7142,70



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	95
SU nC24:	82

Quantidades (ug/kg, ppb)

n-Alcanos:	6531,04	HTP:	115250,03
HRP:	51456,03		
UCM:	53794,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos provenientes de derivado de petróleo, apresentando n-alcenos de C11 a C36.

Job 0408417 pag 5



Rio de Janeiro RJ
 R. Professor Saldanha, 115 Jardim Botânico
 Tel (55 21) 2441 1105 Fax (55 21) 2539 4353
 www.analyticalsolutions.com.br

Filial

• São Paulo SP (55 11) 5539 2226
 • Florianópolis SC (55 48) 232 8076
 • Macaé RJ (55 22) 2763 7504
 • Foz de Iguaçu SP (55 19) 3402 7573



analytical solutions

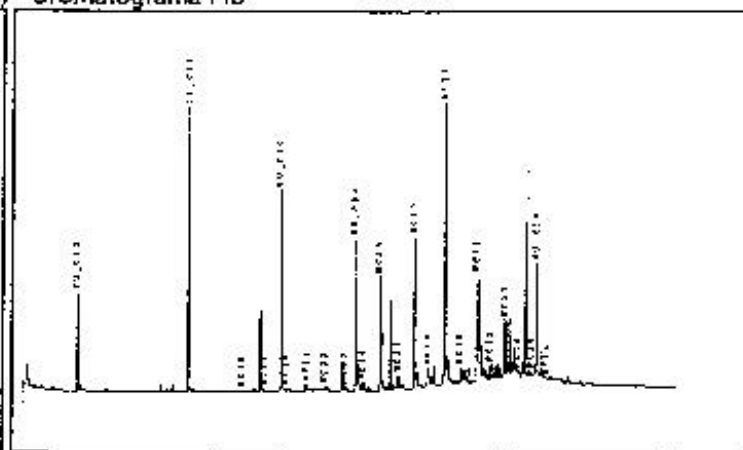
Análises em Laboratório

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

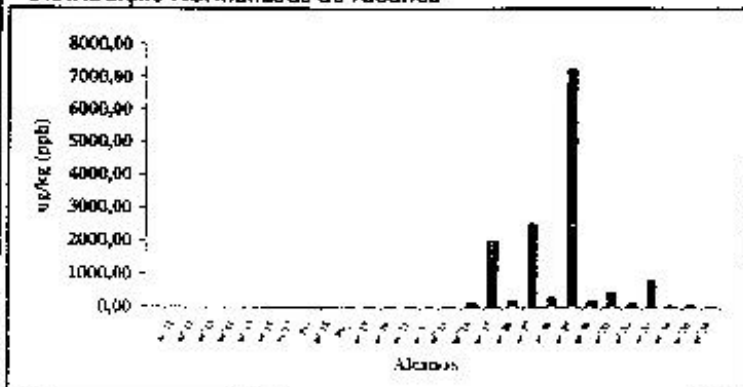
Amostra: 001828763 Tipo de Amostra: Solo
 Cliente: ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE
 Referência: 4 Quantidade (g): 10,11

Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	ND
n C12	ND
n C13	ND
n C14	ND
n C15	ND
n C16	ND
n C17	ND
Pr	ND
n C18	13,35
Phy	ND
n C19	12,55
n C20	17,12
n C21	30,74
n C22	34,01
n C23	35,41
n C24	114,07
n C25	1988,16
n C26	226,76
n C27	2501,05
n C28	298,00
n C29	7220,30
n C30	219,23
n C31	470,70
n C32	123,65
n C33	836,02
n C34	50,99
n C35	98,41
n C36	37,03
Limite Detecção:	10,00
10:74:	14327,54



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC20:	80
SU nC24:	59

Quantidades (ug/kg, ppb)

n-Alcanos:	14327,54	HTP:	80810,70
HRP:	29277,70		
UCM:	51333,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
 HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
 HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
 SU - *Surrogate*
 IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos provenientes de fonte natural, vegetais superiores (fonte biogênica).

Job 0408417 pag 6



Rio de Janeiro RJ
 R. Professora Saldanha 115 Jardim Botânico
 Tel: (55 21) 2141 1105 Fax: (55 21) 2536 4353
 www.analyticalsolutions.com.br

Filiais

São Paulo SP - (55 11) 5535-2700
 Florianópolis SC - (55 48) 232 8076
 Natal RJ - (55 22) 2763 7504
 Piracicaba SP - (55 18) 3402 7073



analytical solutions

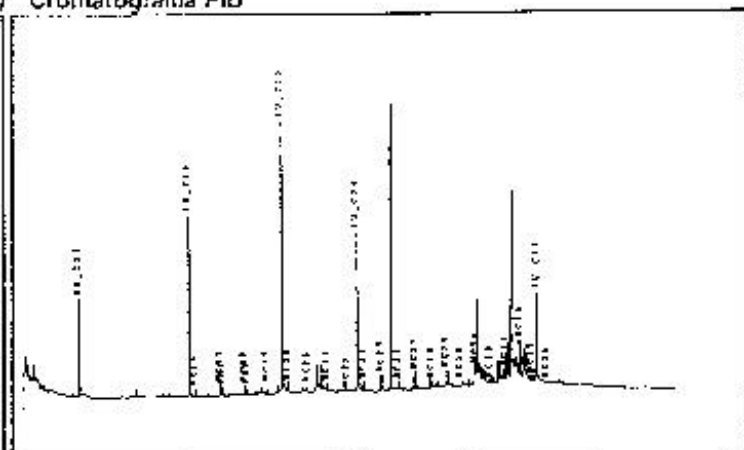
www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

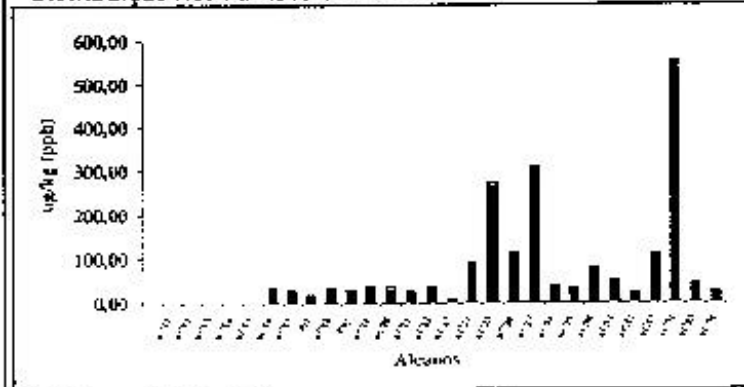
Amostra: 001828875 Tipo de Amostra: Solo
Cliente: ANTROPOSPHERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE
Referência: 5 Quantidade (g): 10,35

Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	ND
n C12	ND
n C13	ND
n C14	ND
n C15	ND
n C16	34,96
n C17	29,62
Pri	17,97
n C18	35,96
Phy	31,02
n C19	39,65
n C20	38,18
n C21	25,98
n C22	36,98
n C23	10,64
n C24	94,01
n C25	272,69
n C26	115,15
n C27	308,25
n C28	41,10
n C29	33,44
n C30	80,21
n C31	50,22
n C32	25,20
n C33	112,52
n C34	552,36
n C35	41,52
n C36	27,13
Limite Detecção:	10,00
ULAL	2058,93



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU nC24:	55
----------	----

Quantidades (ug/kg, ppb)

n-Alcanos:	2009,95	HTP:	66417,79
HRP:	17330,79		
UCM:	51087,00		

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*
HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*
HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*
SU - *Surrogate*
IS - *Padrão Interno*

Observação

O perfil cromatográfico indica presença de compostos provenientes de fonte natural, vegetais superiores (fonte biogênica). Não foi possível reportar a recuperação do SU_C20, devido co-eluição do mesmo com outro composto.

Job 0408417 pag 7



Rio de Janeiro RJ
R. Professor Saldanha - 115 Jardim Botânico
Tel: (55 21) 2141 1105 Fax: (55 21) 2539 4353
www.analyticalsolutions.com.br

Flak

São Paulo SP
Florianópolis SC
Maceió RJ
Piracicaba SP

(55 11) 5503-2226

(55 48) 210 8376

(55 22) 2763 7504

(55 19) 3402 7673



analytical solutions

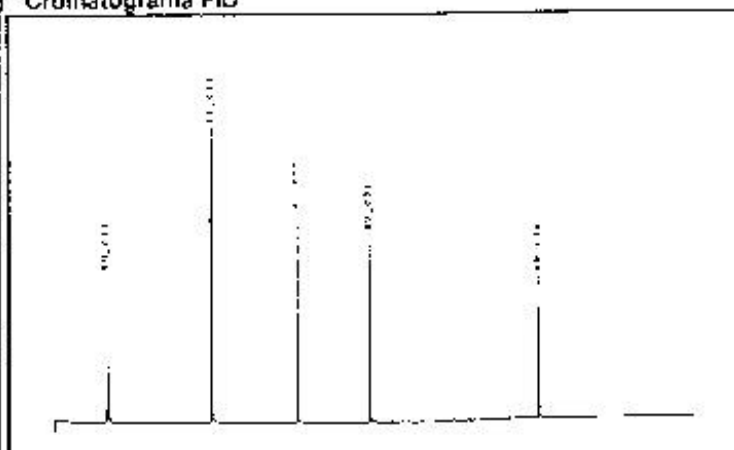
www.analyticalsolutions.com.br

Análise de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo - HTP

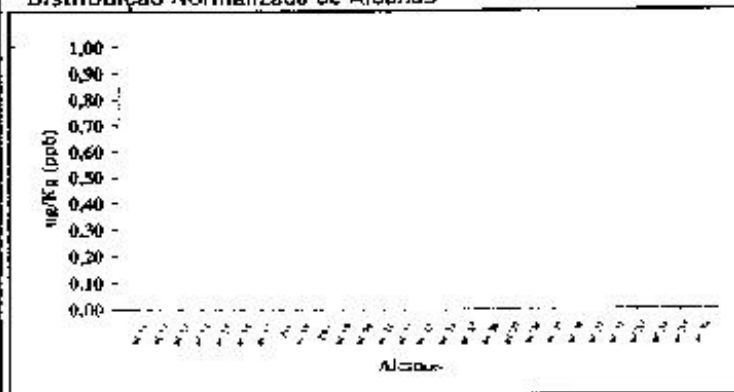
Amostra: COB1439 Tipo de Amostra: S
Cliente: AS Quantidade (g): 50,00
Referência: BRANCO DE SOLIDO

Quantidade Alcanos (ug/Kg, ppb) Cromatograma FID

n C11	N.D.
n C12	N.D.
n C13	N.D.
n C14	N.D.
n C15	N.D.
n C16	N.D.
n C17	N.D.
Pri	N.D.
n C18	N.D.
Pbi	N.D.
n C19	N.D.
n C20	N.D.
n C21	N.D.
n C22	N.D.
n C23	N.D.
n C24	N.D.
n C25	N.D.
n C26	N.D.
n C27	N.D.
n C28	N.D.
n C29	N.D.
n C30	N.D.
n C31	N.D.
n C32	N.D.
n C33	N.D.
n C34	N.D.
n C35	N.D.
n C36	N.D.
Limite Detecção:	2,00
TOTAL	N.D.



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

Quantidades (ug/Kg, ppb)

SU nC20:	74	n-Alcanos:	N.D.	HTP:	N.D.
SU nC24:	74	HRP:	N.D.	UCM:	N.D.

Definições

UCM - *Unresolved Complex Mixture*

HTP - *Hidrocarbonetos Totais do Petróleo*

HRP - *Hidrocarbonetos Resolvidos do Petróleo*

SU - *Surrogate*

IS - *Padrão Interno*

job 0408417 pag 8



Rio de Janeiro RJ
R. Professor Saldaña, 115 - Jardim Botânico
Tel: (55 21) 2141-1100 Fax: (55 21) 2539-4352
www.analyticalsolutions.com.br

Filiais
• São Paulo SP • Florianópolis SC • Macaé RJ • Piracicaba SP
(55 11) 5535-2226 (55 48) 232-8876 (55 22) 2762-7504 (55 19) 3402-7072

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 55681

CONTRATANTE: ANTROPHOSFERA INSTITUTO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MEIO AMBIENTE

ENDEREÇO: Av. Primavera, 109

UF: RJ

CIDADE: Duque de Caxias

OBJETIVO DA ANÁLISE: Exames Orgânicos

MATRIZ: Água

IDENTIFICAÇÃO ECOLABOR: 52680 & 52693

DATA DE ENTRADA NA EMPRESA: 29/09/04

DATA DE EMISSÃO DO RELATÓRIO DE ENSAIO: 15/10/04

DADOS DE COLETA

DATA DE COLETA: 28/09/04

RESULTADOS

PARÂMETROS	UNIDADES (Amplificação)	L.D.	PM 01A	PM 01 D	PM 02	PM 03	PM 04	PM 05	PM 06	PM 07	PM 08	PM 09
			Hidroplan 10:00 hrs	Hidroplan 10:10 hrs	Sapotec 10:20 hrs	Sapotec 10:30 hrs	Sapotec 10:40 hrs	Sapotec 10:50 hrs	Sapotec 11:00 hrs	Sapotec 11:10 hrs	Sapotec 11:20 hrs	Sapotec 11:30 hrs
TPH	µg/L	2300	5934,20	298437,50	4160,10	31964,00	59743,40	101502,40	84751,60	27924,20	2852,10	47797,70
Benzeno	µg/L		n.d.	n.d.	01	2657	5176	2829	13590	1255	n.d.	6360
Tolueno	µg/L	1	n.d.	7	n.d.	34386	20635	16837	30666	5769	n.d.	27896
Etilbenzeno	µg/L	1	n.d.	n.d.	127	12314	3109	3696	3724	1435	n.d.	4094
Xileno	µg/L	1	n.d.	n.d.	408	73946	17504	23919	20369	7975	n.d.	19766

PARÂMETROS	UNIDADES	L.D.	PM 10 Sapotec 11:40 hrs	PM 11 Sapotec 11:50 hrs	PM 12 Sapotec 12:00 hrs	PM 01 Hidroplan 12:10 hrs
TPH	µg/L	2000	29769	188045	28739	n.d.
Benzeno	µg/L	1	2144	4142	1127	123
Tolueno	µg/L	1	7340	20079	7021	n.d.
Etilbenzeno	µg/L	1	1475	6513	2088	91
Xileno	µg/L	1	9520	31111	10186	322

Obs.: 1. Métodos Analíticos: DTEX – TLABV11017R03; Método de Referência 8015 B – Cromatografia Gasosa /FID – Headspace;

2. Fator de diluição igual a 1.
3. L.D.: Limite de detecção do método.
4. n.d.: Não detectado.

REFERÊNCIAS:

- ANVVA – APHA – WPCl Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 20a Edição
- USEPA, SW 846.

- * Registro Conselho Regional de Química - 4ª Região - 9090 - F
- * Certificado de Anotação de Responsabilidade - ART - Nº 3897/2004

José Silvestre C. da Faria - Gerente Técnico
CRO 4ª Reg. nº 04212316

Este relatório de análise só pode ser reproduzido integralmente, e reprodução em partes deve se dar somente com autorização prévia por escrito da
Ecobior.



Analytical Solutions

Visite nosso site:
www.analyticalsolutions.com.br

Rua Professor Saldanha, 115
22461-220 – Jardim Botânico
tel.: 55 21 2579 1052



Rua Joaquim Távora 842
04015-011 – Vila Mariana
tel.: 55 11 5539 2226

ANÁLISE DE BENZENO, TOLUENO, ETIL. BENZENO E XILENOS (BTEX) PARA: SAPOTEC

Data de Recebimento de Amostra: 29/09/2003

Data de Emissão do relatório: 30/10/2003

Data da Coleta: 29/09/2003

Lista de Amostras

Nossa Referência	Sua Referência
6073E002	PI / DATA: 29/09/03 / HORA: 15:40 / MATRIZ: ÁGUA
6073E003	PE - 01 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E004	PE - 02 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E005	PE - 03 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E006	PE - 04 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: ÁGUA
6073E007	01 / DATA: 29/09/03 / HORA: 13:30 / MATRIZ: SOLO
6073E008	02 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E009	03 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E010	04 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E011	05 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E012	06 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E013	07 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E014	08 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E015	09 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA
6073E016	10 / DATA: 29/09/03 / MATRIZ: SOLO / COLETADO POR: ROGÉRIO CARRARA

ANALYTICAL SOLUTIONS / Certificado de Análise

Todos resultados analíticos apresentados foram obtidos de acordo com o procedimento de operação laboratorial padrão contidos no SOP #1 e protocolos internacionais USEPA 5021 e 8021.

Quaisquer desvios destes procedimentos serão descritos ao longo do texto.

Relatório escrito por Carla Gama Marques
CRQ 3ª Região 03212599

Relatório checado por Gabriela Kernick Carvalhaes, PhD
CRQ 3ª Região 03212398