

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**



**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DA ÁREA DO BANHADO 4 AFETADA POR
VAZAMENTO DE PETRÓLEO – REPAR, ARAUCÁRIA, PR**

LILIAN CRISTIANE ALBARELLO

NOME DO ORIENTADOR:

Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Antonio Pedro Viero

Prof. Dr. Nelson Amoretti Lisboa

COMISSÃO DE PROJETOS TEMÁTICOS

Prof. Dr. Marcus Vinicius Dorneles Remus

Prof. Dr. Rualdo Menegat

Prof. Dra. Andréa Ritter Jelinek

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia apresentado na forma de monografia, junto à disciplina de Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Geólogo.

Porto Alegre, novembro de 2008

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto, pela orientação e dedicação.

À minha mãe pelo amor, apoio e confiança sempre.

Ao Lucas, pela paciência e carinho nos momentos de “turbulência”. Amo este menino.

À minha irmã, Gringa, pelos conselhos, pela paz e alegria transmitida.

Às minhas colegas do coração Josy, Mari e Dea, pela parceria ao longo de 5 anos, muitas experiências compartilhadas, nossa amizade é pra sempre.

À equipe NARA, Lucas, Urso (Arthur), Mateus, Marchezan, pela amizade e ajuda na execução dos trabalhos na REPAR.

Ao Prof. Dr. Ari Roisenberg por emprestar o Espectrofotômetro HACH DR/2010, e à Larissa por me ensinar usá-lo.

Ao Julio do laboratório de geoquímica pelo auxílio na preparação de amostras de água.

RESUMO

O Banhado 4 foi afetado, em 2000, pelo derrame de óleo na Refinaria Getúlio Vargas (Araucária, PR). Este estudo é o 1º efetuado após 3 anos em que acesso e o manejo do banhado foram interditados por questões legais. Os objetivos são avaliar as condições ambientais atuais do banhado e contribuir para o conhecimento da atenuação natural em banhado contaminado por hidrocarbonetos. Foram amostrados 30 piezômetros no banhado e 8 entre este e o rio Barigüi. A amostragem de solo foi efetuada nos horizontes A e B, níveis intermediário (~1m) e profundo (~2,5m). Foram analisados HPA, TPH, BTEX e metais no solo e na água subterrânea. Parâmetros físico-químicos e de atenuação natural (Fe^{+2} , nitrato, sulfato e Mn) na água foram analisados no campo. Os resultados foram comparados com os do ponto branco, com dados anteriores e valores de referência de qualidade ambiental. Na água subterrânea do banhado, os hidrocarbonetos não foram detectados ou ocorrem com concentrações inferiores a valores de intervenção, mas os níveis de *background* ainda não foram atingidos nos poços mais rasos. No solo, as concentrações de hidrocarbonetos aumentam do nível mais profundo até o horizonte B, mas sem atingir valores de intervenção. No horizonte A, as concentrações de TPH são bem maiores e superam o valor de intervenção em 3 locais. Na água subterrânea ocorrem pontualmente concentrações superiores aos valores de intervenção para Pb, As e Hg e sistematicamente para Fe, Ni e Mn. No solo, valores acima de intervenção foram detectados para Ni e Ba. Nenhuma ligação foi estabelecida entre a distribuição atual dos metais na água e solo e o óleo derramado. Não há contaminação na faixa entre o banhado e o rio Barigüi. Redução de sulfato e de Fe^{3+} são os processos de biodegradação natural que ocorrem atualmente. O 1º foi acentuado pela inundação constante do banhado nos últimos 3 anos. A falta de manejo impediu a remoção do óleo aderido à matéria orgânica que ocorre em grande quantidade no horizonte A do banhado. A retomada do manejo é fortemente recomendada.

Palavras-chave: contaminação, hidrocarboneto, banhado, atenuação natural, avaliação ambiental.

ABSTRACT

The Wetland 4 was affected, in 2000, for the oil spill in Refinaria Getúlio Vargas (Araucária, PR). This study is the 1^o made after 3 years when the access and handling of the wetland were banned for legal questions. The objectives are to assess the environmental conditions of the current Wetland and contribute to the knowledge of natural attenuation in wetland hydrocarbon-contaminated. Thirty piezometer in wetland and 8 between the wetland and river Barigui were sampled. The sampling of soil was done in the A and B horizons, intermediate levels (~ 1m) and deep (~ 2.5m). HPA, TPH, BTEX and metals in soil and groundwater were analyzed. Physical and chemical parameters and of natural attenuation (Fe^{+2} , nitrate, sulphate and Mn) in water were analyzed in the field. The results were compared with white point, with previous facts and reference values for environmental quality. In groundwater of wetland, the hydrocarbons weren't detected or occur at concentrations below levels of intervention, but the levels of background have not yet been reached in wells more shallow. In soil, the concentrations of hydrocarbons increase of deeper level to the B horizon, but without reach values of intervention. On the horizon A, the TPH concentrations are much higher and exceed the value of intervention in 3 places. Punctually occur in groundwater concentrations higher than the values of internention for Pb, As and Hg and systematically for Fe, Ni and Mn. On the soil, values above the intervention were detected for Ni and Ba. No connection was established between the current distribution of metals in water and soil and the oil spilled. There isn't contamination in the range between the wetland and river Barigui. Reduction of sulfata and Fe^{3+} are the natural degradation processes that are currently. The 1st was marked by constant flood of wetland in the last 3 years. The lack of management prevented the removal of the oil adhered to the organic matter that occurs in large quantities on the horizon A of the wetland. The resumption of management is strongly recommended.

Key words: contamination, hydrocarbon, wetland, natural attenuation, environmental assessment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de localização da refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR _____	11
Figura 2: Área afetada pelo vazamento (modificado de Melo 2001). _____	12
Figura 3. Mapa Geológico Regional (Mônaco et al. 1974 apud Melo, 2006) _____	17
Figura 4. Comparação das concentrações de BTEX na água subterrânea do Banhado 4 nas campanhas efetuadas antes e após a implantação do sistema de remediação (Simpósio do Iguçu, 3. Araucária, PR. 2005)._____	19
Figura 5. Comparação das concentrações de TPH na água subterrânea do Banhado 4, Scraper, Banhados 1, 2 e 3, nas campanhas efetuadas antes e após a implantação do sistema de remediação (Simpósio do Iguçu, 3. Araucária, PR. 2005). _____	20
Tabela 1. Profundidade (m) dos filtros dos poços multi-níveis. _____	20
Figura 6. Comparação das análises químicas de abril de 2004 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 com os valores de intervenção da Lista Holandesa. _____	22
Tabela 2 – Reações estequiométricas de biodegradação do benzeno e tolueno utilizando diferentes de receptores de elétrons. _____	24
Figura 7. Vista em planta de uma pluma de hidrocarbonetos sendo biodegradada (Fonte: Apud Azadpour-Keeley et al., 1999). _____	25
Figura 8. Figura ilustrativa do plano de amostragem. _____	29
Figura 9. Desenho esquemático dos poços multi-níveis _____	31
Figura 10. Célula de fluxo utilizada para medição dos parâmetros físico-químicos da água subterrânea durante a amostragem. _____	33
Figura 11. Parâmetros de atenuação natural analisados em Espectrofotômetro HACH DR/2010 _____	34
Figura 12. Perfuração com PVC cravado por percussão para amostragem de solo. _____	36
Figura 13. Limpeza do testemunho pela remoção das partes externas. ____	37
Figura 14. Fotografias de testemunhos de solo coletados no entorno dos poços multi-níveis BH-7 e BH-9. _____	38

Figura 15. Fotografias de testemunhos de solo coletados no entorno dos poços multi-níveis BH-8 e BH-2. _____	39
Figura 16. Cano de PVC revestido com saco plástico, para diminuir o contato da água com o equipamento _____	40
Figura 17. (A) saco plástico sendo retirado, (B) cano limpo após ser retirado o saco plástico _____	41
Figura 18. Amostra argilosa sendo retirada do cano por pressão manual. _____	41
Figura 19. Cano de onde foi retirada a parte central da amostra arenosa. _____	42
Figura 20. Esquema de um ICP (Hinrichs, Ruth, 2007. Apostila de aula). _____	48
Figura 21. Fonte de excitação (lâmpada de cátodo oco), região de absorção (chama) e monocromador/detector da radiação característica (Hinrichs, Ruth, 2007. Apostila de aula). _____	49
Figura 22. Ocorrência de filme de óleo em fase livre no Furo 5 perfurado no entorno do poço BH-08. _____	53
Figura 23. (A) local escolhido para cravar o cano, (B) a superfície do local é limpa, (C) cano sendo cravado, (D) o cano sendo retirado cuidando sempre para não perder a amostra, (E) o buraco com água após a retirada do cano, (F) tigela com amostra tapada com papel alumínio. _____	56
Figura 24. Amostragem de solo superficial fora da área pisoteada. _____	57
FIGURA 25. Comparação das análises químicas de março de 2007 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção prevenção. _____	64
FIGURA 26. Comparação das análises químicas de julho de 2007 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção e prevenção. _____	64
Figura 27. Diagramas normalizando as concentrações das amostras de solo rasas (A), intermediárias (B) e profundas (C) em relação às concentrações das respectivas amostras do ponto branco. _____	68
Figura 28. Diagrama normalizando as concentrações das amostras de solo 0,10m em relação às concentrações das amostras 0,20m do ponto branco _____	69
Figura 29. Concentrações de metais na água subterrânea normalizadas em relação aos valores do VF _____	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Profundidade (m) dos filtros dos poços multi-níveis _____	20
Tabela 2. Reações estequiométricas de biodegradação do benzeno e tolueno utilizando diferentes de receptores de elétrons _____	24

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO _____	10
2. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E ACESSOS _____	13
3. OBJETIVOS E METAS _____	14
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	15
4.1. GEOLOGIA REGIONAL _____	15
4.2. O BANHADO 4 E A EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ATÉ 2004	17
4.3. ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO _____	22
5. METODOLOGIA _____	27
5.1. PLANO DE AMOSTRAGEM _____	27
5.1.1. CONSTRUÇÃO DE PIEZÔMETROS _____	29
5.1.2. AMOSTRAGEM DE ÁGUA SUBTERRÂNEA _____	31
5.1.3. ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO _____	33
5.1.4. AMOSTRAGEM DE SOLO _____	35
5.2. METODOLOGIA PÓS-CAMPO _____	42
5.2.1. ANÁLISES LABORATORIAIS _____	42
5.2.2. TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS ____	50
6. TRABALHOS DE CAMPO _____	51
6.1. PRIMEIRA CAMPANHA _____	51
6.1.1. ÁGUA SUBTERRÂNEA _____	51
6.1.2. SOLO _____	52
6.2. SEGUNDA CAMPANHA _____	53
6.2.1. ÁGUA SUBTERRÂNEA _____	54
6.2.2. SOLO _____	54
6.3. TERCEIRA CAMPANHA _____	55

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
7.1. VALORES DE FUNDO	58
7.2. QUALIDADE DAS ANÁLISES	58
7.3. DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS E METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DO BANHADO 4 E NA FAIXA ENTRE O BANHADO E O RIO BARIGÜI (FAIXA BB)	59
7.4. DISTRIBUIÇÃO DOS CONTAMINANTES NO SOLO NO ENTORNO DOS POÇOS MULTI-NÍVEIS DO BANHADO 4	61
7.5. EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO	63
7.6. DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ATENUAÇÃO NATURAL NA ÁGUA DOS POÇOS DO BANHADO 4	70
8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho está relacionado ao estudo de uma área atingida por vazamento de petróleo. O derrame aconteceu na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) (Fig. 1), no município de Araucária no estado do Paraná, no dia 16 de julho de 2000, e é o maior registrado em área continental no Brasil, com cerca de 4 milhões de litros de óleo. O local do vazamento foi o *scraper* (ponto de ligação do oleoduto com a refinaria), situado na cabeceira do arroio Saldanha. O óleo escorreu por uma encosta, atingiu o arroio e percorreu os 2,25km de sua extensão, extravasando o canal e contaminando áreas de banhados até atingir o rio Barigüi. O óleo percorreu 5km no rio Barigüi, atingiu o rio Iguaçu e foi detido somente a 40km a jusante da foz do rio Barigüi. A área mais afetada pelo vazamento, denominada Ponto Zero (Fig. 2), compreende do *scraper* até a foz do arroio Saldanha e divide-se em 5 setores: encosta do *scraper* e Banhados 1, 2, 3 e 4. A superfície contaminada tem um total de 17,70ha.

O Ponto Zero foi monitorado desde 2000 até o início de 2004, quando o ingresso em grande parte da área foi proibido devido a problemas judiciais relacionados à sua posse. Recentemente, o Ministério Público determinou que a REPAR retomasse o monitoramento, independentemente da questão sobre a posse da área. Neste sentido, a REPAR contratou o Núcleo de Avaliação e Remediação Ambiental (NARA) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), através da Fundação de Apoio da UFRGS (FAURGS), para executar um Programa de Monitoramento Ambiental de solo, sedimento, água subterrânea e água

superficial (PMA) e assim, avaliar as atuais condições ambientais do Ponto Zero. Os dados levantados pelo PMA foram utilizados para a realização de dois trabalhos de graduação do Curso de Geologia da UFRGS que enfocam, respectivamente, os dois setores mais afetados no Ponto Zero: a área da encosta do *scraper* (trabalho de Lucas Puerari) e o Banhado 4 (este trabalho).

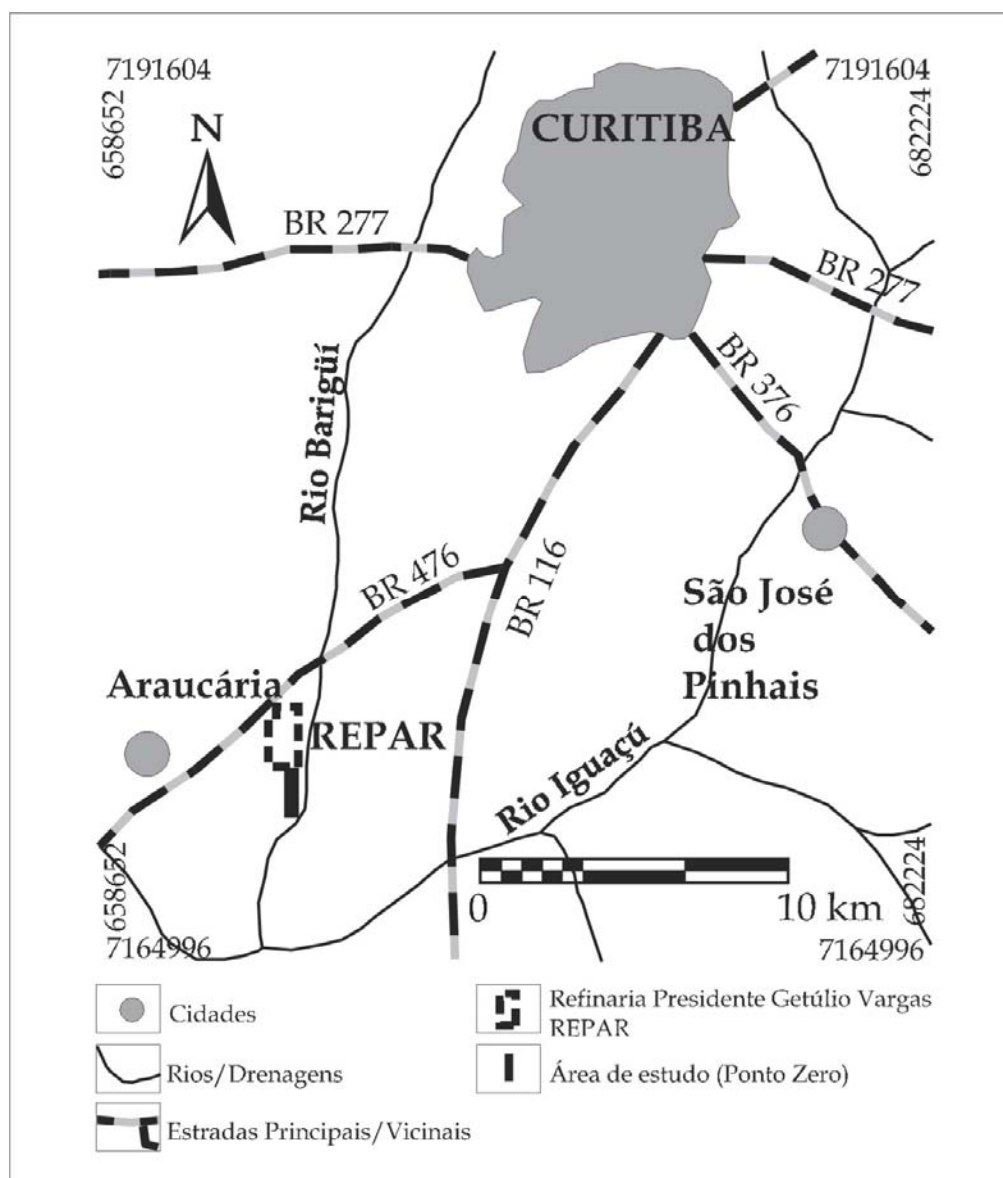


Figura 1. Mapa de localização da refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR

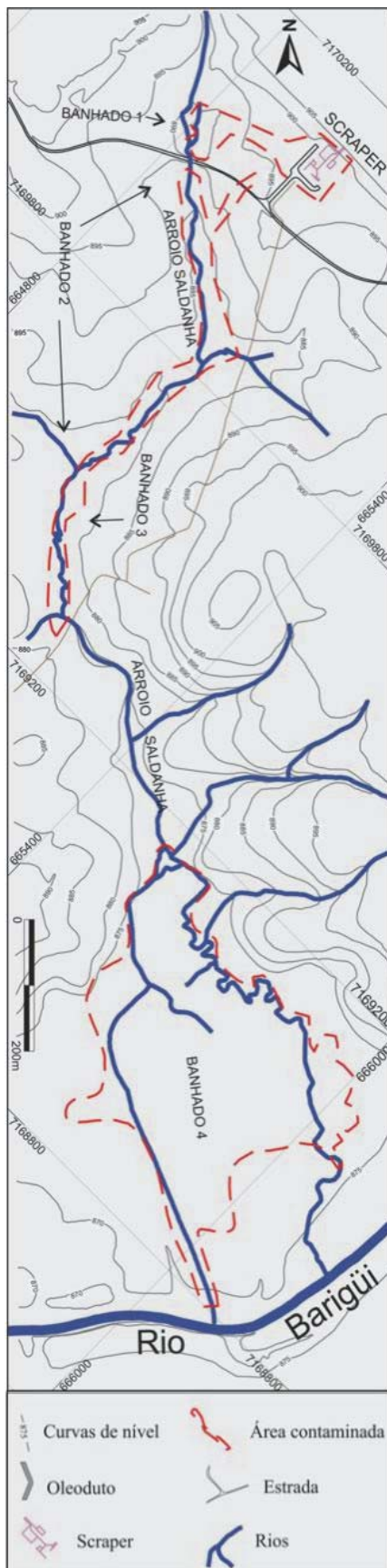


Figura 2: Área afetada pelo vazamento (modificado de Melo 2001).

2. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E ACESSOS

A refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR localiza-se no município de Araucária, região metropolitana de Curitiba, Paraná, inserida na folha topográfica SG22-XD-IV-I-NE-C (COMEC/MINEROPAR, 1997), entre as coordenadas geográficas 25° 32'30" e 25° 35'30" latitude sul, 49°26'15" e 49°18'45" longitude oeste. Partindo de Curitiba, o principal acesso à refinaria faz-se através da BR 116, por cerca de 20km a sudoeste, seguindo então na direção oeste, pela BR 476, por aproximadamente mais 10km (Fig. 1).

O Ponto Zero localiza-se ao sul da refinaria e é limitado pelas coordenadas UTM 664400 e 664800 leste, e 7168800 e 7170200 norte. O acesso à área é feito pelo interior da refinaria, seguindo na direção sul através da Rua 3, até um portão localizado próximo à indústria de fertilizantes Ultrafértil. Após o portão, segue-se por uma estrada vicinal aproximadamente 1km até chegar ao *scraper* da refinaria.

3. OBJETIVOS E METAS

Este trabalho tem dois objetivos principais: (1) avaliar as condições ambientais atuais do Banhado 4 e (2) contribuir para o entendimento da evolução da atenuação natural em um banhado contaminado por hidrocarbonetos.

Para atingir estes objetivos foram estabelecidas as seguintes metas:

- 1) caracterizar a distribuição dos contaminantes no Banhado 4 na água subterrânea e no solo;
- 2) avaliar a qualidade ambiental do Banhado 4 em relação à legislação ambiental para água subterrânea e solo;
- 3) identificar os processos de atenuação natural que ocorrem no Banhado 4.
- 4) comparar os processos de atenuação natural da área controlada e não controlada hidrologicamente.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. GEOLOGIA REGIONAL

Na região da Refinaria Presidente Getúlio Vargas, três unidades litológicas foram reconhecidas por um mapeamento realizado pela COMEC/MINEROPAR em 1997: o Complexo Gnáissico-Migmatítico, a Formação Guabirota da Bacia de Curitiba e os Depósitos Recentes (Fig. 3).

O Complexo Gnáissico-Migmatítico representa o embasamento e é constituído por migmatitos com paleossoma de biotita gnaisses, biotita-hornblenda gnaisses e hornblenda-gnaisses. Subordinadamente ocorrem intercalações de quartzitos, rochas metamórficas e meta-ultramáficas, localmente com veios de quartzo e zonas de alteração hidrotermal (COMEC/MINEROPAR 1997). Os gnaisses migmatitos têm coloração cinza esbranquiçada a cinza escuro ou róseo, com intercalações de bandas félsicas de composição granodiorítica a granítica e de bandas máficas. Essas rochas representam o embasamento para os sedimentos da Formação Guabirota.

A Formação Guabirota (Bigarella & Salamuni, 1962) representa os sedimentos da Bacia de Curitiba, formados provavelmente durante o Pleistoceno. Essa formação constitui um conjunto de leques aluviais e de depósitos fluviais cuja espessura máxima raramente ultrapassa os 60m. A origem da Bacia de Curitiba está associada ao soergimento da Serra do

Mar, sendo correlacionada às demais bacias de tipo semi-graben existentes sobre a serra nos estados de São Paulo (Bacia de Taubaté) e do Rio de Janeiro (Bacias de Rezende e de Itaboraí). A Bacia de Curitiba é caracterizada por sedimentos pouco consolidados, formados em climas semi-áridos a úmidos (Marini, 1967), como resultado do extenso manto de intemperismo que se desenvolveu sobre as litologias pré-cambrianas. Os sedimentos da Formação Guabirotuba consistem em argilas (predominantes), arcósios, margas, areias e cascalhos. São comuns intercalações de argila roxa com arenitos arcósios conglomeráticos e crosta de laterita de pequena espessura.

Os Depósitos Recentes estão representados por sedimentos de origem continental constituídos principalmente por sedimentos arenosos e aluviões fluviais. Os depósitos aluvionares fluviais são cascalhos e areias de granulometria média a grossa, com seixos subarredondados e subangulosos de quartzo, gradando para areia, areia com matriz argilosa e argila plástica cinza no topo. Estes depósitos têm espessura média de 3m, sendo capeados por solos hidromórficos com espessura de cerca de 1m.

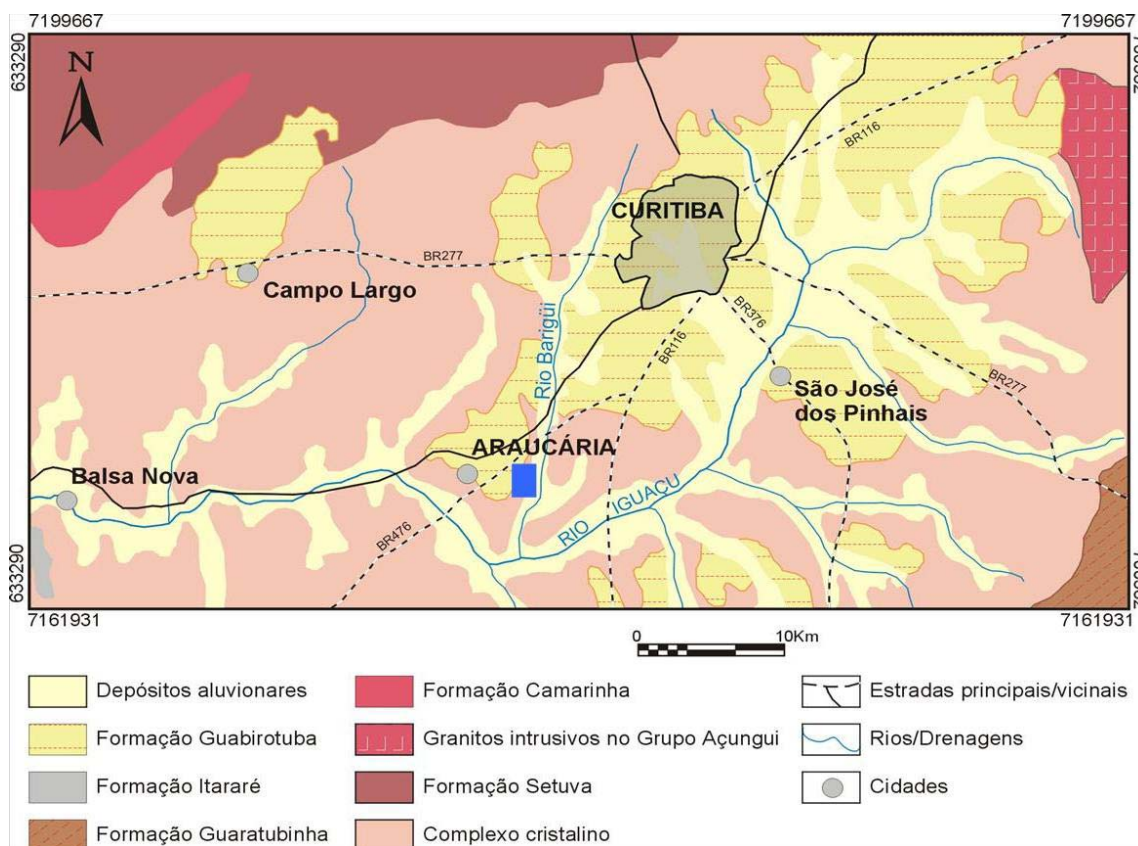


Figura 3. Mapa Geológico Regional (Mônaco et al. 1974 *apud* Melo, 2006)

4.2. O BANHADO 4 E A EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ATÉ 2004

Banhados são terrenos transicionais entre sistemas aquáticos e terrestres onde o lençol freático está geralmente na superfície ou próximo dela ou, ainda, o terreno é coberto por lâmina de água rasa. Banhados são sistemas onde a água subterrânea e superficial interagem intensamente. Esta interação cria ambientes bastante diferentes dos aquíferos “convencionais” e dos quais se conhece muito pouco sobre a evolução da contaminação da água e do solo, seja no que tange aos processos de atenuação natural por biodegradação ou no que tange aos processos físicos que podem controlar a migração dos contaminantes. O presente estudo centraliza-se na investigação da evolução da contaminação por hidrocarbonetos em banhados.

O Banhado 4 situa-se na planície aluvial do rio Barigüi (Fig. 2), sendo separado deste por uma faixa de terra ligeiramente mais alta, com largura

variável de 150 a 200m, é mais extenso do que os demais banhados do Ponto Zero. Portanto, o regime hidrológico e a natureza do substrato do Banhado 4 (mais arenoso que os Banhados 1, 2 e 3 que são constituídos por solos predominantemente argilosos) poderiam ser influenciados pelo rio, diferentemente do que ocorre nos demais banhados contaminados pelo vazamento, associados somente ao arroio Saldanha.

O óleo no Banhado 4 espalhou-se numa área relativamente grande, cerca de 13,5ha, o que teria reduzido sua infiltração no subsolo, pois em apenas 2 poços foi constatada a presença de fase livre. Melo (2001) interpretou que a maior parte do óleo estaria aderido às partículas do solo. Os valores de condutividade hidráulica encontrados no Banhado 4 são superiores aos demais banhados (da ordem de 10^{-3} e 10^{-4} cm/s). Em função destas características, e pela necessidade de preservação do banhado, o sistema de remediação no Banhado 4 consistiu na instalação de um sistema de taipas objetivando mantê-lo constantemente inundado para o óleo ascender e passar para a água superficial, da qual seria removido por um separador água/óleo instalado na foz do arroio Saldanha. Estas taipas, que influenciam diretamente na interação entre a água superficial e a subterrânea, foram construídas em aproximadamente metade do banhado. O Banhado 4 é, portanto, um sítio ideal para comparação da evolução da atenuação natural em áreas de banhado controladas e não controladas hidrologicamente.

A efetividade do sistema de remediação implantado no Banhado 4 foi avaliada através das análises químicas da água dos poços de monitoramento instalados no banhado. As figuras 4 e 5 comparam os resultados de BTEX e TPH, respectivamente, de 3 campanhas: outubro/00 (após o acidente, mas antes do funcionamento do sistema de taipas), agosto/01 (após o funcionamento do sistema) e abril/02 (após 1 ano de funcionamento). Observa-se um grande aumento das concentrações de BTEX na água subterrânea na campanha de agosto/01 em relação à primeira campanha. Na terceira campanha, as concentrações dos BTEX foram extremamente reduzidas. Na figura 5 observa-se que as concentrações de TPH não apresentaram a mesma variação das de BTEX,

ou seja, compostos menos móveis foram menos afetados pela implantação das taipas. O aumento nas concentrações de BTEX na segunda campanha é interpretado como resultado da transferência de contaminantes do solo para a água subterrânea e registra a ótima efetividade do sistema implantado para estes compostos que, por serem bastante móveis e solúveis, foram mais rapidamente afetados.

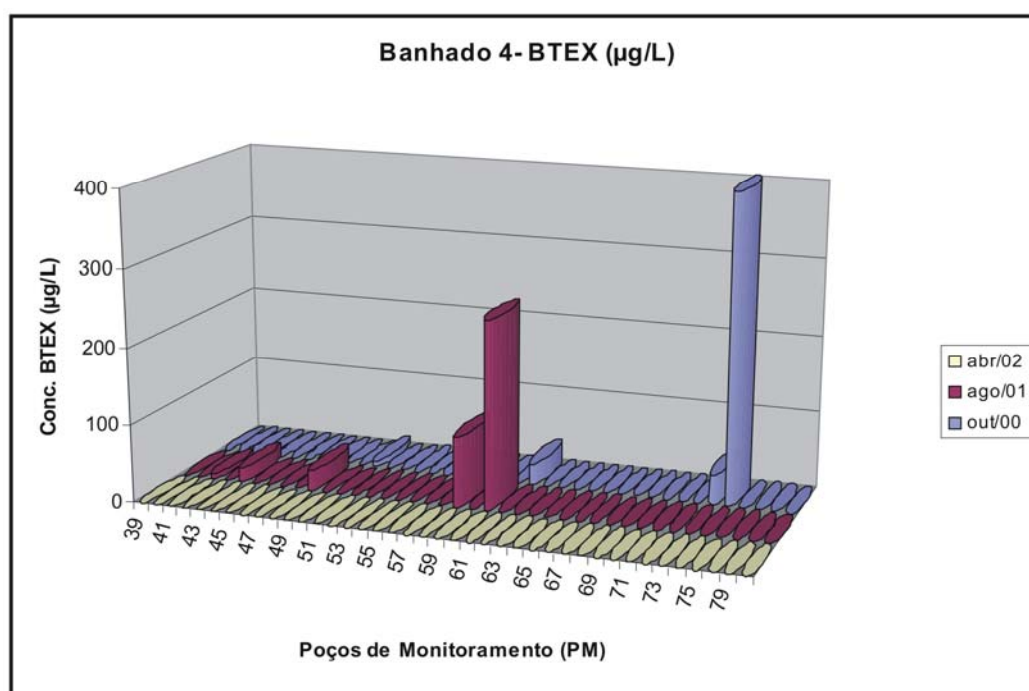


Figura 4. Comparação das concentrações de BTEX na água subterrânea do Banhado 4 nas campanhas efetuadas antes e após a implantação do sistema de remediação (Simpósio do Iguaçu, 3. Araucária, PR. 2005).

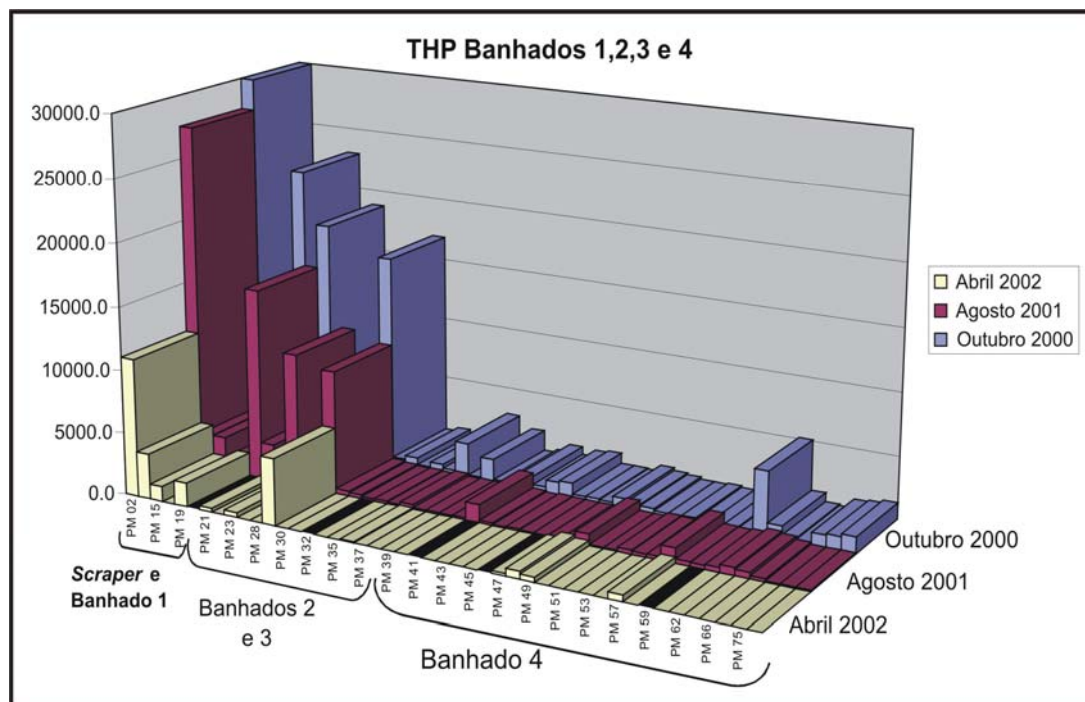


Figura 5. Comparação das concentrações de TPH na água subterrânea do Banhado 4, Scraper, Banhados 1, 2 e 3, nas campanhas efetuadas antes e após a implantação do sistema de remediação (Simpósio do Iguaçu, 3. Araucária, PR. 2005).

Em 2003, uma seqüência de estudos foi efetuada no Banhado 4, visando ao aperfeiçoamento do sistema de monitoramento. Para a instalação de 10 poços multi-níveis, foram efetuadas sondagens nos locais pré-determinados, amostras de solo foram coletadas e analisadas para determinar as profundidades com maior contaminação, nos quais seriam colocados os filtros de cada poço (níveis mais contaminados). As profundidades estabelecidas para os filtros constam na tabela 1. Adicionalmente, a amostragem de água subterrânea contemplou alguns poços de monitoramento já existentes (PM 54, PM 55, PM 56, PM 65) situados na parte entre o Banhado 4 e o rio Barigüi.

Tabela 1. Profundidade (m) dos filtros dos poços multi-níveis.

Poços multi-níveis	BH 1	BH 2	BH 3	BH 4	BH 5	BH 6	BH 7	BH 8	BH 9	BH 10
C	0,6	0,8	0,4	0,4	0,6	0,8	0,8	0,4	1,2	1,2
B	1,2	1,6	1,2	1,7	1,3	1,4	1,4	1,2	1,6	1,6
A	1,8	2,4	2	3	2	2	2	2	2	2

A figura 6 sintetiza os resultados das análises químicas de água subterrânea e solo em relação aos valores de referência da lista holandesa (2000) na última campanha do programa de monitoramento (PMD) que antecedeu o presente trabalho, realizada em abril de 2004.

Na água subterrânea observam-se concentrações de THP um pouco acima do valor de referência em dois pontos (BH-1-B e BH-9-A). As concentrações de xileno foram superiores a cinco vezes o critério de intervenção nos pontos BH-8 e BH-3. Nos pontos BH-2, BH-7 e BH-8, as concentrações, principalmente de benzeno, ultrapassaram em até cinco vezes o valor da referência. Concentrações de HPAs superiores a cinco vezes o critério de intervenção apareceram em todos os pontos analisados, sendo mais freqüentes o fenantreno, fluoranteno e principalmente, o benzo(a)pireno.

No solo a contaminação persistia nas camadas mais rasas. Amostras coletadas em locais localizados na parte alagada do banhado (BH-1, BH-2, BH-3, BH-4 e BH-8) apresentaram concentrações de THP acima da referência, sendo que quatro delas foram maiores do que cinco vezes o critério de intervenção. Nos pontos localizados nas áreas secas (BH-7 e BH-9), nota-se que os valores não ultrapassam o limite de intervenção, o que se deve, provavelmente, à situação topográfica que protegeu o local na ocasião do derrame. Quanto aos compostos BTEX, observam-se, nos locais BH-1, BH-3 e BH-4, concentrações de benzeno e xileno com valores até cinco vezes o valor de intervenção. No local BH-8, observam-se altíssimas concentrações de benzeno e xileno. A soma dos HPAs ultrapassou a referência em dois locais (BH-1 e BH-4).

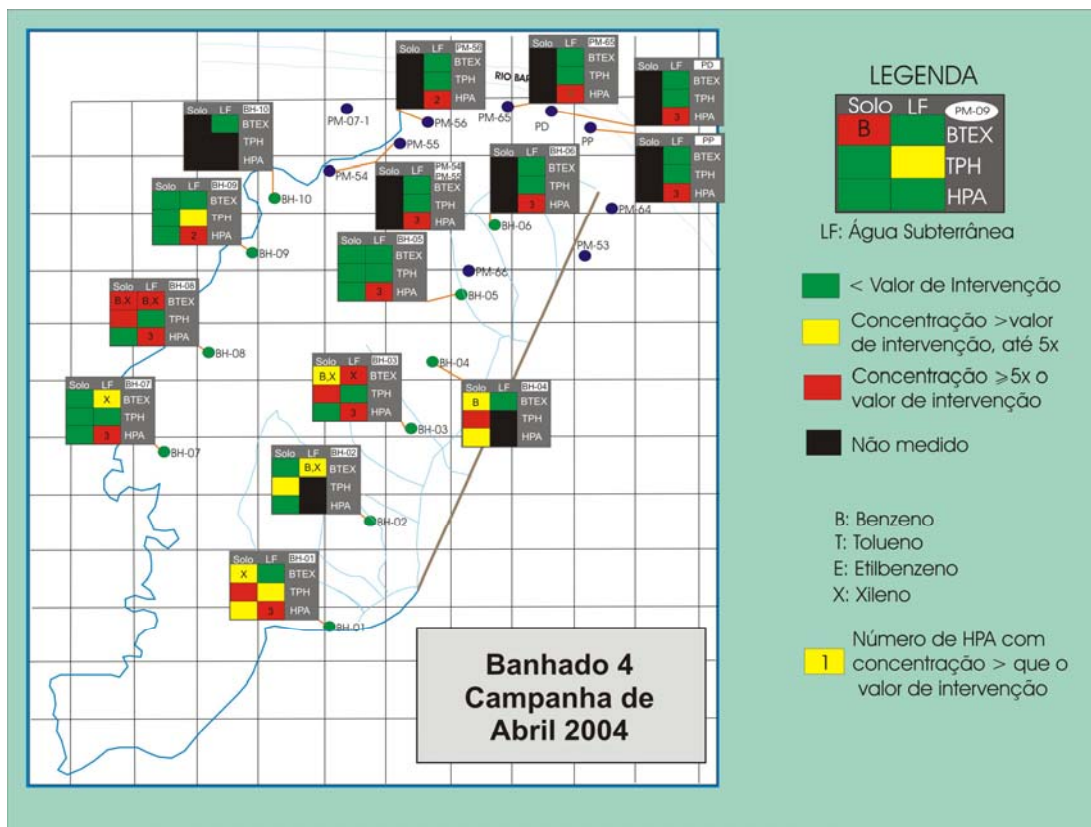


Figura 6. Comparação das análises químicas de abril de 2004 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 com os valores de intervenção da Lista Holandesa.

4.3. ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

A atenuação natural, ou remediação passiva ou intrínseca, refere-se à redução observada nas concentrações e massa de contaminantes do subsolo, através de uma série de processos físicos, químicos e biológicos que atuam sem a intervenção humana. Estes processos *in-situ* incluem biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização e estabilização química e biológica, transformação ou destruição de contaminantes (USEPA, 1999).

O processo de atenuação natural é prejudicado devido ao comportamento que os contaminantes adquirem na subsuperfície, pois os compostos podem existir em diferentes fases e se distribuírem tanto no solo, como na água ou no ar.

As alterações abióticas e bióticas dos contaminantes irão determinar sua persistência e impacto no ecossistema. Os processos abióticos ocorrem sem a participação dos microrganismos ou de suas enzimas enquanto que a degradação biótica ocorre por processos bioquímicos mediados pelos microrganismos (Moreira *et al.*, 2002).

Neste trabalho será discutida a biodegradação passiva (ou intrínseca) de hidrocarbonetos, pois foi monitorada na área do vazamento ocorrido na REPAR, em dois trabalhos de campo realizados em março de 2007 e julho de 2007. Também serão utilizados dados de campanhas anteriores para comparação.

A biodegradação passiva corresponde ao processo de atenuação natural utilizando microrganismos para degradação e redução da massa e concentração dos contaminantes na subsuperfície.

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo ocorre preferencialmente através do metabolismo primário. As reações redox envolvem transferência de doadores de elétrons para receptores de elétrons, e ambos são considerados substratos de crescimento primário. O potencial redox (Eh) é medido na água subterrânea, e refere-se à voltagem produzida pela transferência de elétrons e indica a tendência de uma solução, aceitar ou transferir elétrons.

Na presença de oxigênio dissolvido, este é usado como receptor terminal de elétron, estabelecendo a biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo. Os microrganismos irão degradar os hidrocarbonetos até que todo o oxigênio seja consumido. O oxigênio estando ausente no ambiente são estabelecidas condições para que os microrganismos anaeróbicos comecem a atuar, utilizando outros receptores de elétrons na seguinte ordem preferencial: nitrato, manganês (IV), Fe (III), sulfato, e dióxido de carbono. Quando um receptor de elétrons se esgota, o próximo é utilizado e as reações fornecem cada vez menos energia para os microrganismos envolvidos no processo. A biodegradação do benzeno e do tolueno utilizando diferentes receptores de elétrons é apresentada na tabela 2.

Tabela 2 – Reações estequiométricas de biodegradação do benzeno e tolueno utilizando diferentes de receptores de elétrons.

Processos de Receptores de Elétrons	Reações de Biodegradação	
	Benzeno ^(a)	Tolueno ^(b)
Oxigênio	$C_6H_6 + 7,5O_2 \Rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	$C_7H_8 + 9O_2 \Rightarrow CO_2 + 4H_2O$
Nitrato	$C_6H_6 + 6NO_3^- + 6H^+ \Rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3N_2$	$C_7H_8 + 7,2NO_3^- + 7,2H^+ \Rightarrow 7CO_2 + 7,6H_2O + 3,6N_2$
Fe (III)	$C_6H_6 + 30Fe(OH)_3 + 60H^+ \Rightarrow 6CO_2 + 30Fe_2^+ + 78H_2O$	$C_7H_8 + 36Fe(OH)_3 + 72H^+ \Rightarrow 7CO_2 + 36Fe_2^+ + 94H_2O$
Sulfato	$C_6H_6 + 3,75SO_4^{2-} + 7,5H^+ \Rightarrow 6CO_2 + 3,75H_2S + 3H_2O$	$C_7H_8 + 4,5SO_4^{2-} + 3H_2O \Rightarrow 7HCO_3^- + 2,25HS^- + 0,25H^+$

Fontes: (a): Wiedemeier *et al.* (1999)

(b): Corseuil *et al.* (1996)

Praticamente todos os tipos de hidrocarbonetos de petróleo podem ser biodegradados sob condições aeróbicas (Borden, 1994). O oxigênio dissolvido fornece grandes quantidades de energia aos microrganismos, que degradam rapidamente os compostos orgânicos, porém o oxigênio é consumido rapidamente pela respiração microbiana, se as concentrações dos compostos forem altas.

Durante a evolução da biodegradação, que se dá dos limites para o centro da pluma de hidrocarbonetos, o oxigênio dissolvido é consumido preferencialmente nos limites da pluma, se tornando escasso à medida que a biodegradação avança para o centro da pluma. Assim, o oxigênio é substituído por outros receptores de elétrons, o que propicia condições anaeróbicas de biodegradação no interior da pluma (Fig. 7).

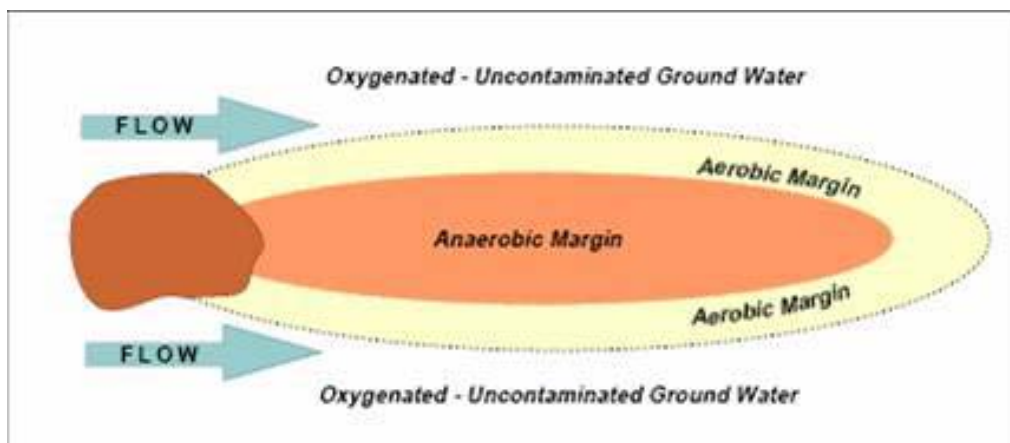


Figura 7. Vista em planta de uma pluma de hidrocarbonetos sendo biodegradada (Fonte: Apud Azadpour-Keeley et al., 1999).

Para que ocorra o desenvolvimento da biodegradação através do metabolismo anaeróbico, algumas condições ambientais devem prevalecer no local contaminado, tais como: ausência de oxigênio dissolvido, disponibilidade de fontes de carbono, receptores de elétrons presentes e nutrientes essenciais. Além disso, o tipo de receptor de elétron presente, pH, temperatura, salinidade e potencial redox determinarão os processos que irão ocorrer (Wiedemeier *et al.*, 1999). Todos esses fatores influenciarão nos processos de biodegradação anaeróbica que se iniciam pela denitrificação, seguida pela redução de Mn(IV), redução de Fe(III), redução de sulfato e metanogênese.

As condições redox do sistema determinarão a seqüência dos receptores de elétrons de acordo com o potencial redox e a capacidade de oxidação de cada reação (Zehnder e Strumm, 1988). Após o oxigênio, o nitrato é o receptor de elétron que mais fornece energia aos microrganismos. Quando o nitrato torna-se ausente, e se o Mn(IV) estiver presente, zonas redutoras deste elemento se desenvolvem, transformando-o em Mn(II). Por isso, as concentrações de Mn(II) são utilizadas como indicador da degradação anaeróbica de hidrocarboneto pela redução de Mn(IV). Com o esgotamento do Mn(IV) vai prevalecer a redução de Fe(III) se houverem óxidos de ferro na subsuperfície (NRC, 2003). A redução do Fe(III) irá resultar em concentrações de Fe(II) na água subterrânea, portanto as concentrações de Fe(II) podem ser medidas para determinar se o Fe(III) está

sendo usado como receptor de elétron. Com a redução no Eh e as ausências de oxigênio dissolvido e de nitrato, inicia-se a oxidação dos hidrocarbonetos de petróleo pelas bactérias redutoras de sulfato. Quando não houver essas condições, a metanogênese irá biodegradar os hidrocarbonetos. A metanogênese envolve processos de fermentação e respiração, e a fermentação não necessita de receptores de elétrons, pois os compostos atuam como doadores de elétrons e receptores.

5. METODOLOGIA

5.1. PLANO DE AMOSTRAGEM

Para atingir os objetivos do trabalho, o plano de amostragem contemplou, na parte de solos, os locais com histórico de maior contaminação, que correspondem aos poços BH-01, 02, 03, 04, 05, 07, 08, 09 (Fig. 8). A amostragem da água subterrânea foi efetuada nestes mesmos locais e nos demais poços multi-níveis. Para averiguar a possibilidade de a contaminação ter se deslocado em direção ao rio Barigüi, também foram amostrados alguns poços situados entre o banhado e o rio.

O monitoramento do Ponto Zero efetuado pelo NARA será realizado ao longo de 4 anos, com campanhas semestrais. Para o presente trabalho convencionou-se utilizar os dados das duas primeiras campanhas que são aqui apresentadas na íntegra. Por outro lado, durante a primeira campanha verificou-se a necessidade de coletar e analisar amostras não previstas no programa original, do solo mais rico em raízes de plantas do banhado. Isto só foi possível de modo mais efetivo na terceira campanha, quando foi obtida a autorização da REPAR. Assim, da terceira campanha, serão apresentados aqui apenas os dados desta investigação adicional.

Na parte de coleta e preparação das amostras e descontaminação dos equipamentos, foram seguidas as normas da CETESB (2004) e da ABNT-NBR (1987) e, adicionalmente, foram implementados diversos procedimentos para aumentar o controle sobre a qualidade dos resultados. No solo e água foram analisados: Total de Hidrocarbonetos do Petróleo

(TPH), Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs), compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e Metais (Al, Sb, As, Ba, B, Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Ni, Se, V e Zn). Na água subterrânea ainda foram analisados parâmetros de atenuação natural. A análise de metais no solo só foi realizada na segunda campanha; na primeira ela não constava no plano de monitoramento.

Nas campanhas anteriores – quando a presença de contaminantes era tão evidente que os locais de amostragem eram selecionados por identificação visual – julgou-se dispensável a instalação de pontos brancos. Para o presente trabalho, entretanto, a instalação de ponto branco é fundamental, pois além de se esperar encontrar concentrações de hidrocarbonetos bem mais baixas, que poderiam se aproximar de valores de background, também foram analisados metais na água e no solo. Assim, um piezômetro foi instalado no local do Banhado 4 não afetado pelo vazamento e o solo no seu entorno foi amostrado e avaliado.

A seguir é apresentada uma breve descrição da metodologia de amostragem de solo e água subterrânea empregada no Banhado 4.

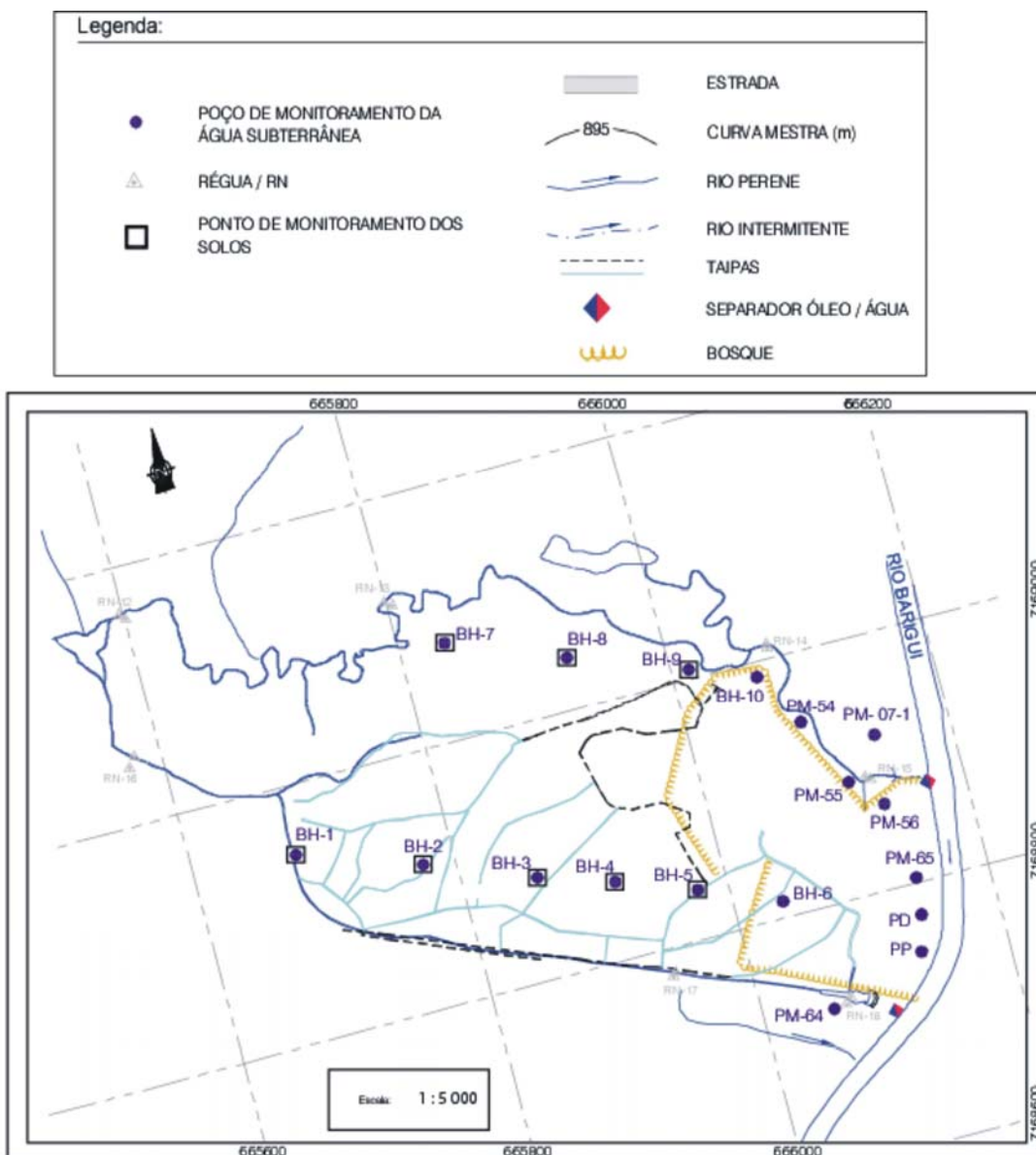


Figura 8. Figura ilustrativa do plano de amostragem.

5.1.1. CONSTRUÇÃO DE PIEZÔMETROS

Após vistoria realizada pelo grupo do Núcleo de Avaliação e Remediação Ambiental em todos os poços do Banhado 4 antes da primeira campanha de amostragem, concluiu-se pela necessidade de substituir todos os poços multi-níveis da série BH (total de 30 poços). Novos poços foram instalados a cerca de 1m dos antigos e exatamente nas mesmas profundidades. Um desenho esquemático dos poços multi-níveis é mostrado na figura 9. Na construção dos poços utiliza-se um trado manual para perfurar o poço até a profundidade desejada, coloca-se um tubo

geomecânico ranhurado da base do furo até o limite superior do intervalo desejado para entrada de água (filtro). Em seguida, é colocado um cano liso (tubo geomecânico não-ranhurado) até o topo. O furo é preenchido com areia de pré-filtro até 30cm acima das ranhuras, adiciona-se uma camada selante de bentonita (compactolit), e, após, uma camada de bentonita misturada com cimento até o topo, por fim é feito um acabamento com cimento.

Após o poço construído, o mesmo deve ser desenvolvido para posteriormente realizar a amostragem. A seqüência de procedimentos adotados é a seguinte. Mede-se o NA (nível da água) do poço. Conecta-se a válvula D-25 na extremidade do tubo de ½ polegada de polietileno. Na válvula D-25, conecta-se o bloco de impacto. Depois que o equipamento estiver montado, insere-se o mesmo dentro do poço até pouco abaixo da superfície do NA. Inicia-se, então, o desenvolvimento do poço, com movimentos contínuos, procurando sempre iniciá-los na porção superior da coluna de água, alcançando progressivamente o fundo do poço. Poços antigos também exigem desenvolvimento antes da amostragem, para limpar as paredes dos poços, desobstruindo as ranhuras.

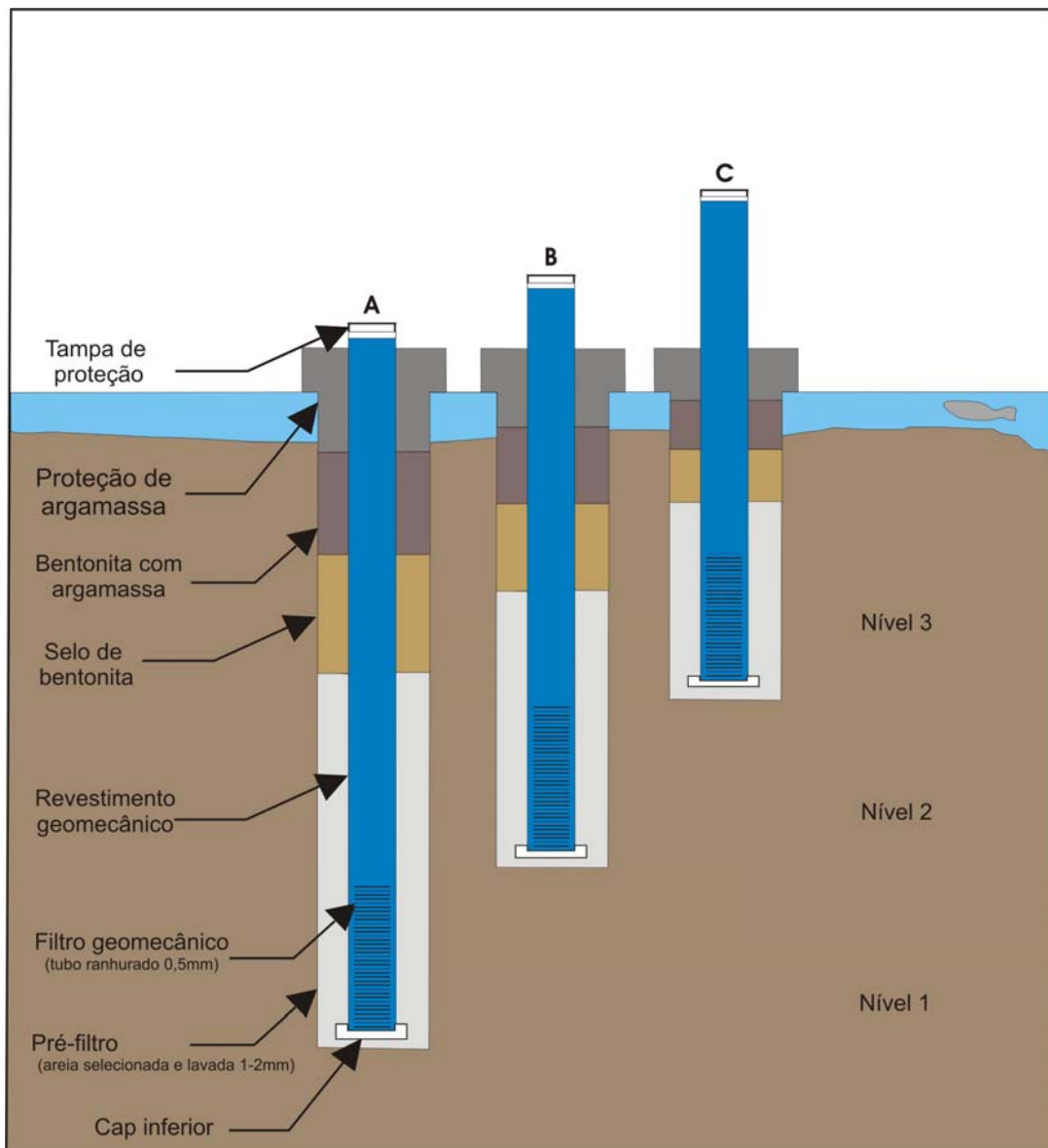


Figura 9. Desenho esquemático dos poços multi-níveis

5.1.2. AMOSTRAGEM DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

A amostragem de água subterrânea é realizada com sistema de bomba inercial Waterra, que consiste de uma válvula de pé simples (Waterra) e um tubo de polietileno comprido. A amostragem é realizada através da inserção da válvula de pé e do tubo de polietileno até a profundidade desejada, seguida de movimentos ascendentes e descendentes, efetuados manualmente. Os tubos de alta densidade de polietileno devem ser utilizados com o intuito de minimizar o processo de sorção.

Antes da amostragem, os poços são purgados. Nos casos de poços com boa vazão, utiliza-se o método de purgagem através de célula de fluxo (Fig. 10). Este consiste em retirar a água do poço através do sistema Waterra conectado diretamente à célula de fluxo, não permitindo que a amostra entre em contato direto com a atmosfera, propiciando a situação ideal para efetuar as leituras dos parâmetros físico-químicos com o HORIBA. As medidas são efetuadas após a retirada do primeiro volume de purga, após a retirada do segundo volume de purga e, em seguida, a cada 1/3 de volume de purga, até atingir o esgotamento de três volumes de purga para um dado poço. Caso a porcentagem de variação, entre duas séries de medidas consecutivas seja inferior a 10%, os três volumes de esgotamento são considerados suficientes. E considera-se que os parâmetros medidos representam as condições da água subterrânea.

O método de purga através de dois secamentos de poços é utilizado quando a vazão dos mesmos é muito baixa. Este método consiste em retirar toda água existente no poço duas vezes, esperando algumas horas após cada purgagem, até o NA retornar ao nível inicial, ou bem próximo dele. Utiliza-se a bomba Waterra para retirar a água e um balde graduado para medir o volume extraído. A leitura dos parâmetros físico-químicos (oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH, temperatura, salinidade, turbidez e potencial de oxi-redução) é efetuada em célula de fluxo, mas, nestes poços de baixa vazão, a estabilização dos parâmetros físico-químicos não pode ser verificada como nos poços de maior vazão.



Figura 10. Célula de fluxo utilizada para medição dos parâmetros físico-químicos da água subterrânea durante a amostragem.

As quantidades de amostras para análises de hidrocarbonetos solicitadas pelo laboratório são: TPH (1L), HPAs (2L) e BTEX (120 ml em 3 frascos de 40 ml). Para análise de metais, são solicitadas amostras de 1L, coletadas sempre com filtragem simultânea (filtro de 45um).

5.1.3. ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

As amostras para análise dos parâmetros de atenuação natural são coletadas com filtragem simultânea. Para análise de Fe^{+2} (efetuada no local e imediatamente após a coleta) são coletados 50 ml em *becker*. Para análise de nitrato, sulfato e manganês são coletados 3 frascos de 250 mL. Os parâmetros de atenuação natural nitrato (NO_3), sulfato (SO_4), ferro (Fe^{+2}) e manganês (Mn) são analisados utilizando Espectrofotômetro HACH DR/2010 (Fig. 11).

O Fe^{+2} é determinado através do método FerroZine/ÆÆ, faixa de detecção de 0 a 1,3 mg/L, precisão de $\pm 0,0027$ mg/L, sua análise é realizada no local de coleta, imediatamente após mesma. Este cuidado deve-se à

necessidade de que a análise seja efetuada antes da oxidação do Fe, pois, em estudos de atenuação natural, o parâmetro a ser analisado é o ferro reduzido.

Os parâmetros NO_3 e SO_4 são determinados pelos seguintes métodos: Nitrato (método de redução do cádmio, faixa de detecção de 0 a 30,0 mg/L, precisão de $\pm 0,8$ mg/L); Sulfato (método do Sulfaver 4ÆÆ, faixa de detecção de 0 a 70 mg/L, precisão de $\pm 0,9$ mg/L). Os métodos foram retirados do manual do Espectrofotômetro HACH DR/2010, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Para análise de Mn, as amostras foram trazidas ao Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UFRGS e utilizou-se o método oxidação do periodato, conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, com faixa de detecção é de 0 a 20 mg/L e precisão de $\pm 0,06$ mg/L. Este método exige a digestão prévia da amostra antes da leitura. As amostras são acidificadas no campo, pela adição de 0,5 mL de HCl (1:1) em 250 mL de amostra, e conservadas refrigeradas a 4°C, a digestão é feita em *hot plate* até a redução do volume de 100ml para 15 a 20ml, também é ajustado o pH para 4 antes das análises.



Figura 11. Parâmetros de atenuação natural analisados em Espectrofotômetro HACH DR/2010

5.1.4. AMOSTRAGEM DE SOLO

Todo o equipamento utilizado para a amostragem de solo deve ser descontaminado antes do início dos trabalhos e entre cada ponto de coleta. A parte externa dos equipamentos de amostragem deve ser escovada com água e detergente sem fósforo. A descontaminação da parte interna dos equipamentos deve seguir os seguintes procedimentos: escovar o equipamento visando à remoção de partículas de solo; lavar com água potável e detergente alcalino; enxaguar cuidadosamente (três vezes) com cada um dos seguintes produtos, seguindo a ordem: água potável, água deionizada, isopropanol, hexano (grau pesticida), isopropanol e água deionizada; todo equipamento descontaminado deve ser posto em um recipiente limpo e secado ao ar. Em seguida à última amostragem do dia, deve-se embalá-lo para guardar.

As amostras de solo são coletadas a partir de furos efetuados no entorno de poços de monitoramento, sendo amostradas três profundidades diferentes. As amostras de profundidade rasa e intermediária são compostas a partir de 5 amostras coletadas uma em cada um dos 5 furos. No caso das amostras profundas em banhado, a coleta de 3 amostras de boa qualidade é considerada satisfatória.

A primeira fração de cada amostra retirada é colocada em uma bandeja de vidro coberta com papel alumínio e guardada em isopor com gelo até a compostagem na qual se deve tomar o cuidado de que as frações tenham quantidades de material semelhantes e de que a homogeneização (manual, efetuada no campo) seja a melhor possível (controle visual). O material homogeneizado é utilizado para preenchimento dos frascos. Para análises de BTEX é utilizado somente um furo para amostragem.

As quantidades de material coletado seguiram a solicitação do laboratório INNOLAB o que corresponde ao preenchimento de 1 frasco de 40 mL para cada parâmetro a ser analisado (TPH, BTEX, HPAs e Metais) totalizando 4 frascos para cada amostra. Os frascos foram sempre cuidadosamente preenchidos evitando vazios no seu interior e na parte superior.

A amostragem de solo em banhado confronta-se com o problema da presença constante de água desde a parte superior do furo, o que pode causar o transporte de contaminantes para as partes mais profundas do solo (1) pela própria água e (2) pelo desmoronamento das paredes do furo, devido à própria natureza do material, em geral sedimentar, caracterizado por ser muito friável principalmente quando saturado de água. Por isso a técnica de amostragem de solo para o Banhado 4 foi cuidadosamente estudada e optou-se por utilizar canos de PVC ao invés de *liner* convencional. Os canos foram cravados com o auxílio de um sistema de percussão (batente) (Fig. 12).



Figura 12. Perfuração com PVC cravado por percussão para amostragem de solo.

O cano é cravado até a profundidade da amostra intermediária, obtém-se, assim, um testemunho contínuo. Após limpeza das paredes do testemunho (Fig. 13), são coletadas as amostras das profundidades rasa e intermediária previstas no PMA. Após a coleta das duas amostras superiores, o furo é alargado e aprofundado por meio de trado manual. Assim que o trado atinge a profundidade da amostra intermediária, interrompe-se a perfuração e se introduz no poço um revestimento de PVC,

cuja função é isolar o poço da água superficial, impedindo que esta desça a profundidades abaixo daquela da amostra intermediária. A partir deste momento, aprofunda-se um pouco mais o poço, baixando o revestimento até o fundo e retirando a água que porventura penetre no poço. Essa seqüência de operações é sucessivamente repetida até que seja atingida a profundidade de coleta da amostra mais profunda ou até que não seja mais possível baixar o revestimento.

As figuras 14 e 15 mostram algumas fotos de testemunhos coletadas na campanha de março de 2008.



Figura 13. Limpeza do testemunho pela remoção das partes externas.



Figura 14. Fotografias de testemunhos de solo coletados no entorno dos poços multi-níveis BH-7 e BH-9.



Figura 15. Fotografias de testemunhos de solo coletados no entorno dos poços multi-níveis BH-8 e BH-2.

Nos locais onde a amostra mais profunda é relativamente rasa (até 2,5m), é possível revestir o poço até esta profundidade. A amostra é então coletada por meio de outro cano de PVC, de paredes mais espessas, cravado por percussão. Quando ainda existe um pouco de água no fundo do furo, a ponta do PVC é enrolada em saco plástico e selada com fita adesiva (Fig. 16). Este plástico só se rompe quando o PVC é cravado no solo. Portanto, o contato entre a água e o equipamento é bastante minimizado, evitando que entre água no cano e que a amostra seja contaminada (Fig. 17).

Para facilitar a extração da amostra, a ponta do cano é cortada. As amostras mais argilosas são facilmente retiradas por pressão manual (Fig. 18). As amostras mais arenosas desintegram-se facilmente se pressionadas desta forma. Assim, para evitar qualquer risco de contaminação da amostra, utiliza-se uma espátula para retirar, diretamente para a bandeja de compostagem, apenas a parte mais central do testemunho (Fig. 19).



Figura 16. Cano de PVC revestido com saco plástico, para diminuir o contato da água com o equipamento



Figura 17. (A) saco plástico sendo retirado, (B) cano limpo após ser retirado o saco plástico



Figura 18. Amostra argilosa sendo retirada do cano por pressão manual.



Figura 19. Cano de onde foi retirada a parte central da amostra arenosa.

5.2. METODOLOGIA PÓS-CAMPO

5.2.1. ANÁLISES LABORATORIAIS

A seguir é apresentada uma breve descrição da metodologia adotada pelo laboratório INNOLAB do Rio de Janeiro, para determinar TPH, HPAs, BTEX e Metais nas amostras de água subterrânea e solo. As informações foram disponibilizadas via e-mail em 23 de maio de 2008.

Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH)

Para amostra líquida, pegar 900 ml da amostra e adicionar 6 gotas de ácido sulfúrico para baixar o pH, depois adicionar cerca de 3 g de sulfato de magnésio e 10 ml de solvente de extração, agitar vigorosamente por 30 minutos em agitador magnético. Após esta etapa transferir a amostra para um funil de separação para separar o extrato orgânico. Concentrar 5 ml de extrato até volume de 0,8 ml e transferir para vial de 2 ml. A amostra é levada a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com detector de ionização de chama (FID) modelo CP-3800, fabricado pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato é injetada

diretamente numa coluna CP-SIL8CB do Cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação é feita com a técnica de padronização externa, utilizando-se como padrão de referência certificado o óleo diesel e óleo lubrificante.

Em 20g de amostra *in natura* de solo deve-se adicionar 20 ml de acetona e 10 ml de solvente de extração e levar ao banho ultrassônico por 30 minutos a 45°C, deixar esfriar e colocar 30 ml de água destilada e homogeneizar por 1 minuto. Retirar a fase orgânica para tubo de ensaio e lavar com água destilada. Concentrar 5 ml de extrato até o volume de 0,8 ml e transferir para vial de 2 ml. Depois de preparada a amostra, ela é analisada como a amostra líquida em um Cromatógrafo (FID).

Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs)

Em 1000 ml da amostra de água subterrânea, em funil de separação, adicionar 30g de cloreto de sódio, colocar padrão Surrogate para determinar a taxa de recuperação do processo e adicionar 60 ml n-hexano e agitar por 5 minutos. Após, filtrar através de sulfato de sódio para separar o extrato orgânico e concentrá-lo utilizando evaporadores rotativos até 0,5 ml e se necessário, para eliminar interferentes, é feito um clean up usando coluna de sílica gel (500mg/3 ml). Transferir o extrato para um vial e adicionar padrão interno. A amostra é levada a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com espectrômetro de massa modelos CP-3800 e Saturn 2200, respectivamente, fabricados pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato é injetada diretamente numa coluna CP-SIL8CB-MS do Cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação é feita com a técnica de padronização.

30g da amostra de solo deve ser seca com cal e depois adicionar a 20 ml da mistura n-hexano + tolueno 1:1. Nesta fase, é colocado um padrão Surrogate para determinar a taxa de recuperação do processo. Levar ao banho ultrassônico por 45 minutos a 40°C, esfriar e retirar uma alíquota de 5 ml da fase orgânica para tubo de ensaio graduado e concentrar através de um sistema de concentração com fluxo de nitrogênio (Turbo vap) até 0,5.

Transferir o extrato para um vial e adicionar padrão interno. A análise é realizada em Cromatógrafo, como a amostra líquida.

Análise dos Compostos BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

Transferir a amostra para um Headspace, vertendo-a, no caso de líquida, ou transferindo-a, no caso do solo, com espátula de metal, até atingir o peso de 10g de amostra. O método utiliza a técnica de Headspace que é a migração dos compostos voláteis através do equilíbrio, entre a fase líquida ou sólida, com a fase gasosa com o uso de aquecimento e agitação controlados. Após, adicionar padrão interno e surrogate, e encaminhá-los para o amostrador automático no sistema GC-MS. Uma alíquota dessa fase (vapor) é removida através de uma seringa do tipo "gastight" e injetada diretamente numa coluna DB5-MS do Cromatógrafo com programação de temperatura, acoplado a um espectrômetro de massa, possuindo certificado de calibração. A quantificação é feita com a técnica de padronização interna.

Determinação de Metais na Água e no Solo

No caso da análise de metais na água, deve-se transferir quantitativamente 100 ml da amostra para becher de teflon de 150 ml e adicionar 5 ml da solução complexante e homogeneizar; após, transferir para a chapa aquecedora a 90 a 100°C, evaporando lentamente, levando a secura (não deixar calcinar) e observar se tem alta ou baixa concentração salina; adicionar 5mL da solução digestora, cobrir o becher com disco de teflon, e transferir para a chapa aquecedora a $\pm 110^\circ\text{C}$ e aquecer por 15 minutos. Para amostras com baixa concentração salina, deve-se filtrar, em papel de filtro de filtração média ($\varnothing 7$ cm), para balão volumétrico de 25ml, lavando o becher e o papel filtro com água ultra pura, depois, completar o volume com água ultra pura e homogeneizar. Para amostras com alta concentração salina, filtra-se, em papel de filtro de filtração médio ($\varnothing 7$ cm) para balão volumétrico de 100ml lavando o erlenmeyer e o papel filtro com água destilada e deionizada e completar o volume com água destilada e deionizada e homogeneizar. Feito este procedimento de preparação das

amostras, a concentração dos metais é medida no ICP, somente no caso do mercúrio a medição é feita por Geração de vapor frio / absorção atômica.

Para preparação da amostra sólida deve-se transferir 2g da mesma para um frasco digestor, adicionar 25 ml da Mistura Oxidante e acoplar o condensador; depois, transferir para o bloco digestor inicialmente a 90°C por 30 minutos, aumentar a temperatura para 140°C, ao iniciar a condensação, permanecer no aquecimento por 60 minutos; retirar do aquecimento e deixar esfriar; adicionar ± 20 ml de água ultra pura e homogeneizar; filtrar, em papel de filtro de filtração rápida (Ø 12 cm), para balão volumétrico de 100 ml, lavando o tubo digestor e o papel com água ultra pura, completar o volume com água ultra pura e homogeneizar. A determinação dos metais é realizada no ICP, somente a concentração do mercúrio é medida por Geração de vapor frio / absorção atômica.

Cromatografia gasosa - Detector por ionização de chama (FID)

Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária e a fase móvel.

A amostra é transportada por uma corrente de gás através de uma coluna empacotada com um sólido recoberta com uma película de um líquido. Devido a sua simplicidade, sensibilidade e efetividade para separar os componentes de misturas, a cromatografia de gás é uma das ferramentas mais importantes em química. É amplamente usada para análises quantitativos e qualitativos de espécies químicas e para a determinar constantes termoquímicas tais como calores de solução e vaporização, pressão de vapor e coeficientes de atividade. A cromatografia de gás é também usada para monitorar os processos industriais de forma automática: analisam-se as correntes de gás periodicamente e realizam-se reações de forma manual ou automática para compensar variações não desejadas.

Um detector de ionização de chama (FID ou DIC) consiste em uma chama de hidrogênio (H₂)/ ar e um prato coletor. O efluente passa da coluna do CG através da chama, a qual divide em moléculas orgânicas e produz íons. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal

elétrico. O FID é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande. Sua única desvantagem é que destrói a amostra.

Os detectores por ionização de chama são usados para detectar hidrocarbonetos (HC) como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etc.

A amostra a ser analisada mistura-se com hidrogênio (H_2), hidrogênio mais hélio (He) ou hidrogênio mais nitrogênio (N_2). Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor permitem que uma corrente flua no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração de hidrocarbonetos nos gases e é detectada por um eletrômetro e mostrada na saída análoga. O FID oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de HC para níveis tão baixos como ppb.

Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission ICP-AE)

A Espectrometria de Emissão Atômica mede a intensidade da luz emitida por átomos ou íons excitados, quando ocorre uma transição de seu elétron de valência para um estado de energia mais baixa (fundamental). Essa transição é acompanhada da emissão de um fóton de energia característica na faixa da luz visível ou ultra-violeta. O estado excitado é de curta duração e pode ser alcançado por absorção de um fóton característico (que transporte exatamente a quantia de energia necessária para elevar o átomo ao estado excitado) ou por temperaturas elevadas.

A dificuldade de medir emissão atômica em chamas comuns é que a temperatura é baixa demais para excitar uma fração grande da maioria dos elementos. Praticamente apenas os metais alcalinos têm energias de excitação tão baixas que emitam luz em níveis detectáveis em temperaturas de chama comuns. Foi necessário o desenvolvimento de tochas de plasma de altíssima temperatura (8000 K) para permitir a análise de praticamente todos os elementos da tabela periódica por emissão atômica.

Plasmas são gases em muito alta temperatura que têm uma fração de seus constituintes dissociados em íons e elétrons. São denominados “o

quarto estado da matéria”, pois têm características físicas muito peculiares. Elétrons e íons tendem a se recombinar, e para manter um plasma sustentado, é necessário o fornecimento contínuo de energia (acoplamento com uma fonte de energia, que pode ser radiofrequência, microondas, etc.).

Para obter uma fonte de alta temperatura para excitação de átomos para espectrometria de emissão atômica, construiu-se a tocha de plasma acoplada indutivamente (ICP). Seu plasma é formado por elétrons e íons de argônio e é sustentado pelo movimento circular de íons e elétrons no campo magnético oscilante (RF de 27 ou 40 MHz), de uma bobina de indução (2 - 3 kW). A temperatura (de íons) no plasma atinge 10.000 K, suficiente para excitar todos os tipos de átomos da amostra. Os átomos excitados pela alta temperatura emitem uma grande variedade de linhas, muito mais que em baixas temperaturas. Cada elemento tem suas linhas de emissão características, e, devido à alta temperatura, todas são emitidas simultaneamente por todos os elementos constituintes da amostra.

A tocha de plasma é alimentada por três fluxos distintos de argônio: a tocha se compõe de 3 cilindros concêntricos de quartzo. No mais interno é inserida a amostra através de um nebulizador (pneumático ou tangencial, no qual se insere a amostra em taxa controlada por uma pequena bomba peristáltica). Através do cilindro intermediário passa um segundo fluxo de argônio auxiliar, que é “semeado” com elétrons livres, que interagem com o campo magnético, adquirindo energia suficiente para a ionização inicial do gás. Os íons de argônio percorrem trajetórias circulares (helicoidais) em torno das linhas de força axiais do campo magnético induzido, impactando nos átomos de argônio e produzindo constantemente novos íons para repor os que se recombinaram com elétrons. O cilindro externo canaliza argônio para refrigeração e estabelece um fluxo tangencial dentro da tocha, evitando que o plasma entre em contato direto com os cilindros de quartzo. O consumo de argônio é de aproximadamente 1 m³ por hora. A amostra passa pelo meio do plasma toroidal, a região de emissão máxima da amostra fica logo acima da região mais quente. A luz emitida é focalizada para um espectrômetro, onde as linhas de emissão são dispersas para diferentes posições angulares com auxílio de uma grade de altíssima resolução

espectral. A detecção das linhas pode ser seqüencial ou simultânea. No primeiro caso a instrumentação é mais barata, porque se utiliza apenas um detector, e se movimenta a grade de difração. A análise simultânea requer a existência de detectores em cada posição angular das linhas dos elementos a serem detectados. A figura 20 mostra um esquema de um ICP.

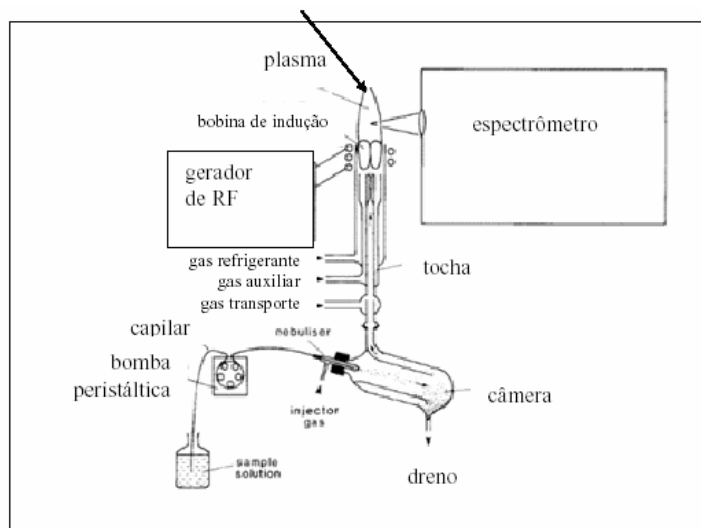


Figura 20. Esquema de um ICP (Hinrichs, Ruth, 2007. Apostila de aula).

Espectrometria por Absorção Atômica (AAS)

Espectrometria de Absorção Atômica é usada para determinação de elementos metálicos menores e traços em materiais geológicos.

A Espectrometria de Absorção Atômica é baseada em duas leis fundamentais:

- a *lei de Kirchhoff*, que postula que átomos livres podem absorver a radiação eletromagnética de suas linhas de emissão ressonantes;
- a *lei de Beer-Lambert*, que afirma que a absorção da radiação ressonante ocorre em maior ou menor grau, dependendo da concentração de átomos absorventes.

$$I = I_0 \exp(-k \times c) \quad (1)$$

I é a intensidade do feixe no detector,

I_0 é a intensidade do feixe antes da chama,

k é o coeficiente de absorção do analito,

x é comprimento do caminho óptico na chama e

c é a concentração do analito na solução de amostra.

Quando não existe o analito na chama, c na equação (1) passa a ser zero e a intensidade I_0 da lâmpada de catodo oco pode ser determinada.

Tomando o logaritmo natural da razão entre I_0 e I , obtém-se a absorvância A , que é diretamente proporcional à concentração.

$$A = \ln(I_0 / I) = k \times c \quad (2)$$

O coeficiente de absorção k é determinado através da medida de padrões que contém concentrações conhecidas do analito. É estabelecida uma curva de calibração e os valores de concentração nas amostras desconhecidas são obtidos interpolando os valores de suas absorvâncias na curva de calibração, permitindo a quantificação. Por causa da variação dos parâmetros da chama, calibrações freqüentes são intercaladas no processo de análise.

A sensibilidade é definida como a concentração que corresponde a uma redução de 1% na intensidade I_0 do feixe. Ajustes na regulagem do monocromador, fendas, composição e altura da chama devem ser realizados de tal forma a maximizar o sinal de absorvância dos padrões.

Para medir o fenômeno de absorção, a instrumentação necessária consiste de três partes básicas: uma fonte de radiação característica, uma região de absorção de amostra e um detector. Uma ilustração do equipamento é mostrada na figura 19.

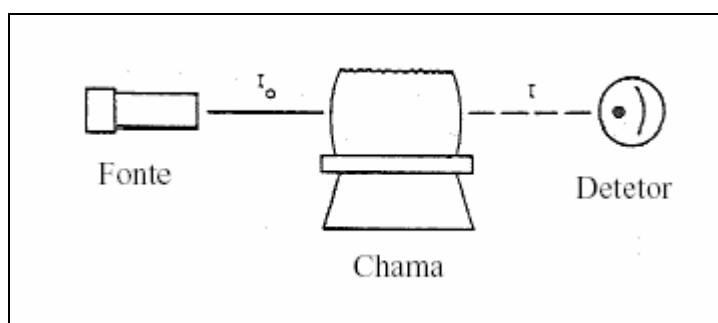


Figura 21. Fonte de excitação (lâmpada de catodo oco), região de absorção (chama) e monocromador/detector da radiação característica (Hinrichs, Ruth, 2007. Apostila de aula).

5.2.2. TRATAMENTO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados das análises do laboratório, assim como das de campo, e também os resultados dos parâmetros de atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo são organizados em tabelas para uma melhor visualização. Inicialmente, é avaliada a qualidade das análises. Em seguida, os dados são comparados com valores de referência e observa-se a distribuição espacial das concentrações. Valores de referência são valores de qualidade e neste trabalho foram adotados, preferencialmente, os valores apresentados pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) de 2005 para áreas agrícolas. Nos casos de parâmetros que não constam nesta lista, é utilizada a Lista Holandesa (versão 2000). Finalmente, no caso do parâmetro TPH na água e solo, que não consta em nenhuma destas duas listas, é utilizada a versão da Lista Holandesa *in* CETESB (1999). Por último, os resultados são comparados com os dados de background e com os resultados de trabalhos anteriores e são discutidos os processos que intervieram para que os contaminantes e os parâmetros de atenuação natural adquirissem as concentrações e padrões de distribuição constatados.

6. TRABALHOS DE CAMPO

6.1. PRIMEIRA CAMPANHA

O primeiro trabalho de campo na área do Banhado 4 foi iniciado no dia 15 de março de 2007 e concluído no dia 3 de abril de 2007 com a amostragem de solo e água subterrânea.

Para controlar a qualidade das análises efetuadas pelo laboratório contratado, foram preparadas duplicatas de solo e água, além de brancos de campo e de transporte de água. Uma parte deles foi preparada com amostras da área do scraper (trabalho de Lucas Puerari). Na área do Banhado 4 foram preparadas 4 amostras duplicatas de água de poços da série BH. As letras D, E e F correspondem a amostras duplicatas de poços A, B e C, respectivamente.

6.1.1. ÁGUA SUBTERRÂNEA

A amostragem de água subterrânea prevista no PMD para o setor Banhado 4 foi de 37 poços:

- 30 poços da série BH de poços multi-níveis no Banhado 4;
- 7 poços localizados na faixa entre o Banhado 4 e o rio Barigüi, sendo 5 já existentes (PM-54, PM-55, PM-56, PM-64, PM-65) e 2 a serem construídos (PM-05-1 e PM-05-2) nesta etapa de campo.

Os 30 poços da série BH foram contemplados no presente trabalho. Os demais sofreram algumas modificações. No local previsto para o PM-05-1 foi construído o PM-07-1, a construção do PM-05-2 não foi necessária devido à existência de um poço muito próximo, o PP, que foi incluído no plano, o poço PD foi incluído no plano de amostragem como um ponto adicional.

A produção de água em 27 poços foi suficiente para coletar amostras para todas as análises previstas. Quatro poços não produziram nada (BH-4 A, BH-7 A, BH-10 B e BH-10 C). Seis poços produziram apenas parte da água necessária, o que nos levou a priorizar a amostragem na seguinte ordem (da amostra mais prioritária para a menos prioritária): BTEX, HPA, TPH, Fe^{+2} , Mn, sulfato, nitrato e metais. Os parâmetros de atenuação foram priorizados em relação aos metais devido a requererem amostras menores. A ordem de prioridade acima foi quebrada em alguns casos especiais. O poço A no local do BH-7 estava seco, o poço C produziu água para todas as amostras, já no poço B, a produção foi tão baixa que a amostragem teve que ser efetuada em dois dias. No primeiro dia foi possível coletar água para análise de BTEX e HPA. No dia seguinte, para que a coleta para os hidrocarbonetos não ocorresse em dias diferentes, optou-se por não amostrar para TPH, coletando-se água para análise de metais e os parâmetros de atenuação natural, mesmo assim, só foi possível amostrar para Fe^{+2} , faltando água para os demais.

Finalmente, registra-se que duas análises (BH-09A e BH-09B) de parâmetros de atenuação natural não foram efetuadas devido à água apresentar uma coloração não passível de leitura pelo espectrofotômetro.

6.1.2. SOLO

A amostragem de solo prevista no PMA foi restrita a 8 dos 10 poços da série BH: BH-01, BH-02, BH-03, BH-04, BH-05, BH-07, BH-08 e BH-09.

A amostra de solo mais rasa prevista no programa é aquela situada imediatamente abaixo da camada de solo que contém uma grande quantidade de raízes das plantas do banhado. Entretanto em 4 locais (BH-2,

BH-3, BH-5 e BH-8) observou-se, durante a perfuração de 1 ou 2 dos 5 furos de cada local, a formação de um filme de óleo na água aparentemente originado da camada rica em raízes (Fig. 22).



Figura 22. Ocorrência de filme de óleo em fase livre no Furo 5 perfurado no entorno do poço BH-08.

Os furos perfurados no entorno de cada poço de monitoramento foram descritos no campo. Os 5 furos perfurados num local são, em alguns casos, praticamente idênticos ou, em outros casos, apresentam variações consideradas pouco significativas. No Anexo A deste trabalho são fornecidos os perfis dos furos perfurados para construção dos poços de monitoramento.

6.2. SEGUNDA CAMPANHA

Os trabalhos de campo descritos neste relatório foram efetuados no período de 15 a 30 de julho de 2007.

Nesta campanha, na área do Banhado 4, foram preparadas 3 duplicatas de amostras de água de poços da série BH e um branco de campo.

6.2.1. ÁGUA SUBTERRÂNEA

Dos 38 poços previstos, 31 produziram água suficiente para coletar amostras para todas as análises previstas. Cinco poços não produziram nada: BH-06B, BH-06C, BH-08C, BH-10B e BH-10C. Na primeira campanha, os 2 últimos também não produziram nada e o BH-8C havia produzido pouca água, mas os poços BH-06B e BH-06C, entretanto, haviam sido 100% produtivos.

Os poços BH-04A e BH-07A produziram apenas parte da água necessária. Portanto, foi seguida a mesma ordem de prioridade de amostragem da primeira campanha: BTEX, HPA, TPH, parâmetros de atenuação e metais. O BH-04A só produziu água para análise de BTEX. No BH-07A, não houve água suficiente para os metais. Na primeira campanha, estes poços não produziram nada, de modo que os resultados parciais desta segunda campanha são os primeiros obtidos nestes dois poços.

6.2.2. SOLO

Toda a amostragem prevista no PMA foi efetuada na segunda campanha.

Nesta campanha, fomos autorizados pela REPAR a efetuar análises da camada rica em raízes para verificar se o filme de óleo que se forma quando ela é perfurada trata-se de óleo ligado ao acidente ou de um composto natural. Amostras do solo superficial foram coletadas, experimentalmente, no BH-01 (duas amostras analisadas para TPH), no BH-02 (1 amostra analisada para TPH e BTEX) e no BH-03 (2 amostras analisadas para TPH). Nas planilhas, estas amostras são identificadas pela profundidade 0,10m. A coleta foi efetuada com PVC, sendo amostrado exatamente o material mais inconsistente que é descartado quando da coleta da amostra identificada como 0,20m.

6.3. TERCEIRA CAMPANHA

Como as análises químicas das amostras da 2ª campanha comprovaram que o material localmente associado à camada 0,10m é óleo remanescente do vazamento, a REPAR autorizou a realização de uma investigação mais detalhada na 3ª campanha. Esta amostragem foi realizada em julho de 2008 e contemplou os locais BH-1, BH-2, BH-3, BH-4, BH-5 e BH-8, os parâmetros analisados foram TPH, HPAs, BTEX, metais, umidade e matéria orgânica. O solo superficial foi coletado também com cano de PVC cravado a uma profundidade de mais ou menos 50 cm, em cinco furos efetuados no entorno dos piezômetros, porém cuidou-se para utilizar somente o solo de até 10 cm de profundidade, depois o solo coletado nos 5 furos eram homogeneizados e colocados em frascos de vidro de 40 ml. Ainda foi coletado solo superficial para análise de TPH longe da área pisoteada nos últimos anos em dois locais, no BH-3 e BH-8, a fim de esclarecer se a contaminação superficial persiste somente nestas áreas que se tornaram mais baixas em relação aos seus arredores, o que pode ter influenciado a persistência da contaminação neles.

A figura 23 mostra a seqüência de passos adotados na amostragem do solo superficial iniciando com a escolha do local adequado para coleta. Já a figura 24 está demonstrando o ponto escolhido para a coleta de solo superficial fora da área pisoteada no local BH-3.



Figura 23. (A) local escolhido para cravar o cano, (B) a superfície do local é limpa, (C) cano sendo cravado, (D) o cano sendo retirado cuidando sempre para não perder a amostra, (E) o buraco com água após a retirada do cano, (F) tigela com amostra tapada com papel alumínio.



Figura 24. Amostragem de solo superficial fora da área pisoteada.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises de TPH, HPA, BTEX e metais na água e solo, assim como os parâmetros físico-químicos e parâmetros de atenuação natural dos poços multi-níveis do Banhado 4 foram organizados em tabelas e se encontram no Anexo B.

7.1. VALORES DE FUNDO

Os pontos identificados como Valores de Fundo (VF), pontos brancos instalados na área do Ponto Zero, foram amostrados em março de 2007. O VF-3 representa o *background* do Banhado 4. Os resultados das análises de TPH, BTEX, HPAs e metais das amostras de solo e água do VF-3 encontram-se no Anexo A nas tabelas de 1 a 8. Os valores de referência disponíveis foram adicionados às tabelas. O Ba (Tab. 8) no solo é o único parâmetro que ocorre naturalmente com concentração acima do valor de intervenção. Cabe registrar que no VF-01 (fora do Banhado 4) o Al, Fe e Ni ocorrem na água subterrânea com concentrações acima dos respectivos valores de intervenção.

7.2. QUALIDADE DAS ANÁLISES

Como dito anteriormente, na primeira campanha foram preparadas 4 amostras duplicatas de água dos poços da série BH. Para os hidrocarbonetos, na grande maioria das análises, o resultado foi não

detectado tanto na amostra como na sua duplicata. Os demais resultados são concentrações baixas predominando os casos com variabilidade de até 30%. No caso dos metais, amostras e duplicatas de água subterrânea apresentam resultados muito semelhantes. As diferenças mais significativas foram constatadas para o Mn e Sb.

Na segunda campanha foram preparadas 3 duplicatas de amostras de água de poços da série BH e um branco de campo. Nas amostras originais, não foram detectadas concentrações de TPH (Tab. 10) e de BTEX (Tab. 12), repetindo-se o mesmo resultado nas duplicatas. Nenhum dos compostos HPAs foi detectado nas 3 amostras originais, entretanto alguns ocorrem em 2 das duplicatas (BH-08D e BH-1E), embora com concentrações muito baixas (Tab. 14). O branco de campo não apresenta concentrações de TPH (Tab. 10) e BTEX (Tab. 12), mas dois compostos HPA foram detectados, embora com concentrações situadas praticamente no limite de quantificação (Tab. 14).

Em síntese, há que se considerar que os resultados analíticos parecem ser de boa qualidade.

7.3. DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS E METAIS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA DO BANHADO 4 E NA FAIXA ENTRE O BANHADO E O RIO BARIGÜI (FAIXA BB)

Os dados relativos às concentrações de TPH na água subterrânea do Banhado 4 na campanha de março de 2007 são apresentados na tabela 9. Todos os resultados encontram-se abaixo do valor de intervenção da Lista Holandesa (600µg/L). Este parâmetro também não foi detectado em nenhuma amostra de água subterrânea na campanha de julho de 2007 (Tab. 10).

Todas as análises de BTEX na água dos poços do banhado em março de 2007 (Tab. 11) e julho de 2007 (Tab. 12) forneceram valores abaixo dos respectivos limites de quantificação que, por sua vez, são muito inferiores aos valores de intervenção de cada composto.

A maioria das análises dos 36 compostos HPAs na água subterrânea forneceu resultados abaixo dos respectivos valores de intervenção na primeira campanha (Tab. 13), com exceção de dois casos de indefinição: os compostos benzo(k)fluoranteno e benzo(g,h,i)perileno não foram detectados na amostra BH-01-B, porém, nas análises, os limites de quantificação correspondem a 0,150µg/L (para os dois compostos) maiores do que os valores de intervenção (0,05µg/L para os dois compostos). Na segunda campanha, os compostos HPAs não foram detectados na grande maioria dos casos ou ocorrem com concentrações muito baixas, muito inferiores aos valores de referência disponíveis (Tab. 14).

Os resultados das análises de metais da primeira campanha constam na tabela 15. O Ferro (em 23 casos), Mn (em 6 casos), níquel (em 6 casos) e alumínio (em 1 caso) ocorrem com concentrações acima dos respectivos valores de intervenção. O chumbo (13µg/L no BH-4C) e o antimônio (10µg/L na amostra BH-09E que é duplicata da amostra BH-9B) foram detectados em concentrações acima dos seus valores de intervenção (10µg/L e 5µg/L, respectivamente). No caso do Sb, a amostra e sua duplicata apresentam valores bastante diferentes (<2µg/L e 10µg/L, respectivamente), os dados foram comparados com os resultados da segunda campanha (Tab. 16), na qual o Sb apresentou-se abaixo do limite de quantificação (<2µg/L).

A tabela 16 apresenta os resultados das análises de metais nas amostras de água subterrânea do Banhado 4 na segunda campanha. As concentrações dos diversos metais tendem a ser um pouco maiores nesta campanha do que na anterior. Nesta campanha é maior o número de metais (7) que ocorrem com concentrações acima dos valores de intervenção. Os seguintes metais ocorrem com concentrações acima do valor de intervenção: Fe (em 24 amostras), o Mn (BH-7C e BH-8B), o Al (BH-3B), As (BH-02A e BH-08B), Cd (BH-03B), Hg (BH08B) e Ni (BH-4C). No caso do As, as concentrações encontradas são apenas um pouco superiores ao valor de intervenção, mas a concentração de Cd é significativamente maior. Estes 2 últimos metais não foram detectados nas análises de água subterrânea da primeira campanha (Tab. 15). No caso do Fe, constata-se, para os poços

dentro das taipas que as maiores concentrações em cada local encontram-se nos poços mais rasos.

Os poços situados na faixa entre o banhado 4 e o rio Barigüi não apresentaram evidências de contaminação em nenhuma das campanhas efetuadas.

7.4. DISTRIBUIÇÃO DOS CONTAMINANTES NO SOLO NO ENTORNO DOS POÇOS MULTI-NÍVEIS DO BANHADO 4

Os resultados das análises de TPH do solo do Banhado 4 na campanha realizada em março de 2007 (Tab. 17) mostram que as maiores concentrações ocorrem nas amostras mais rasas. No caso do BH-03, a concentração de 2.359mg/kg é muito próxima do valor de prevenção (2.500mg/kg). No BH-08, a concentração de 3.465 mg/kg é superior ao valor de prevenção, mas não ultrapassa o valor de intervenção da Lista Holandesa (5.000mg/kg).

Na campanha de julho de 2007, os resultados das análises de TPH no solo apresentados na tabela 18 comprovam que a contaminação persiste apenas no solo mais superficial (amostras 0,10m). Concentrações acima do valor de intervenção da lista holandesa (5.000mg/kg) ocorrem nos locais BH-01 e BH-03.

Das amostras de solo do Banhado 4 analisadas para BTEX em março de 2007 (Tab. 19), apenas a amostra mais rasa do BH-08 na análise de xilenos apresentou concentração acima do valor de prevenção (0,13 mg/kg), mas abaixo do valor de intervenção (25 mg/kg). Na segunda campanha, os compostos BTEX não foram detectados em nenhuma amostra do solo do Banhado 4 (Tab. 20).

Os compostos HPAs (Tab. 21), em março de 2007, ocorrem em concentrações acima do valor de prevenção, mas bastante abaixo do valor de intervenção, nas amostras mais rasas dos locais BH-08 (naftaleno, antraceno e benzo(a)antraceno), BH-03 (naftaleno e benzo(a)antraceno) e BH-02 (naftaleno). Indefinições, devido ao limite de quantificação ser superior ao valor de prevenção, ocorrem na amostra mais rasa no BH-02

(antraceno, benzo(a)antraceno e indeno(1,2,3)pireno). As análises dos compostos HPAs da segunda campanha são apresentadas na tabela 22. Na maioria das amostras os compostos não foram detectados ou ocorrem com concentrações extremamente baixas. Porém, as concentrações do naftaleno superam o valor de prevenção, mas não o de intervenção nos locais BH-02 e BH-03, em ambos os casos nas amostras de profundidade 0,20m.

Dos metais analisados na campanha de julho de 2007 (Tab. 23), o Ba e o Ni ocorrem com concentrações acima dos respectivos valores de intervenção; Ba nos locais BH-02 e BH-04, e o Ni no BH-02, BH-07 e BH-09 nas amostras 0,20m.

A tabela 24 apresenta os resultados das análises de solo para TPH, total de HPA, total de BTEX e metais da terceira campanha realizada em julho de 2008, que contemplou somente o solo superficial (até 10 cm de profundidade) do banhado. O valor de TPH ficou acima do valor de intervenção da Lista Holandesa em dois locais BH-4 e a amostra coletada a aproximadamente 10m dos poços multi-níveis do BH-8 (12.720mg/kg e 16.826mg/kg, respectivamente).

Das análises de BTEX do solo 0,10m do banhado apresentadas na tabela 25, apenas o xileno apresentou concentração acima do valor de prevenção (0,13mg/kg) no local BH-2 (0,132mg/kg).

Os compostos HPAs do solo mais raso constam na tabela 26, e apenas o naftaleno apresentou resultados acima do valor de prevenção (0,12mg/kg) em 4 locais (BH-1, BH-2, BH-3 e BH-8). Nesta campanha também ocorre uma indefinição, o limite de quantificação do composto benzo(a)antraceno (<0,250mg/kg), definido pelo laboratório, é maior que o valor de prevenção (0,025mg/kg) no local BH-2.

A tabela 27 apresenta as análises de metais do solo 0,10m. O Ni foi o único metal que apresentou um resultado acima do valor de prevenção em todos os locais amostrados do banhado.

7.5. EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO

As figuras 25 e 26 ilustram os dados coletados nas campanhas de março e de julho de 2007, mas sem considerar, no caso do solo, os dados de profundidade 0,10m. Desta forma, é possível uma comparação direta com os resultados de monitoramentos mais antigos ilustrados pela figura 6. Constata-se um panorama muito modificado em relação ao diagnosticado nos monitoramentos efetuados até abril de 2004 (UFRGS, 2004), quando as concentrações de hidrocarbonetos no solo e na água subterrânea ultrapassavam os valores de intervenção em diversos locais.

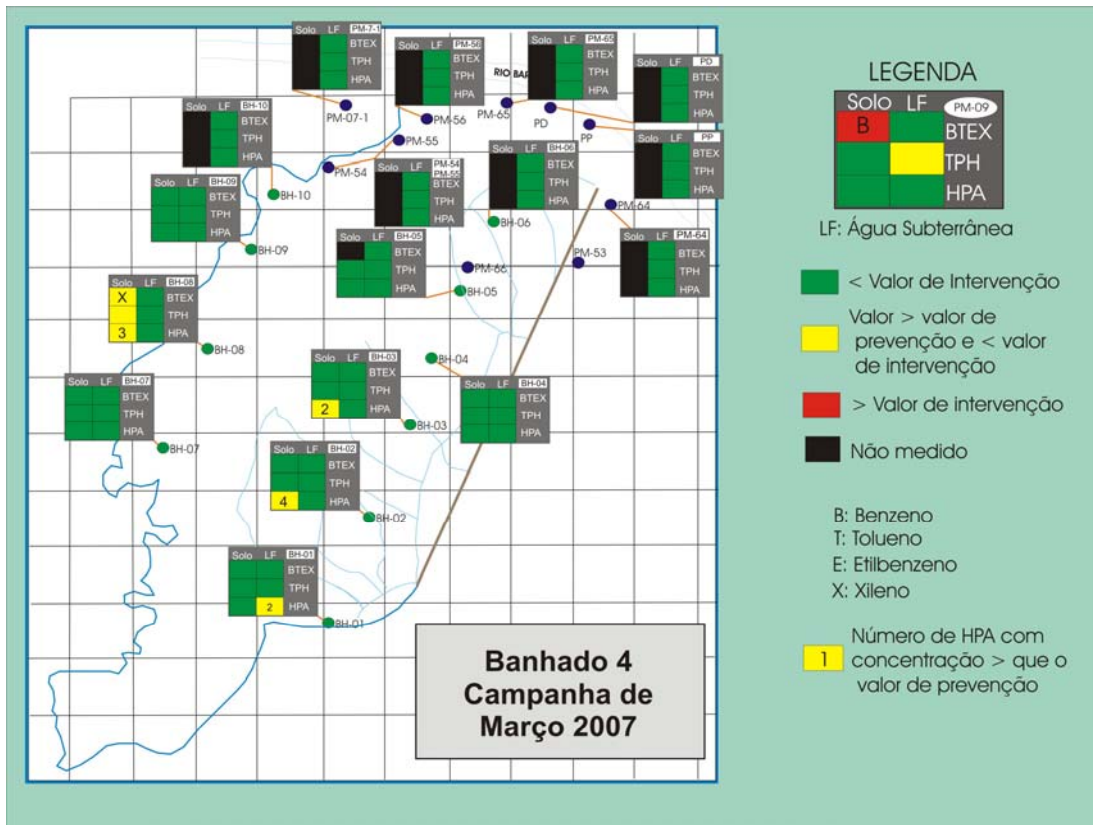


FIGURA 25. Comparação das análises químicas de março de 2007 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção prevenção.

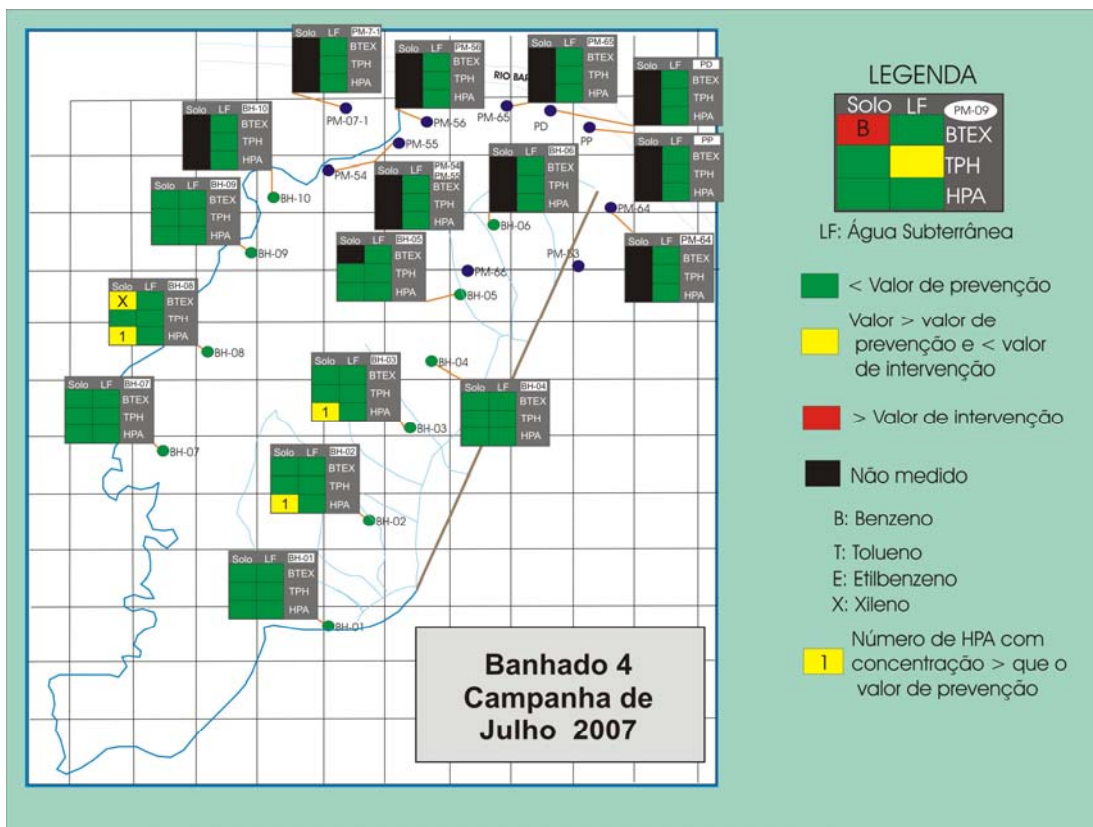


FIGURA 26. Comparação das análises químicas de julho de 2007 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção e prevenção.

Nas campanhas de março e julho de 2007, não foi encontrado nenhum caso de concentração de hidrocarboneto acima de valor de intervenção, seja no solo ou água subterrânea. Apenas na primeira campanha ocorreu uma indefinição na análise da água do BH-01-B, devido ao limite de quantificação ($0,150\mu\text{g/L}$) de dois compostos (benzo(k)fluoranteno e benzo(g,h,i)perileno) ser maior do que os valores de intervenção ($0,05\mu\text{g/L}$ para ambos). Estes dois compostos não foram detectados no óleo derramado (CENPES, 2000), sendo, portanto, pouco provável que eles ocorram atualmente no banhado em concentrações acima de $0,150\mu\text{g/L}$.

Comparando-se os resultados das análises de hidrocarbonetos na água destes locais outrora contaminados com as concentrações do Ponto Branco (Tabs. 1, 2 e 3), observa-se, em alguns deles, que, apesar das concentrações terem diminuído muito, os valores de background ainda não foram atingidos nos casos de diversos compostos HPAs. São exemplos os poços BH-01, BH-02, BH-03 e BH-08, mais especialmente o primeiro e o último, nos quais foram detectadas nas duas campanhas concentrações de naftalenos, fluorenos e fenantrenos (Tabs. 13 e 14). Nestas mesmas tabelas, observa-se que os poços mais rasos (identificados pela letra C) são claramente aqueles em que ocorrem as maiores concentrações.

No caso do solo, as análises do Ponto Branco demonstram que compostos BTEX (Tab. 6) e HPAs (com 2 exceções, Tab. 7) não ocorrem naturalmente ou ocorrem em concentrações não quantificáveis e que existem concentrações naturais de TPH (Tab. 5). Estas últimas são menores em profundidade e maiores no solo mais raso, mas muito menores do que os valores de referência. A comparação dos dados dos locais outrora muito contaminados com os do Ponto Branco, considerando as profundidades 0,20m, intermediária e inferior, leva à mesma conclusão da água subterrânea, ou seja, embora as concentrações tenham diminuído muito (Tabs. 17 e 18), os valores de background para TPH ainda não foram atingidos em diversos locais, notadamente no BH-02, BH-03 e BH-08. Isto ocorre principalmente nas amostras da profundidade 0,20 que são as que

apresentam as maiores concentrações, mas também é aplicável às amostras intermediárias e às mais profundas de diversos locais.

Uma tendência das maiores concentrações encontrarem-se nas amostras mais superficiais de água e de solo (amostras 0,20m) já havia sido descrita por Melo (2006) nas campanhas efetuadas nos anos 2003 e 2004. Nas campanhas do presente trabalho, constatou-se no campo e confirmou-se nas análises químicas uma distribuição diferente. As amostras de solo da profundidade 0,20m ainda apresentam concentrações de hidrocarbonetos maiores do que as amostras das profundidades intermediária e mais profunda, mas as concentrações não são mais superiores aos valores de intervenção, como ocorria até 2004. As concentrações muito altas ocorrem atualmente na camada 0,10m.

A camada 0,10m, por ser extremamente rica em matéria orgânica constitui um ambiente favorável à retenção de hidrocarbonetos. Além disso, o sistema de taipas foi implementado para facilitar a ascensão do óleo. Assim, o quadro encontrado seria, em princípio, o esperado, por representar uma evolução do quadro anterior. Mesmo assim, pode-se questionar o porquê de, nas campanhas até 2004, não ter sido observada, pelo menos localmente, uma presença maior de contaminantes durante a perfuração do solo mais superficial. A explicação mais provável é que, até 2004, o Banhado 4 foi manejado, como previsto no projeto da UFRGS, facilitando a passagem do óleo para a água superficial que, por sua vez, era dirigida ao separador água/óleo localizado na foz do arroio Saldanha. De 2004 até janeiro de 2007, o acesso ao Banhado 4 foi interdito por questões legais e o mesmo permaneceu sem manejo, a água permaneceu essencialmente estagnada, sujeita apenas a oscilações verticais pela alternância de períodos chuvosos e secos. Certamente, a ausência de movimentação lateral e de deslocamento da água para a saída do sistema de taipas em nada facilitou a remoção do óleo contido na camada 0,10m.

Para efetuar uma investigação expedita da possibilidade de que o padrão de distribuição dos metais possa ter alguma relação com o óleo, foram preparados diagramas normalizando as concentrações das amostras de solo rasas, intermediárias e profundas em relação às concentrações das

respectivas amostras do ponto branco (Fig. 27). Os diagramas mostram curvas bastante planas para as amostras intermediárias e mais profundas, constatando-se que o vanádio, elemento comumente utilizado como traçador de hidrocarbonetos, não apresenta nenhuma anomalia destacada, nem mesmo nas amostras 0,20m. Entre estas últimas, observa-se que aquelas de locais menos contaminados por hidrocarbonetos, como, por exemplo, o BH-09 e o BH-07 estão entre as que apresentam as maiores concentrações dos diversos metais. Já nas amostras 0,10m (Fig. 28), normalizadas em relação à amostra 0,20m do ponto branco, constata-se anomalias positivas muito proeminentes para o vanádio. Entretanto, tal anomalia está presente também na amostra BH-05, na qual a concentração de TPH é mínima e que, entre as amostras 0,10m, é a segunda em abundância dos diversos metais.

Em síntese, se existiu uma influência do vazamento na distribuição das concentrações de metais no solo, esta não é mais identificável a partir de um tratamento simplificado dos dados. Um tratamento mais detalhado foge ao escopo do presente trabalho.

Na figura 29 as concentrações de metais na água subterrânea foram normalizadas em relação aos valores do VF-3. Confirma-se a distribuição das maiores concentrações na campanha de julho de 2008, a qual ocorreu na estação seca. Portanto, estas concentrações maiores relacionam-se provavelmente a efeitos sazonais e à interação entre água superficial e subterrânea, como indica a zonação vertical das concentrações de Fe nos poços das taipas. O níquel, entretanto, foge do comportamento padrão, apresentando anomalias positivas mais intensas na campanha efetuada na época mais chuvosa sem que se possa propor uma explicação.

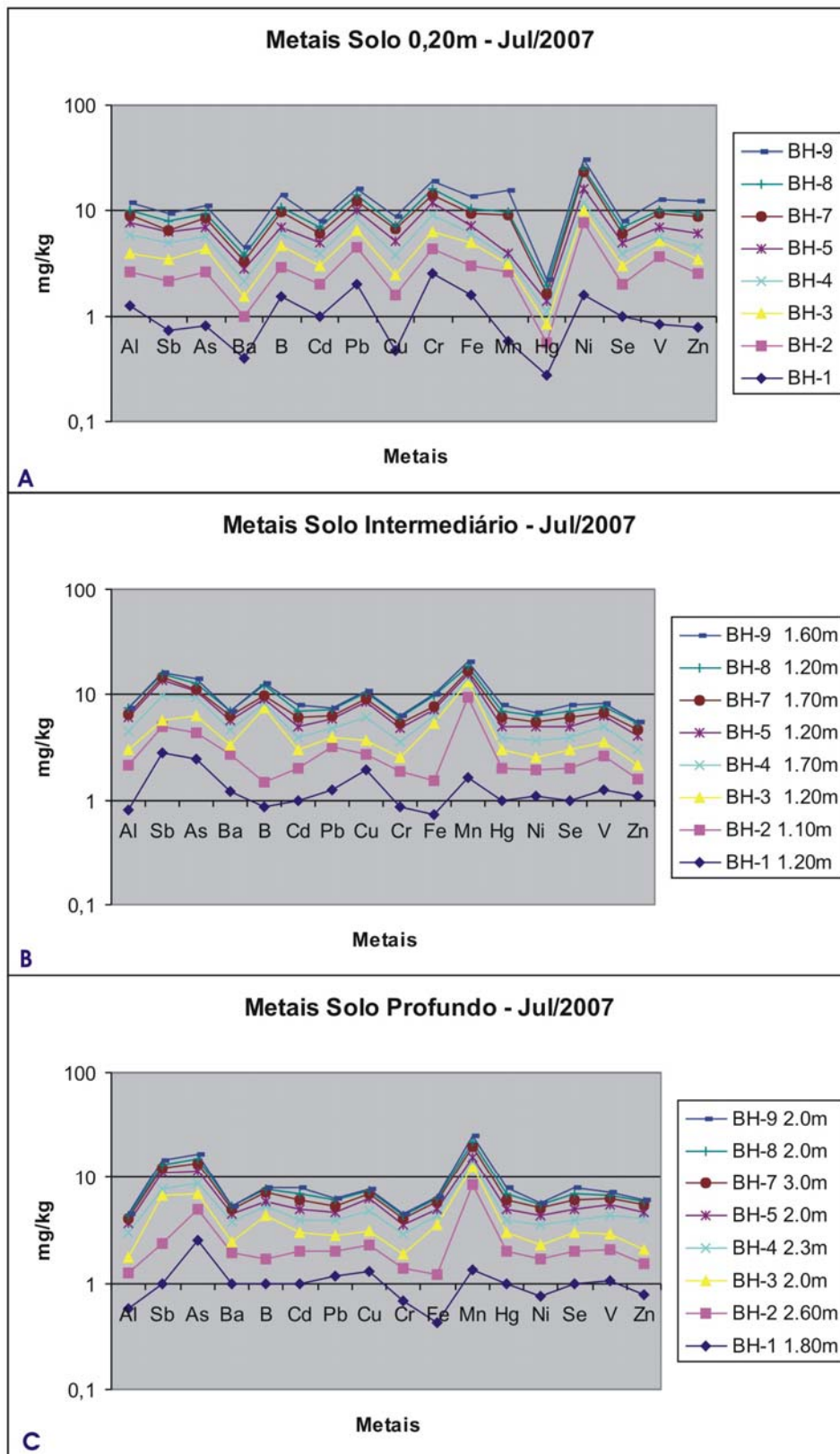


Figura 27. Diagramas normalizando as concentrações das amostras de solo rasas (A), intermediárias (B) e profundas (C) em relação às concentrações das respectivas amostras do ponto branco.

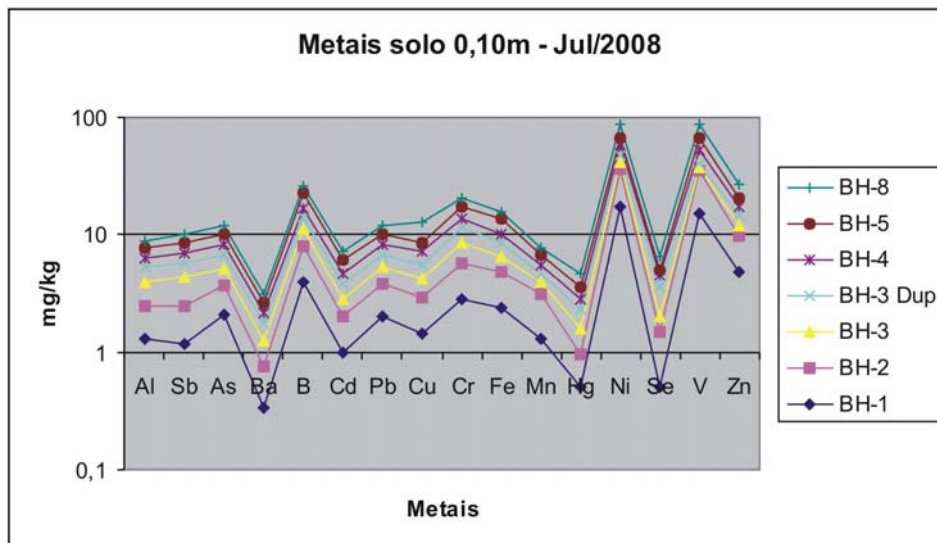


Figura 28. Diagrama normalizando as concentrações das amostras de solo 0,10m em relação às concentrações das amostras 0,20m do ponto branco

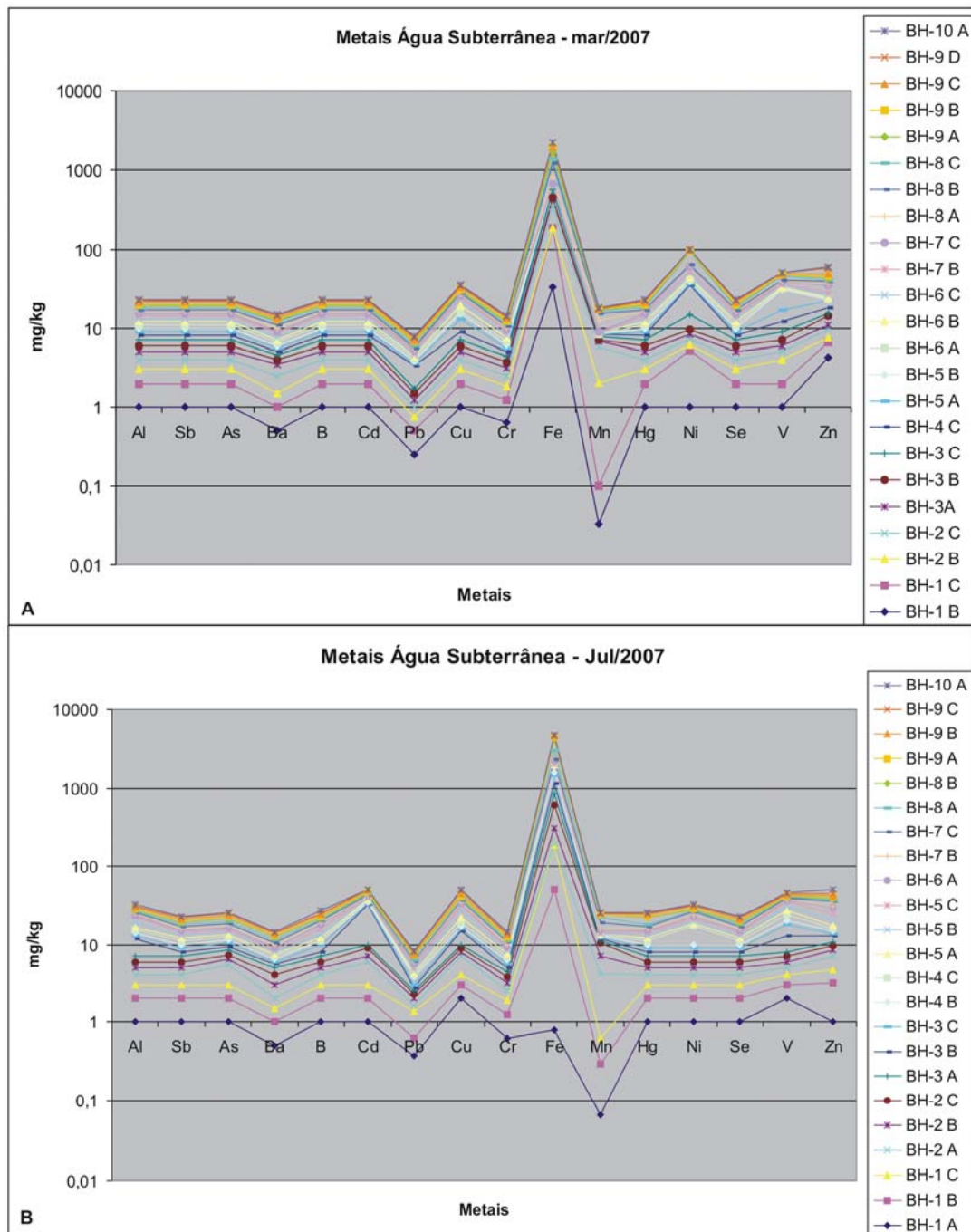


Figura 29. Concentrações de metais na água subterrânea normalizadas em relação aos valores do VF

7.6. DISTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DE ATENUAÇÃO NATURAL NA ÁGUA DOS POÇOS DO BANHADO 4

A medição de parâmetros de atenuação natural foi realizada com o objetivo de acompanhar a evolução da biodegradação no Banhado 4. Esses

dados são apresentados na tabela 28. Esta foi organizada de modo a permitir a comparação dos resultados das diferentes campanhas, de diferentes profundidades e de poços situados dentro e fora das taipas (grupos 1 e 2, respectivamente).

Como já havia sido verificado no trabalho de Melo (2006), os resultados obtidos nas medições de oxigênio dissolvido nas campanhas realizadas em março e julho de 2007 são bastante discrepantes (tabelas 9 e 10, respectivamente), apresentando valores muito altos em alguns pontos. Por outro lado, conforme destaca a autora referida, nas condições limitantes de oxigênio que caracterizam os banhados, a biodegradação é essencialmente anaeróbica. Somente o óleo superficial à época do derrame teria sido degradado aerobicamente.

Nas campanhas ocorre uma clara diferença entre as concentrações de nitrato da água subterrânea do banhado 4. Na primeira campanha, as concentrações são mais elevadas que na segunda campanha, a diferença é mais evidente nos pontos localizados dentro da zona das taipas, mas também ocorre localmente fora das taipas. Os valores apresentam uma tendência de serem maiores nos poços mais rasos (B e C), principalmente na primeira campanha e na zona das taipas, como, por exemplo, no BH-3. Este efeito é menos evidente na segunda campanha, chegando a se inverter fora das taipas, como ocorre nos locais BH-7 e BH-9, que apresentam concentrações maiores nos poços mais profundos (A). As variações nas concentrações de nitrato parecem ser, portanto, mais relacionadas a efeitos sazonais do que a efeito de biodegradação de óleo. Neste sentido, Venosa *et al.* (2003) mencionam que banhados podem exibir variações sazonais muito grandes nos níveis de nutrientes (N e P) e Ward e Brock (1976) demonstram que a atividade de algas pode reduzir consideravelmente a disponibilidade destes nutrientes.

Os resultados das concentrações de manganês são semelhantes nas duas campanhas, dentro e fora da zona das taipas. Os valores são muito baixos. E pouco se pode inferir deste parâmetro.

As concentrações de Fe^{+2} são semelhantes nas duas campanhas. Nas taipas, as concentrações tendem a diminuir em profundidade. Nos

poços fora das taipas, as concentrações tendem a serem maiores em profundidade. O BH-08 (situado fora das taipas, mas em local freqüentemente coberto por lâmina de água) é o poço onde ocorrem as maiores concentrações detectadas nas duas campanhas.

O sulfato apresenta um padrão de distribuição bastante definido na água subterrânea do Banhado 4 em função da localização dos poços. Nos locais situados fora das taipas, as concentrações são claramente maiores nas duas campanhas, especialmente nos locais mais secos. No BH-8, os valores são semelhantes aos encontrados nos poços da zona das taipas. Nos poços das taipas, as concentrações de sulfato encontradas foram baixíssimas, com exceção do BH-5, onde foram medidas concentrações de 12mg/L e 15mg/L nos poços B e C, respectivamente, na campanha mais seca (julho de 2007). Comparativamente aos dados de 2004 (Melo, 2006), o padrão de distribuição e proporções são semelhantes, mas as concentrações atuais são cerca de 10 vezes menores.

O Fe^{2+} e o sulfato são, portanto, os dois parâmetros de atenuação natural que apresentam variações sistemáticas – o primeiro numa escala local (variação segundo a profundidade em cada local), o segundo de um ambiente para outro (dentro e fora das taipas) – que podem ser relacionadas à biodegradação.

O Fe^{+2} é o subproduto da redução do Fe^{+3} . Por isso a biodegradação de hidrocarbonetos monitorados pelo parâmetro Fe^{+2} seria caracterizada pelo aumento deste parâmetro. Em um sistema natural sem contaminação, espera-se que as concentrações de Fe^{+2} aumentem em profundidade devido às condições serem, em princípio, mais redutoras. Nos poços situados nas taipas, os valores encontrados para o Fe^{+2} diminuem nos poços mais profundos e as maiores concentrações ocorrem nos poços mais próximos à superfície. Como indicam os resultados de contaminação do solo apresentados neste trabalho, a maior contaminação ocorre nos níveis mais superficiais. Neste sentido, é nestes níveis que atualmente pode estar ocorrendo atenuação natural. Assim, parece claro que a maior concentração de Fe^{+2} nos níveis mais superficiais em relação aos mais profundos é atribuível à atual distribuição dos contaminantes no solo que, por sua vez

condiciona aos níveis mais rasos a ocorrência de atenuação natural por redução de Fe na água em contato com este solo.

Dentro da zona das taipas o Fe^{+2} é maior nos locais BH-1, BH-2 e BH-3, exatamente onde ainda são encontrados hidrocarbonetos no solo e na água. Fora das taipas, o valor mais alto ocorre no BH-8 que embora esteja situado fora da zona das taipas, encontra-se em local freqüentemente coberto por lâmina de água, é o local que apresenta maior contaminação ainda hoje, e onde ainda acredita-se que esteja ocorrendo biodegradação por redução de Fe^{+3} .

No caso do sulfato, partindo do princípio que as quantidades eram as mesmas por todo o banhado antes da construção das taipas e que, dentro destas, durante o período de manejo, a biodegradação por redução de sulfato já era o processo predominante (conforme Melo 2006), o que ocorreu durante os últimos 3 anos foi a intensificação deste processo, resultando na redução de praticamente todo o sulfato existente dentro das taipas por ação de bactérias que promovem a degradação de hidrocarbonetos de petróleo.

A ocorrência simultânea de biodegradação por redução de Fe e por redução de sulfato não é contraditória. Em sistemas naturais são inúmeras as variáveis que podem interferir no controle dos processos, de modo que as evoluções ideais determinadas em laboratório raramente são encontradas, como é o caso do cape Flats Aquifer (África do Sul), onde as duas reações ocorrem simultaneamente numa mesma pluma (Roychoudhury *et al.* 2006).

8. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados as seguintes conclusões são tiradas do estudo do Banhado 4:

1) O solo mais profundo, intermediário e superficial (horizonte B) não apresenta concentrações de hidrocarbonetos acima de valores de intervenção;

2) Na maioria dos locais estudados no banhado, as concentrações de hidrocarbonetos no solo decrescem fortemente em profundidade;

3) O solo mais superficial, rico em matéria orgânica (raízes da vegetação do banhado), apresenta concentrações de TPH que superam o valor de intervenção nos locais BH-03, BH-04 e BH-08. A concentração de contaminante neste nível relaciona-se à ascensão do óleo devido à presença constante de uma lâmina d'água nestes locais (devido às taipas, nos casos do BH-03 e BH-04, e natural, no caso do BH-08) e à presença abundante de matéria orgânica que adsorve os hidrocarbonetos. Por outro lado, a não execução do manejo do Banhado 4 nos últimos 3 anos permitiu que o óleo permanecesse neste nível, ao invés de passar para a água superficial.

4) Os hidrocarbonetos na água subterrânea não foram detectados ou ocorrem em concentrações muito pequenas, situadas muito abaixo de quaisquer valores de referência;

- 5) Na água dos poços BH-04C e BH-09E foram detectadas concentrações de Pb e As, respectivamente, situadas um pouco acima dos valores de intervenção, que devem ser mais bem investigadas;
- 6) Na água subterrânea ocorrem concentrações de Fe, Ni, Al e Mn acima dos valores de intervenção que provavelmente têm origem natural;
- 7) As concentrações de metais na água e no solo do Banhado 4 não parecem ser relacionadas ao óleo derramado;
- 8) Os processos de biodegradação natural que ocorrem atualmente no Banhado 4 são a redução de sulfato e, em menor proporção, a redução de Fe^{3+} . O primeiro processo foi fortemente incrementado nos últimos 3 anos, quando o banhado esteve permanentemente inundado na zona das taipas;
- 9) Nestes poços, as ocorrências de concentrações de metais acima de valores de intervenção restringem-se ao Fe, Mn e Al.

RECOMENDAÇÕES

A presença local de hidrocarbonetos no solo mais superficial em concentrações acima do valor de intervenção impede a liberação do banhado para atividades de qualquer tipo, pelo menos nos locais mais próximos ao BH-03, BH-04 e BH-08.

Recomenda-se retomar a execução do manejo do Banhado 4 e reavaliar, dentro de 1 ano, as condições ambientais dos 3 locais acima.

Caso seja necessária a liberação imediata de parte do banhado para atividades antrópicas, recomenda-se a realização de uma avaliação de risco ambiental em cada um dos 3 pontos, com o objetivo de delimitar precisamente os raios de interdição/liberação e as atividades possíveis e não possíveis no entorno de cada um destes 3 locais.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZADPOUR-KEELEY, A.; RUSSEL, H. H.; SEWELL, G. W. 1999. GROUND WATER ISSUE, p8, EPA/600/R-93/124.

BASTOS NETO, A. C.; CAICEDO, N. L.; MELO, C. L.; SCHWARZ, M. R.; OLIVEIRA, D. F. G. 2005. **Avaliação e Monitoramento do Ponto Zero**. Trabalho apresentado no 3º Simpósio do Iguaçu, Araucária, PR.

BIGARELLA, J.J. & SALAMUNI, R. 1962. **Caracteres Texturais dos Sedimentos da Bacia de Curitiba (Contribuição à Geologia Geral)**. – Bol. Nº 7 (1ª parte), UFPR, Curitiba, PR.

BORDEN, R. C. & BEDIANT, P. B. 1986. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation: theoretical development, **Water Resources Research**, Vol.22, nº. 13, 1973-1982.

BORDEN, R. C. 1994. Natural Bioremediation Of Hydrocarbon-Contaminated Ground Water, In **Handbook Of Bioremediation**, Lewis Publishers, Boca Raton, FL., 177 – 199.

COMEC/MINEROPAR, 1997. **Mapeamento Geológico – Geotécnico nas Folhas COMEC A100, A103, A093 (parcial)**. Convênio 04/95 – COMEC/MINEROPAR. Volume I. Curitiba, 1997.

CORSEUIL, H. X. & ALVAREZ, P. J. J. 1996, Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science Technology**, vol.34, 311-318.

HIDROGEO PLUS, 2005. **Programa de Monitoramento Ambiental de Solo, Sedimento, Água Subterrânea e Água Superficial, REPAR – Paraná**. Especificação Técnica.

HINRICHES, RUTH. 2007. **Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente**. Apostila de aula da disciplina “Técnicas Analíticas”. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HINRICHES, RUTH. 2007. **Espectrometria por Absorção Atômica (AAS)**. Apostila de aula da disciplina “Técnicas Analíticas”. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Innolab do Brasil Ltda. (laudos.lilia@innolab.com.br). Metodologia Innolab. 23 de mai. 2008. Enviado às 13h28 minutos. Mensagem para: Lilian Cristiane Albarello (lilialbarello@hotmail.com).

MARINI, O. J., 1967. Geologia da Folha de Araucária. – Bol. UFPR, Geol. N° 24, Curitiba, PR.

MELO, C. L. 2001. **Contaminação do Lençol Freático pelo Vazamento de Óleo na Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR, município de Araucária, Paraná**. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências. Porto Alegre, 2001.

MELO, C. L. 2006. **Evolução da Contaminação na Área do Vazamento de Óleo Cru na REPAR (2000): Estudo do Sistema “Banhado 4” e Aplicação do Método de Polarização Induzida na Investigação da Biodegradação de Hidrocarbonetos**. Tese de Doutorado-Universidade

Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências. Porto Alegre, 2006.

MELO, C. L.; BASTOS NETO, A. C.; CAICEDO, N. L.; SCHWARZ, M. R. 2003. Contaminação do Lençol Freático pelo Vazamento de Óleo na Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR, município de Araucária, Paraná. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, vol.8,n.1,p.13-19.

MÔNACO, O. A., ZIR F^o J. A., TRAMONTINA, H. C. (1974). CARTA GOLÓGICA DO BRASIL AO MILONÉSIMO. Folha Assunción (SG-21) e Folha Curitiba (SG – 22). **DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília 1974.**

MOREIRA, F. M. S. & SIQUEIRA, J. O. 2002. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**, Editora UFLA. 626 pp.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). 2003. **Natural attenuation for groundwater remediation**. National Academy Press. Washington, DC.

OLIVEIRA, D. F. G. 2004. **Avaliação Ambiental na extremidade leste do Setor de Tanques Sul da Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária-PR**. Projeto Temático – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências. Porto Alegre, 2004.

REYNOLDS, J. M. 1997. **An Introduction to Applied and Environmental Geophysics**. John Wiley & Sons, England, 778 pp.

ROYCHOUDHURY, A. N.; MERRETT, G. L. 2006. redox pathways in a petroleum contaminated shallow sandy aquifer: Iron and sulfate reductions. **Science of the Total Environment**, 366 (2006) 262-274.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). 1999. **Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action and Underground Storage Tank Sites**; OSWER directive Number, 9200, 4-17 p., EPA Office of Solide Waste and Emergency Response.

VENOSA, A. D. & ZHU, X. 2003. Biodegradation of Crude Oil Contaminating Marine Shorelines and Freswater Wetlands. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, N° 2, pp. 164-178.

WARD, D. M. & BROCK, T. D. 1976. **Environmental factors influencing the rate of hydrocarbon oxidation in temperade lakes**. Applid and Environmental Microbiology. Vol. 31 (5). 1976.p.764-772.

WIEDMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. 1999. **Natural attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface**, Wiley & Sons, Inc. Toronto, CA.

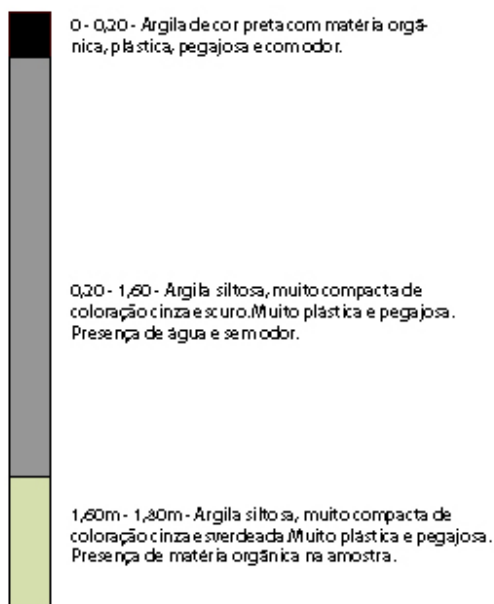
ZEHNDER, A. J. B. & STRUMM, W. (1988). Geochemistry and biogeochemistry of anaerobic habitats. **In: Biology of Anaerobic Microorganisms**. Zehnder, A.J.B., Ed. John Wiley & Sons, New York.

<http://hiq.linde-gas.com.br>

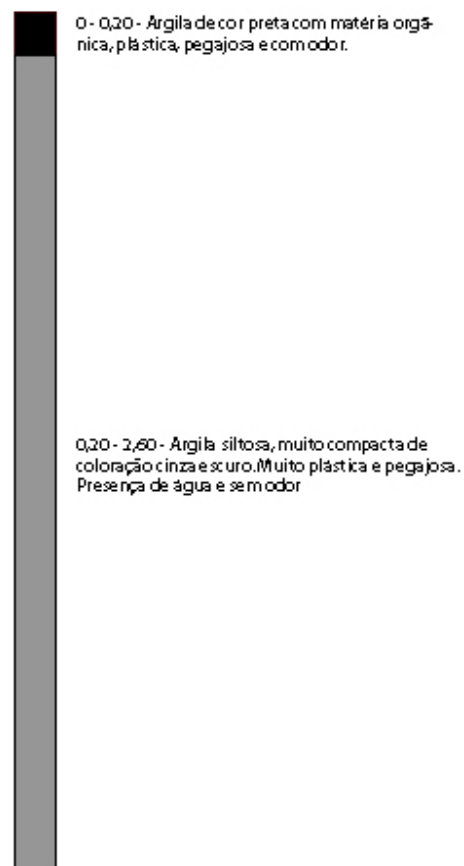
**ANEXO A – DESCRIÇÃO DOS TESTEMUNHOS DE SOLO DOS POÇOS
DE MONITORAMENTO DO BANHADO 4**

DESCRIÇÃO DOS POÇOS DE MONITORAMENTO DO BANHADO 4

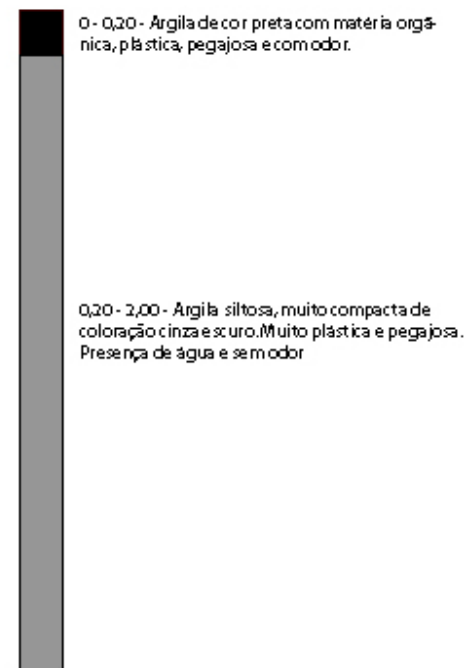
BH-01



BH-02



BH-03



BH-04

0 - 0,20 - Argila de cor preta com matéria orgânica, plástica, pegajosa e com odor.

0,20 - 3,00 - Argila siltosa, muito compacta de coloração cinza e escuro. Muito plástica e pegajosa. Presença de água e sem odor.

BH-05

0 - 0,20 - Argila de cor preta com matéria orgânica, plástica, pegajosa e com odor.

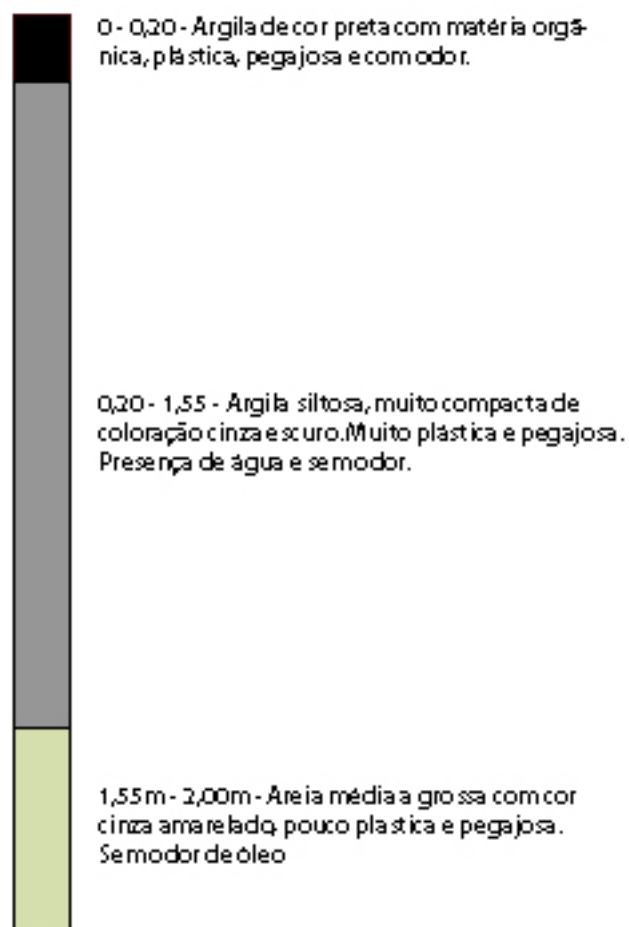
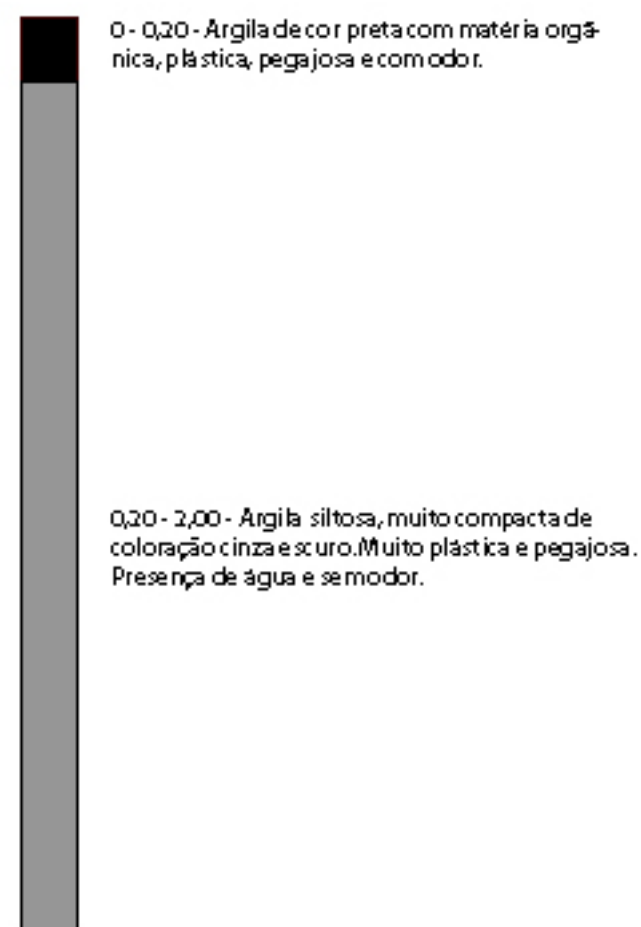
0,20 - 1,80 - Argila siltosa, muito compacta de coloração cinza e escuro. Muito plástica e pegajosa. Presença de água e sem odor.

1,80 - 2,00 - Areia média de cor cinza claro, pouco plástica e pegajosa e sem odor.

BH-07

0 - 0,20 - Argila de cor preta com matéria orgânica, plástica, pegajosa e com odor.

0,20 - 3,00 - Argila siltosa, muito compacta de coloração cinza e escuro. Muito plástica e pegajosa. Presença de água e sem odor.

BH-08**BH-09**

ANEXO B – TABELAS DE RESULTADOS

Tabela 1. Resultados de TPH, total de BTEX, total de HPA, parâmetros físico-químicos e parâmetros e atenuação natural do ponto branco – VF-3.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - VF													
PONTO	ANÁLISES DE			PARÂMETROS DE CAMPO						PARÂMETROS DE CAMPO			
	TPH (mg/L)	BTEX (µg/L)	36-HPA (µg/L)	Eh (mV)	pH	OD (mg/L)	Cond. Elet. (uS)	Temp (C)	N.A. (m)	NO₃⁻ (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe²⁺ (mg/L)	SO₄²⁻ (mg/L)
VF-03	<0,03	<1,0	0,110	-119	6,46	0,52	0,393	20,10	1,15	9,30	0,2	0,09	5

Tabela 2. Resultados das análises de BTEX na água subterrânea – VF-3.

BTEX - ÁGUA SUBTERRÂNEA - VF			
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (µg/L)	PONTO VF-03	VALOR ALVO LIST. HOL. (µg/L)	VI CETESB (µg/L)
Benzeno	<1,0	0,2	5
Tolueno	<1,0	7	700
Etilbenzeno	<1,0	4	300
m,p-Xilenos	<1,0	0,2	500
o-Xileno	<1,0		

VI: valor de intervenção.

Tabela 3. Resultados das análises de HPA na água subterrânea – VF-3.

HPA - ÁGUA SUBTERRÂNEA - VF				
ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (µg/L)	PONTO	VI CETESB (µg/L)	VALOR ALVO LIST. HOL. (µg/L)	VI Lista Holandesa (µg/L)
	VF-03			
Naftaleno	0,015	140	0,01	
2-MetilNaftaleno	0,024			
1-MetilNaftaleno	0,021			
C2-Naftalenos	0,032			
C3-Naftalenos	0,018			
C4-Naftalenos	<0,015			
Acenaftaleno	<0,015			
Acenafteno	<0,015			
Fluoreno	<0,015			
C1-Fluorenos	<0,015			
C2-Fluorenos	<0,015			
C3-Fluorenos	<0,015			
Dibenzotiofeno	<0,015			
C1-Dibenzotiofenos	<0,015			
C2-Dibenzotiofenos	<0,015			
C3-Dibenzotiofenos	<0,015			
Fenantreno	<0,015	140	0,003	
C1-Fenantrenos	<0,015			
C2-Fenantrenos	<0,015			
C3-Fenantrenos	<0,015			
C4-Fenantrenos	<0,015			
Antraceno	<0,015		0,0007	5
Fluoranteno	<0,015		0,003	1
Pireno	<0,015			
C1-Pirenos	<0,015			
C2-Pirenos	<0,015			
Benzo(a)antraceno	<0,015	1,75	0,0001	
Criseno	<0,015		0,003	0,2
C1-Crisenos	<0,015			
C2-Crisenos	<0,015			
Benzo(b)fluoranteno	<0,015			
Benzo(k)fluoranteno	<0,015		0,0004	0,05
Benzo(a)pireno	<0,015	0,7	0,0005	
Perileno	<0,015			
Indeno(123-cd)pireno	<0,015	0,17	0,0004	
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,015	0,18		
Benzo(ghi)perileno	<0,015		0,0003	0,05

VI: valor de intervenção.

Tabela 4. Resultados das análises de metais filtrados na água subterrânea – VF-3.

METAIS - ÁGUA SUBTERRÂNEA - VF			
ANÁLISES DE LABORATÓRIO METAIS (mg/L)	PONTO	VALOR ALVO LIST. HOL. (µg/L)	VI CETESB (µg/L)
	VF-03		
Al	<0,05		200
Sb	<0,002		5
As	<0,005	10	10
Ba	0,2	50	700
B	<0,1		500
Cd	<0,001	0,4	5
Pb	0,008	15	10
Cu	<0,001	15	2000
Cr	0,008	1	50
Fe	0,05		300
Mn	0,3		400
Hg	<0,001	0,05	1
Ni	<0,005	15	20
Se	<0,005		10
V	<0,01		
Zn	0,005	65	5000

VI: valor de intervenção

Tabela 5. Resultados das análises de TPH, total BTEX, total 36 HPA no solo – VF-3.

SOLO - VF				
PONTO	PROF. (m)	Análise de Laboratório (mg/kg)		
		TOTAL BTEX	Amostras compostas	
			TPH	36-HPA
VF-03	0,20	<0,001	85	0,051
	1,00	<0,001	10	<0,010
	2,00	<0,001	13	<0,010

Tabela 6. Resultados das análises de BTEX no solo – março/07.

BTEX - SOLO - VF						
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (mg/kg)	PONTOS			VALOR ALVO LIST. HOL. (mg/kg)	CETESB Área Agrícola (mg/kg)	
	VF-03				VP	VI
	0.20m	1.00m	2.00m			
Benzeno	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	0,03	0,06
Tolueno	<0,001	<0,001	<0,001	0,01	0,14	30
Etilbenzeno	<0,001	<0,001	<0,001	0,03	6,2	35
m,p-Xilenos	<0,001	<0,001	<0,001	0,1	0,13	25
o-Xileno	<0,001	<0,001	<0,001			

VI: valor de intervenção; VP: valor de prevenção

Tabela 7. Resultados das análises de HPAs no solo – VF-3. Soma 10 HPAs= naftaleno + antraceno + fenantreno + fluoranteno + benzo(a)antraceno + criseno + benzo(a)pireno + benzo(ghi)perileno + benzo(k)fluoranteno + indeno(1,2,3-cd)pireno.

HPA - SOLO - VF							
ANÁLISES DE LABORATORIO 36 HPA (mg/kg)	PONTO			Lista Hol. (mg/kg)		CETESB (mg/kg)	
	VF-03			VA	VI	VP	VI
	0.20m	1.00m	2.00m				
Naftaleno	<0,010	<0,010	<0,010			0,12	30
2-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010				
1-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010				
C2-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C3-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C4-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010				
Acenaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010				
Acenafteno	<0,010	<0,010	<0,010				
Fluoreno	<0,010	<0,010	<0,010				
C1-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C2-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C3-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010				
Dibenzotiofeno	<0,010	<0,010	<0,010				
C1-Dibenzotiofenos	0,019	<0,010	<0,010				
C2-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C3-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010				
Fenantreno	<0,010	<0,010	<0,010			3,3	15
C1-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C2-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C3-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C4-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010				
Antraceno	<0,010	<0,010	<0,010			0,039	
Fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010				
Pireno	<0,010	<0,010	<0,010				
C1-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C2-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010				
Benzo(a)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010			0,025	9
Criseno	<0,010	<0,010	<0,010			8,1	
C1-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010				
C2-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010				
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010				
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010			0,38	
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,010			0,052	0,4
Perileno	0,032	<0,010	<0,010				
Indeno(123-cd)pireno	<0,010	<0,010	<0,010			0,031	2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010			0,08	0,15
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	<0,010			0,57	
SOMA 10 HPA				1	40		

VI: valor de intervenção; VP: valor de prevenção; VA: valor alvo

Tabela 8. Resultados das análises de metais no solo – VF-3.

METAIS - SOLO - VF						
METAIS (mg/kg)	PONTO			Background List. Hol. (mg/kg)	Ref. de Qualidade CETESB (mg/kg)	VI CETESB (mg/kg)
	VF-3					
	0,20m	1m	2m			
Al	33986	37592	38000			
Sb	1,9	0,7	<0,5	3,0	<0,5	5
As	4,3	2,5	1,7	29,0	3,5	35,0
Ba	422	242	223	160	75	300
B	9	8	10			
Cd	<0,5	<0,5	<0,5	0,8	<0,5	3
Pb	12	20	17	85	17	180
Cu	21	17	19	36	35	200
Cr	24	68	71	100	40	150
Fe	12158	11877	13529			
Mn	182	67	64			
Hg	0,18	<0,05	<0,05	0,3	0,05	12
Ni	17	24	25	35	13	70
Se	<2	<2	<2		0	
V	66	63	62		275	
Zn	34	36	38	140	60	450

VI: valor de intervenção

Tabela 9. Resultados das análises de água subterrânea (TPH, total BTEX, total 36 HPA, parâmetros físico-químicos e parâmetros de atenuação natural) – março/07.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - Março de 2007									
PONTO	ANÁLISES DE LABORATÓRIO			PARÂMETROS DE CAMPO					
	TPH (mg/L)	BTEX (µg/L)	36-HPA (µg/L)	Eh (mV)	pH	OD (mg/L)	Cond. Elet. (uS)	Temp (C)	NA (m)
BH-1A	<0,1	<1,0	18.326	-41	7	6,64	0,168	19,9	0,98
BH-1 B	<0,1	<1,0	8.657	-210	5,7	0,25	0,114	19,8	0,74
BH-1 C	0,1	<1,0	11.906	-95	5,56	0,95	0,146	21,4	0,61
BH-2 A		<1,0							
BH-2 B	<0,1	<1,0	18.476	-404	8,64	0,26	0,252	19,7	0,86
BH-2 C	<0,1	<1,0	4.871	-214	5,88	0,53	0,222	21,1	0,64
BH-2 F	0,3	<1,0	11.896						
BH-3 A	<0,1	<1,0	3.553	-193	6,1	0,25	0,254	21,7	1,04
BH-3 B	0,2	<1,0	9.721	-332	6	0,98	0,211	20,7	0,86
BH-3 C	0,1	<1,0	31.059	-330	5,91	0,56	0,242	22,9	0,67
BH-3 F	0,2	<1,0	26.443						
BH-4 B	<0,1	<1,0	0,139	-111	5,78	0,22	0,168	23	0,97
BH-4 C	<0,1	<1,0	3.205						
BH-5 A	<0,1	<1,0	0,086	-158	5,82	1,52	0,257	18,9	1,03
BH-5 B	<0,1	<1,0	<0,015	-141	6,4	5,82	0,236	19	0,89
BH-5 C	<0,1	<1,0	<0,015	-474	9,15	0,46	0,247	19,6	0,63
BH-6 A	<0,1	<1,0	0,067	-234	6,7	7,5	0,465	19,5	1,86
BH-6 B	<0,1	<1,0	0,404	-102	5,88	4,65	0,2	19,6	1,06
BH-6 C	<0,1	<1,0	0,406	1	4,73	0,26	0,085	19,8	0,94
BH-7 B		<1,0	0,043	-48	6,08	7,61	0,207	20,8	1,12
BH-7 C	<0,1	<1,0	0,261	51	5,43	3,02	0,133	21,7	0,79
BH-8 A	<0,1	<1,0	0,896	-224	6,19	1,55	0,341	21,5	1,18
BH-8 B	<0,1	<1,0	12.294	-213	6,31	1,76	0,361	22,2	0,96
BH-8 C	<0,1	<1,0	16.661						
BH-9 A	<0,1	<1,0	0,025	-153	6,04	1,83	0,159	19,5	1,44
BH-9 B	<0,1	<1,0	0,026	-126	5,91	3,18	0,138	19,5	1,35
BH-9 C	0,4	<1,0	<0,030						
BH-9 D	<0,1	<1,0	<0,015						
BH-9 E	<0,1	<1,0	<0,015						
BH-10 A	0,1	<1,0	0,049	-147	6,01	8	0,122	19,4	2,62
PM-54	<0,1	<1,0	0,062	15	8,04	2,27	0,095	19,5	1,42
PM-55	<0,1	<1,0	<0,015	5	5,2	6,64	0,084	19,6	1,07
PM-56	<0,1	<1,0	0,024	-30	5,73	3,5	0,138	19,8	2,47
PM-64	<0,1	<1,0	<0,015	48	7,99	4,53	0,122	20,1	1,83
PM-65	<0,1	<1,0	0,016	116	4,88	3,16	0,19	21,8	3,21
PM-07-1	<0,1	<1,0	<0,015	-28	5,41	2,56	0,163	19,5	2,44
PP	<0,1	<1,0	<0,015	-246	6,08	3,01	0,204	20	1,96
PD	<0,1	<1,0	<0,015	-159	5,92	0,46	0,148	19	1,94

nd: não detectado; *: amostra muito colorida; quadros em branco: sem água suficiente

Tabela 10. Resultados das análises de água subterrânea (TPH, total BTEX, total 36 HPA, parâmetros físico-químicos e parâmetros de atenuação natural) – julho/07.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - Julho de 2007									
PONTO	ANÁLISES DE LABORATÓRIO			PARÂMETROS DE CAMPO					
	TPH (mg/L)	BTEX (µg/L)	36-HPA (µg/L)	Eh (mV)	pH	OD (mg/L)	Cond. Elet. (µS)	Temp (C)	N,A (m)
BH-1A	<0,03	<1,0	<0,03	-159	6,5	5,3	0,09	18	0,73
BH-1 B	<0,03	<1,0	<0,03	7	5,7	0,6	0,06	16	0,67
BH-1 C	<0,03	<1,0	1,948	67	5,8	2,2	0,09	16	0,57
BH-1 E	<0,03	<1,0	0,22						
BH-2 A	<0,03	<1,0	<0,03	-8	6,5	1,3	0,11	16	1,11
BH-2 B	<0,03	<1,0	3,005	-200	5,87		0,166	15,1	0,77
BH-2 C	<0,1	<1,0	5,893	-166	5,86	7,96	0,183	15	0,64
BH-3 A	<0,03	<1,0	3,552	-155	5,9	1,64	0,192	15,9	1,15
BH-3 B	<0,1	<1,0	2,921	-210	5,7	0,14	0,119	15,1	0,87
BH-3 C	<0,1	<1,0	2,879	-175	5,4	1	0,13	16	0,68
BH-4 A	na	<1,0							
BH-4 B	<0,03	<1,0	0,385	-161	5,8	0,8	0,13	17	1,03
BH-4 C	<0,03	<1,0	0,08	-19	5,9	6,2	0,17	16	0,75
BH-5 A	<0,03	<1,0	0,322	-33	6	3,7	0,15	18	1,37
BH-5 B	<0,03	<1,0	<0,03	73	5,6	5,1	0,09	15	1,08
BH-5 C	<0,03	<1,0	<0,03	-18	5,5	1,5	0,1	14	0,77
BH-6 A	<0,03	1,3	<0,03	-66	5,9	1,5	0,17	18	2,23
BH-6 B									
BH-6 C									
BH-7 A	<0,03	<1,0	0,253	-48	6,6	3,9	0,28	16	1,88
BH-7 B	<0,03	<1,0	0,132	-21	6	1,1	0,16	15	0,99
BH-7 C	<0,03	<1,0	0,272	66	5	3,8	0,1	14	0,95
BH-8 A	<0,03	<1,0	<0,03	-126	6,2	0,6	0,29	17	1,17
BH-8 B	0,1	<1,0	2,768	-149	6,5	1,3	0,32	17	0,93
BH-8 C									
BH-8 D	<0,03	<1,0	0,166						
BH-9 A	<0,03	<1,0	<0,03	-105	6,3	0,3	0,16	16	1,5
BH-9 B	<0,03	<1,0	<0,03	-49	6,2	0,9	0,11	15	1,39
BH-9 C	<0,03	<1,0	<0,03	164	5,7	6,4	0,08	14	1,22
BH-9 D	<0,03	<1,0	<0,03						
BH-10 A	<0,03	<1,0	<0,03	-89	6,3	8,1	0,13	14	2,33
BH-10 B									
BH-10 C									
PM-54	<0,03	<1,0	<0,03	240	5,2	6,6	0,06	15	1,45
PM-55	<0,03	<1,0	<0,03	247	5,3	5,1	0,07	15	1,08
PM-56	<0,03	<1,0	0,086	46	5,6	0,1	0,12	15	3,02
PM-64	<0,1	<1,0	<0,03	109	5,4	4,6	0,06	16	2
PM-65	<0,03	<1,0	<0,03	123	5,2	0,4	0,11	17	3,56
PM-07-1	<0,1	<1,0	<0,03	168	5,1	3,1	0,09	16	2,7
PP	<0,03	<1,0	<0,03	44	5,9	1,1	0,14	14	2,13
PD	<0,03	<1,0	<0,03	15	6,1	1,2	0,16	15	2,14

nd: não detectado; *: amostra muito colorida; quadros em branco: sem água suficiente

Tabela 11 Resultados das análises de BTEX na água subterrânea – março/07.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - Março de 2007																				
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (µg/L)	BH-1A	BH-1 B	BH-1 C	BH-2 A	BH-2 B	BH-2 C	BH-2 F	BH-3 A	BH-3 B	BH-3 C	BH-3 F	BH-4 B	BH-4 C	BH-5 A	BH-5 B	BH-5 C	BH-6 A	BH-6 B	BH-6 C	VI CETESB (µg/L)
Benzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5
Tolueno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	700
Etilbenzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	300
m,p-Xilenos	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	500
o-Xileno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	

ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (µg/L)	BH-7 B	BH-7 C	BH-8 A	BH-8 B	BH-8 C	BH-9 A	BH-9 B	BH-9 D	BH-9 E	BH-10 A	PM-07-1	PM-54	PM-55	PM-56	PM-64	PM-65	PP	PD	VI CETESB (µg/L)
Benzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5
Tolueno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	700
Etilbenzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	300
m,p-Xilenos	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	500
o-Xileno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	

VI: valor de intervenção.

Tabela 12. Resultados das análises de BTEX na água subterrânea – julho/07.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - Julho de 2007																		
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (µg/L)	BH-1A	BH-1 B	BH-1 C	BH-1 E	BH-2 A	BH-2 B	BH-2 C	BH-3 A	BH-3 B	BH-3 C	BH-4 A	BH-4 B	BH-4 C	BH-5 A	BH-5 B	BH-5 C	BH-6 A	VI CETESB (µg/L)
Benzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5
Tolueno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	700
Etilbenzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	300
m,p-Xilenos	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1,3	500
o-Xileno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	

ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (µg/L)	BH-7 A	BH-7 B	BH-7 C	BH-8 A	BH-8 B	BH-8 D	BH-9 A	BH-9 B	BH-9 C	BH-9 D	BH-10 A	PM-07-1	PM-54	PM-55	PM-56	PM-64	PM-65	PP	PD	VI CETESB (µg/L)
Benzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5
Tolueno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	700
Etilbenzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	300
m,p-Xilenos	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	500
o-Xileno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	

VI: valor de intervenção.

Tabela 15. Resultados das análises de metais filtrados na água subterrânea - março/07.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - Março de 2007																		
ANÁLISES DE LABORATÓRIO METAIS (mg/L)	BH-1 B	BH-1 C	BH-2 B	BH-2 C	BH-2 F	BH-3A	BH-3 B	BH-3 C	BH-3 F	BH-4 C	BH-5 A	BH-5 B	BH-6 A	BH-6 B	BH-6 C	BH-7 B	BH-7 C	VI CETESB (µg/L)
Al	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	200
Sb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	5
As	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
Ba	<0,1	<0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	700
B	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	500
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	5
Pb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,013	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	10
Cu	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,004	0,002	<0,001	0,003	0,004	<0,001	0,002	2000
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	50
Fe	1,62	7,83	<0,01	7,37	7,6	4,85	0,55	6,27	6,61	3,81	0,14	0,06	0,51	0,08	0,07	<0,001	0,04	300
Mn	<0,01	0,02	0,59	1,13	0,22	0,27	0,07	0,21	1,2	0,2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,09	400
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1
Ni	<0,005	0,021	<0,005	<0,005	0,031	<0,005	0,006	0,027	<0,005	0,1	0,007	0,016	0,009	0,006	0,04	0,014	0,044	20
Se	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
V	0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,03	<0,01	0,01	0,02	<0,01	0,03	0,05	0,14	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,02	
Zn	0,021	0,012	<0,005	0,009	0,007	0,007	0,017	0,005	0,018	0,015	0,017	0,005	0,005	<0,005	<0,005	0,009	0,041	5000

ANÁLISES DE LABORATÓRIO METAIS (mg/L)	BH-8 A	BH-8 B	BH-8 C	BH-9 A	BH-9 B	BH-9 C	BH-9 D	BH-9 E	BH-10 A	PM-54	PM-55	PM-56	PM-64	PM-65	PM-07-1	PP	PD	VI CETESB (µg/L)
Al	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,17	<0,05	0,08	0,23	<0,05	<0,05	200
Sb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,01	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	5
As	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
Ba	0,2	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	700
B	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	500
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	5
Pb	<0,002	<0,002	<0,002	0,005	0,002	<0,002	0,004	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	10
Cu	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	0,002	<0,001	0,002	<0,001	0,001	0,002	<0,001	<0,001	0,002	0,003	2000
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	50
Fe	7,22	19,86	8,36	15,18	13,81	0,15	13,79	8,46	1,02	0,2	0,03	2	0,29	1,3	6,14	4,24	4,96	300
Mn	1,11	0,75	0,38	0,12	0,14	0,01	0,12	0,13	0,01	<0,01	0,02	0,11	<0,01	0,06	0,79	0,08	0,13	400
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1
Ni	<0,005	0,006	0,143	0,007	0,006	0,011	<0,005	0,006	0,008	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,011	<0,005	<0,005	20
Se	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
V	<0,01	<0,01	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Zn	<0,005	0,011	0,007	0,015	0,014	0,013	0,042	0,023	0,014	<0,005	<0,005	0,014	0,016	0,01	0,039	<0,005	0,013	5000

VI: valor de intervenção

Tabela 16. Resultados das análises de metais filtrados na água subterrânea – julho/07.

ÁGUA SUBTERRÂNEA - Julho de 2007																
ANÁLISES DE LABORATÓRIO METAIS (mg/L)	BH-1 A	BH-1 B	BH-1 C	BH-2 A	BH-2 B	BH-2 C	BH-3 A	BH-3 B	BH-3 C	BH-4 B	BH-4 C	BH-5 A	BH-5 B	BH-5 C	BH-6 A	VI CETESB (µg/L)
Al	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,24	<0,05	0,07	0,06	<0,05	0,12	0,19	<0,05	200
Sb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	<0,002	5
As	<0,005	<0,005	<0,005	0,012	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
Ba	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	700
B	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,1	<0,01	0,1	0,1	0,3	0,2	500
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	0,002	<0,001	0,023	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	5
Pb	0,003	0,002	0,006	<0,002	0,003	<0,002	0,002	<0,002	<0,002	0,006	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	0,005	10
Cu	0,002	0,001	0,001	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	0,005	<0,001	0,001	0,002	0,003	0,006	0,004	0,002	2000
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	50
Fe	0,04	2,46	6,66	0,27	5,91	15,17	11,94	15,21	16,21	6,85	18,11	1,36	0,71	2,29	8,04	300
Mn	0,02	0,07	0,1	1,04	0,89	1,01	0,19	0,18	0,19	0,15	0,19	0,04	0,08	0,11	0,17	400
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1
Ni	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,038	<0,005	<0,005	0,01	<0,005	20
Se	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
V	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	0,05	0,02	0,04	0,03	0,04	0,05	<0,01	
Zn	<0,005	0,011	0,007	0,012	0,008	<0,005	0,006	0,01	0,005	0,006	<0,005	0,007	0,014	0,022	0,027	5000

ANÁLISES DE LABORATÓRIO METAIS (mg/L)	BH-7 B	BH-7 C	BH-8 A	BH-8 B	BH-9 A	BH-9 B	BH-9 C	BH-10 A	PM-54	PM-55	PM-56	PM-64	PM-65	PM-07-1	PP	PD	VI CETESB (µg/L)
Al	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	0,08	<0,05	<0,05	0,18	0,05	0,09	<0,05	<0,05	200
Sb	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	5
As	<0,005	<0,005	<0,005	0,011	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10
Ba	0,2	<0,1	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	700
B	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,232	0,2	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	500
Cd	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	5
Pb	0,003	0,002	<0,002	0,005	<0,002	0,003	0,003	0,002	<0,002	<0,002	0,002	0,004	<0,002	<0,002	<0,002	0,003	10
Cu	<0,001	0,002	<0,001	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,006	0,008	0,005	2000
Cr	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	50
Fe	3,24	0,72	37,39	55,91	10,83	8,26	0,12	6,4	0,04	<0,01	4,34	0,15	3,26	2,32	0,25	0,48	300
Mn	0,33	0,91	1	0,56	0,11	0,13	0,1	0,192	0,01	0,014	0,14	0,03	0,1	0,4	0,023	0,079	400
Hg	<0,001	<0,001	<0,001	0,004	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1
Ni	<0,005	0,014	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	20
Se	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,010	10
V	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
Zn	0,006	0,021	0,006	0,009	0,008	0,008	0,013	0,024	<0,005	0,006	0,006	0,007	0,008	0,027	0,015	<0,019	5000

VI: valor de intervenção

Tabela 17. Resultados das análises de TPH, total BTEX, total 36 HPA no solo – março/07.

SOLO BANHADO 4 - Março de 2007												
POÇO	Prof. (m)	Análise de Laboratório (mg/kg)			Prof. (m)	Análise de Laboratório (mg/kg)			Prof. (m)	Análise de Laboratório (mg/kg)		
		BTEX	Amostra composta			BTEX	Amostra composta			BTEX	Amostra composta	
			TPH	36-HPA			Meio	TPH			36-HPA	Inferior
BH-1	0,2	<0,001	159	1,867	1,2	<0,001	17	0,077	1,8	<0,001	56	0,021
BH-2	0,2	0,073	802	23,260	1,6	0,002	21	0,011	2,6	<0,001	19	0,104
BH-3	0,2	<0,001	2359	15,409	1,2		10	<0,010	2	<0,001	<2	<0,010
BH-4	0,2	0,007	84	0,203	1,7	0,001	77	0,172	3	<0,001	27	0,717
BH-5	0,2		20	0,061	1,2		13	0,017	2		23	0,020
BH-7	0,2	<0,001	52	<0,010	1,7	<0,001	3	0,040	3	<0,001	54	0,317
BH-8	0,2	0,499	3465	36,575	1,2	<0,001	6	0,105	2	<0,001	7	0,035
BH-9	0,2	<0,001	22	0,035	1,6	<0,001	9	0,017	2	<0,001	<2	<0,010

Valor superior a 2500mg/kg (valor de prevenção da lista holandesa in CETESB, 1999)

Tabela 18. Resultados das análises de TPH, total BTEX, total 36 HPA no solo, incluindo amostras adicionais na profundidade 0,10m – julho/07.

SOLO BANHADO 4 - Julho de 2007															
POÇO	Análise de Laboratório (mg/kg)				Análise de Laboratório (mg/kg)				Análise de Laboratório (mg/kg)				Análise de Laboratório (mg/kg)		
	Prof. (m)	BTEX	Amostra composta		Prof. (m)	BTEX	Amostra composta		Prof. (m)	BTEX	Amostra composta		Prof. (m)	BTEX	Amostra composta
			TPH	36-HPA			Meio	TPH			36-HPA	Inferior			
BH-1	0,2	<0,001	33	0,215	1,2	<0,001	12	<0,010	1,8	<0,001	6	0,12	0,1		4914
															32108
BH-2	0,2	0,02	131	1,740	1,6	0,102	21	0,011	2,6	<0,001	30	0,115	0,1	0,096	319
BH-3	0,2	0,033	1300	24,23	1,2	0,128	4	<0,010	2	<0,001	95	<0,010	0,1		12562
															5725
BH-4	0,2	0,005	21	<0,010	1,7	<0,001	46	<0,010	2,3	<0,001	59	0,016			
BH-5	0,2	<0,001	24	<0,010	1,2	<0,001	25	0,059	2	<0,001	22	<0,010			
BH-7	0,2	<0,001	13	<0,010	1,7	<0,001	<1	<0,010	3	<0,001	36	0,192			
BH-8	0,2	0,168	11	0,437	1,2	<0,001	4	0,025	2	<0,001	<1	0,024			
BH-9	0,2	<0,001	28	<0,010	1,6	<0,001	8	<0,010	2	<0,001	4	<0,010			

Valor superior a 5000mg/kg (valor de intervenção da lista holandesa in CETESB, 1999)

Tabela 19. Resultados das análises de BTEX no solo – março/07.

BTEX - SOLO - Março de 2007																							
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (mg/kg)	BH-1			BH-2			BH-3		BH-4			BH-7			BH-8			BH-9			CETESB Área Agrícola (mg/kg)		
	Profundidades			Profundidades			Profundidades		Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			VP	VI	
	0.20m	1.20m	1.80m	0.20m	1.60m	2.60m	0.20m	2.0m	0.20m	1.70m	3.0m	0.20m	1.70m	3.0m	0.20m	1.20m	2.0m	0.20m	1.60m	2.0m			
Benzeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,03	0,06	
Tolueno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,14	30
Etilbenzeno	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,012	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	6,2	35
m,p-Xilenos	<0,001	<0,001	<0,001	0,07	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,006	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,485	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,13	25
o-Xileno	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		

VP: valor de prevenção; VI: valor de intervenção

Tabela 20. Resultados das análises de BTEX no solo, incluindo amostra adicional na profundidade 0,10m – julho/07.

BTEX - SOLO - Julho de 2007																											
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (mg/kg)	BH-1			BH-2			BH-3			BH-4			BH-5			BH-7			BH-8			BH-9			CETESB Área Agrícola (mg/kg)		
	Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			VP	VI	
	0,20m	1,20m	1,80m	0,10m	0,20m	1,10m	2,30m	0,20m	1,20m	2,00m	0,20m	1,70m	2,30m	0,20m	1,20m	2,00m	0,20m	1,70m	3,00m	0,20m	1,20m	2,00m	0,20m	1,60m			2,00m
Benzeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,03	0,06	
Tolueno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,14	30
Etilbenzeno	<0,001	<0,001	<0,001	0,008	0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,003	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,004	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	6,2	35
m,p-Xilenos	<0,001	<0,001	<0,001	0,008	0,019	0,100	<0,001	0,033	0,110	<0,001	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,168	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,13	25
o-Xileno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	0,015	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		

VP: valor de prevenção; VI: valor de intervenção

Tabela 23. Resultados das análises de metais no solo – julho/07.

METAIS - SOLO - Julho de 2007																										
ANÁLISES DE LABORATORIO METAIS (mg/kg)	BH-1			BH-2			BH-3			BH-4			BH-5			BH-7			BH-8			BH-9			CETESB VI (mg/kg)	
	Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades			Profundidades							
	0.20m	1.20m	1.80m	0.20m	1.10m	2.60m	0.20m	1.20m	2.0m	0.20m	1.70m	2.3m	0.20m	1.20m	2.0m	0.20m	1.70m	3.0m	0.20m	1.20m	2.0m	0.20m	1.60m	2.0m		
Al	42452	29902	21928	47970	50350	25510	44239	32588	19873	67786	57359	46263	63195	60796	26550	49713	14933	15255	32713	32379	9810	55870	4437	4481,0		
Sb	1,4	2,0	<0,5	2,7	1,5	0,7	2,4	<0,5	2,2	2,9	2,8	<0,5	2,7	2,8	1,7	<0,5	<0,5	0,6	2,5	0,9	<0,5	3,1	<0,5	0,6	5	
As	3,5	6,1	4,3	7,8	4,9	4,3	7,2	4,9	3,3	6,2	7,5	3,3	5,0	3,5	4,6	7,5	1,1	3,4	3,4	4,5	2,6	7,8	2,5	3,1	35,0	
Ba	166	290	217	246	365	221	224	151	114	285	303	305	279	287	136	215	118	124	216	167	60	274	31	25	300	
B	14	7	10	12	<5	7	16	47	27	12	6	10	8	8	<5	25	<5	12	9	21	<5	30	<5	<5		
Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	3
Pb	24	25	20	30	39	14	25	15	13	22	17	20	21	20	13	25	9	11	22	17	11	26	7	6	180	
Cu	10	33	25	23	13	19	18	16	15	30	42	34	29	41	25	33	8	15	11	26	10	29	4	4	200	
Cr	61	59	48	43	67	50	49	46	36	70	68	75	67	84	43	54	41	35	48	55	24	68	14	11	150	
Fe	19455	8805	5812	17633	9389	10781	23087	44505	31463	13763	11267	11674	14434	12820	6883	26919	6441	13244	11366	23515	4880	39094	5176	3627		
Mn	104	108	86	376	531	464	90	253	260	75	70	107	81	77	97	916	78	275	108	118	131	1098	153	175		
Hg	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	12
Ni	27	26	19	104	20	24	40	15	14	34	28	33	69	30	19	127	15	18	19	19	10	103	7	6	70	
Se	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	
V	56	79	65	188	88	63	91	60	50	46	92	95	74	83	72	162	20	44	56	70	34	180	<20	<20		
Zn	27	39	30	58	19	29	32	20	20	37	29	74	51	42	22	95	17	33	24	23	16	91	11	11	450	

VI: valor de intervenção

Tabela 24. Resultados das análises de TPH, total BTEX, total 36 HPA no solo, na profundidade 0,10m – julho/08

SOLO BANHADO 4 - Julho de 2008							
POÇO	Prof. (m)	Análise de Laboratório (mg/kg)					
	Superficial	BTEX	Amostra composta		TPH	TPH	TPH
			TPH	36-HPA	Dist 10m	Dist 20m	Dist 30m
BH-1	0,1	<0,001	1561	0,949	na	na	na
BH-2	0,1	0,144	812	3,224	na	na	na
BH-3	0,1	0,106	1806	1,524	8319	na	na
BH-3 Dup	0,1	0,068	2039	1,674	16826	na	na
BH-4	0,1	<0,001	12720	14,101	na	na	na
BH-5	0,1	<0,001	68	0,119	na	na	na
BH-7	0,1	na	na	na	51	na	na
BH-8	0,1	0,054	2311	53,421	6491	191	98

Valor superior a 5000mg/kg (valor de intervenção da lista holandesa in CETESB, 1999)

na: não analisado

Tabela 25. Resultados das análises de BTEX no solo superficial – julho/08.

BTEX - SOLO - Julho 2008									
ANÁLISES DE LABORATORIO BTEX (mg/kg)	BH-1	BH-2	BH-3	BH-3 dup	BH-4	BH-5	BH-8	CETESB Área Agrícola (mg/kg)	
	Prof. 0,10 (m)	Prof. 0,10 (m)	Prof. 0,10 (m)	Prof. 0,10 (m)	Prof. 0,10 (m)	Prof. 0,10 (m)	Prof. 0,10 (m)	VP	VI
Benzeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,03	0,06
Tolueno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,14	30
Etilbenzeno	<0,001	0,012	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,003	6,20	35
m,p-Xilenos	<0,001	0,132	0,106	0,068	<0,001	<0,001	0,051	0,13	25
o-Xileno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		

VI: valor de intervenção; VP: valor de prevenção;

Tabela 26. Resultados das análises de HPAs no solo superficial – julho/08. Soma 10 HPAs= naftaleno + antraceno + fenantreno + fluoranteno + benzo(a)antraceno + criseno + benzo(a)pireno + benzo(ghi)perileno + benzo(k)fluoranteno + indeno(1,2,3-cd)pireno.

HPA - SOLO SUPERFICIAL - JULHO 2008										
ANÁLISES DE LABORATORIO 36 HPA (mg/kg)	BH-1	BH-2	BH-3	BH-3 Dup	BH-4	BH-5	BH-8	Lista Hol. (mg/kg)	CETESB (mg/kg)	
	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	VI	VP	VI
Naftaleno	0,299	1,374	0,749	0,474	0,024	<0,010	3,274		0,12	30
2-MetilNaftaleno	1,274	5,274	2,299	1,624	0,040	0,02	10,224			
1-MetilNaftaleno	0,850	2,650	1,200	0,850	0,028	0,014	4,475			
C2-Naftalenos	3,374	9,674	4,724	5,349	0,112	0,044	12,824			
C3-Naftalenos	2,823	6,798	3,823	5,973	0,509	0,028	6,449			
C4-Naftalenos	1,650	2,975	2,000	3,275	1,515	0,013	1,800			
Acenaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Acenafteno	<0,250	<0,010	<0,250	<0,250	<0,010	<0,010	<0,250			
Fluoreno	0,250	0,675	0,300	0,400	<0,010	<0,010	0,800			
C1-Fluorenos	0,774	1,924	0,999	1,574	0,047	<0,010	1,450			
C2-Fluorenos	1,425	3,525	1,975	3,000	0,645	<0,010	1,900			
C3-Fluorenos	0,925	2,700	1,525	2,425	0,952	<0,010	1,050			
Dibenzotiofeno	<0,250	<0,250	<0,250	<0,250	<0,010	<0,010	<0,250			
C1-Dibenzotiofenos	0,325	0,425	0,300	0,475	0,514	<0,010	0,325			
C2-Dibenzotiofenos	0,350	0,875	0,550	0,875	0,251	<0,010	0,450			
C3-Dibenzotiofenos	0,500	0,85	0,500	0,950	0,517	<0,010	0,325			
Fenantreno	0,400	1,175	0,475	0,800	<0,010	<0,010	1,175		3,3	15
C1-Fenantrenos	0,875	2,275	1,125	1,875	0,165	<0,010	1,700			
C2-Fenantrenos	2,450	5,225	2,750	4,500	1,533	<0,010	2,600			
C3-Fenantrenos	2,625	4,525	2,175	3,325	3,190	<0,010	1,400			
C4-Fenantrenos	0,875	1,550	0,700	1,100	1,361	<0,010	0,275			
Antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,039	
Fluoranteno	<0,010	<0,250	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Pireno	<0,250	<0,250	<0,250	<0,250	0,081	<0,010	<0,010			
C1-Pirenos	0,250	0,325	<0,250	0,300	0,371	<0,010	0,325			
C2-Pirenos	0,825	1,175	0,55	0,875	0,75	<0,010	0,300			
Benzo(a)antraceno	<0,010	<0,250	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,025	9
Criseno	<0,010	<0,250	<0,010	<0,010	0,095	<0,010	<0,010		8,1	
C1-Crisenos	0,350	0,525	<0,250	0,350	0,337	<0,010	<0,250			
C2-Crisenos	0,700	1,075	0,500	0,850	1,064	<0,010	0,300			
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,38	
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,052	0,4
Perileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Indeno(123-cd)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,031	2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,08	0,15
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,57	
Soma 10 HPA	0,699	2,549	1,224	1,274	0,119		4,449	40		

VP: Valor de prevenção; VI: Valor de Intervenção

Tabela 27. Resultados das análises de metais no solo superficial – julho/08.

METAIS - SOLO SUPERFICIAL- JULHO 2008								
ANÁLISES DE LABORATORIO METAIS (µg/L)	BH-1	BH-2	BH-3	BH-3 Dup	BH-4	BH-5	BH-8	CETESB VI (mg/kg)
	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	Prof. 0.10m	
Al	44127	39937	48600	50804	28376	47391	43068	
Sb	2,2	2,4	3,8	2,5	2,2	3,3	2,7	5
As	9,0	7,0	6,0	7,0	6,0	9,0	7,0	35,0
Ba	144	171	206	207	190	194	203	300
B	35	37	28	28	25	50	32	
Cd	1	1	0	1	0	1	1	3
Pb	24	22	17	19	18	19	24	180
Cu	31	31	26	29	33	32	84	200
Cr	68	67	73	74	51	80	84	150
Fe	28522	30591	20987	23902	19188	41098	26377	
Mn	233	341	131	146	148	220	186	
Hg	0	0	0	0	0	0	0	12
Ni	295	315	89	113	180	142	364	70
Se	nd	2	nd	3	2	nd	3	
V	1014	1285	175	180	854	873	1356	
Zn	167	165	74	95	97	102	222	450

VI: valor de intervenção

Tabela 28. Resultados dos parâmetros de atenuação natural analisados em março de 2007 e julho de 2007.

Parâmetros de Atenuação Natural - Março/2007 e Julho/2007												
Campanhas	Parâmetro	Nível	Piezômetros									
			Grupo 1					Grupo 2				
			BH-1	BH-2	BH-3	BH-4	BH-5	BH-6	BH-7	BH-8	BH-9	BH-10
mar/2007	NO ₃	C	15,4	11,0	20,7			4,0	6,2		10,0	
		B	10,0	7,2	20,5	2,1	5,5	5,3		4,8	*	
		A			4,7		3,3	6,3		0,2	*	5,4
	Mn	C	0,4	0,9	nd		0	0	1,2		0,3	
		B	0,1	0,3	0,4	0	0,1	0		0,3	0,2	
		A	0,1		0,4		0	0,4		1,5	0,1	0
	Fe ²	C	5,88	8,27	2,95		0,05	0,01	0,14	2,61	2,29	
		B	2,63	0,01	1,48	0,12	0,04	0,02	0	2,92	2,53	
		A	0,3		1,91		0,05	0		8,64	2,56	1,73
	SO ₄	C	nd	1,0	0			27,0	31,0		20,0	
		B	4,0	1,0	1,0	1,0	nd	27,0		nd	20,0	
		A			2,0		nd	31,0		1,0	22,0	4,0
jul/07	NO ₃	C	4	2,3	6	2,4	3,9		2,7		0,8	
		B	1,4	4,4	5,2	nd	2,4		3,1	0,1	1,0	
		A	1,3	nd	5,2		nd	4,7	5,2	4,7	4,1	3,5
	Mn	C	nd	0,7	1,0	nd	0,1		1,5		0,1	
		B	0,1	0,8	0,1	nd	0,1		0,1	1,4	nd	
		A	0,1	1,5	0,1		0,1	0,5	0,6	2,5	nd	0,2
	Fe ²	C	3,72	5,98	1,45	1,03	2,48		0,19		0,2	
		B	2,55	1,72	2,47	1,29	0,69		1,22	4,32	3,11	
		A	0,03	0	1,59		0,04	1,95	2,13	5,88	1,42	3,02
	SO ₄	C	0	1,0	nd	nd	0		32,0		36,0	
		B	1,0	1,0	nd	nd	12,0		5,0	nd	24,0	
		A	0	nd	nd		15,0	nd	31,0	1,0	18,0	0

Grupo 1 e 2. piezômetros localizados dentro e fora, respectivamente, do sistema de taipas

Quadros brancos. Sem água suficiente

* Amostras muito coloridas

