

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO POR
HIDROCARBONETOS EM DIFERENTES CENÁRIOS
HIDROGEOLÓGICOS PAULISTAS

Giovanna Cristina Setti Galante

Orientador: Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós- Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo

2008

Agradecimentos

Os meus maiores agradecimentos, ao meu orientador Prof. Ricardo Hirata pelo apoio, orientação, compreensão, oportunidade, incentivo, pelas longas conversas e conselhos que serão usados para a vida toda. Obrigada por regar a plantinha do saber.

Ao Daniel, meu marido, meu amigo, meu companheiro para todas as horas. Obrigada por estar sempre presente, me apoiando, me incentivando e estendendo sua mão ao menor sinal de esmorecimento.

Aos meus queridos filhos Cainã e Pietra, simplesmente obrigada por tornar a minha vida mais colorida.

Aos meus pais, pelos ensinamentos, pelos valores, pelo amor, pelas oportunidades, pelo apoio nas horas difíceis, pelo incentivo. Por ser quem eu sou.

As minhas irmãs, por estarem sempre presentes mesmo que em pensamento.

A empresa Servmar Ambiental, a oportunidade de tornar este sonho realidade.

Ao Mauricio Prado, eterno amigo, por acreditar neste sonho.

A Universidade de São Paulo (IGc), em especial ao Departamento de Geologia Sedimentar, pela infra estrutura disponibilizada.

Meus mestres, orientadores, líderes, mentores que encontrei pelo caminho.
Meu eterno obrigado.

Agradeço a todos os meus amigos,
Amigos de ontem, de hoje e de sempre, que contribuíram de alguma maneira para que este sonho se tornasse realidade.

Agradeço a todos que de algum jeito me ajudaram a superar mais esta etapa da minha vida.

Índice

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo

Abstract

1-	Introdução	1
2-	Objetivos	5
3-	Revisão Bibliográfica	6
	3.1 – Combustíveis Derivados de Petróleo	6
	3.1.1 - Características dos Hidrocarbonetos	6
	3.1.2 - Composição do Óleo Cru	8
	3.1.3 - Composição da Gasolina e do Óleo Diesel	10
	3.1.4 - Propriedades físico-químicas	14
	3.1.5 – Comportamento dos contaminantes	21
	3.1.5.1 - Natureza Química e Propriedades	22
	3.1.5.2 - Fases dos Hidrocarbonetos	24
	3.1.5.3 – Migração dos Hidrocarbonetos	29
	3.1.6 - Mecanismo de Transporte	34
	3.1.7 - Toxicologia	37
	3.2 - Situação da contaminação por combustíveis no Brasil	39

3.3 - Situação da Contaminação por combustíveis nos demais países	53
3.4 – Áreas de proteção de fontes de abastecimento de água subterrânea	56
4- Metodologia	65
5- Área de Estudo	75
6- Resultados e Discussões	80
6.1 - Banco de Dados	80
6.2 – Criação de Cenários	103
6.3 - Tipificação das plumas de contaminação	106
6.4 – Perímetro de Proteção de Poço	110
7- Conclusões e Recomendações	113
8- Bibliografia	118

Anexos

A – Formulário – Vista Técnica

B – Dados de entrada e COCs – Características dos compostos

C – Resultados do Domenico

Lista de Figuras

3.1.1.1 – Exemplos de estruturas de hidrocarbonetos saturados

3.1.5.1.1 – Comportamento dos NAPL

3.1.5.2.1 – Comportamento de LNAPL na água subterrânea

3.1.5.3.1 – Comportamento dos contaminantes - Posto de serviço

3.2.1 – Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis no Brasil por bandeira - 31/12/2006 (ANP -2007 – Anuário Estatístico Brasileiro de petróleo e do Gás Natural)

3.2.2 - Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis no Brasil por bandeira filiada – SINDICOM, 2007

3.2.3 – Número de casos de contaminação no estado de São Paulo – Novembro de 2007 (CETESB, 2008).

3.2.4 – Distribuição de áreas contaminadas (CETESB, 2008)

3.4.1 – Conceito de áreas de proteção das fontes de água subterrânea com restrições no uso de território (Foster *et al*, 2002)

3.4.2 – Nomenclatura das diferentes zonas dentro de um perímetro de proteção de poço, baseadas em sua hidráulica (USEPA, 1994)

3.4.3 – Esquemas de zona de captura de água subterrânea e dos perímetros do tempo de trânsito ao redor de um poço e de uma nascente (Foster *et al*, 2002)

5.1 – Sistemas aquíferos do estado de São Paulo (Governo de São Paulo, 1999)

6.1.1 – Idade do empreendimento (Banco de dados)

6.1.2 – Idade dos tanques (Banco de dados)

Lista de Tabelas

- 3.1.2.1 - Composição média de combustíveis derivados de petróleo
- 3.1.4.1 – Propriedades dos hidrocarbonetos presentes na gasolina
- 3.1.4.2 – Experiência – Dunlap e Beckman
- 3.1.4.3 – Valores - Coeficientes de Partição
- 3.1.5.2.1 – Distribuição das fases em vazamento de gasolina
- 3.2.1 – Quantidade de postos revendedores de combustíveis automotivos, por bandeira, segundo grandes regiões e unidades da federação – 2006
- 3.2.2 – Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis automotivos no Brasil, segundo a bandeira, em ordem decrescente, em 31/12/2006
- 3.2.3 - Quantidade de TRRs de combustíveis, segundo grandes regiões e unidades da federação – 31/12/2006
- 3.2.4 – Distribuição dos empreendimentos no estado de São Paulo
- 3.2.5 – Quantidade de tanques em 2003
- 6.1.1 – Características do entorno dos empreendimentos – Uso e ocupação do solo
- 6.1.2 – Empreendimento tipo
- 6.1.3 – Sistemas aquíferos do Estado de São Paulo
- 6.1.4 – Distribuição das áreas conforme os sistemas aquíferos
- 6.1.5 – Características hidrogeológicas dos empreendimentos por sistema aquífero
- 6.1.6 – Granulometria dos empreendimentos por sistema aquífero
- 6.1.7 – Velocidades de fluxo da água subterrânea por sistema aquífero
- 6.1.8 – Extensão das plumas de fase livre
- 6.1.9 – Características das plumas de fase dissolvida – BTXE
- 6.1.10 – Extensão das plumas de fase dissolvida pos sistema aquífero

6.1.11 – Origem dos vazamentos dos empreendimentos

6.2.1 – Cenários tipos – Estado de São Paulo

6.3.1 – Distâncias calculadas para cada cenário

6.3.2 – Comparação das distâncias calculadas pela equação analítica de Domenico e as obtidas nas etapas de campo (Banco de Dados)

6.4.1 – Comparação entre áreas de Perímetros de Proteção de Poços para Tempo de Trânsito de 05 anos e 10 anos nos aquíferos do Estado de São Paulo.

6.4.2 - Comparação entre as distâncias de Perímetros de Proteção de Poços para Tempo de Trânsito de 05 anos e 10 anos, utilizando o método MN nos aquíferos do Estado de São Paulo.

*“Se eu pudesse deixar alguma coisa para você, eu deixaria aceso o sentimento de amor à
vida dos seres humanos.*

A consciência de aprender tudo que nos foi ensinado pelo tempo afora.

Lembraria dos erros que foram cometidos, como sinais para que não mais se repetissem.

A capacidade de escolher novos rumos.

Deixaria a você, se pudesse, o respeito a aquilo que é indispensável:

alem do pão, o trabalho e a ação.

E, quando tudo mais faltasse, para você eu deixaria se pudesse, um segredo.

O de buscar no interior de si mesmo a resposta para encontrar a saída.”

Mahatma Gandhi

Resumo

Este trabalho estabeleceu cenários típicos para o Estado de São Paulo, a partir de dados de investigações ambientais de empreendimentos que armazenam, manipulam ou comercializam combustíveis derivados de petróleo (posto de combustíveis, TRR - transportador retalhista e revendedor, garagem e bases).

As plumas de contaminação em fase dissolvida foram caracterizadas a partir de dados levantados em campo e dos resultados obtidos com o modelamento das plumas, usando o modelo Domenico.

Desse modo, foi possível comparar as características das plumas reais com as calculadas e posteriormente discutir sobre os perímetros de proteção de poços de abastecimento (PPP).

Uma das conclusões é de que não existe correlação entre a extensão das plumas de fase dissolvida (benzeno) real e a calculada. E ao comparar as extensões das plumas calculadas (Domenico) com os PPP calculados por modelo numérico, pode-se notar que somente em 3 cenários houve alguma correlação. Uma das principais recomendações é a reavaliação dos PPP, considerando os dados deste trabalho.

Abstract

The current work has aimed to establish typical hydrogeological scenarios within the boundaries of São Paulo state, Brazil, based on environmental assessment data obtained at sites that store, manipulate or commercialize petroleum originated fuel (gas stations, TRR and fuel distribution plants).

The dissolved phase contamination plumes were characterized based on field obtained data and numeric modeling, adopting Domenico model.

In this way, it was possible to analyze the features of the real contamination plumes, compared with the modeled ones, and establish a discussion about production wells protection perimeter (PPP).

One of the main conclusions is that there is no correlation between the extension of the real dissolved plumes (benzene) and the modeled ones. While comparing the extension of the modeled plumes (Domenico) with the PPP calculated by numeric modeling, it is possible to observe that only 3 of the analyzed scenarios have presented some identifiable correlation.

One of the main recommendations is to perform a reevaluation of the PPP methodology, taking into account the data obtained in the current work.

1- Introdução

A contaminação do solo e das águas por combustíveis derivados de petróleo é uma preocupação crescente no Brasil e ainda mais antiga nos Estados Unidos e na Europa, onde tem sido foco de inúmeras discussões.

Este tipo de contaminação é um problema alarmante no mundo pelos seus riscos de explosões, incêndios e contaminação do solo e da água subterrânea. Estima-se que no município de São Paulo 80% dos tanques subterrâneos já vazaram ou estão na iminência de vazar (Oliveira, 1992).

A Agência de Proteção Ambiental Norte - Americana (EPA) afirmou que entre os anos de 1988 e 2004 foram detectadas mais de 400 mil áreas contaminadas por combustíveis provenientes de vazamentos dos SAC - sistema de armazenamento de combustíveis (EPA, 2005).

Os combustíveis possuem compostos nocivos à saúde humana como o BTXE (benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno). De acordo com os Valores de Intervenção da CETESB (CETESB, 2005), as concentrações máximas permitidas para os BTXE são $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o benzeno, $700 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o tolueno, $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ para etilbenzeno e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o xileno. Por outro lado, a concentração de benzeno dissolvida na água em contato com gasolina pode chegar a $3 \times 10^4 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Mendes, 1993; Oliveira & Loureiro, 1998).

Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade mesmo em pequenas concentrações (da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$). O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTXE. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica. Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte (EPA, 1994).

Sabe-se que diversos fatores contribuem para a ocorrência de vazamentos de combustíveis, entre os quais se destacam a oxidação e a corrosão dos tanques e das tubulações subterrâneas, problemas operacionais durante a comercialização e/ou manipulação dos combustíveis, instalações defeituosas e rompimento/deformações das linhas de distribuição dos combustíveis. Além disso, existe o grave problema durante o transporte de produtos de petróleo, sejam em navios, caminhões ou mesmo em oleodutos, que não raramente, acaba provocando acidentes.

Oliveira (1992) aponta três principais impactos decorrentes de vazamentos de combustíveis derivados de petróleo:

- 1- contaminação do solo e das águas subterrâneas por compostos tóxicos (por exemplo: BTXE) constituintes da gasolina e do óleo diesel;
- 2- riscos de incêndios e explosões devido à presença de combustíveis em estados gasoso e líquido, em garagens subterrâneas, dutos ou galerias e;
- 3- riscos à saúde humana pela ingestão da água contaminada e pela inalação de vapores dos compostos orgânicos presentes no combustível.

O risco de incêndio e explosões está relacionado com a migração da pluma de contaminação por caminhos preferenciais (tubulações de esgoto, rede de telefonia ou elétrica, fundações, galerias de águas pluviais, garagens subterrâneas e túneis, entre outros), acumulando gases provenientes de sua volatilização em ambientes semi ou totalmente confinados. Esse cenário é muito comum em grandes centros, onde os atendimentos emergenciais são motivados por reclamações de vizinhos e terceiros que relatam a ocorrência de odor de combustível em ralos de suas residências ou de seus estabelecimentos comerciais, em túneis ou garagens, ou a presença de combustível em poços de abastecimento ou em córregos vizinhos. (CETESB, 2007). É importante dizer que uma detecção tardia pode colocar em risco a segurança e a saúde da população e nesses casos a agilidade na adoção das ações emergenciais adequada é muito importante.

A contaminação do solo e das águas subterrâneas por combustíveis pode gerar a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água de uma cidade, bairro ou de determinada população. No mundo aproximadamente dois bilhões de pessoas usam a água subterrânea como fonte de água potável, nos EUA cerca de 50% da população, ou seja, quase 147 milhões de pessoas desfrutam deste recurso.

No Brasil, conforme dados do DAEE (1999), 61% da população brasileira é abastecida por água subterrânea, sendo que 43% são por poços tubulares, 12% por fontes ou nascentes e 6% por poços escavados (cacimbas). E somente o Estado de São Paulo mais de 74% dos municípios são abastecidos, total ou parcialmente por águas subterrâneas.

A contaminação de solos e águas subterrâneas por combustíveis derivados de petróleo esta cada vez mais cada vez mais atenção, tanto da população como dos órgãos de controle ambiental em todo o mundo. Isto porque, dependendo da extensão da contaminação, das concentrações existentes, do grau de vulnerabilidade do aquífero, uma área pode oferecer ou não risco à saúde humana. E no caso de oferecer risco, a área pode ser remediada até que se alcancem os níveis máximos aceitáveis para que não ofereça risco à saúde humana, podendo levar anos ou mesmo nunca atingir tais metas de remediação. E os custos e o tempo para sua remediação poderão ser muito grandes, podendo limitar ou inviabilizar seu uso.

Este trabalho avaliou a contaminação na água subterrânea em diversos empreendimentos que armazenam, manipulam e/ou distribuem combustíveis derivados de petróleo situados no Estado de São Paulo (postos de serviços, postos de abastecimentos, bases, terminais e sistemas retalhistas - TRR - transportador retalhista e revendedor), com base em análise de várias investigações ambientais. A partir destes dados foi possível avaliar o comportamento e simular a evolução das plumas e correlacioná-las com os perímetros de poços.

2- Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar as plumas de contaminação das águas subterrâneas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, estabelecendo seu comportamento em diversos cenários hidrogeológicos no Estado de São Paulo.

Através da tipificação e elaboração de diversos cenários para o Estado de São Paulo, foi avaliado o comportamento do principal contaminante presente nos combustíveis (Benzeno) em subsuperfície, sua evolução em forma de pluma e os impactos potenciais em captações de água subterrânea.

3- Revisão Bibliográfica

3.1 - Combustíveis Derivados de Petróleo

Combustíveis derivados de petróleo, como a gasolina, o óleo diesel e o querosene são obtidos a partir da destilação fracionada do óleo cru, sendo separados de acordo com seu grau de volatilização. Esses combustíveis são formados por uma grande variedade de hidrocarbonetos, cuja composição específica varia com o tipo do produto. Entretanto, essa composição não é exata, podendo variar com o tipo de óleo cru original, processo e época de refinamento e aditivos utilizados para melhorar o desempenho dos combustíveis. (ASTM, 1995).

3.1.1 Características dos Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em configurações estruturais. De modo geral são divididos em saturados, insaturados e aromáticos e diferem pelas ligações carbônicas. (Geoquímica do Petróleo)

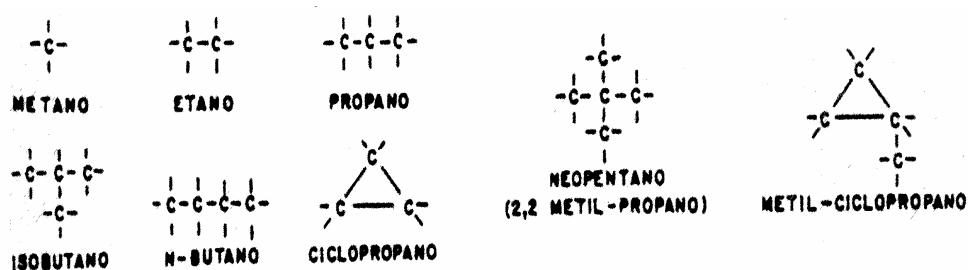


Figura 3.1.1.1 – Exemplos de estruturas de hidrocarbonetos saturados

SATURADOS

Hidrocarbonetos saturados (alcanos ou parafínicos) são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples, formando cadeias lineares, ramificadas e cíclicas, interligadas ou não (Geoquímica do Petróleo).

- **Cadeia Simples - n alcanos:** Hidrocarbonetos parafínicos normais, cuja cadeia é somente uma sucessão de átomos de carbono não possuindo ramificação, sendo que o **Metano** é o hidrocarboneto mais simples, constituído apenas por um átomo de carbono ligado a quatro de hidrogênio e encontrado em estado gasoso.

- **Hidrocarbonetos parafínicos ramificados/ isoparafinas:** São aqueles que apresentam ramificações em sua estrutura.

- **Hidrocarbonetos parafínicos cíclicos, cicloparafinas /naftênicos:** Quando extremidades da cadeia de um hidrocarboneto se apresentam unidas, são eliminados dois átomos de hidrogênio, formando-se uma cadeia cíclica de fórmula geral $C_n H_{2n}$.

INSATURADOS

Os átomos de carbono estão unidos através de ligações covalentes simples, duplas ou triplas, sendo bastante reativos. (Geoquímica do Petróleo)

AROMÁTICOS

São constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono, sendo o mais simples o benzeno. Possuem grande estabilidade, dificilmente saturando suas ligações químicas. Neste grupo encontram-se o benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno – BTXE (Geoquímica do Petróleo).

COMPOSTOS HETEROATÔMICOS

Contém outros elementos além de carbono e hidrogênio, como por exemplo, o enxofre, nitrogênio e oxigênio.

3.1.2 - Composição do Óleo Cru

Óleo Cru ou petróleo bruto: Nome genérico (não implica composição) para o produto obtido em um poço/campo de petróleo, sem qualquer tipo de beneficiamento. (Geoquímico do Petróleo).

Os óleos produzidos por diferentes campos petrolíferos apresentam composição distinta e radicalmente diferente umas das outras. Por exemplo, o petróleo extraído nos campos da Pensilvânia apresentam entre 90 e 95% de n alcano, e os da Califórnia < 50% de n alcano. Desta maneira, a composição relativamente uniforme de compostos, tais como gasolina, óleo diesel, gás natural, querosene, etc., é devida muito mais às tecnologias de refinamento do que a composição do óleo cru.

Os diferentes tipos de óleos cru podem ser classificados em relação às quantidades relativas de parafinas, aromáticos e componentes asfálticos presentes nos mesmos. Existem, por exemplo, o petróleo do tipo parafínico, devido à grande quantidade de n alcano, o ciclo parafínico e/ou nafta e o asfáltico com presença de 5% de enxofre (Pereira, 2000).

O petróleo bruto ou óleo cru representa a fonte primária de quase todos os derivados de petróleo e é formado por uma mistura de hidrocarbonetos de peso molecular variável apresentando em média 84,5% de carbono, 13% de hidrogênio, 1,5 % de enxofre, 0,5 % de

nitrogênio e 0,5% de oxigênio (Solomons, 1996; Fetter, 1999). No petróleo podem ser identificados mais de 600 hidrocarbonetos (25% alcanos, 50% cicloalcanos, 17% aromáticos e 8% compostos alifáticos) (Hunt 1979, *apud* Fetter, 1999).

A Tabela 3.1.2.1 apresenta a composição média de alguns combustíveis.

Tabela 3.1.2.1 - Composição média de combustíveis derivados de petróleo				
Combustível	Faixa de átomos de C por molécula	Ponto de Fulgor	Composto presentes	Uso
Gás	C ₁ a C ₄	20 °C	Metano, Etano, Propano, Butano, Etileno, Propileno, Butileno, Iso-butano, Iso-butileno	Cozimento, aquecimento domiciliar, estoque para processos químicos
Gasolina	C ₅ a C ₁₀	20 a 190 °C	Alcanos, Alcenos, Monocromáticos solúveis em água e aditivos	Combustível automotivo
Querosene	C ₁₁ a C ₁₃	190 a 260 °C	Alcanos, monocromáticos, PAH (naftalenos, atracenos), pouco solúveis, alguns metais e aditivos	Combustível, combustível para avião
Diesel	C ₁₄ a C ₁₈	260 a 360 °C	Alcanos, monocromáticos, PAH (naftalenos, atracenos), pouco solúveis, alguns metais e aditivos	Combustível automotivo
Óleos Lubrificantes	C ₁₉ a C ₄₀	360 a 530 °C	Alcanos, PAH's insolúveis em água e metais com níquel e vanádio	Lubrificante, graxas, cera

PAH - hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

FONTE: Maximiano, 2001

3.1.3. - Composição da Gasolina e do Óleo Diesel

A gasolina e o óleo diesel são essencialmente misturas de hidrocarbonetos derivados de petróleo. Diferenças na composição da gasolina e do diesel têm importantes implicações no monitoramento e na remediação de áreas contaminadas por estes produtos, uma vez que o transporte e transformação no meio impactado são função, entre outros, de sua composição. Outro problema está relacionado aos equipamentos utilizados nas análises químicas, que podem ter respostas diferentes para pequenas variações de composição (Guiguer, 1996).

Um ponto crítico nos trabalhos ambientais está associado aos aditivos que incorporados à gasolina e ao diesel, frequentemente presentes em pequenas concentrações, mas que podem exercer mudanças nas propriedades físico-químicas destes combustíveis. Os aditivos mais utilizados são os antioxidantes, inibidores de corrosão, catalisadores de reações de oxidação, desemulsificantes, detergentes, corantes, compostos para controle de detonação e oxigenados como o metil terc-butil éter (MTBE), etil terc-butil éter (ETBE) e o etanol (Guiger, 1996).

Entre esses aditivos, os detergentes têm sido frequentemente utilizados, o que pela sua ação surfactante, proporciona a redução da tensão superficial da gasolina, influenciando sua migração em subsuperfície. A solubilidade da gasolina na água pode ser incrementada de forma significativa com a adição de substâncias hidrofílicas, como MTBE, metanol e etanol (Mihelcic, 1990).

Mihelcic (1990) estudou o aumento da solubilidade dos constituintes aromáticos da gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) em meio poroso, com a adição de etanol e MTBE.

Neste estudo o MTBE foi mais eficiente que o etanol como solvente desses compostos, com exceção do benzeno, onde um comportamento inverso foi observado, sendo que o etanol teve um maior efeito na solubilidade do benzeno que o MTBE.

Gasolina

A composição da gasolina varia com a origem do petróleo que a gerou, o local onde foi produzida, o grau do refino a que foi submetido o petróleo bruto e a presença de aditivos acrescidos ao produto final. Assim, no produto final há uma distribuição de mais de 2000 compostos em uma rede de ligações químicas diversas (Pereira, 2000).

Cada processo do refino de petróleo, a gasolina gerada possui os mesmos compostos, mas apresentando alguma alteração nas concentrações. Essas variantes de composição diferenciam as gasolinas quanto às propriedades físico-químicas, enquanto a diferença composicional tem pouca variação (Pereira, 2000).

Segundo o API (2004), a gasolina norte americana tem aproximadamente 20% em massa constituída por compostos BTXE, e disto, a maior fração é de tolueno. Os compostos PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) não ocorrem ou aparecem em quantidade muito pequena, por que têm moléculas com alto peso molecular e alto ponto de ebulição. A exceção é o naftaleno, que pode aparecer na proporção de 0,5% em

massa. O benzeno costuma ser o composto mais preocupante por seu potencial carcinogênico provocado no ser humano.

Guiguer (1996) afirmou que a composição das misturas de gasolina varia de acordo com o local e a temporada. Como a variação global das misturas é muito grande, enxofre, compostos de oxigênio, metais-traço e constituintes voláteis (tais como BTXE) variam de maneira significativa (14 a 20 % por peso). Dezesete distritos nos Estados Unidos são regularmente pesquisados durante o verão e o inverno, todos os anos, para comparar as misturas de gasolina produzidas nos diversos distritos. A aparente diferença nas temperaturas de destilação entre os diferentes distritos não é grande. Entretanto, há diferenças significativas nos níveis de enxofre, chumbo e constituintes voláteis.

Uma particularidade da gasolina brasileira é que possui entre 20 e 26% de etanol, a adição do etanol serve para aumentar a octanagem e diminuir a emissão de monóxido de carbono para a atmosfera. (Brasil Leis etc, 1999). As interações entre o etanol e os compostos BTXE podem causar um comportamento completamente diferente dos já estudados em outros países (Fernandes, 1997).

Vários autores, dentre eles Guiguer (1996) e CORSEUIL & MARINS (1998) indicam que a presença de etanol pode apresentar comportamento co-solvente, possibilitando o aumento da solubilidade da gasolina em água e, conseqüentemente, aumentando o impacto ambiental no caso de um derramamento da gasolina com etanol. Além disto, CORSEUIL & MARINS (1998) destacam que o etanol pode ser biodegradado em preferência aos compostos BTXE, inclusive podendo inibir a biodegradação desses compostos.

Óleo Diesel

O óleo diesel tem grande importância na economia mundial, pois é usado em larga escala como combustível no transporte (rodoviário, ferroviário e marítimo), na agricultura (máquinas e transporte) e na indústria.

O óleo diesel possui maior número de carbonos quando comparado com a gasolina, apresenta baixa volatilização do produto em fase dissolvida na água para a fase vapor, menor solubilidade e tende a adsorver na matriz do solo (hidrofobicidade) (Petrobrás, site).

De acordo com a Portaria 310 de 27/12/2001 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) o óleo diesel automotivo classifica-se em:

I - Óleo Diesel Automotivo Metropolitano – produzido no País, importado ou formulado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso conforme características constantes no Regulamento Técnico, para comercialização nos municípios estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente – MMA e listados no Anexo dessa Portaria e,

II - Óleo Diesel Automotivo Interior - produzido no País, importado ou formulado pelos agentes econômicos autorizados para cada caso conforme características constantes no Regulamento Técnico, para comercialização nos demais municípios do País.

3.1.4 - Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas de um composto determinam como este interage com o meio, influenciando diretamente sua mobilidade, degradação e possibilidade de remoção do meio impactado. É importante ressaltar que apesar das propriedades físicas e químicas já possuírem valores obtidos em testes de campo e laboratório, elas são muito sensíveis ao tipo e composição do combustível, ao meio onde ocorreu o vazamento e as condições ambientais (ASTM, 1998).

As propriedades físico-químicas e o particionamento dos hidrocarbonetos são influenciados pela pressão e temperatura do ambiente, e pelo tipo e pela quantidade de compostos. Uma fase imiscível formada por um único composto a solubilidade em água e as propriedades a 20 a 25 °C são normalmente apropriadas para fins de avaliação ambiental. No entanto, uma fase imiscível formada por vários compostos, adquire propriedades que refletem a contribuição agregada de todos os hidrocarbonetos existente de acordo com a proporção de suas frações molares (Ogihara, 2000).

Diversos autores como ASTM (1995), ASTM (1998), Feenstra *et al.* (1991), Kreamer & Stetzback (1990), Johnson *et al.* (1990 a), Johnson *et al.* (1990 b), Wilson & Bronw (1989), Wiedemeier *et al.* (1996), Allen-King *et al.* (1997), Abdul (1998) Cushman & Ball (1993), Farr *et al.* (1990), Freeze & McWhorter (1997), Hamed & Bedient (1997), Mills *et al.* (1996), McCray e Falta (1997), Marinelli & Dumford (1996), apresentam diversos parâmetros físico-químicos dos hidrocarbonetos de petróleo, importantes na execução de atividades voltadas para a caracterização, remediação, monitoramento, avaliação de risco e estabelecimento de padrões em áreas afetadas por vazamentos em TASC.

Oliveira (1992) mostrou em seu trabalho que as três propriedades da água e da gasolina necessárias e suficientes para o entendimento da migração destes fluidos no meio poroso, quando o fluxo é unifásico, são a solubilidade, viscosidade e densidade. As principais propriedades serão descritas a seguir.

Densidade (?)

A densidade junto com a viscosidade são as propriedades mais importantes no controle do fluxo em subsuperfície. É definida pela razão da massa de um dado volume de uma substância pela massa do mesmo volume de água. Se a densidade específica de uma substância pura é menor que 1, esta irá flutuar na água, se for maior que 1 a substância irá afundar na água. (Pereira, 2000).

Solubilidade (mg/L e ppm)

Segundo Lagrega *et al.* (1994), a solubilidade é a intensidade na qual uma substância (soluto) pode se dissolver em outra (solvente). A solubilidade de um composto químico em água é função da temperatura e de propriedades específicas do composto. Cada composto individual possui um grau de solubilidade específica. Desta forma, diferentes compostos podem ser encontrados solubilizados em água com diferentes concentrações.

Compostos orgânicos podem ter sua solubilidade variando de totalmente miscíveis em água até totalmente imiscíveis. Quanto maior a solubilidade do composto maior sua mobilidade no meio ambiente (Schwrzenbach *et al.*, 1993).

Na composição da gasolina, os compostos de maior solubilidade são os BTXE (Tabela 3.1.4.1).

Tabela 3.1.4.1 - Propriedades de hidrocarbonetos presentes na gasolina.

Composto	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade (mg/L)
Benzeno	C ₆ H ₆	78,1	1790
Tolueno	C ₇ H ₉	93	515
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₁	107	230
p-xilenos	C ₈ H ₁₂	106,2	180
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,2	12,7

Fonte: Pereira, 2000

A solubilidade em água dos produtos de petróleo geralmente diminui com o aumento do número de átomos de carbono na molécula (Mackay e Cherry, 1989 *apud* Maximiano 2001). Como mostrado na tabela, a solubilidade pode mudar com a forma e o tipo de átomos que compõem a estrutura molecular do hidrocarboneto. Por exemplo, o benzeno é 141 vezes mais solúvel em água que o n-hexano.

Compostos monoaromáticos (BTEX) são muito mais solúveis em água se comparados aos alcanos e alcenos (>1700 mg/L para benzeno) (Mackay & Shiu, 1992 *apud* Maximiano, 2001). Os PAH's são moderadamente solúveis (34 mg/L para naftaleno) a relativamente insolúveis em água (< 1 mg/L para antraceno e pireno). Para os PAH's observa-se uma relação inversa entre o seu peso molecular e a sua solubilidade em água (< 0,01 mg/L para o benzo(a) pireno) (Mackay & Shiu, 1992 *apud* Maximiano, 2001).

O valor da solubilidade de um composto puro é maior que a solubilidade deste mesmo composto quando faz parte de uma mistura (lei de Raoult). A solubilidade do elemento puro diminui em decorrência da fração molar deste em uma mistura e aumenta com a

adição de oxigenados na mistura. Este aumento deve-se a quebra de ligações entre os compostos na solução original (Pereira, 2000).

Ao correlacionar a solubilidade com outras propriedades, pode-se observar que a mobilidade, por exemplo, é menor quanto mais solúvel o composto, influenciando diretamente na extensão da pluma de contaminação. (Schwarzenbach, *et al*, 1993)

Quando adicionado o etanol à gasolina, esse tem o poder de aumentar a solubilidade do BTXE, gerando maior mobilidade destes compostos.

A maioria dos combustíveis é formada por compostos com C₉ e cadeias maiores, que são muito pouco solúveis. Os aromáticos (BTXE) compreendem somente de 2 a 8% do combustível como um todo e apresentam uma maior solubilidade em água.

Dunlap e Beckman em 1988 realizaram uma experiência para avaliar a solubilidade dos combustíveis na água. A experiência compreendeu em encher um recipiente com 4 litros de água e posteriormente adicionar 400 ml de combustível. Essa mistura ficou descansando por 22 dias (Tabela 3.1.4.2).

Tabela 3.1.4.2.- Experiência - Dunlap e Beckman

	Querosene (ug/l)	Diesel (ug/l)
Benzeno	294	344
Etilbenzeno	19	139
Tolueno	870	777
Xileno	1260	875
Total BTEX	2440	2140
Total Naftaleno	774	181
Total Alifáticos	40	16,8

Fonte: Dunlap e Beckman, 1988 *apud* Chappelle, 1992

Os resultados destas análises servem para ilustrar os efeitos desproporcionais da solubilidade relativa que estes compostos têm em água. Enquanto os alifáticos (presentes em maiores quantidades nos combustíveis) apresentam uma pequena fração dissolvida, os BTEX compostos que são apenas de 2 a 3% da composição total, representam a maior porcentagem da fração dissolvida.

Desta maneira, pode-se observar que os maiores efeitos em termos de fração dissolvida, são devidos à fração BTEX. Contrariamente, os componentes pesados não dissolvem prontamente em água, ficando “presos” próximos à franja capilar. Estas diferenças na mobilidade relativa apresentam importantes efeitos na susceptibilidade a biodegradação.

Viscosidade (μ)

A viscosidade é a habilidade do fluido em resistir à deformação, que em mecânica dos fluidos tem referência à deformação decorrente do fluxo (Bear, 1992 *apud* Pereira, 2000). Assim, o aumento da viscosidade implica em menor mobilidade dos combustíveis líquidos.

A viscosidade dos hidrocarbonetos varia de acordo com as condições ambientais, principalmente com a temperatura. Temperaturas frias resultam em maior viscosidade e conseqüentemente escoamento lento gerando maior perda de massa, já que existe um maior tempo de contato do combustível com o solo.

Coefficiente de partição

Maximiano (2001) relata que coeficientes de partição são constantes empíricas que descrevem como um composto químico se distribui entre dois meios. Em estudos ambientais que envolvem contaminação por hidrocarbonetos de petróleo são importantes os seguintes coeficientes:

- octanol-água,
- solo-água e
- carbono orgânico.

- **Coefficiente octanol-água (K_{ow})** - é a medida de como um composto orgânico pode se distribuir entre um solvente e a água, sendo definido pela fórmula:

$$K_{ow} = C_0 / C$$

Onde: C_0 – concentração em octanol (mg/L); C – concentração em água (mg/L).

K_{ow} podem ser da ordem de 1×10^{-3} a 1×10^7 , sendo que compostos orgânicos com baixos valores de K_{ow} (< 10) tendem a ser hidrofílicos, ter uma baixa adsorção no solo e baixo fator de bioconcentração (BCF) (Schwarzenbach *et al* 1993).

- **Coefficiente solo-água (K_d)** - é a medida de tendência de um composto químico ser adsorvido pelo solo ou sedimento, sendo definido pela equação:

$$K_d = C_s / C_w$$

Onde: C_s – concentração no solo (mg/kg); C_w – concentração na água (mg/L).

- **Coefficiente carbono orgânico (K_{oc})** - é a medida da tendência de um composto orgânico ser adsorvido pela fração de carbono orgânico do solo, sendo definido pelas expressões:

$$K_{oc} = C_s / C_w \text{ ou } K_{oc} = K_d / F_{oc}$$

Onde: C_s – concentração adsorvida (mg/kg de carbono orgânico do solo); C_w – concentração na água (mg/L); K_d – coeficiente de partição solo-água; F_{oc} – fração de carbono orgânico do solo.

A Tabela 3.1.4.3 apresenta alguns valores de coeficiente de partição.

Tabela 3.1.4.3. - Valores - Coeficientes de Partição

Composto	Log (K_{ow}) mg/L	K_d (para $F_{oc} = 0,01$ g-C/g-solo)	K_{oc} (mg/L)
Benzeno	2,12	8,30E-1	8,30E+1
Toleno	2,73	3,00E+0	3,00E+2
Etilbenzeno	3,15	1,10E+1	1,10E+3
Xilenos	3,26	2,50E+0	2,40E+2
Fenantreno	4,46	1,40E+2	1,40E+4

Pireno	4,88	3,80E+2	3,80E+4
Benzo(a)pireno	6,06	5,50E+4	5,50E+6
Antraceno	4,45	1,40E+2	1,40E+4
Naftaleno		1,99E+1	1,99E+3
Benzo(a)antraceno	5,60	1,38E+4	1,38E+6

Fonte: Modificado de USEPA, 1996

3.1.5 - Comportamento dos Contaminantes em subsuperfície

O comportamento dos contaminantes em contato com o solo/subsolo é controlado por processos físicos, químicos e biológicos, que dependem da solubilidade e densidade do contaminante que alcança o aquífero e das características intrínsecas do meio atravessado (Chapelle, 1992).

Processos Físicos:

Fase dissolvida - Os contaminantes dissolvidos acompanham o fluxo de água subterrânea (gradiente hidráulico), movendo-os a jusante do ponto do vazamento.

Fase Livre - Produto livre, móvel, com seu comportamento influenciado pelo fluxo da água subterrânea.

Fase Vapor - Porosidade do solo preenchida por vapor.

Processos Químicos:

Os processos químicos tal como adsorção, imobilizam e mobilizam, respectivamente, determinados componentes.

Fase Adsorvida - adesão das partículas na superfície (adsorção) e internamente (absorção).

Processos Biológicos:

Os processos biológicos começam imediatamente com a degradação de algumas substâncias para dióxido de carbono. Esses processos são variados e dependem da química, geoquímica e hidrogeologia de cada sistema. Atuam transformando componentes potencialmente contaminantes e formas relativamente tóxicas (hidrocarbonetos cíclicos) em outras relativamente não tóxicas (dióxido de carbono, metano).

3.1.5.1 - Características dos contaminantes

Os contaminantes líquidos costumam ser denominados de líquidos de fase não aquosa, NAPL (*non aqueous phase liquids*) e são divididos em duas categorias: leves e densos. Os LNAPL (*light non aqueous phase liquids*) são líquidos mais leves que a água, ou seja, densidade menor que 1 mg/cm^3 e os DNAPL (*dense non aqueous phase liquids*), mais densos que a água. A fase livre dos combustíveis, geradas com o vazamento, ocupam posições distintas para cada NAPL, o LNAPL permanece sobre o nível d'água e o DNAPL afunda para a base do aquífero (Pereira, 2000). A Figura 3.1.6.1.1 ilustra o comportamento dos NAPL.

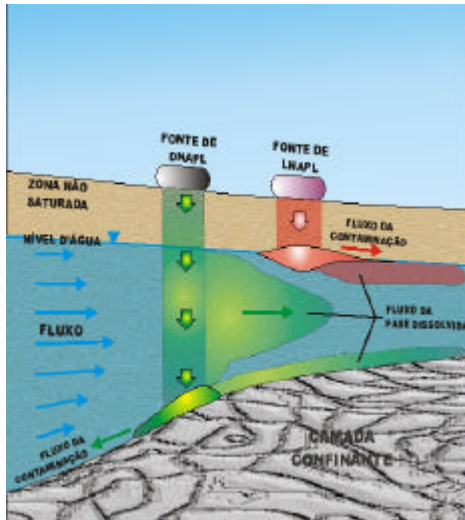


Figura: 3.1.5.1.1 – Comportamento dos NAPL

Outra designação para compostos orgânicos foi sugerida, CMOS (*Completely Miscible Organics Solvent*), solvente orgânico completamente miscível, e PMOS (*Partially Miscible Organics Solvent*), solvente orgânico parcialmente miscível, são os termos empregados para enfatizar a miscibilidade dos orgânicos. Também aparecem outros termos, HIL (*Heavy Immiscible Liquid*), líquidos imiscíveis pesados, e LIL (*Light Immiscible Liquid*), líquidos imiscíveis leves em substituição às outras siglas citadas (Pereira, 2000).

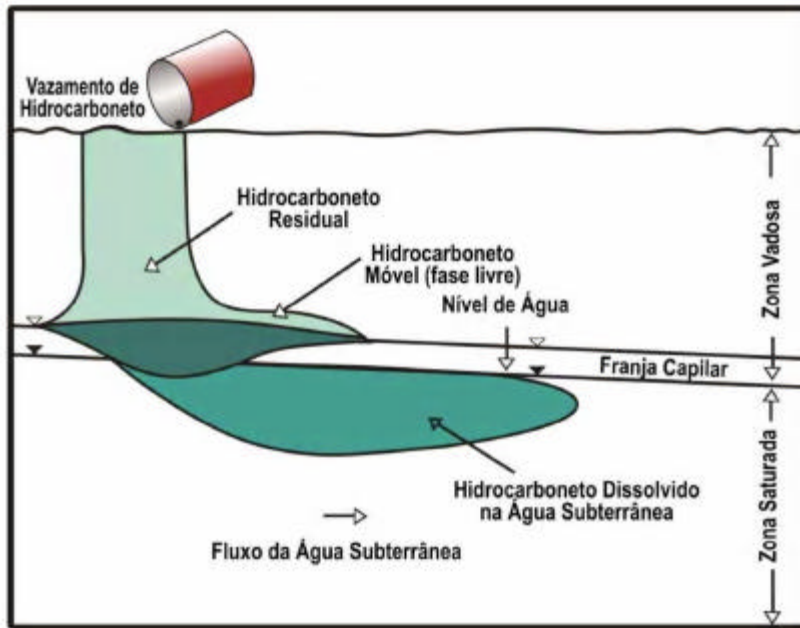
O API (2004), *American Petroleum Institute*, classifica como principais tipos de LNAPL, os seguintes combustíveis: gasolina, destilados médios (óleo diesel e querosene) e, combustíveis pesados e óleos lubrificantes. No Brasil também é utilizado o etanol como combustível, aparecendo na forma hidratada (álcool da bomba de combustível) e como mistura para gasolina (álcool anidro).

3.1.5.2 - Fases dos Hidrocarbonetos

Após o vazamento de combustíveis, os hidrocarbonetos se infiltram no solo e interagem com o mesmo manifestando-se de diversas maneiras, formando algumas fases que contribuem para a sua migração.

Existe alguma variação entre autores na classificação das fases dos hidrocarbonetos, são elas:

- GUIGUER (1996) divide em fase líquida, dissolvida e vapor;
- OLIVEIRA (1992) classifica em sorvida, livre e dissolvida;
- SAUCK *et al.* (1998) divide em imiscível ou livre, residual, vapor e dissolvida;
- EPA (1996) divide em 5 fases: Vapor (no gás do solo); Residual (retido por ação da capilaridade); Adsorvido (na superfície das partículas sólidas, incluindo matéria orgânica); Dissolvido (dissolvido na água); Fase livre (hidrocarboneto líquido, móvel);
- FETTER (1999), classifica em 3 fases (residual ou retida, livre e dissolvida); (Figura 3.1.5.2.1)



Fonte: Modificado de Fetter(1999).

Figura 3.1.5.2.1 — Comportamento de LNAPL na água subterrânea

Segundo Huling & Weaver (1991) a contaminação ocorre da seguinte forma:

a- Zona não saturada (Zona vadosa)

Na zona não saturada a contaminação pode ocorrer em 4 fases:

- **fase livre** - composto puro que forma uma fase contínua e imiscível na água;
- **fase vapor** – moléculas do composto passam para o estado vapor e migram pelo espaço poroso do material geológico;
- **fase retida**- moléculas do composto que ficam imobilizadas no solo;
- **fase dissolvida** – moléculas do composto se dissolvem na água intersticial do solo.

b-Zona Saturada

Na zona saturada a contaminação pode ocorrer em 3 fases:

- **fase livre** – composto puro em forma de pequenas gotículas ou lentes sobrenadante ao aquífero;
- **fase dissolvida** – moléculas do composto que se dissolvem na água;
- **fase retida** – moléculas do composto que ficam na superfície das partículas sólidas da formação aquífera.

A fase residual (ou retida) é aquela que fica depois da passagem do contaminante na fase líquida e acontece quando o LNAPL fica retido pelas forças capilares do solo ou preso entre os espaços dos poros. Este material residual atuará como fonte de contaminação, posteriormente provocando dissolução em água e volatilização em vapor no solo.

A fase livre (fase móvel) corresponde ao produto livre/puro, imiscível em água e que por ação das forças capilares e da gravidade podem se apresentar sob a forma de bolsões (lente de produto livre na zona não saturada, presas por diferença de condutividade hidráulica do meio, podendo fluir se houver uma massa para tanto), ou sob a forma de fase residual (gotas ou agrupamentos de gotas de produto isoladas presas aos poros sob ação das forças capilares e não móveis) (La grega et al, 1994).

Ocorre quando a saturação de LNAPL excede a saturação residual gerando uma fase contínua entre os poros da matriz do solo. Este volume de LNAPL móvel pode se deslocar vertical ou horizontalmente, de acordo com as flutuações do nível d'água.

A fase dissolvida é o produto dissolvido na água subterrânea e é transportado por ela. Acontece quando existe o contato dos hidrocarbonetos com a água subterrânea. A quantidade de material dissolvido depende da solubilidade dos constituintes dos hidrocarbonetos.

Segundo Guiger (1996), as concentrações de compostos de hidrocarbonetos dissolvidos em água e as quantidades que se transferem para o aquífero dependem de alguns fatores, tais como: profundidade do aquífero freático e condutividade hidráulica do solo; valores de recarga pluviométrica; flutuações no nível d água; velocidade da água subterrânea; solubilidade do produto; temperatura da água; concentração desses compostos dentro da fase residual.

A pluma dissolvida é influenciada por vários parâmetros, como velocidade da água subterrânea, composição do produto contaminante, dispersão, sorção e biodegradação. A solubilidade de um composto é a máxima concentração que ele pode se dissolver em água em determinadas condições de pressão e temperatura.(Oliveira, 1992)

Entretanto, esta concentração só seria obtida se o LNAPL fosse constituído de um único composto. Como os hidrocarbonetos são constituídos por centenas de compostos, a solubilidade final será menor que a solubilidade individual de cada um. A Lei de Raoult define que a solubilidade da mistura é a solubilidade de cada composto multiplicado por sua fração molar na mistura. Desta maneira, considerando que a transferência de massa depende da solubilidade e do percentual dos componentes na mistura, os hidrocarbonetos constituídos de um alto percentual de produtos muito solúveis irão se dissolver mais rapidamente que aquela mistura com predominância de compostos de baixa solubilidade. Sendo assim, o impacto da gasolina dissolvida acaba sendo maior que o dos óleos combustíveis.

Apesar de haver várias fases distintas os contaminantes transitam de uma fase para a outra e a permanência em cada fase é regida pelas propriedades físico-químicas de cada um.

Os hidrocarbonetos da fase vapor, embora não representados na Figura 3.1.6.2.1 resultam da volatilização dos compostos da fase livre presente na zona não saturada. Estes hidrocarbonetos também podem se volatilizar dos compostos em fase residual e em fase dissolvida. A maior contribuição para a fase vapor vem da fase livre, sendo que essa transferência é demonstrada pela Lei de Henry (Fetter, 1998).

A transferência de massa de uma contaminação de hidrocarbonetos para a fase vapor depende da sua composição, sendo que a pressão de vapor de um composto puro é a máxima concentração que pode existir de fase vapor em uma determinada temperatura e pressão (Miller, 2001). Como os hidrocarbonetos são constituídos de inúmeros compostos, novamente utiliza-se a Lei de Raoult que estabelece que a pressão de vapor da mistura seja a pressão de vapor de cada composto multiplicado por sua fração molar na mistura. Conclui-se que a gasolina, pelo seu teor de BTXE, apresentaria um impacto de volatilização maior que o óleo diesel ou outro óleo combustível.

Tanto a fase livre como a adsorvida agem como fontes contínuas de contaminação nas zonas saturada e não saturada, pelo processo de dissolução dos compostos orgânicos na água intersticial do solo e na água subterrânea e pela volatilização para os poros do material geológico. (Pereira, 2000).

A Tabela 3.1.5.2.1 mostra a distribuição das fases de um vazamento de gasolina em aquífero de areia média e com nível d' água de 5 metros de profundidade.

Tabela 3.1.5.2.1 — Distribuição das fases em vazamento de gasolina.

Fase	Volume contaminado (m3)	% do Total contaminado	Volume de contaminante (m3)	% do Total de contaminante
Livre	7.100	1,0	18.500	62
Adsorvida	250.000	20,0	10.000	33
Dissolvida	960.000	79,0	333	1 - 5

Fonte: Groundwater Technology Inc., 1983, *apud* Oliveira, 1992

Conforme exposto no exemplo acima, a fase livre representou 62% do volume total de gasolina derramado, mas contaminou apenas 1% do total da área. Por outro lado, a fase dissolvida que continha apenas 5% do volume vazado, contaminou 79% do total, demonstrando que o fluxo de água subterrânea é um mecanismo com forte capacidade de espalhamento dos contaminantes, devido à sua grande mobilidade. (Oliveira, 1992)

A quantidade do produto retida na fase adsorvida (33% do total derramado), embora de mobilidade baixíssima, funciona como uma fonte permanente de contaminação das águas subterrâneas pela liberação lenta e contínua de produto para a fase dissolvida. Assim, a fase dissolvida costuma ser a mais preocupante pelo impacto ambiental que pode causar.

3.1.5.3 - Migração dos Hidrocarbonetos

Independentemente da origem do vazamento (seja a partir de um tanque, de uma linha de distribuição, ou outros) o comportamento do hidrocarboneto dependerá principalmente de suas características físico-químicas.

As propriedades físico-químicas de um composto determinam como esse interage com o meio, influenciando diretamente na sua mobilidade, degradação e possibilidade de remoção do meio impactado. (ASTM, 1998).

A maneira que ocorre o vazamento de produto e o gradiente do nível de água subterrânea são fatores significativos que influenciam a migração dos hidrocarbonetos em subsuperfície. Os seguintes parâmetros têm influência especial na formação da pluma de LNAPL: razão entre o vazamento do produto e a permeabilidade do solo, tipo de tancagem e profundidade e orientação do nível de água (API, 2004).

Quando ocorre um vazamento de hidrocarboneto, o movimento do mesmo é determinado por um somatório de forças atuantes: gravidade, pressão do ar, pressão do hidrocarboneto. A gravidade tende a empurrá-lo para baixo, enquanto o ar, presente na zona não saturada, atuará em movimento contrário. Quando a pressão do hidrocarboneto for maior que a do ar, esta fase irá migrar para baixo, removendo o ar enquanto desce.

Parte dele fica retida nos poros do solo pelas forças capilares como produto residual ou imóvel. A outra, móvel, continua a migrar, mas o volume de fase livre tende diminuir, pois é bloqueado pela rede de poros do solo. Assim, a menos que sejam alimentadas por um vazamento contínuo, as plumas contaminantes se auto limitam no espaço. Este conceito distingue a pluma de LNAPL da pluma dissolvida e da pluma de vapor que podem migrar por distâncias significativas, criando uma área impactada bem maior que a fonte original (Miller, 2001; Oliveira, 1992; Maximiano, 2001).

Em vazamentos de pequena monta, quando a pressão do hidrocarboneto é menor do que a do ar, o movimento cessa e o hidrocarboneto ficará imobilizado na zona não saturada. Entretanto, se a pressão é suficiente, o movimento descendente continua até encontrar a franja capilar. Quando isto ocorre, para que haja continuidade do movimento, será necessária pressão suficiente que mova a água. Então, o hidrocarboneto começará a mover o ar lateralmente. O resultado destes dois movimentos será a formação de uma lente de hidrocarboneto sobre a superfície da franja capilar, que se espalha lateralmente com o tempo.

O contaminante pode também migrar lateralmente, ao atingir uma camada com condutividade hidráulica diferente ou um obstáculo físico (tubulações, galerias de esgoto, telefonia entre outros).

Por outro lado, os vazamentos decorrentes dos equipamentos destinados à distribuição de combustíveis (linhas e bombas) freqüentemente contaminam o solo superficial não atingindo grandes profundidades, mas gera vapores e partículas contaminadas que podem ser liberadas para o ar. A Figura 3.1.5.3.1 ilustra o comportamento a partir de vazamentos de tanques e linhas subterrâneas de combustível.

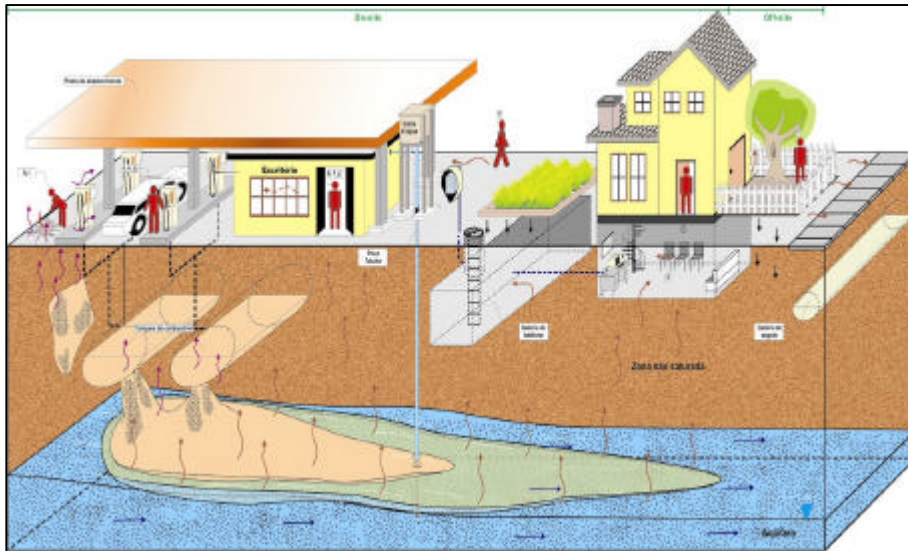


Figura 3.1.5.3.1- Comportamento dos contaminantes - Posto de serviço (Servmar Ambiental)

Enquanto a fonte de vazamento continuar a fornecer produto, o solo vai se tornando mais saturado de hidrocarbonetos e o centro da pluma vai migrando descendentemente, deixando uma fase residual de hidrocarbonetos no solo ao lado e acima da frente de avanço da pluma. Se o volume de hidrocarbonetos vazado é pequeno em relação à capacidade de retenção do solo, os hidrocarbonetos tenderão a ficar retidos por capilaridade no solo e a massa total de contaminantes ficará imobilizada (Miller, 2001).

Quando ocorre um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Por ser muito pouco solúvel em água, a gasolina derramada, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa. Em contato com a água, os compostos BTXE se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o nível de água. (Fetter, 1999)

O movimento de fase livre pela zona não saturada é resultante, principalmente, da ação de força da gravidade (potencial gravitacional). Ao atingir a zona saturada, o produto em fase livre acumula-se sobre a franja capilar e move-se acompanhando o fluxo d'água no aquífero. O transporte de contaminantes na fase vapor na zona não saturada ocorre segundo um gradiente de concentração de regiões com maiores concentrações para regiões de menores concentrações (Maximiano, 2001).

Segundo Lindorff (1979, *apud* Spilborghs, 1997), as características geológicas e hidrogeológicas de um local impactado determinarão a extensão da área em subsuperfície afetada pelos contaminantes. Como exemplo, uma potencial contaminação na área de recarga de um aquífero poderá comprometer o reservatório, principalmente se a geologia presente apontar para sedimentos de granulometria maior ou fraturamento rochoso, elementos favoráveis ao aumento da migração dos contaminantes em subsuperfície.

O API (2004) indica que o termo estabilidade (*stability*) é usado para definir a expansão e migração da pluma. Em alguns casos, embora a fonte de vazamento tenha cessado, a pluma pode permanecer com uma configuração estável por meses chegando até alguns anos. Frequentemente são encontrados casos em que a pluma é estável, mas seu centro tem uma saturação de LNAPL que excede o nível residual.

Guiger (1996) salienta as características dos combustíveis que mais afetam sua movimentação e sua retenção no solo: densidade (relação entre massa e volume), viscosidade (resistência de fluido para escoar), solubilidade (quanto um constituinte pode se dissolver em água) e pressão de vapor (tendência do líquido se volatilizar e passar para a fase vapor). Em relação ao solo, esse pode ser classificado pela textura e teor de argila, silte e areia. O tamanho e a ligação dos poros definem o movimento dos fluidos na subsuperfície e, geralmente, quanto maiores as partículas do solo, maiores os espaços

vazios e maior a permeabilidade. Em solos com granulometria grossa o óleo pode facilmente expulsar a água e a saturação de LNAPL pode ser bem elevada porque o maior tamanho dos poros diminui as forças capilares e facilita a entrada do óleo. Por outro lado, em solos mais finos o óleo não desloca a água, a saturação de óleo fica menor e a retenção de óleo maior. Quando o fluido ocupa todo o espaço do poro, a força capilar é pequena e o movimento acontece por gradiente hidráulico. Porém, quando o fluido ocupa apenas parte do espaço entre os grãos, as forças capilares tornam-se dominantes e é necessária muita energia para retirar os contaminantes dos poros muito pequenos.

Destaca-se que estudos feitos para caracterizar a pluma contaminante em subsuperfície normalmente visam estabelecer o potencial risco que ela pode provocar no local e definir as melhores técnicas de remediação.

3.1.6 - Mecanismo de Transporte

O conhecimento do comportamento do combustível no subsolo, bem como dos mecanismos de transporte que envolvem cada fase de desagregação, são importantes para que sejam entendidas as características das plumas de contaminação.

O transporte horizontal do combustível no aquífero é realizado pelo movimento da água subterrânea. Fetter (1999) afirma que os processos físicos responsáveis por esse transporte são advecção, dispersão mecânica (dispersão hidrodinâmica) e difusão molecular. Segundo Oliveira (1997), as forças que agem na migração dos fluidos em subsuperfície ocorrem em função do tempo. Partindo deste princípio, há forças que influenciam no início, durante e no final do processo de migração.

Oliveira (1997) explica ainda que o processo de dispersão através do meio poroso ocorre através de dois mecanismos: advecção e difusão. A força motriz para a difusão é o gradiente de concentração enquanto para a advecção é o gradiente de pressão.

Advecção

Advecção é o processo pelo qual a água, fase livre e fase dissolvida infiltram na zona não saturada sob ação da gravidade e pressão até chegar à zona saturada. A advecção transportará a fase dissolvida no sentido e direção das linhas de fluxo da água. Em meio saturado a advecção envolve transporte da fase dissolvida pelo movimento da água subterrânea em função do potencial hidráulico e é o principal mecanismo responsável pela migração do contaminante em aquíferos. (Fetter, 1999)

Pode-se calcular a velocidade linear média no transporte advectivo através da equação abaixo (derivada da Lei de Darcy):

$$V = \frac{K}{n_{ef}} \times \frac{\partial h}{\partial L}$$

Onde: K = condutividade hidráulica (L/T); n_{ef} = porosidade efetiva; e $\frac{\partial h}{\partial L} = i$ = gradiente de potencial hidráulico.

Dispersão

O espalhamento da fase dissolvida que é promovido pelo fluxo da água subterrânea em meio poroso caracteriza a dispersão mecânica (Fetter, 1999 e Lagrega *et al.*, 1994).

Difusão

Difusão é o processo através do qual íons e moléculas dissolvidas passam da área de maior concentração para a de menor concentração. Ela ocorre sempre que é formado

um gradiente de concentração e, segundo Fetter (1999), a massa difundida é proporcional a este gradiente.

Retardação

O processo que retarda o transporte do contaminante immobilizando ou atrasando a fase dissolvida ou vapor é denominado retardação. Os processos de retardação são reversíveis e não promovem nenhuma transformação no contaminante. Para compostos orgânicos encontrados em superfície, o principal processo de retardação é a adsorção (Maximiano, 2001).

Atenuação

A atenuação é um processo que pode remover ou transformar a massa de produto, onde há a redução da massa do produto original (Fetter, 1998).

Para compostos orgânicos os processos principais de atenuação são as reações de oxidação-redução química ou biológica, hidrólise e volatilização (Fetter 1999; LaGrega *et al.*, 1994). Reações de oxidação-redução envolvem o ganho (redução) ou perda (oxidação) de elétrons pelos elementos químicos. Frequentemente estas reações são acompanhadas pelo ganho ou perda de oxigênio pelos compostos (Fetter, 1999; LaGrega *et al.*, 1994).

As reações de oxidação-redução biológicas, também chamadas de biodegradação, são as transformações dos compostos orgânicos pela atividade metabólica dos microorganismos. A biodegradação é o processo de atenuação de contaminante orgânico mais importante (Maximiano, 2001).

A volatilização é um outro processo de atenuação. Esse processo consiste na conversão para a fase vapor dos compostos químicos voláteis presentes em fase livre, fase dissolvida ou na fase retida no solo (Maximiano, 2001).

Outra forma de atenuação é a hidrólise, o composto orgânico, ao atingir o solo, pode reagir quimicamente com as moléculas de água da zona não saturada. A hidrólise é um processo de atenuação relativamente insignificante quando comparado com outros processos, como a biodegradação.

3.1.7- TOXICOLOGIA

Toxicologia é a ciência que estuda os mecanismos básicos pelos quais compostos químicos ou organismos vivos podem causar efeitos adversos à saúde humana. Os efeitos tóxicos podem ser não carcinogênicos e carcinogênicos (Maximiano, 2001; CONCAWE, 1992).

A toxicologia de um composto químico individual (benzeno, por exemplo) é tipicamente estabelecida com base em estudos de dose-resposta que estimam relação entre diferentes níveis de dose e a magnitude dos seus feitos adversos (EPA, 1989).

A toxicidade dos hidrocarbonetos é avaliada em função do tipo de exposição, que está relacionada ao caminho de entrada do composto no organismo e pode ser aguda, crônica ou sub-crônica, diferenciando-se pelo tempo e duração da exposição do indivíduo/receptor.

As faixas de variação de tempo admitida pela EPA para estes estudos são: para toxicidade crônica de 7 anos ao tempo de vida, toxicidade subcrônica de semanas a 7 anos (EPA, 1989).

A toxicologia de uma mistura complexa de compostos químicos (gasolina ou diesel) também é estabelecida com base em estudos de dose resposta; porém, utiliza-se uma amostra pura da mistura. Uma alternativa utilizada nos casos de misturas é a análise toxicológica de um constituinte individual ou grupo de constituintes que fazem parte desta mistura. Estes constituintes são chamados compostos indicadores (ASTM, 1995).

Com os combustíveis derivados de petróleo, diferentes composições podem possuir toxicidades similares; no entanto, algumas pequenas diferenças podem ser relevantes. Um outro ponto importante é que a composição de um combustível que eventualmente vazou para o meio ambiente pode mudar ao longo do processo natural de transformações no solo. Desta maneira, a toxicologia da porção remanescente também sofrerá alterações (Maximiano, 2001).

O simples ato de beber água contaminada por compostos orgânicos pode causar câncer em humanos e animais e propiciar outros problemas como danos no fígado, prejuízo da função cardio-vascular, depressão do sistema nervoso, desordem intelectual e vários outros tipos de lesões (Domenico & Schwartz, 1990).

Segundo ASTM (1995) o compostos benzeno, o benzo (a) pireno e o benzo (a) antarceno são considerados como carcinogênicos.

3.2 - Situação da Contaminação por Combustíveis no Brasil

No Brasil, igualmente aos países de primeiro mundo, entretanto em menor escala, a industrialização e a urbanização desordenada deixaram e vêm deixando heranças na forma de passivos ambientais. Áreas contaminadas podem afetar a saúde dos habitantes e que para serem remediadas demandam na maioria das vezes grandes orçamentos.

A grande maioria dos postos de serviços foi instalada na década de 70, quando o Brasil passou por um processo de industrialização e conseqüente desenvolvimento econômico. Nesta época os tanques eram construídos em chapa de aço simples tendo uma vida útil de aproximadamente 20 anos (Oliveira 1992). Desta forma, acredita-se que muitos tanques já estão comprometidos.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2007) no final de 2006 havia no Brasil 34.709 postos revendedores, um número 2,4% inferior ao observado no ano anterior.

Esses postos estão distribuídos da seguinte maneira:

- Região Sudeste - 43,9%,
- Região Sul - 21,2%,
- Região Nordeste - 20,0%,
- Região Centro-Oeste - 8,7% e
- Região Norte - 6,0%.

Como pode-se observar 85,2% dos postos revendedores localizavam-se nas Regiões Sudeste, Sul e Nordeste, sendo que São Paulo (24,4%), Minas Gerais (11,7%), Rio

Grande do Sul (8,1%), Paraná (7,6%) e Rio de Janeiro (6,0%) concentraram 57,9% dos postos revendedores de combustíveis automotivos.

O Estado de São Paulo ocupa a primeira posição em número de postos revendedores de combustíveis automotivos do Brasil (8484), seguido por Minas Gerais (4067), Paraná (2645), Rio Grande do Sul (2821), Rio de Janeiro (2089), Santa Catarina (1921) e Bahia (1804). Vale ressaltar que estes estados detêm 70 % dos postos de gasolina do Brasil (ANP, 2003). As Tabelas 3.2.1 e 3.2.2 apresentam os números de postos por bandeira, segundo grandes regiões e unidades da federação em 2006.

Tabela 3.2.1 - Quantidade de postos revendedores de combustíveis automotivos, por bandeira, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação - 2006

Grandes Regiões e Unidades da Federação	Quantidade de postos revendedores de combustíveis automotivos							
	Total	BR	Ipiranga ¹	Chevron	Shell	Esso	Bandeira Branca ²	Outras ³
Brasil	34.709	6.355	3.968	2.183	1.836	1.638	14.140	4.589
Região Norte	2.094	391	95	157	7	17	1.025	402
Rondônia	381	42	35	15	3	1	201	84
Acre	113	42	4	1	0	0	48	18
Amazonas	411	67	1	16	1	0	165	161
Roraima	88	38	0	0	0	0	31	19
Pará	735	128	29	81	3	15	377	102
Amapá	92	21	0	32	0	0	39	0
Tocantins	274	53	26	12	0	1	164	18
Região Nordeste	6.950	1.349	344	389	245	228	2943	1452
Maranhão	669	85	20	34	0	19	404	107
Piauí	552	116	0	24	1	17	348	46
Ceará	1.033	271	32	71	34	33	349	243
Rio Grande do Norte	514	100	28	13	15	11	205	142
Paraíba	600	64	21	51	11	7	288	158
Pernambuco	1.165	211	59	90	63	35	450	257
Alagoas	392	105	29	33	16	11	167	31
Sergipe	221	59	26	12	14	12	52	46
Bahia	1.804	338	129	61	91	83	680	422
Região Sudeste	15.242	2.780	1.507	846	1.175	932	6.822	1.180
Minas Gerais	4.067	918	397	218	201	160	1790	383
Espírito Santo	602	104	56	64	36	66	228	48
Rio de Janeiro	2.089	368	243	128	192	167	858	133
São Paulo	8.484	1.390	811	436	746	539	3946	616
Região Sul	7.387	1.240	1.671	597	335	417	1.839	1.288
Paraná	2.645	361	486	193	135	181	941	348
Santa Catarina	1.921	277	330	228	69	107	450	460
Rio Grande do Sul	2.821	602	855	176	131	129	448	480
Região Centro-Oeste	3.036	595	351	194	74	44	1.511	267
Mato Grosso do Sul	567	167	107	26	1	9	160	97
Mato Grosso	907	151	91	24	2	1	549	89
Goiás	1.256	159	122	116	34	18	731	76
Distrito Federal	306	118	31	28	37	16	71	5

Fonte: Modificada de ANP- Anuário 2007

¹Inclui a CBPI e a DPPI. ²Posto que pode ser abastecido por qualquer distribuidora. ³Inclui outras 127 bandeiras.

Tabela 3.2.2

De acordo com a Tabela 3.2.2, 46% da revenda de combustíveis em 2006 era feito por 5 das 133 bandeiras existentes (Figura 3.2.1)

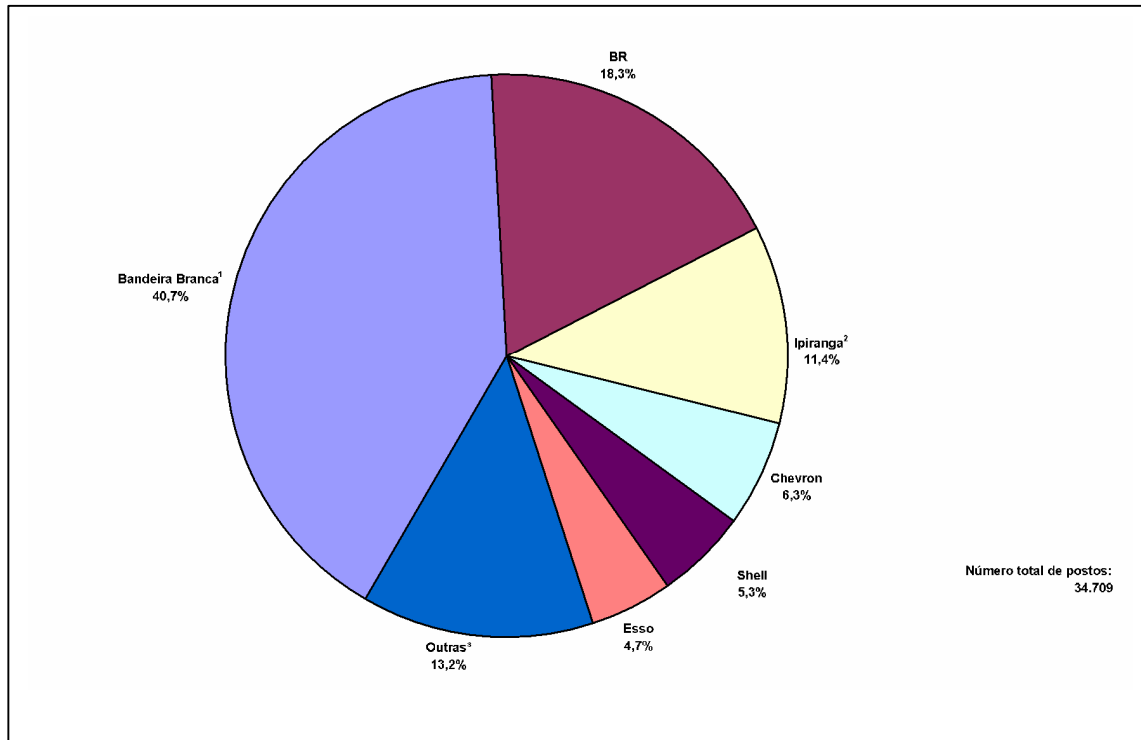


Figura 3.2.1. - Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis no Brasil por bandeira - 31/12/2006 (ANP, 2007 – Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo e do Gás Natural).

De acordo com dados publicados pelo SINDICON em 16 de outubro de 2007, o mercado de distribuição estava como apresentado na figura 3.2.2.

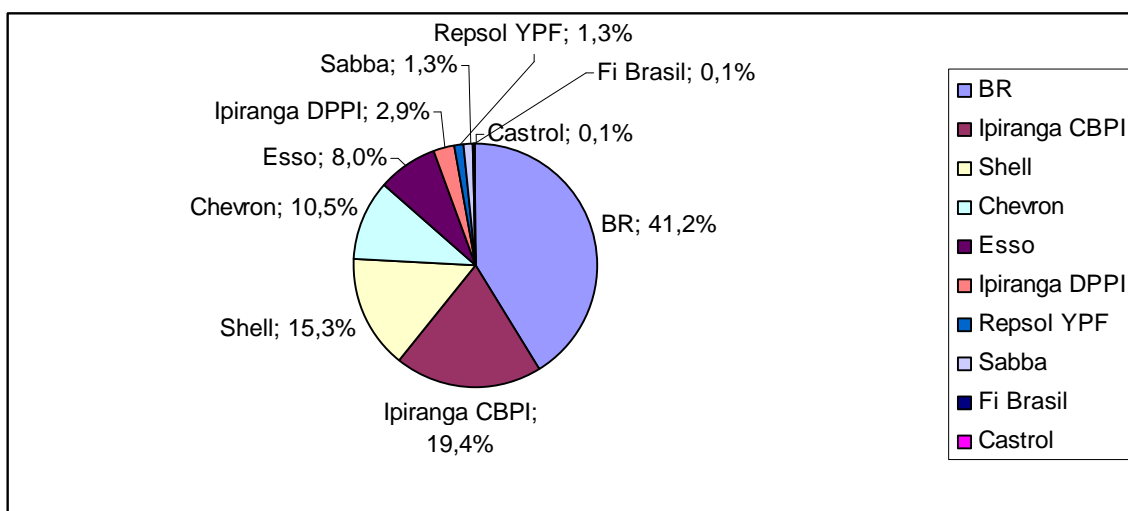


Figura 3.2.2 - Distribuição percentual dos postos revendedores de combustíveis no Brasil por bandeira filiada – SINDICOM, 2007.

Os postos bandeira branca (postos que podem ser abastecidos por qualquer distribuidora) tiveram a sua participação no total de postos revendedores ampliada de 39,1%, em 2005, para 40,7%, em 2006, mantendo-se com um mercado conjunto maior que o das três primeiras colocadas no ranking nacional das bandeiras de postos revendedores de combustíveis. O abastecimento dos 13,3% restantes do mercado de combustíveis automotivos foi efetuado por postos de outras 127 bandeiras existentes.

Segundo a ANP (2007) em 2006, além dos aproximadamente 35 mil postos existem no Brasil, 752 instalações de TRR - Transportador Revendedor e Retalhista de combustíveis e 59 refinarias, das quais utilizam tanto tanques subterrâneos como aéreos para armazenar os seus produtos. (Tabela 3.2.3)

Tabela 3.2.3 - Quantidade de TRRs de combustíveis, segundo Grandes Regiões e Unidades da Federação, em 31/12/2006			
Grandes Regiões e Unidades da Federação	Quantidade de TRRs de combustíveis	Grandes Regiões e Unidades da Federação	Quantidade de TRRs de combustíveis
Região Norte	35	Região Sudeste	226
Rondônia	12	Minas Gerais	57
Acre	1	Espírito Santo	10
Pará	14	Rio de Janeiro	26
Amapá	1	São Paulo	133
Tocantins	7		
Região Nordeste	64	Região Sul	249
Maranhão	8	Paraná	105
Piauí	5	Santa Catarina	40
Ceará	6	Rio Grande do Sul	104
Rio Grande do Norte	4	Região Centro-Oeste	178
Paraíba	4	Mato Grosso do Sul	41
Pernambuco	5	Mato Grosso	102
Alagoas	4	Goiás	31
Sergipe	3		
Bahia	25	Distrito Federal	4
Total			752

Fonte : Modificado ANP-Anuário 2007

Nota: Só estão incluídas as Unidades da Federação onde existem TRRS

As regiões sudeste e sul concentraram, respectivamente, 33,0% e 30,0% do total de TRRs no país, enquanto as Regiões Centro-Oeste, Nordeste e Norte possuíam, respectivamente, 23,6%, 8,5% e 4,6% do total. Por unidade da federação, destacam-se São Paulo (17,6%), Mato Grosso (13,5%), Paraná (13,9%) e Rio Grande do Sul (13,8%), concentrando 59% do total de TRRs do País.

A distribuição dos combustíveis no Brasil é feita por 536 bases de distribuição de combustíveis, das quais 229 situam-se na região sudeste, 110 na região sul, 62 na região centro oeste e outras 76 na região nordeste e 59 na região norte. As 536 bases do país somaram uma capacidade nominal de armazenamento de derivados de petróleo e álcool de 3,9 milhões de m³ (ANP - 2007).

O órgão ambiental do Estado de São Paulo, a CETESB, iniciou em 2001 a implantação de seu plano de gerenciamento de áreas contaminadas e desde maio de 2002, vêm divulgando listas das áreas contaminadas no Estado de São Paulo, identificadas por meio de fiscalização e licenciamento sobre os postos de combustíveis, as fontes industriais, comerciais, de tratamento e disposição de resíduos e ao atendimento aos casos de acidentes.

Em 2001 a CETESB iniciou o programa para licenciamento de Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis, em acordo com a publicação da Resolução CONAMA Nº 273 de 2000 (CONAMA), que enquadra esses empreendimentos com atividades potencialmente poluidoras.

Em 2001 começou com o cadastramento dos empreendimentos e em setembro de 2002 iniciaram as convocações. Como resultado do cadastramento no Estado de São Paulo, foram identificados 8.503 empreendimentos (Tabela 3.2.4).

Tabela 3.2.4 - Distribuição dos empreendimentos no Estado de São Paulo (2007)

Tipo de empreendimento	Quantidade
Postos revendedores	7670
Postos de abastecimento – PA	763
TRRs	68
Postos flutuantes	02
TOTAL de empreendimentos cadastrados	8.503
Empreendimentos não cadastrados *	1.300
TOTAL GERAL	9.803

(*) – estimativa da CETESB (CETESB – verbal)

Para um empreendimento ser licenciado, faz-se necessário levantar o passivo ambiental da área e substituir os equipamentos (SASC - sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis) com mais de 15 anos de operação. Estas medidas têm permitido conhecer a real situação dos postos e a renovação das instalações (SASC), já contemplando as novas normas (obrigatoriedade de sistemas de monitoramento de vazamentos/perdas).

No Estado de Minas Gerais, os proprietários de postos são convocados para fazer licenciamento e trocar os tanques com mais de 20 anos (Copam - resolução 50/2001, COPAM - site). Entretanto a medida para evitar vazamentos pode se transformar em problema, caso o tanque seja levado para o sucateamento em desacordo com as normas ambientais. No Estado de Minas Gerais, algo em torno de 3,6 mil tanques já foram ou estão sendo trocados (18/02/2005 – Agência de Minas - notícia do Governo do Estado de Minas Gerais).

Durante o cadastramento feito pela CETESB em São Paulo foi possível identificar 37.555 tanques entre subterrâneos e aéreos (Tabela 3.2.5).

Tabela 3.2.5 - Quantidade de tanques em 2003

	Quantidade	Volume (L)
Tanques Aéreos	1.410	38.886.000
Tanques Subterrâneos	36.145	600.284.000
TOTAL	37.555	639.170.000

Fonte: CETESB – informação verbal

Dos 36.145 tanques subterrâneos existentes um pouco mais da metade foram instalados há mais de 10 anos, 30% dos tanques possuem mais que 15 anos de idade e 30% dos tanques têm menos de 05 anos. Estas informações foram apresentadas pelos responsáveis dos empreendimentos durante o cadastramento e não contemplam as reformas decorrentes do licenciamento.

A CETESB divulgou em novembro/07 a existência de 2.272 áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Em apenas quatro anos, o número de áreas contaminadas identificadas cresceu quase 10 vezes. (Figura 3.2.3)

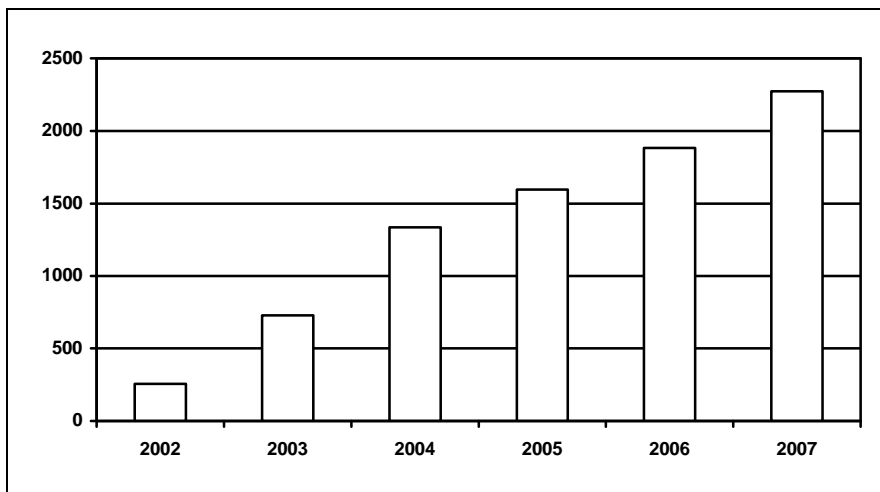


Figura 3.2.3 - Evolução dos casos de contaminação no Estado de São Paulo - Novembro de 2007 (CETESB, 2008).

Das 2.272 áreas contaminadas, 77% (1.745) estão relacionadas a postos de combustíveis (Figura 3.2.4).

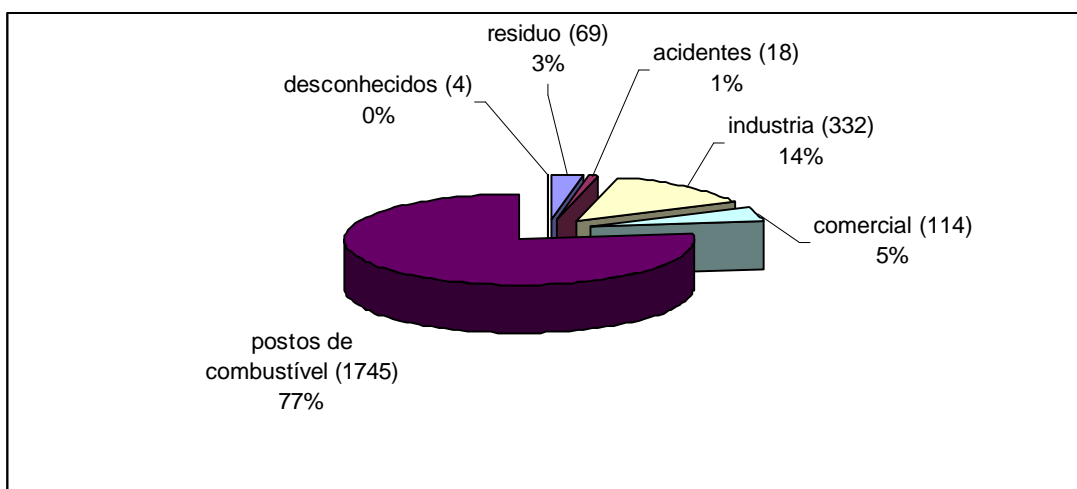


Figura 3.2.4. - Distribuição das áreas contaminadas (CETESB, 2008).

A maior parte das áreas contaminadas da relação da CETESB encontra-se no interior de São Paulo (786 áreas), sendo 591 por postos de combustíveis. Na capital existem 743 áreas e 442 na região metropolitana de São Paulo. Das áreas identificadas na cidade, 621 estão contaminadas por vazamento em postos de combustíveis. Outra informação importante levantada pela prefeitura de SP e que em todo o estado, 1.221 áreas (73%) abrigam ou já abrigaram postos.

Segundo a CETESB (informação verbal), dos postos convocados no estado de São Paulo até 2006 (6.003), 2.813 apresentaram investigação de passivos ambientais até 31/novembro/2006. Desses, 1.012 áreas apresentaram contaminação, ou seja, 35,98% das áreas, sendo a maioria contaminada por gasolina.

O número relativamente alto de contaminações relacionadas a postos (77 %) está diretamente ligado ao início do licenciamento ambiental e na obrigatoriedade de levantar o passivo ambiental da área. À medida que se fizer necessário a investigação ambiental de todas as atividades identificadas como áreas potencialmente contaminadoras é que será possível obter o cenário real em São Paulo.

Das 1.745 áreas contaminadas por postos de combustíveis, somente 655 áreas estão em fase remediação e somente 64 tiveram sua remediação concluída. Esses dados mostram que São Paulo ainda está na fase de avaliar as áreas contaminadas e que a remediação será abordada em momento futuro.

Em 1999, a Prefeitura de São Paulo levantou na cidade 2.098 postos de combustíveis em atuação, onde 56 % destes apresentavam irregularidades e 70 % já deveriam ter suas instalações de distribuição e/ou armazenamento substituídas, com grandes riscos de explosão por vazamento.

Em junho de 2005 o governo paulista enviou o Projeto de Lei 368 à Assembléia Legislativa a fim de regulamentar a proteção da qualidade do solo e o gerenciamento das áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Nesse projeto é citada a criação do Fundo Estadual para Prevenção e Remediação de Áreas Contaminadas (FEPRAC) para financiamento de atividades de remediação em áreas cujos responsáveis não foram identificados. No entanto este PL ainda não foi aprovado.

No Jornal do Comércio (2005), a Associação Brasileira de Empresas de Diagnóstico e Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (AESAS) aponta que o rigor na legislação, a política das empresas que incorporam a variável ambiental nas estratégias de atuação, bem como a exigência da sociedade, cada vez mais atenta aos riscos trazidos pela contaminação do meio ambiente são alguns fatores que têm contribuído para o avanço do segmento.

A Lei Municipal de São Paulo que, desde 2004, obriga os novos empreendimentos imobiliários a fazerem uma investigação ambiental no terreno antes da construção; o

decreto estadual de licenciamento ambiental (47.397/2002), que torna obrigatória a renovação das licenças de operação já emitidas, levando várias indústrias a fazer novo diagnóstico de solo e águas subterrâneas para renovação da licença; os sistemas de gestão ambiental; os processos de fusão e aquisição e leis como a de crimes ambientais; a resolução CONAMA 273, de 29 de novembro de 2000, que passou a exigir o licenciamento ambiental para operação de postos de combustível possibilitaram a ocorrência de muitas obras de remediação.

No cenário de remediação de áreas contaminadas no Brasil, a Revista Meio Ambiente Industrial (2006) menciona a criação de uma comissão na ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas para a normalização de todas as atividades ligadas ao setor de investigação e remedição de áreas contaminadas e informa que o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente está formando comitês para normalizar o setor com abrangência federal.

Em diversas outras cidades do país, como Curitiba, Belo Horizonte, Porto Alegre e Goiânia já possuem legislação sobre o tema, mas não se tem informações detalhadas sobre o número de áreas contaminadas e quantas destas áreas estão em processo de remediação.

O IAP (Instituto Ambiental do Paraná) - órgão ambiental do Estado do Paraná estima que 80% dos postos estão contaminados (informação verbal, 2007), a FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente) - órgão ambiental de Minas Gerais informa que 56 áreas já foram confirmadas como contaminadas (55 são postos) e 28% encontram-se em fase de remediação (site FEAM – Dez-2007). A SMAM (Secretaria Municipal do Meio Ambiente) - órgão ambiental da prefeitura de Porto Alegre comenta que 30% dos postos estão contaminados (informação verbal, 2007). Entretanto não há dados estatísticos.

Segundo dados da FEAM, de janeiro/2004 até julho/06, foram contabilizadas 87 denúncias relacionadas a postos de combustível. Desse total, 85% referem-se a vazamentos. Esse cenário é resultado da manutenção insuficiente dos equipamentos e da falta de treinamento dos frentistas e mesmo do proprietário. Isso pode gerar conseqüências danosas ao ambiente, como por exemplo, acidentes e explosões por inexperiência do frentista (informação verbal, 2007).

No Estado do rio de Janeiro o problema das áreas contaminadas não é tratado de maneira sistematizada. No entanto, como ressalta Rodrigues Jr. (2003), em relação à contaminação do solo no Rio de Janeiro, os casos relacionados aos postos de serviços de abastecimento de combustíveis são os melhores gerenciados. Até porque existem normas estaduais específicas de caráter corretivo e preventivo, além da Lei nº 2.938/97, que contemplam desde a instalação até o encerramento deste tipo de atividade, exercendo o controle ambiental do ciclo de vida do empreendimento. Como exemplo, podem ser citadas: a Diretriz FEEMA DZ-1.841R.0, que trata do licenciamento ambiental e da autorização de encerramento das atividades de postos de abastecimento de serviço; a Instrução Técnica IT-1842R.0, que trata da documentação necessária para a obtenção da licença e do termo de encerramento determinado pela DZ-1.841R.0 (Rodrigues Jr., 2003 apud Silva, 2007).

Nos demais estados do Brasil não foi possível obter informações ou estatísticas sobre as áreas contaminadas.

3.3 – Situação da Contaminação por Combustíveis nos demais Países

Nos Estados Unidos estão cadastrados 2,1 milhões de tanques subterrâneos, destes somente 25.000 armazenam outro tipo de produto químico que não o combustível. (EPA, 2006). Ainda estima-se que 25% dos tanques existentes nos EUA não foram registrados pelos órgãos competentes.

Segundo a EPA - *Environmental Protection Agency* existem em média 2,7 tanques por empreendimento, isso indica que existem aproximadamente 780 mil áreas no total e destas muitas não foram registradas (EPA, 2006).

Segundo a EPA até março de 2006 existiam 1.631 tanques desativados nos EUA, o que pode orientar sobre o tamanho do problema. Sabe-se que na maioria das vezes os tanques são desativados depois de se constatar algum tipo de vazamento (EPA 2006).

A EPA (1986) estimou que 35% do total de tanques subterrâneos existentes no país apresentaram vazamentos. As agências ambientais norte-americanas até junho de 1994, tinham conhecimento de 260 mil vazamentos de tanques subterrâneos (TAS), sendo que a cada semana eram informados 1.000 novos casos (EPA, 1995). Em outubro de 1996 os vazamentos confirmados eram de 318 mil. (EPA, 1997)

Visto a grande quantidade de problemas relacionados às áreas contaminadas, os EUA desenvolveram vários programas e leis destinadas à investigação e remediação de áreas contaminadas, sendo o CERCLA - *Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability* também chamado de *Superfund*, o mais conhecido. Este fundo foi criado em 1980 e tem como objetivo remediar as áreas que apresentam riscos

à saúde da população ou ao meio ambiente e que não existe um responsável identificado, ou se o responsável identificado não possui condições financeiras para realizar a investigação e a remediação ambiental da área. Inicialmente o *superfund* contou com 1,6 bilhões de dólares para remediar as áreas críticas.

O congresso americano em 1984 criou várias leis visando regulamentar a utilização de TASC. Nesse mesmo ano, foi criada uma lei de conservação e recuperação de resíduos (RCRA).

Em 1986 foi feita uma emenda ao CERCLA chamada SARA - *Superfund Amendments e Reauthorization Act*. Foram liberados 8,5 milhões de dólares para remediação de áreas contaminadas e 500 milhões de dólares somente para vazamentos de TASC. (EPA, 1989)

Em 1986, foi criado o Programa de Vazamentos em Tanques Subterrâneos (*Leaking Underground Storage Tank Program - LUST*). O LUST inicialmente possuía 500 milhões de dólares que foram arrecadados por um imposto correspondente a um décimo de centavo de cada galão de gasolina, diesel e combustível de aviação vendido. Em 1996 o LUST já possuía 1,64 bilhões de dólares para promover as remediações das áreas impactadas. (EPA, 1999 a).

O programa registrou, entre 1989 e março de 2006 459.637 áreas contaminadas, das quais 342.688 foram remediadas. Sendo que atualmente existem 430.147 áreas em processo de remediação (EPA, 2006).

O número de novos vazamentos confirmados diminuiu em 35%, de 12.078 em 2003 para 7.848 em 2004, por outro lado o número de descontaminações finalizadas por ano, tem caído em 23% nos últimos quatro anos. (EPA, 2006)

Em 1988 foram criadas diversas regras federais para regulamentar os problemas gerados por vazamentos de tanques subterrâneos. Estas leis federais foram criadas com o objetivo de estabelecer padrões técnicos de prevenção, proteção, monitoramento, detecção e remediação de vazamentos de tanques já instalados e regras para a instalação de novos tanques. Uma das exigências das novas regras era que os tanques antigos fossem adaptados, trocados ou desativados adequadamente até o dia 22 de dezembro de 1998, ou seja, os proprietários de postos teriam 10 anos para fazer as adequações.

No caso de vazamentos, o proprietário era responsável por comunicar/denunciar o ocorrido aos órgãos competentes, em remover a fonte de contaminação, proceder com ações emergenciais, caso necessário, investigar a extensão da contaminação e remediação do solo e da água subterrânea. (EPA, 1999b)

Em 1998, a EPA divulgou uma pesquisa realizada entre os estados dos EUA sobre as principais fontes de contaminação. Das 10 principais fontes de contaminação os tanques subterrâneos ficaram em primeiro lugar (EPA, 1998).

Postos de serviços antigos ou abandonados e propriedades industriais ou comerciais que possuem TASC podem chegar a 450 mil nos EUA. Para isso a USEPA mantém um programa de monitoramento de áreas abandonadas, visando minimizar os riscos potenciais à saúde humana e revitalizar estas áreas. (EPA, 1999 c)

Nos Estados Unidos, país que já investiu bilhões de dólares na recuperação de solos e águas subterrâneas, está se chegando à conclusão que a grande maioria dos locais contaminados não foi remediada a níveis de padrões de potabilidade, e os benefícios esperados não estão correspondendo às expectativas da população (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993).

O custo para a remediação em um posto de serviços pode chegar até milhões de dólares. No caso da contaminação estar restrita a uma pequena porção do solo a ser removido e tratado este custo pode ficar em torno de 10.000 dólares. No caso da remediação para água subterrânea, esta pode variar entre 100.000 a 1 milhão de dólares, dependendo da extensão da contaminação. (USEPA, 1999 a). O custo da remediação de uma área contaminada por vazamento de SAC depende de vários fatores, incluindo a extensão da contaminação e os padrões de remediação a serem atingidos.

Atualmente os EUA está passando por uma nova fase que se pode denominar de fase de recontaminação, pois apesar de terem adequado à maioria das instalações, as áreas são contaminadas pela má operação. Os funcionários mal treinados contribuem para a contaminação dessas áreas. Vazamentos no abastecimento ou na descarga de combustíveis é a nova forma de contaminação.

Em outros países, especialmente da Europa, também há políticas para o gerenciamento de suas áreas contaminadas e a situação é bastante grave. Pelos cálculos da Comunidade Européia, em 1999, foram identificadas cerca de 300.000 áreas contaminadas nos 12 países membros. Na Holanda existem 60.000 áreas contaminadas que necessitam ser remediadas urgentemente, na Alemanha estão

contaminadas 55.000 áreas, na Bélgica, Região de Flanders existem 7.000 e na França, 3.500 áreas contaminadas necessitam de remediação. (CETESB, 2006).

O CONCAWE é a organização das companhias europeias de óleo responsável pelos problemas ambientais relacionados ao refino do óleo cru e à distribuição de seus derivados nos países da Europa. Esta organização tem contribuído na criação de padrões ambientais europeus para ar, solo e água subterrânea. (CONCAWE, 1999).

Na Alemanha, o marco legal para o gerenciamento de áreas contaminadas é estabelecido pela Lei Federal de Proteção do Solo 17 e a Portaria sobre Áreas Contaminadas, ambas promulgadas pelo governo federal alemão em 1998 (GRIMSKI, 2004 *apud* Silva, 2007).

A Lei Federal de Proteção do Solo criou normas nacionais para a avaliação e remediação de terrenos contaminados. Esta lei tem como objetivos proteger o solo contra alterações nocivas que provocam danos às suas funções – acarretando em desvantagens ou incômodos para a população em geral –, evitar sua contaminação e regulamentar a remediação de terrenos abandonados (Silva, 2007).

Conforme a referida lei, as áreas contaminadas são entendidas como instalações de gerenciamento, tratamento, armazenamento ou disposição de resíduos desativadas (depósitos antigos), plantas industriais desativadas ou áreas nas quais substâncias que representam risco ao meio ambiente foram usadas ou manejadas (áreas industriais abandonadas) (Silva, 2007).

3.4 - ÁREAS DE PROTEÇÃO DAS FONTES DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

As áreas de proteção das fontes de abastecimento de água subterrânea devem ser delimitadas a fim de proporcionar especial vigilância contra a contaminação dessas fontes. A qualidade da água subterrânea só é mantida se houver um controle e restrição ao uso do terreno que circunda uma fonte de captação de água subterrânea de interesse (Foster *et al*, 2002). (Figura 3.4.1)

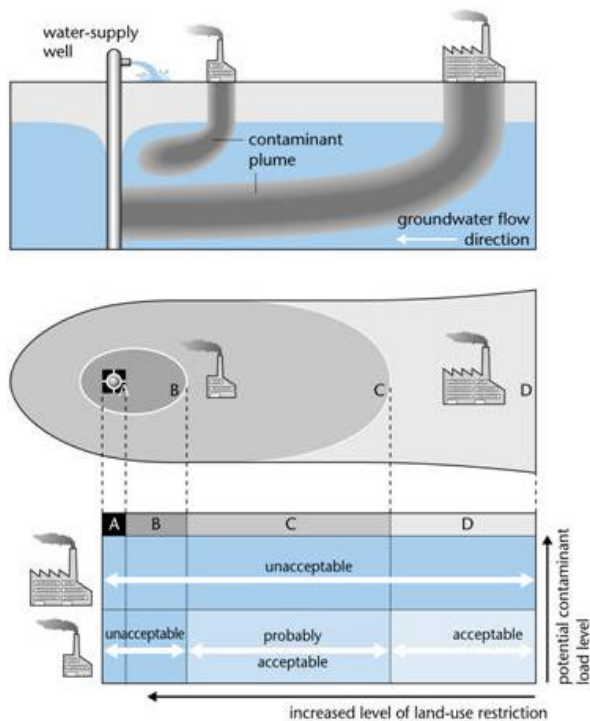


Figura 3.4.1 – Conceito de áreas de proteção das fontes de água subterrânea com restrições no uso de território. (Foster *et al.*, 2002)

Um fator importante que influencia o perigo representado por uma atividade potencialmente contaminadora a uma fonte de abastecimento subterrânea (poço ou nascente) é a proximidade entre estes dois pontos. A ameaça de contaminação depende especificamente dos seguintes fatores:

- se a atividade está localizada dentro da zona de captação dessa fonte de abastecimento
- tempo do fluxo horizontal da água subterrânea no aquífero desde a localização da atividade até o ponto de extração da fonte de abastecimento.

O governo do Estado de São Paulo estabeleceu um programa de proteção aos recursos hídricos, cujo objetivo é a prevenção de uma possível contaminação dos aquíferos. Vigente na Lei nº 6.134/88, Lei das Águas Subterrâneas, regulamentada pelo Decreto nº 32.955/91, esse programa estabelece o perímetro de proteção de poço (PPP). O perímetro de proteção de poços pode ser classificado em três níveis:

- **Área de proteção máxima:** compreendendo zonas de recarga de aquíferos altamente vulneráveis;
- **Área de restrição e controle:** controle máximo das fontes poluidoras já implantadas e restrição a novas atividades potencialmente poluidoras;
- **Área de proteção de poços e outras captações:** incluindo a distância mínima entre poços e outras captações e o respectivo perímetro de proteção.

Os PPPs são áreas juridicamente definidas ao longo de uma ZOC (Zona de Contribuição ou Captura de poço).(Figura 3.4.2). A ZOC é o perímetro onde toda a recarga do aquífero é captada para a fonte de abastecimento. Sendo assim, as áreas definidas pelos PPPs são áreas onde se restringe a ocupação por atividades potencialmente contaminantes

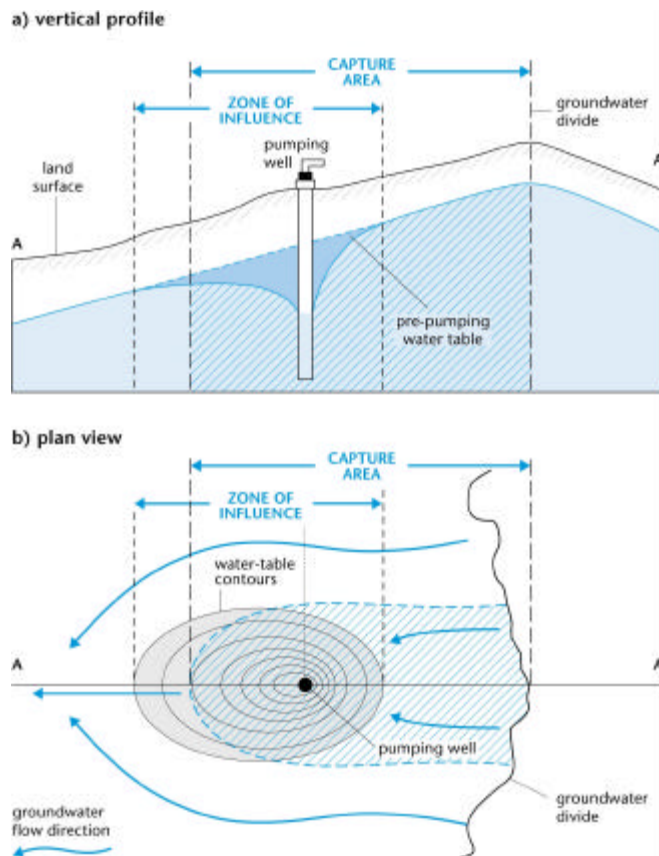


Figura 3.4.2 - Nomenclatura das diferentes zonas dentro de uma zona de captura, baseadas em sua hidráulica (EPA, 1994).

As PPPs são delimitadas de acordo com a degradação do contaminante com o tempo, e também conforme a diluição do contaminante não degradável, levando em conta, entre outros fatores, as características do aquífero. Assim, as restrições ao uso da área seriam mais rígidas quanto mais próximas do poço de abastecimento.

No entanto, no Estado de São Paulo não há o cumprimento dessa lei e os poços de abastecimento público paulista não têm qualquer tipo de restrição que vise à proteção da fonte. Dessa forma, 74% dos núcleos urbanos paulistas estão colocando em risco a população abastecida.

O governo americano estabeleceu, em 1987, o *Wellhead Protection Program* (Programa de Proteção de Poços - PPP), a exemplo de programas similares europeus, para a delimitação de *Wellhead Protection Areas* (Área de Proteção de Poço - APP) para todos os poços municipais.

Ao se avaliar a importância de existir perímetros de proteção das fontes de abastecimento, concluiu-se que o correto seria proibir ou controlar todas as atividades potencialmente poluentes dentro de toda a área ZOC, assim o risco de contaminação seria totalmente eliminado. Esta ação na maioria dos casos é impraticável ou economicamente inviável, fazendo-se necessária alguma divisão da ZOC, de modo que as restrições mais rigorosas ao uso do solo sejam aplicadas somente nas áreas mais próximas da fonte.

Essa subdivisão poderia basear-se em vários critérios, mas, para a aplicação geral, considera-se que o mais adequado é uma combinação dos critérios tempo do fluxo (horizontal) e distância do fluxo.

Adams & Foster (1992) e Foster & Skinner (1995) *apud* Foster *et al* (2002), descreveram as três mais importantes zonas, como comentado a seguir:

- **Zona total de captação da fonte** - a zona de proteção mais externa que se pode definir para uma fonte individual é sua área de captação (ou captura) de recarga. Esse é o perímetro dentro do qual toda a recarga do aquífero (derivada quer de precipitação quer de cursos d'água superficiais) será captada na fonte de abastecimento em questão.

Considera-se, de maneira geral, que a produção protegida é a extração anual autorizada (licenciada), mas pode ser menos que isso nos pontos em que a quantidade licenciada, na prática, é:

- inalcançável, por exceder a capacidade hidráulica da instalação do poço.
- insustentável, por exceder o recurso hídrico subterrâneo disponível.
- exorbitante, por exceder demais a extração real.

Em tais circunstâncias, é melhor basear a produção protegida em taxas de extração recentes, junto com qualquer aumento razoavelmente previsto.

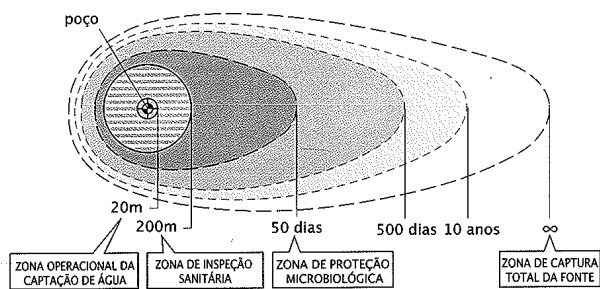
- **Zona de proteção microbiológica** – é uma zona de proteção interna baseada na distância equivalente a um tempo de fluxo horizontal médio específico no aquífero saturado (contra atividades que potencialmente despejam vírus, bactérias e parasitas patogênicos) (Foster e Skinner, 1995). No entanto, o tempo de fluxo real escolhido em diferentes países e em distintos momentos no passado apresentou variações significativas (de 10 a 400 dias). A experiência mostra que, nos aquíferos fissurados, é prudente estabelecer um critério limite de 50 dias.

As zonas de proteção microbiológica geralmente apresentam geometria bastante simples, tendendo a ter forma elipsóide ou circular como reflexo do cone da depressão de bombeamento ao redor do orifício de extração. Para aquíferos fissurados, a extensão da área dessas zonas é muito suscetível aos valores considerados como espessura efetiva e porosidade dinâmica do aquífero, enquanto seu formato é suscetível à condutividade hidráulica do aquífero.

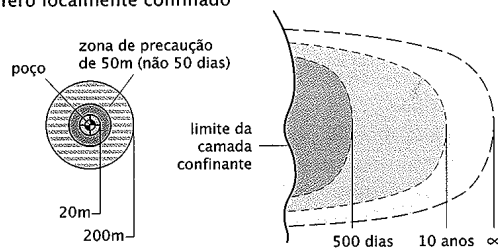
- **Zona operacional do poço** - é o perímetro de proteção mais interno, que compreende uma pequena área de terra ao redor da fonte de abastecimento propriamente dita. Não se deve permitir nessa zona nenhuma atividade que não esteja relacionada com a própria extração da água, e mesmo essas atividades precisam ser cuidadosamente avaliadas e controladas para evitar a possibilidade de que os contaminantes atinjam a fonte de abastecimento.

A Figura 3.4.3 apresenta as três zonas.

a-) aquífero não confinado



b) aquífero localmente confinado



c) nascente de água em aquífero não confinado

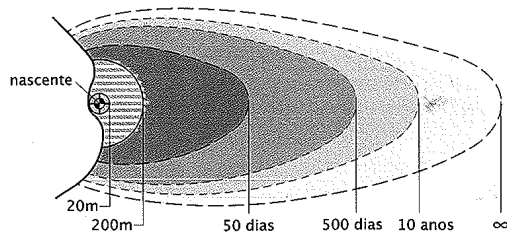


Figura 3.4.3. – Esquemas de zona de captura de água subterrânea e dos perímetros do tempo de trânsito ao redor de um poço e uma nascente (Foster *et al*, 2002).

Os principais fatores que determinam a geometria das zonas de captação da fonte em geral são:

- o regime de recarga do aquífero e
- as condições de contorno (Adams e Foster, 1992 *apud* Foster *et al*, 2002) seu formato pode variar desde muito simples a altamente complexo. Os formatos mais complexos podem ser resultado das interações variáveis entre a água subterrânea e os rios, dos efeitos da interferência de outras extrações de água subterrânea e/ou das variações nas propriedades hidráulicas. Nos casos em que a fonte de abastecimento está localizada a grande distância dos limites do aquífero e/ou onde a taxa de extração é pequena, o gradiente hidráulico é íngreme e a transmissividade do aquífero é alta, serão delimitadas zonas de proteção restritas duradouras.

É fácil definir e implementar as áreas de proteção de fontes quando se trata de poços e campos de perfuração municipais importantes, localizados em aquíferos relativamente uniformes que não sofrem exploração excessiva, a despeito de poços em áreas altamente exploradas e geologicamente complexas.

Uma outra limitação é a delimitação de zonas de proteção em aquíferos cársticos, pois os padrões de fluxo neste tipo de aquífero são extremamente irregulares devido à presença de feições de dissolução. Tais feições encurtam o percurso dos contaminantes se comparado com o fluxo normal em aquíferos de porosidade primária.

Existem vários métodos para delimitação das ZOCs, entretanto o processo de delimitação depende em grande parte da confiabilidade do método adotado para representar o sistema aquífero, assim como a quantidade e qualidade dos dados

disponíveis. Abaixo estão listados alguns desses métodos em ordem de incremento de complexidade, confiabilidade e custos:

- **Raio Fixo calculado (RFC)** – Este método se baseia em uma abordagem geométrica e consiste em definir uma área ao redor dos poços, cujo raio é definido por uma equação analítica de fluxo volumétrico (Cleary, 1992).

- **Método Analítico (MA)** – Método que utiliza soluções analíticas, sendo a equação mais utilizada para o cálculo de PPP é a equação de fluxos Uniforme, por se de fácil aplicação.

- **Método Numérico (MN)** – Neste método são utilizadas soluções numéricas que faz uso de equações de fluxo e/ou transporte de massa e consiste de modelos matemáticos de simulação processados em microcomputadores.

A escolha do método dependerá da qualidade dos recursos e dos dados existentes, da experiência do usuário e do grau de confiança desejado.

4- Metodologia

O presente trabalho foi desenvolvido a partir compilação dos dados, cedidos pela empresa Servmar Ambiental, de 500 investigações ambientais (solos e águas subterrâneas) em empreendimentos que manipulam e/ou armazenam combustíveis, tais como postos revendedores, TRR (transportador revendedor e retalhista de combustível), bases de armazenamento de combustíveis e garagens de ônibus situados no Estado de São Paulo.

Com esses dados foi realizada a tipificação das plumas de contaminação das águas subterrâneas por combustíveis em função da litologia, hidrogeologia, tipo de contaminante e da fonte contaminadora (cenários estabelecidos).

A empresa Servmar Ambiental atua há mais de 20 anos, realizando trabalhos de diagnóstico e remediação ambiental de áreas contaminadas em companhias de petróleo, principalmente de postos de serviços, possibilitando o levantamento das informações necessárias para a elaboração desta dissertação de mestrado.

Essas informações são sigilosas e de domínio dos contratantes, assim neste trabalho não será possível divulgar o nome das companhias de petróleo, bem como o nome dos empreendimentos. Serão apresentados somente dados tratados estatisticamente.

Para uma maior clareza e organização dos dados, os trabalhos foram divididos em três etapas, a saber:

Etapa 1 - Banco de dados

Nesta etapa foi realizada uma avaliação prévia dos dados disponíveis em 500 casos de investigação ambiental realizado pela empresa Servmar no Estado de São Paulo, levando em consideração a consistência dos dados por empreendimento. Este levantamento contemplou as três fases descritas abaixo:

FASE A – Caracterização do empreendimento contaminador

Nesta primeira fase realizou-se o levantamento das informações de cada empreendimento incluindo o desenho do empreendimento, a ocupação no entorno imediato, a idade dos equipamentos (SAC) e o histórico de ocupação da área. Foram analisados todos os relatórios de investigação ambiental fornecidos pela empresa Servmar e em alguns casos foram também analisados os formulários de campo (por exemplo, Vistoria Técnica), para checar e melhor entender as informações do cadastro.

O formulário - Vistoria Técnica (ANEXO A) é obrigatoriamente preenchido durante os trabalhos de campo pelo profissional responsável e tem como objetivo orientar a obtenção dos dados do empreendimento (postos, bases, TRR e garagens) de forma organizada e sistemática.

Com a análise criteriosa dos dados obtidos nos relatórios e pelo preenchimento do formulário (ANEXO A) foi possível obter informações sobre:

- 1- tipo do empreendimento;
- 2- área do empreendimento em m²;
- 3- tempo de operação do empreendimento;
- 4- quantidade de tanques subterrâneos e/ou aéreos;
- 5- idade de instalação e tempo de operação dos tanques;
- 6- produtos armazenados e manipulados no empreendimento;
- 7- quantidade de bombas de distribuição;
- 8- idade da instalação e tempo de operação das bombas;
- 9- movimentação mensal de venda de combustível;
- 10- histórico de vazamentos;
- 11- tipo de piso;
- 12- área de troca de óleo e armazenamento do óleo queimado;
- 13- área de lavagem;
- 14- descarte de efluentes e caixa separadora água e óleo;
- 15- existência de poços de captação no empreendimento e nos seus arredores;
- 16- caracterização do entorno (levantamento do uso e ocupação da área e definição de possíveis receptores)

Todas as informações obtidas nos relatórios e/ou no formulário de vistoria técnica foram inseridas no banco de dados para posterior avaliação.

FASE B – Caracterização da hidrogeologia da área impactada

Nesta fase foram levantados dados sobre geologia (local e regional), tipo de aquífero e suas características (condutividade hidráulica, porosidade, gradiente hidráulico, granulometria entre outros) em cada empreendimento. Esses dados foram compilados e inseridos no banco de dados.

Após a compilação dos dados existentes foi possível estabelecer as principais características hidrogeológicas para cada área, que está apresentada em forma de tabela no capítulo de Discussões e Resultados desta dissertação.

FASE C - Tipificação das plumas de contaminação

Por último foram levantadas informações sobre as plumas de contaminação em cada empreendimento analisado, com o objetivo de mapear e caracterizar a contaminação existente na água subterrânea. Para isso foram avaliados os itens descritos abaixo:

- tipo de contaminação – a contaminação detectada no empreendimento é em fase livre ou fase dissolvida, ou ambas;
- tipo de fase livre – fase livre detectada é de gasolina ou de óleo diesel, ou ambos;
- espessura da fase livre detectada na área (m);
- tamanho e extensão da pluma de fase dissolvida nas águas subterrâneas – estas informações foram obtidas a partir do mapeamento das plumas de contaminação em fase dissolvida detectada nos poços de monitoramento, tendo como base os valores orientadores da CETESB e dos padrões de potabilidade (Portaria Ministério da Saúde nº 518);

- provável área fonte – a partir do levantamento e entendimento do histórico de vazamentos e reformas feitas no empreendimento (caso haja informações) foi possível identificar a origem da contaminação;
- tempo de vazamento – quando possível;
- velocidade de deslocamento da água subterrânea.

Os dados dos itens descritos acima foram inseridos no banco de dados.

Após a inserir as informações de cada um dos 500 empreendimentos no banco de dados, foi feita uma análise dos dados existentes considerando as três fases descritas anteriormente (A, B e C). Esta análise mostrou que 35 % dos casos não atendiam os pré-requisitos estabelecidos e foram desconsiderados.

Esses 35 % dos casos foram descartados, por que:

- em aproximadamente 5% dos casos não havia todas as informações registradas nas fichas e nos relatórios analisados. Muitos não apresentavam a informação da idade do empreendimento e da instalação dos tanques e bombas. Outros não tinham informações sobre o volume dos tanques e outros tantos não traziam informações do uso e ocupação do entorno, pois tratavam de investigações realizadas antes da publicação do procedimento da CETESB para levantamento de passivo em postos de serviços. Todos estes casos foram descartados.

- cerca de 20% tratava de campanhas de monitoramento analítico, visando o acompanhamento da qualidade ambiental das águas subterrâneas, e que não tinha informações sobre a qualidade do solo e outros dados gerais do empreendimento, esses casos também foram descartados.

- 10% não havia informações sobre a qualidade das águas subterrâneas, ou seja, durante a investigação ambiental o nível d' água não foi interceptado (aquífero freático). Isso pode ter acontecido, pois o procedimento da CETESB para levantamento de passivos ambientais em postos de combustíveis, esclarece que caso não seja interceptado o nível d' água até 15 m de profundidade a investigação poderá ser interrompida, não havendo a necessidade de instalar poços de monitoramento. Nestes casos somente o solo foi avaliado.

Além disso, uma outra parcela foi desconsiderada (20 % dos empreendimentos) por que nestes casos não foi possível detectar contaminação no solo e/ou na água subterrânea, ou seja, durante a investigação ambiental as concentrações detectadas não ultrapassaram os valores de intervenção da CETESB.

Foi inserido no banco de dados somente as informações de áreas que tiveram as suas águas subterrâneas investigadas, ou seja, onde as sondagens interceptaram o nível d' água. A parcela de áreas que só tinham informações sobre o solo também foram desconsideradas.

Ao avaliar a parcela de casos que tiveram apenas o solo investigado, pode-se notar que não apresentavam contaminações no solo acima dos valores de referência. Entretanto ao serem coletadas amostras de solo do fundo de cava gerada pela remoção dos tanques (procedimento adotado pela CETESB), foi constatada contaminação, indicando que a caracterização da contaminação nestes casos só poderá ser concluída após as duas etapas de trabalho (levantamento de passivo e amostras no fundo da cava) devendo estar estas duas etapas sempre vinculadas.

Após a avaliação crítica dos dados, foi finalizado o banco de dados digital - Microsoft Access com informações de 200 investigações ambientais em postos, TRR, garagens e bases situadas no Estado de São Paulo, podendo ser de companhia de petróleo, redes ou particular (sem bandeira).

ETAPA 2 – Criação de Cenários

Foi elaborado um cenário típico para cada um dos principais aquíferos paulistas, que levou em conta o modelo conceitual obtido através da compilação dos dados da etapa anterior (ETAPA 1).

Os cenários hidrogeológicos típicos do Estado de São Paulo foram definidos a partir da avaliação dos diversos estudos. Tais estudos, juntamente com as cartografias geológicas, hidrogeológicas e geomorfológicas, permitiram estabelecer os modelos conceituais de circulação geral dos aquíferos.

Paralelamente, foram feitas simulações através de modelo matemático para cada cenário pré-estabelecido, visando estabelecer as máximas extensões das plumas em fase dissolvida de benzeno bem como avaliar a evolução das plumas em 05 e 10 anos.

Para este cálculo foi utilizada a solução analítica desenvolvida por Domenico & Schwartz (1990), integrada ao *software RBCA Tool Kit for Chemical Releases*, versão 1.3b da *Groundwater Services, Inc.*, que permite calcular em uma dimensão a advecção, a dispersão e a degradação do contaminante na fase dissolvida do aquífero.

Para tanto, são consideradas a dispersividade e a atenuação dos compostos no aquífero. Para efetuar o cálculo destes fatores, o modelo leva em consideração os valores de decaimento em primeira ordem (*first-order decay*) do composto de interesse, modelos conceituais de biodegradação para cada tipo de solo, assim como um modelo conceitual de dispersão em meios aquosos (*Xu and Eckstein*).

Para este cálculo a máxima concentração de fase dissolvida foi representada pelo limite de solubilidade do composto, simulando a existência fase livre de combustível na área do empreendimento. O composto utilizado para determinar as distâncias foi o benzeno, por ter maior solubilidade nas águas subterrâneas.

A partir da máxima concentração de fase dissolvida de benzeno foi simulada a evolução desta pluma em 5 e 10 anos, levando em consideração a máxima concentração aceitável para as águas subterrâneas para o composto benzeno estabelecido pela CETESB (valor de intervenção - 0,005 mg/L). Além disso, foi obtida a máxima distância independentemente do tempo e o momento a partir do qual esta pluma se estabilizará ao longo do tempo.

Para o cálculo das máximas extensões das plumas foram considerados:

- dados de bibliografia para cada cenário pré – estabelecido (ANEXO B);
- o limite de solubilidade do composto de interesse (benzeno) como sendo a máxima concentração em fase dissolvida. Esta foi uma maneira de simular a presença de fase livre na área e unificar a concentração inicial em todos os cenários. Sendo assim, a distância foi calculada com base no limite de solubilidade do benzeno, bem como, seu coeficiente de biodegradação, valor de decaimento de primeira ordem e os valores de dispersão em meios aquosos.

- a pluma de contaminação em fase dissolvida tem aproximadamente 1m de extensão longitudinal de sua área fonte (origem da contaminação).

O Anexo B apresenta os dados utilizados para a avaliação de risco e os valores relevantes à toxicidade dos compostos de interesse (COC), provenientes do banco bibliográfico do software RBCA.

Ressalta-se que o modelo de Domenico estipula que a contaminação é constante e não finita (fonte contínua). Desta forma, as distâncias calculadas são extremamente restritivas.

ETAPA 3 – Compilação e interpretação dos dados

Nesta etapa foi realizada a compilação e a interpretação dos dados por empreendimento por meio da análise crítica do banco de dados, visando avaliar a necessidade de checagem dos dados em campo.

Essa avaliação contemplou a releitura e a conferência dos dados, a comparação dos dados obtidos com os da bibliografia existente, comparação entre os dados obtidos, checagem dos procedimentos e técnicas usadas e por fim a checagem dos cálculos existentes.

Após essa avaliação foi possível observar que todas as informações usadas no banco de dados estavam condizentes e adequadas, assim não houve a necessidade de rechechagem em campo (novas coletas de solo e água subterrânea, novos testes

hidrogeológicos e etc.). Os empreendimentos que apresentaram dados inconsistentes já haviam sido descartados na etapa anterior.

Para cada um dos cenários hidrogeológicos definidos anteriormente foram correlacionados o comportamento das plumas de contaminação (Benzeno) e as áreas de captação de poço.

Ao final desta etapa foram estabelecidos critérios e métodos capazes de avaliar e definir probabilidades de geração de cargas de contaminantes em cada cenário pré-estabelecido, além de gerar as máximas distâncias entre a fonte e um poço de abastecimento de água subterrânea e recomendações e tomadas de ações futuras específicas para cada cenário.

5- Área de estudo

Localizado na região sudeste do Brasil, o Estado de São Paulo é o mais industrializado e urbanizado do país. Possui índices de desenvolvimento urbano e industrial que o situam entre os países desenvolvidos da Europa. É responsável por 40,62% de todo o PIB brasileiro, das 30 maiores empresas brasileiras, 17 estão no Estado de São Paulo (SEADE - site).

O Estado de São Paulo possui 645 municípios, divididos em 14 Regiões Administrativas, além da Região Metropolitana de São Paulo, que se divide em 42 regiões de governo (IBGE, 2003).

Possui uma população 35 milhões de habitantes, aproximadamente 22% da população brasileira, uma densidade demográfica de 135 habitantes por km², quatro grandes áreas metropolitanas, e a mais complexa rede urbana da América Latina, o estado poderá atingir 50 a 60 milhões de habitantes no ano de 2010. Num raio de 150 km do centro da cidade de São Paulo, a densidade demográfica supera 500 habitantes por km², muito superior a países como Alemanha, Japão, Inglaterra e Itália (SEADE - site).

Essa grande densidade demográfica, aliada à expansão não planejada das áreas urbanas gera problemas como falta de água potável disponível, não capacidade de tratamento de todo o esgoto doméstico e ocupação de áreas de conservação e de mananciais, por exemplo.

Aspectos físicos

A maior parte do Estado de São Paulo está localizada na Bacia Hidrográfica do Rio Paraná, possuindo clima tropical com chuvas variadas, inverno seco e verão quente e úmido. A temperatura média entre 16 e 18 graus e pluviosidade anual média entre 1.000 e 1.400 mm (INPE- site).

O relevo do Estado de São Paulo é subdividido nas seguintes unidades geomorfológicas (IPT, 1981):

- *Província Costeira*: inclui as baixadas litorâneas, as serras da costa (Serra do Mar, de Paranapiacaba e de Itatins) e os morros da costa e do Vale do Ribeira;
- *Planalto Atlântico*: abrange a faixa de rochas cristalinas que vai da região sul do Estado (Guapiara) até a região nordeste, na divisa com o Estado de Minas Gerais (Campos do Jordão);
- *Depressão Periférica*: compreende a região que se estende desde o Planalto Atlântico para o oeste paulista, pelos vales do Médio Tietê, Paranapanema e Mogi-Guaçu;
- *Cuestas Basálticas*: formadas pelos remanescentes erosivos das camadas de rochas vulcânicas basálticas da Bacia do Paraná, na faixa que vai desde Ituverava e Franca a nordeste, até Botucatu e Avaré a sudoeste;
- *Planalto Ocidental*: inclui os planaltos das regiões de Marília, Catanduva e Monte Alto.

Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos

O Estado de São Paulo é dividido em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRH). Essas UGRH foram criadas com o intuito de favorecer o planejamento e a utilização integrada dos recursos hídricos do Estado procurando a resolução de conflitos como o desequilíbrio entre demanda e disponibilidade de água e a manutenção de uma boa qualidade da água (Plano Estadual de Recursos Hídricos, 1991).

Segundo o Plano Estadual de Recursos Hídricos as UGRH têm como base a Bacia Hidrográfica. Além disso, a divisão levou em consideração as características físicas (geomorfologia, geologia, hidrologia regional e hidrogeologia) e os aspectos políticos e sócio-econômicos (compatibilização com a divisão regional existente, número de municípios, áreas de cada unidade, distâncias rodoviárias, aspectos demográficos e sócio-econômicos) das regiões (Plano Estadual de Recursos Hídricos, 1991).

Cenários Hidrogeológicos Típicos do Estado de São Paulo

Segundo o IBGE (2005), o Estado de São Paulo, ocupa uma área de 248.209,426km², cujo relevo foi fortemente influenciado pela geologia e clima da região.

Segundo o Mapa Hidrogeológico do Estado de São Paulo (2005) e o Mapa de vulnerabilidade do Estado de São Paulo (Hirata *et al*, 1997), o arcabouço geológico é representado através das unidades hidrogeológicas, classificadas em sistemas aquíferos (Figura 5.1.).

O Aquífero Pré-Cambriano (Sistema Aquífero Cristalino) ocorre no Planalto Atlântico. Nele encaixam-se duas bacias sedimentares de idade terciária, que ocupam pequenas extensões do território paulista (São Paulo, contida inteiramente na metrópole, e Taubaté).

Já os sistemas aquíferos sedimentares do Mesozóico e do Paleozóico ocupam mais da metade da área do Estado e pertencem à Bacia Sedimentar do Paraná, constituindo seu flanco nordeste.

Na Depressão Periférica ocorrem, em superfície, os Sistemas Aquíferos Tubarão e Guarani (anteriormente Sistema Aquífero Botucatu-Pirambóia), além das rochas sedimentares finas do Grupo Passa Dois, um aquíclode regional.

Em regiões mais rebaixadas, denominadas *Cuestas Basálticas*, localiza-se em superfície o Sistema Aquífero Serra Geral, recoberto, em sua maior parte, pelo Sistema Aquífero Bauru (aquíferos Mantiqueira, Adamantina e Santo Anastácio), que se estende pelo Planalto Ocidental. No extremo sudoeste do Estado ocorre ainda a unidade aquífera Caiuá, interdigitada com as unidades basais do Bauru, do qual faz parte.

O Sistema Paraná-Furnas, restrito ao centro-sul do Estado, é pouco conhecido e utilizado, mas, pelas suas características litológicas, surge como uma alternativa para pequenas e médias vazões.

De idade quaternária há o Aquífero Litorâneo representado pelos sedimentos das planícies costeiras existentes, principalmente, no litoral sul do Estado.

6- Resultados e Discussões

6.1 - Banco de Dados

A partir da análise do banco de dados digital (Microsoft Access) elaborado com os dados de 200 investigações ambientais em postos, TRR, garagens e bases no Estado de São Paulo e cedidas pela empresa Servmar Ambiental, pode-se caracterizar o universo amostrado de acordo com as etapas descritas na metodologia deste trabalho, são elas:

A – Caracterização do empreendimento contaminador

B – Caracterização da hidrogeologia da área impactada

C - Tipificação das plumas de contaminação

A - Caracterização do empreendimento contaminador

Os empreendimentos avaliados são na maioria postos de combustíveis (70%), sendo que 10 % são bases, 15% TRRs e 5% garagens. A maioria dos empreendimentos foi instalada há mais de 20 anos (69%) (Figura 6. 1.1).

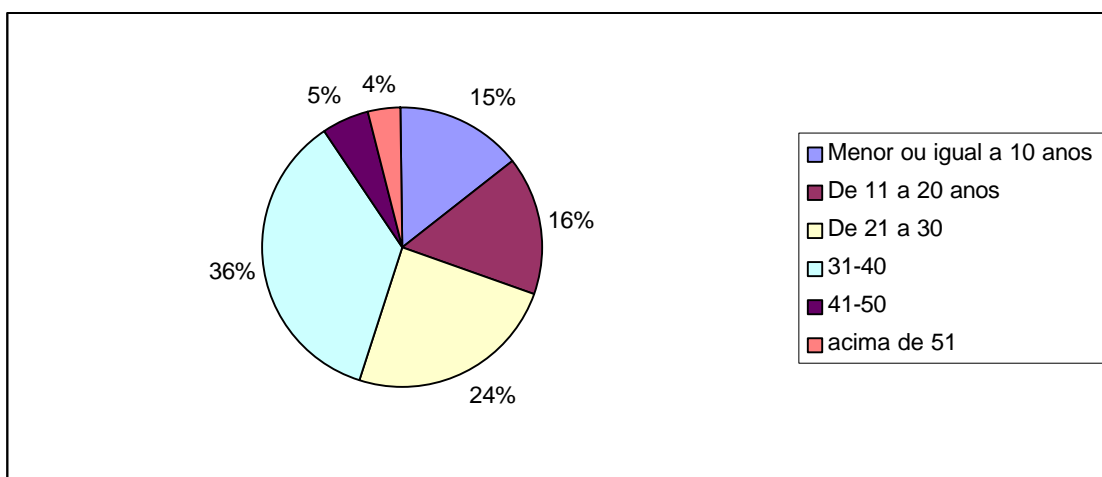


Figura 6.1.1 - Idade do empreendimento (Dados da Servmar)

Com relação à área dos empreendimentos, os resultados mostram que 65 % tem até 1.500 m², 25% de 1.501 a 5.000 m² e 10% acima de 5.000 m².

Do universo amostrado, 51% dos empreendimentos possuem de 2 a 4 tanques, excluindo o tanque de óleo queimado, 37% de 5 a 7 tanques e os 12 % restantes possuem 8 ou mais tanques. E a idade desses tanques é variada (Figura 6.1.2).

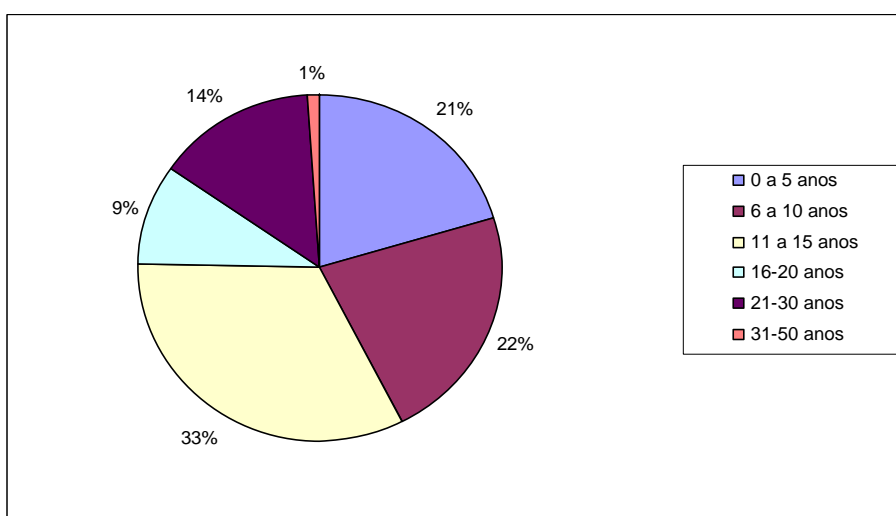


Figura 6.1.2 - Idade dos tanques (Dados da Servmar)

A Figura 6.1.2 mostra que a maioria dos tanques (66 %) tem no máximo 15 anos, destes 33 % tem no máximo 10 anos. Curiosamente somente 24 % têm mais de 16 anos e apenas 1 % mais de 30 anos. Sendo que houve somente um tanque com 50 anos de idade. Em alguns casos havia no mesmo empreendimento tanques com idades diferentes, indicando a instalação posterior de tanques ou substituição parcial dos SAC, podendo ou não ser motivadas por vazamentos.

Ainda foi possível observar que aproximadamente 20 % dos tanques encontram-se desativados, mas ainda não foram removidos, ou seja, encontram-se instalados na área do empreendimento e na maioria dos casos estão preenchidos com água ou areia. Este procedimento apesar de adotado em muitos casos, não é a melhor opção. O ideal seria removê-los e destina-los adequadamente, para isso existem procedimentos específicos.

A relação que pode ser feita é que postos instalados há mais de 20 anos possuem uma maior quantidade de tanques, com exceção dos postos de rodovias. Um dos motivos é a baixa capacidade de armazenamento que os tanques tinham nessa época – 15.000 L, outro ponto era a necessidade de armazenamento de combustível na décadas de 80, quando os preços variavam quase que semanalmente e para gerar mais lucro os postos armazenavam grandes quantidades em suas dependências, os postos eram vistos como pequenas bases de armazenamento de combustível.

Atualmente os postos são construídos com uma quantidade menor de tanques, algo entre 2 e 4 tanques, no entanto estes tanques têm maior capacidade de armazenamento (30.000 L). Normalmente são tanques bi-partidos, possibilitando o armazenamento de mais de um tipo de combustível.

Com relação ao levantamento do uso e ocupação do solo no entorno num raio de 500 m, os dados gerados indicaram que de modo geral o entorno dos empreendimentos tem uma ocupação mista (residencial e comercial), sendo que apenas 8% das áreas são ou estão localizadas próximas a áreas agrícolas. (Tabela 6.1.1).

Tabela 6.1.1 - Características do entorno dos empreendimentos - uso e ocupação do solo

Tipo de ocupação (raio 500 m)	Numero de áreas (%)
Aeroporto	01
Área verde	30
Corpo superficial	27
Borracharia	10
Favela	10
Escola	56
Hospital	11
Igreja	10
Lixão - depósito de lixo	01
Metrô	10
Posto de combustível/base	25
Shopping	01
Residências	27

Fonte: Dados da Servmar

O entorno da maioria dos empreendimentos em estudo são constituídos por escolas, postos de combustível, corpos da água, áreas verdes, hospital entre outros, confirmando que tais empreendimentos estão na maioria dos casos situados em centros urbanos.

Somente 5% das áreas têm em seu entorno poços de abastecimento de águas subterrâneas, lembrando que tais informações são levantadas através de consulta ao cadastro do DAEE (Departamento de águas e energia elétrica), não sendo levado em consideração poços não cadastrados. Segundo o DAEE, informação verbal, sabe-se que apenas 30 % dos poços possuem outorga, ou seja, possuem autorização para perfurar e explorar água subterrânea e conseqüentemente faz parte do cadastro oficial do DAEE.

Assim, a informação de que apenas 5% das áreas possuem poços de abastecimento em seu entorno, considerando um raio de 500 m pode não condizer com a realidade. Na prática o que se pode notar é que em algumas cidades ou bairros do Estado de São Paulo a exploração do aquífero freático é abundante. Sabe-se que existem residências/comércios que, apesar de serem servidos pelo sistema de abastecimento de água público exploram as águas subterrâneas através de poços rasos e que na maioria das vezes não fazem parte do cadastro do DAEE. A deficiência de informações seguras sobre a quantidade, localização e qualidade destes poços denominados clandestinos pode acarretar problemas graves e deve ser sempre considerada na condução das investigações ambientais.

Ao analisar as informações existentes no banco de dados sobre os empreendimentos, pode-se dizer que os empreendimentos são de um modo geral postos de serviços e operam a mais de 20 anos (Tabela 6.1.2).

Tabela 6.1.2 – Empreendimento Tipo

Empreendimento Tipo	Posto de Serviço
Idade do empreendimento (anos)	Acima de 20
Área (m²)	Menor que 1500
Número de tanques	2 a 4
Idade dos tanques (anos)	<1-15
Entorno - Raio de 500m	Mista comercial e residencial

Fonte : Dados da Servmar

B - Caracterização hidrogeológica da área impactada

As áreas impactadas que compõem o banco de dados estão distribuídas por todo o Estado de São Paulo e apresentam características geológicas e hidrogeológicas diferenciadas. Assim as áreas foram agrupadas de acordo com os sistemas aquíferos definidos por Governo do Estado de São Paulo (2005) e Hirata *et al* (1997). (Tabela 6.1.3).

Tabela 6.1.3 – Sistemas Aquíferos do Estado de São Paulo

De acordo com a Tabela 6.1.3 existem no Estado de São Paulo 08 sistemas aquíferos, que serão descritos a seguir :

Sistema Aquífero Bauru

O Sistema Aquífero Bauru encontra-se na metade oeste do Estado de São Paulo, e aflora ao longo da Depressão Periférica, com uma área de aproximadamente 96.880 m² (Carvalho, 2007).

O Sistema Bauru compreende os depósitos não confinados de água subterrânea associados a rochas do Grupo Bauru. Os sedimentos, de idade Cretáceo Superior, estão sobrepostos ao basalto da Formação Serra Geral, acima da cota 880m, e recobrem toda a área de chapada.

O Grupo Bauru abrange uma seqüência sedimentar continental, suprabasáltica, subdividida estratigraficamente em quatro Formações: Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília (Soares *et al.* 1980 e Almeida *et al.* 1980 *apud* Lima, A. A. 2004). Os ambientes deposicionais das unidades são, respectivamente, eólico, fluvial meandrante a entrelaçado, depósitos arenosos acanalados e deposicional em leque aluvial (Silva *et al.* 2003).

Sistema Aquífero Serra Geral

O Sistema Aquífero Serra Geral abrange a porção oeste do Estado e possui área de afloramento de 32.000 km². Caracteriza-se por ser do tipo fraturado e ocorre tanto livre como confinado na Formação Serra Geral. Conforme Rebouças (1978), o Serra Geral

está sob condições hidrogeológicas heterogêneas e anisotrópicas, nas quais o armazenamento de água subterrânea está condicionado ao maior ou menor desenvolvimento das fraturas ou sistemas de fraturas que afetaram essas rochas.

A Formação Serra Geral é constituída, essencialmente, por basaltos toleíticos e adensitos basálticos, com riolitos e riodacitos subordinados. A espessura máxima desta cobertura atinge 900m. Já a espessura do aquífero atinge 150m. (Portela Filho *et al.* 2005).

Sistema Aquífero Guarani (Botucatu / Pirambóia)

O Sistema Aquífero Guarani é um dos maiores reservatórios transfronteiriços de água doce subterrânea da América Latina, estendendo-se desde a bacia sedimentar do Paraná até a Bacia do Chaco-Paraná.

No Estado de São Paulo, o aquífero ocorre na porção oeste central com uma estreita faixa aflorante de 16.000 km², inserida na depressão Periférica. Para o Oeste o aquífero encontra-se confinado pelos basaltos da Formação Serra Geral (Carvalho, 2007).

.

As formações geológicas do Guarani, no Estado de São Paulo, congregam sedimentos fluvio-lacustantes do período triássico (245 – 208 milhões de anos): Formação Pirambóia; e os sedimentos eólicos desérticos do período jurássico (208 – 144 milhões de anos), a Formação Botucatu (Araujo *et al.* 1995).

Sistema Aqüífero Tubarão

Sistema Aqüífero Tubarão localiza-se no centro-sudeste do Estado ao longo da Depressão Periférica Paulista e ocupa uma área de 20.700 km².

Este sistema subdivide-se em Grupo Itararé e Formação Aquidauana (Permo-carbonífero), depositados em ambiente glacial continental com ingressões marinhas; e Grupo Guatá (Permiano), que contém as formações Tatuí, Rio Bonito e Palermo, depositados em ambiente marinho-raso (Diogo *et al.* 1981).

O Grupo Itararé é a unidade mais espessa do Sistema Aqüífero Tubarão no Estado de São Paulo e as camadas das rochas sedimentares que o compõem podem alcançar várias dezenas de metros de espessura (Carvalho, 2007).

Aqüífero Furnas

O Aqüífero Furnas se expõe apenas na porção sudoeste do Estado, ocupando uma área de 530 km².

O Aqüífero Furnas é a unidade basal da Bacia Sedimentar do Paraná, constituído pela formação homônima, depositada durante a transgressão marinha do Devoniano, sobre relevo suave em águas rasas (Rocha 2005).

Aqüífero Taubaté

O Aqüífero Taubaté, localizado no vale do rio Paraíba do Sul, corresponde a uma das principais fontes de exploração de água do Estado de São Paulo, pois se destaca pelo elevado potencial hídrico e marcante heterogeneidade química de suas águas (Carvalho, 2007).

O aquífero ocupa uma área com extensão aproximada de 2.340 km² e ocorre de forma livre ou semi confinada. É representado por sedimentos terciários da Bacia de Taubaté, de origem lacustre e fluvial. O Grupo Taubaté (Paleógeno) é subdividido nas Formações Resende, Tremembé e São Paulo (Riccomini, 1989).

Aqüífero Cristalino

O Aqüífero Cristalino, que se localiza na porção leste do Estado, possui áreas de afloramento de 53.000 km² e corresponde às rochas gnáissico-migmáticas do Embasamento Cristalino do Pré-Cambriano, nas quais o armazenamento de água subterrânea está condicionado ao maior ou menor desenvolvimento das fraturas ou sistemas de fraturas que afetaram essas rochas (Carvalho, 2007).

O Aqüífero Cristalino fraturado, heterogêneo e descontínuo expressa-se como unidade produtora até 300 m, mas há relatos de poços bem sucedidos com 400 m na região metropolitana de São Paulo. A porção intemperizada do aquífero compõe outra unidade associada, onde a circulação de água subterrânea se faz pela porosidade fissural e, secundariamente, pela porosidade granular (Carvalho, 2007).

Aqüífero Passa Dois

Aflorante na parte central do Estado, com área de 6.900k m², ao longo da Depressão Periférica, o Aquitarde Passa Dois corresponde a sedimentos que compõem o Grupo Passa Dois, de idade Paleozóica, sustentado pelas formações Rio do Rastro, Teresina, Serra Alta e Irati (Carvalho, 2007).

O ambiente deposicional das formações corresponde, respectivamente, à planície costeira, possivelmente marinho e pró-deltaico e essencialmente marinho.

Esses sedimentos possuem características hidráulicas que o classifica regionalmente como um aquitarde. Seu caráter de aquífero está associado às unidades calcárias e eventuais bancos de arenitos e zonas fissuradas junto a lineamentos estruturais. Pode ser considerado, portanto, como um aquífero de caráter eventual, livre, descontínuo, heterogêneo e anisotrópico (Carvalho, 2007).

Aqüífero Litorâneo

O Aquífero Litorâneo, com área de aproximadamente 460 km² distribui-se irregularmente ao longo da costa, segmentado pelas rochas do embasamento Pré-Cambriano. É constituído por depósitos sedimentares da Planície Litorânea, a qual chega a 70 km de largura, reduzindo-se em direção ao norte do Estado (Carvalho, 2007).

A planície litorânea á caracteriza por baixas altitudes que variam de 0 a 20m.

O Aquífero Litorâneo possui características como porosidade granular, livre, de extensão limitada, e apresenta uma produtividade relativamente baixa (Carvalho, 2007).

Aquífero São Paulo

O Aquífero São Paulo é constituído por rochas sedimentares que preenchem a bacia de São Paulo pertencente ao Planalto Paulistano. Esses sedimentos, que ocupam uma área aproximada de 3.600 km², estão distribuídos irregularmente na porção central da bacia hidrográfica do alto curso do rio Tietê. (Carvalho, 2007).

As rochas da Bacia de São Paulo pertencem às seguintes unidades: Grupo Taubaté (Paleógeno), constituído pelas formações Resende, Tremembé e São Paulo; Formação Itaquaquecetuba (Neógeno); e coberturas aluvionares (Quaternário) (Riccomini e Coimbra, 1992 *apud* Carvalho, 2007). A sedimentação da bacia desenvolveu-se em ambientes de leques aluviais, sistemas fluviais entrelaçados e meandranes e fluvio-lacustre.

O aquífero possui características como porosidade granular, livre, heterogêneo anisotrópico.

Os empreendimentos em estudo estão distribuídos em todos os sistemas aquíferos descritos para o Estado de São Paulo, com exceção do Sistema Aquífero Paraná. Ainda nota-se que a maioria dos empreendimentos está localizada no Sistema Aquífero Cenozóico e mais particularmente em 2 aquíferos, São Paulo e Taubaté (Tabela 6.1.4).

Tabela 6.1.4 – Distribuição das áreas conforme os sistemas aquíferos no Estado de São Paulo

Sistema Aquífero	Aquífero	Quantidade de áreas (%)
CENOZÓICO	São Paulo e Taubaté	48
BAURU	Adamantina	10
SERRA GERAL	Serra Geral	9
GUARANI	Botucatu/Pirambóia (porção livre)	7
AQUITARDE PASSA DOIS	Passa Dois	2
TUBARÃO	Itararé	8
PARANÁ	Furnas	0
PRÉ - CAMBRIANO	Cristalino	16
TOTAL DE ÁREAS	-	100

É importante esclarecer que 100% dos casos avaliados estão em aquíferos livres. Para este estudo não foi considerado os empreendimentos que estavam situados em aquíferos confinados ou semi-confinados.

Para cada sistema aquífero foi feita uma caracterização hidrogeológica tendo com base as informações disponíveis no banco de dados de cada empreendimento, elaborada a partir das investigações ambientais realizadas em postos, bases e TRR no Estado de São Paulo. (Tabelas 6.1.5 e 6.1.6).

Tabela 6.1.5 - Características hidrogeológicas dos empreendimentos por sistema aquífero

Sistema aquífero	NA (m)			Porosidade efetiva (nef)			K (cm/s)			Gradiente hidráulico (i)			MO			Densidade			Umidade		
	min	med	max	min	med	max	min	med	Max	min	med	max	min	med	max	min	med	max	min	med	max
Cenozóico	0,90	8,24	15,58	5,90	15,35	24,80	1,30 E-04	2,13 E-02	4,24 E-02	0,13	2,00	4,00	3,0	9,0	14,0	1,080	1,900	2,720	10,0	30,4	50,8
Bauru	2,30	8,15	14,00	6,70	11,75	16,80	4,12 E-04	3,74 E-04	3,35 E-04	0,20	5,40	10,60	1,0	5,0	9,0	1,550	1,630	1,710	19,0	26,1	33,2
Serra Geral	0,53	8,49	16,45	6,00	14,25	22,50	4,79 E-05	5,29 E-04	1,01 E-03	1,00	4,00	8,00	5,0	6,5	8,0	1,090	1,365	1,640	19,8	26,8	33,7
Guarani	0,63	5,82	11,00	10,00	14,70	19,40	7,88 E-04	1,62 E-03	2,46 E-03	1,00	2,00	7,00	2,0	10,0	15,0	1,360	1,590	1,820	13,9	24,4	34,8
Aquitarde Passa Dois	2,48	3,79	5,10	6,70	7,35	8,00	3,52 E-05	1,98 E-04	3,61 E-04	0,70	1,05	1,40	1,0	1,7	5,0	1,670	1,725	1,780	29,9	30,4	30,9
Tubarão	1,84	9,02	16,20	4,90	7,65	10,40	3,34 E-05	1,77 E-04	3,21 E-04	0,50	3,95	7,40	3,0	6,0	11,0	1,360	1,605	1,850	23,1	31,5	39,8
Pré-cambriano	1,50	4,39	7,27	4,50	16,80	29,10	7,66 E-05	9,33 E-05	1,10 E-04	0,50	3,70	6,90	5,0	6,0	22,0	1,250	1,430	1,610	7,8	24,2	40,6

Tabela 6.1.6.- Granulometria por sistema aquífero

Sistema Aquífero	Granulometria (%)																	
	ZNS- zona não saturada									ZS- zona saturada								
	Argila			Silte			Areia			Argila			Silte			Areia		
	min	med	max	min	med	max	min	med	max	min	med	max	min	med	max	min	med	max
Cenozóico	16,0	51,0	86,0	4,0	21,5	39,0	8,0	42,0	76,0	20,0	55,5	91,0	1,0	26,0	51,0	3,0	34,0	65,0
Bauru	19,0	25,5	32,0	2,0	20,0	38,0	43,0	54,5	66,0	14,0	32,5	51,0	4,0	12,0	20,0	29,0	53,5	78,0
Serra Geral	26,0	47,5	69,0	10,0	12,0	14,0	21,0	40,5	60,0	13,0	37,5	62,0	4,0	17,5	31,0	25,0	53,5	82,0
Guarani	16,0	36,5	57,0	2,0	17,5	33,0	16,0	49	82,0	10,0	24,5	39,0	2,0	32,0	62,0	4,0	46,0	88,0
Aquitarde Passa	45,0	45,5	46,0	34,0	35,5	37,0	12,0	14,5	17,0	27,0	36,5	46,0	38,0	41,0	44,0	10,0	14,5	19,0
Dois																		
Tubarão	16,0	39,5	63,0	6,0	19,5	33,0	29,0	53,5	78,0	10,0	33,5	57,0	6,0	18,0	30,0	13,0	48,5	84,0
Pré-cambriano	2,0	22,5	43,0	4,0	40,5	77,0	4,0	35,0	66,0	4,0	34,5	65,0	2,0	39,5	77,0	4,0	40,0	76,0

Os valores apresentados nas Tabelas 6.1.5 e 6.1.6 foram obtidos nos relatórios e/ou nos formulários de campo. Esses dados referem-se as investigações ambientais realizadas nos empreendimentos e foram obtidos da seguinte forma:

- porosidade efetiva (nef), densidade e umidade - a partir da análise em laboratório de amostras indeformadas;
- condutividade hidráulica (K) – por meio de testes de campo (*slug test*). Os dados foram posteriormente tratados no escritório com o auxílio do software *aquifer test*;
- matéria orgânica - a partir de análises em laboratório de amostras deformadas e
- granulometria – a partir de análises em laboratório de amostras deformadas coletadas na zona saturada e na zona não saturada

Como apresentado na Tabela 6.1.5 a profundidade do nível de água em cada sistema aquífero variou muito, não sendo possível estabelecer nenhum tipo de correlação entre eles. Já que tais valores representam dados obtidos em cada área investigada, podendo haver variações sazonais e principalmente variações devido à localização de cada empreendimento, em relação a corpos da água superficiais.

A granulometria foi obtida através de análise em laboratórios e em muitos casos houve variações significativas, assim optou-se por apresentar para cada tipo (argila, silte e areia) os valores mínimos, médios e máximos para cada sistema aquífero.

A partir dos dados obtidos através do banco de dados e descritos nas Tabelas 6.1.5. e 6.1.6, foi possível calcular a velocidade real do fluxo subterrâneo utilizando-se a lei de Darcy (Tabela 6.1.7).

Tabela 6.1.7 - Velocidades de fluxo da água subterrânea

Sistema Aquífero	Velocidade * (cm/s)			Velocidade * (m/a)		
	Mínima	Média	Máxima			
Cenozóico	2,83E-06	3,07E-04	5,37E-04	8,93E-01	9,67E+01	1,69E+02
Bauru	1,23E-05	1,72E-04	2,11E-04	3,88E+00	5,41E+01	6,67E+01
Serra Geral	7,98E-06	3,73E-04	8,57E-04	2,52E+00	1,18E+02	2,70E+02
Guarani	7,88E-05	4,42E-04	8,88E-04	2,49E+01	1,39E+02	2,80E+02
Aquitarde Passa Dois	3,68E-06	2,83E-05	6,32E-05	1,16E+00	8,92E+00	1,99E+01
Tubarão	3,41E-06	9,15E-05	2,28E-04	1,07E+00	2,89E+01	7,20E+01
Pré-cambriano	8,51E-06	2,05E-05	2,61E-05	2,68E+00	6,48E+00	8,23E+00

(*) - velocidade real = K^*/n_{ef}

- as velocidades mínimas para o Sistema Aquífero Cenozóico não serão consideradas, uma vez que não representam a realidade, e neste caso pode ter havido problemas na obtenção destes dados.

-as velocidades obtidas para os Sistemas Aquífero Serra Geral e Pré - Cambriano referem-se ao deslocamento das águas subterrâneas no meio de alteração destas formações.

Cabe ressaltar que a velocidade acima mencionada se restringe apenas ao fluxo da água subterrânea no local do posto, não incluindo outros fluidos, uma vez que, a velocidade depende diretamente das propriedades dos mesmos, incluindo a densidade e viscosidade dos fluidos envolvidos.

C - Tipificação das plumas de contaminação

Dos casos avaliados, pode-se notar que em 80 % dos empreendimentos foi identificado a presença de fase livre sobrenadante no aquífero freático, sendo, 25% dos empreendimentos contaminados por gasolina, 25% por óleo diesel, 10 % foi detectada fase livre dos dois combustíveis (gasolina e óleo diesel), 10% por querosene e 10% por óleo queimado. Nos demais empreendimentos não foi identificado a presença de fase livre na área, somente contaminação em fase dissolvida.

A espessura da fase livre variou de película a 1 m nos casos avaliados, sendo que apenas dois casos apresentaram fase livre com aproximadamente 1 m de espessura. A extensão das plumas de fase livre varia, na maioria dos casos, entre 1 a 40 m, entretanto três casos apresentaram extensões acima de 40 m na direção do fluxo preferencial da água subterrânea (Tabela 6.1.8).

Tabela 6.1.8 – Extensão máxima das plumas de fase livre

Fase livre	Extensão (m)	Sistema Aquífero
Gasolina	65	Cenozóico
Óleo diesel	67	Tubarão
Óleo diesel	90	Bauru

Fonte: Dados Servmar

As plumas de fase dissolvida detectadas são na maioria de BTXE e de PAH (naftaleno). Para o mapeamento dessas plumas foram utilizados os valores de intervenção (VI) para água subterrânea estipulado pela CETESB (2005), que leva em consideração a ingestão dessas águas subterrâneas. Assim, para alguns parâmetros as concentrações coincidem com os valores de potabilidade estabelecidos pela Portaria do Ministério da Saúde nº 518.

A extensão das plumas de fase dissolvida de naftaleno não ultrapassa os 30 m, já as plumas de BTXE podem variar de 1 a 135 m, sendo que a maioria dos casos avaliados apresentou plumas com no máximo 10 m de extensão. (Tabela 6.1.9).

Tabela 6.1.9 - Características das plumas de fase dissolvida – BTXE

Extensão da pluma de fase dissolvida (BTXE)	< 10 m (exclusive)	> 10 e < 50 m (inclusive)	> 50 e < 100 m	> 100 e <135 m
Quantidade (%)	55	26	13	5

Fonte: Dados Servmar

Ao analisar as plumas de contaminação em fase dissolvida foi possível correlacioná-las com cada sistema aquífero descrito anteriormente (Tabela 6.1.10).

Tabela 6.1.10 – Extensão das plumas de fase dissolvida por sistemas aquíferos

Sistema Aquífero	Quantidade de empreendimentos (%)	Extensão da pluma de fase dissolvida para benzeno (m)		
		Mínima	Média	Máxima
CENOZÓICO	48	11	44	135
BAURU	10	20	45	92
SERRA GERAL	09	20	32	54
GUARANI	07	44	50	98
AQUITARDE PASSA DOIS	02	37	39	40
TUBARÃO	08	25	38	48
PRÉ - CAMBRIANO	16	17	25	35

Para o cálculo da extensão da pluma de fase dissolvida apresentada na tabela 6.1.10, foi considerado a concentração em fase dissolvida acima dos valores de intervenção (VI) para cada parâmetro. Desse modo, conclui-se que as plumas encontravam-se mapeadas (em planta) no momento da investigação ambiental. Entretanto, não há informações da evolução dessas plumas ao longo do tempo.

Na maioria dos casos, as plumas de fase dissolvida não ultrapassam 98 m de extensão da fonte de contaminação, apenas no sistema aquífero Cenozóico foi possível detectar plumas com até 135 m de extensão. Tal comportamento está relacionado com os aquíferos livres e porosos. Plumias de contaminação (fase livre e/ou dissolvida) em aquíferos fraturados tendem a ter outro tipo de comportamento podendo ser em alguns casos mais extensos, uma vez que os contaminantes migram com a água através de fraturas ou mesmo pela zona de alteração da rocha cuja permeabilidade é alta, facilitando o deslocamento do contaminante (fase livre e dissolvida).

Outro aspecto que contribui para a geração de extensas plumas de contaminação na água subterrânea seja em fase livre ou dissolvida é a existência de caminhos preferenciais no subsolo. Esses caminhos preferenciais podem ser entendidos como uma rede de esgoto, uma rede de efluentes, uma rede de água pluvial, uma rede de telefonia ou feições e estruturas geológicas, como exemplo paleocanais, que facilitam o deslocamento da água subterrânea e, por conseguinte da contaminação independentemente da direção de fluxo local.

De acordo com o banco de dados, a espessura das plumas de fase dissolvida (zona de mistura) de BTXE varia entre 2 e 4 m em relação ao nível de água. Entretanto, há poucos dados sobre este assunto nos empreendimentos analisados (apenas 20 % dos empreendimentos), uma vez que em muitos casos não há a instalação de poços multiníveis (PMN) na área de estudo.

Os PMNs ou pares multiníveis têm como uma de suas finalidades, possibilitar o mapeamento tridimensional da pluma de contaminação, uma vez que são construídos de modo a permitir que a seção filtrante (por onde a água entra no poço) seja posicionado em diferentes profundidades na zona saturada. Esta é uma ferramenta muito indicada no mapeamento tridimensional de fase dissolvida, no entanto pouco utilizada no Brasil na investigação de hidrocarbonetos.

Somente nos 2 últimos anos a instalação de PMN começou a ser efetivamente realizado nas investigações de postos de serviços no Estado de São Paulo. Desse modo, não há dados suficientes para avaliar a espessura das plumas de contaminação nas águas subterrâneas – BTXE, porém com os dados existentes pode-se notar que variam entre 2 e 4 m.

Outro ponto importante é que no levantamento e na compilação das informações não foi possível correlacionar a origem dos vazamentos em todos os casos. Em muitos empreendimentos não há informações seguras sobre o vazamento. Foi constatado que somente em 30% dos casos há histórico conhecido de vazamentos (Tabela 6.1.11). Normalmente o responsável pelo empreendimento desconhece os episódios de vazamento ou simplesmente não dá a devida importância.

Tabela 6.1.11 - Origem dos vazamentos dos empreendimentos

Origem do vazamento	Quantidade dos casos (%)	Linhas e tanques (SAC)	Falhas operacionais
Sem histórico	70	-	-
Com histórico	30	20	80

Fonte: Dados da Servmar

Dos casos em que há informações sobre a origem da contaminação (30 %), 80% das ocorrências estão relacionadas a problemas operacionais (falhas na operação/manipulação dos combustíveis) e somente 20% a vazamentos em linhas e tanques. Entretanto esses dados são pouco representativos e não possibilita afirmar tal situação.

Em pouquíssimos casos é possível correlacionar a contaminação existente a uma única fonte de contaminação. Em uma pequena parcela dos casos (5%) foi observada também uma contaminação associada à caixa separadora de água e óleo (SAO) dos postos de serviços. O que nota-se nestes casos é a falta de manutenção das SAO.

Os problemas operacionais normalmente estão relacionados a derramamentos superficiais durante o abastecimento dos veículos e/ou no momento do descarregamento dos caminhões tanques – diretamente nos tanques ou através de descargas à distância. Esses derramamentos tornam-se mais graves quando acontecem em postos que não estão devidamente adequados, ou seja, não possuem pista de abastecimento concretada e com canaletas perimetrais.

No Brasil, muitos dos abastecimentos são realizados em áreas sem piso ou com pisos apresentando muitas rachaduras, ou até mesmo pisos de paralelepípedos e ou de bloquetes. Estas condições fazem com que o combustível atinja o solo e a água subterrânea mais facilmente. Além disso, os postos deveriam estar equipados com sistemas adequados para o controle/monitoramento de vazamentos (tais como *sump* de bomba e de tanque, tanques de parede dupla com sensor intersticial, entre outros.) que permitem detectar e controlar o vazamento.

Atualmente no Brasil menos de 20% dos postos têm estes sistemas de detecção de vazamentos, sendo que a grande maioria está instalada no Estado de São Paulo. Outro fator importante está relacionado ao controle de estoque que normalmente é feito de forma manual (com exemplo, controle de estoque com régua), o que também dificulta a identificação de vazamentos.

6.2 - Criação de cenários

Os cenários foram criados com base nos dados obtidos dos empreendimentos, os cenários hidrogeológicos típicos para o Estado de São Paulo e as características das plumas de contaminação.

Os cenários hidrogeológicos típicos do Estado de São Paulo foram definidos a partir dos 8 Sistemas Aqüíferos (Cenozóico, Bauru, Serra Geral, Guarani, Aquitarde Passa Dois, Tubarão, Paraná e Pré-Cambriano).

A análise criteriosa das informações existentes para cada sistema aqüífero, pode-se concluir que não havia informações suficientes sobre as áreas inseridas no aqüífero Paraná, assim este sistema aqüífero não foi considerado na elaboração do cenário tipo.

Foi elaborado um cenário tipo para cada sistema aqüífero, que levou em conta o modelo conceitual obtido através da compilação dos dados existentes. (Tabela 6.2.1).

Tabela 6.2.1 – Cenários tipos – Estado de São Paulo

CENÁRIO	FONTE					Hidrogeologia	Plumas		
	Idade (anos)	Área (m2)	Número de tanques	Idade dos tanques (anos)	Ocupação - Entorno (raio de 500m)	Sistema Aquífero	Extensão da pluma de fase dissolvida benzeno (m)*		
							Min	Med	Max
1	6 a 42	580 a 22000	2 a 9	1 a 30	mista residencial e comercial	CENOZÓICO	11	44	135
2	3 a 60	200 a 11000	2 a 6	4 a 35	mista residencial e comercial	BAURU	20	45	92
3	12 a 22	425 a 5000	4 a 6	10 a 15	mista residencial e comercial	GUARANI	20	32	54
4	22 a 48	651 a 11000	2 a 7	5 a 35	mista residencial e comercial	SERRA GERAL	44	50	98
5	11 a 55	2000 a 3000	6 a 7	8 a 15	mista residencial e comercial	AQUITARDE PASSA DOIS	37	39	40
6	16 a 35	700 a 7300	4 a 6	3 a 10	mista residencial e comercial	TUBARÃO	25	38	48
7	11 a 50	1100 a 25000	5 a 10	1 a 50	mista residencial e comercial	PRÉ CAMBRIANO	17	25	35

Fonte: Dados Servmar

6.3-Tipificação das plumas de contaminação

Para cada cenário tipo descrito no item anterior foi simulado o comportamento do contaminante na água subterrânea utilizando o modelo Domenico (1990), a partir dos dados existentes na bibliografia e posteriormente comparados aos dados obtidos em campo (banco de dados).

Os dados utilizados para este modelamento foram dados de literatura (Tabela 6.1.3), sendo que a fração de carbônico (foc) utilizada foi à média obtida nos trabalhos de campo/laboratório para cada sistema aquífero (Tabela 6.1.5). Uma vez que não existem informações sobre foc na literatura para cada sistema aquífero, apenas a CETESB (2006) apresenta um valor para foc de 0,01 para todo o Estado de São Paulo.

A partir da máxima concentração de fase dissolvida de benzeno foi simulada a evolução desta pluma em 5 e 10 anos, levando em consideração a máxima concentração aceitável para as águas subterrâneas para o composto benzeno estabelecido pela CETESB (valor de intervenção - 0,005 mg/L). Além disso, foi obtida a máxima distância independentemente do tempo e o momento a partir do qual esta pluma se estabilizará ao longo do tempo. (Tabela 6.3.1).

Tabela 6.3.1 - Distâncias calculadas para cada cenário

Cenário	Sistema Aquífero	Extensão da pluma de fase dissolvida benzeno (m) – Domenico		
		05 anos	10 anos	Máxima distância no tempo em anos
1	CENOZÓICO	552	891	1168/21
2	BAURU	859	1161	1490/20
3	SERRA GERAL	361	575	775/22
4	GUARANI	1257	2075	2488/20
5	AQUITARDE PASSA DOIS	272	430	588/25
6	TUBARÃO	262	413	565/22
7	PRÉ - CAMBRIANO	31	48	69/30

Os resultados acima mostram que as plumas de fase dissolvida de benzeno podem variar de 69 a 2488 m considerando-se as máximas distâncias e o tempo associado próximo de 20 anos para se estabilizar em 0,005 mg /L. Com exceção das plumas no Sistema Aquífero Pré – Cambriano que demoraria 30 anos para se estabilizar. O ANEXO C apresenta os resultados (concentração X distância e concentração X tempo) em forma de gráfico para cada sistema aquífero.

As informações obtidas permitem concluir que as plumas de fase dissolvida de benzeno podem ter extensões maiores do que estas apresentadas, entretanto as concentrações seriam menores do que os limites estabelecidos pela CETESB (Valor de Intervenção), não oferecendo risco à saúde humana para a via de ingestão, sendo esta via a mais restritiva.

Como o modelo Domenico trata-se de um modelo simplificado, onde estipula que a contaminação é constante e não finita, entende-se que distâncias calculadas são restritivas. Entretanto, a partir destas distâncias é possível estabelecer um raio de restrição de uso de água subterrânea para a ingestão.

Outro fato importante é que ao comparar tais extensões de pluma de fase dissolvida para o benzeno com as plumas obtidas através das investigações ambientais, pode-se notar que as plumas calculadas por meio do modelo Domenico são muito mais extensas do que as plumas obtidas através dos trabalhos de campo, podendo apresentar valores 100 vezes maiores. (Tabela 6.3.2).

Tabela 6.3.2 – Comparação das distâncias calculadas pela equação analítica de Domenico e as obtidas nas etapas de campo (Banco de Dados)

Cenário	Sistema Aqüífero	Extensão da pluma de fase dissolvida Benzeno (m)					
		Banco de Dados			DOMENICO		
		Min	Méd	Max	05 anos	10 anos	Máxima/anos
1	CENOZÓICO	11	44	135	552	891	1168/21
2	BAURU	20	45	92	859	1161	1490/20
3	SERRA GERAL	20	32	54	361	575	775/22
4	GUARANI	44	50	98	1257	2075	2488/20
5	AQUITARDE PASSA DOIS	37	39	40	272	430	588/25
6	TUBARÃO	25	38	48	262	413	565/22
7	PRÉ CAMBRIANO -	17	25	35	31	48	69/30

As diferenças observadas entre as extensões das plumas calculadas (Domenico) e as observadas em campo, ou seja, plumas detectadas através de instalação de poços de monitoramento e coleta e análise químicas das águas subterrâneas (investigação ambiental), pode estar relacionada a alguns fatores:

1- as investigações ambientais podem ter sido realizadas logo após o evento de vazamento que gerou a contaminação, assim as plumas identificadas são menores do que as plumas calculadas para 5 anos;

2- as plumas calculadas pelo Domenico tiveram como dados de entrada valores obtidos em literatura, podendo haver alguma diferença entre os dados obtidos em campo, pois estes últimos são relacionados a locais específicos;

3- as concentrações usadas para o cálculo através do modelo Domenico consideraram a solubilidade do composto, simulando a existência de fase livre sobrenadante ao aquífero freático, sendo esta situação a mais crítica. Assim, pode haver contaminações em que fase livre não atingiu o nível de água, ou atingiu em pequenas proporções e,

4- o modelo Domenico é um modelo simplificado, onde estipula que a contaminação é constante e não finita, portanto com cenários extremamente restritivos.

5- a biodegradação das plumas reais são diferentes da representada no modelo, isso faz com que os modelos gerem plumas mais extensas.

6.4 – Perímetro de Proteção de Poço

A fim de proteger os poços de abastecimento foram traçadas as ZOCs para cada Aquífero paulista. De acordo com Carvalho (2007) o melhor método para traçar o PPP é através de modelos numéricos (MN), uma vez que consideram características hidrogeológicas de heterogeneidade e anisotropia, situações que ocorrem com frequência nos aquíferos. Caso não haja dados disponíveis suficientes para o cálculo com MN, o método MA - modelo analítico através de fluxo uniforme pode ser adotado numa primeira tentativa.

A Tabela abaixo ilustra as ZOC para tempo de trânsito de 5 anos e 10 anos para os diferentes métodos (RFC, MA e MN) de acordo com os aquíferos do Estado de São Paulo.

Tabela 6.4.1 - Comparação entre áreas de Perímetros de Proteção de Poços para Tempo de Trânsito de 5 anos e 10 anos nos aquíferos -São Paulo.

Aquíferos	5 anos (m ²)			10 anos (m ²)		
	RFC	MA	MN	RFC	MA	MN
Coberturas Cenozóicas	121 x10 ⁶	614 x10 ³	----	343 x10 ⁶	1 x10 ⁶	----
Litorâneo	7 x10 ⁶	119 x 10 ³	142 x10 ³	19 x10 ⁶	220 x10 ³	297 x10 ³
São Paulo	2 x10 ⁶	36 x10 ³	113 x10 ³	7 x10 ⁶	70 x10 ³	234 x10 ³
Taubaté	63 x10 ⁶	215 x10 ³	95 x10 ³	178 x10 ⁶	401 x10 ³	158 x10 ³
Marília	2 x10 ⁶	26 x10 ³	28 x10 ³	5 x10 ⁶	50 x10 ³	54 x10 ³
Adamantina	13 x10 ⁶	59 x 10 ³	62 x10 ³	37 x10 ⁶	117 x10 ³	124 x10 ³
Santo Anastácio	24 x 10 ⁶	218 x10 ³	181 x10 ³	23 x10 ⁶	328 x10 ³	364 x10 ³
Caiuá	63 x10 ⁶	628 x10 ³	162 x 10 ³	178 x10 ⁶	715 x10 ³	288 x10 ³
Serra Geral	212 x10 ⁶	410 x10 ³	880 x10 ³	601 x10 ⁶	775 x10 ³	1 x10 ⁶
Guarani (livre)	14 x10 ⁶	69 x10 ³	74 x10 ³	39 x10 ⁶	134 x10 ³	139 x10 ³
Guarani (confinado)	25 x10 ⁶	232 x 10 ³	----	72 x10 ⁶	284 x10 ³	----
Passa Dois	4 x 10 ⁶	257 x 10 ³	188 x10 ³	11 x10 ⁶	495 x10 ³	351 x10 ³
Tubarão	527 x 10 ³	37 x 10 ³	32 x10 ³	1 x10 ⁶	73 x10 ³	61 x10 ³
Furnas	7 x 10 ⁶	135 x10 ³	33 x 10 ³	19 x10 ⁶	168 x10 ³	63 x10 ³
Cristalino	4 x10 ⁶	143 x10 ³	77 x10 ³	13 x10 ⁶	143 x10 ³	151 x10 ³

Fonte: Carvalho 2007

A Tabela 6.4.2 mostra a maior distância entre o poço e a extensão de PPP em cada aquífero paulista com diferentes tempos de trânsito, tais distâncias foram calculadas com o método numérico. (Tabela 6.4.2).

Tabela 6.4.2 - Comparação entre as distâncias de Perímetros de Proteção de Poços para Tempo de Trânsito de 5 anos e 10 anos, utilizando o método MN nos aquíferos do Estado de São Paulo.

Maior distância X para TT de 5 anos e 10 anos			
Sistema Aquífero	Aquífero	Distância (m) 5 anos	Distância (m) 10 anos
CENOZOICO	Litorâneo	357	598
	São Paulo	377	697
	Taubaté	285	464
BAURU	Marília	251	431
	Adamantina	308	509
	Santo Anastácio	375	595
	Caiuá	295	455
Serra Geral	Serra Geral (*)	1617	2517
Guarani (livre)	Guarani (livre)	205	305
Passa Dois	Passa Dois	287	428
Tubarão	Tubarão	152	247
Pré-cambriano	Cristalino	478	878

(*) – valor irreal

MN- calculado com o programa Visual Modflow

Fonte: Modificado de Carvalho, 2007

Como pode-se observar o maiores PPP são para o Sistema Aquífero Serra Geral, isto porque esse foi considerado com equivalente poroso.

Comparando-se os valores das plumas de fase dissolvida de benzeno (Tabela 6.3.2) e os valores calculados para os PPP da Tabela 6.4.2 é possível notar que em alguns casos o PPP calculado está próximo das observadas nos cenários calculados, como se pode ver nos cenários 1, 5 e 6 (sistemas aquíferos Cenozóico, Passa Dois e Tubarão, respectivamente). No entanto nos demais cenários, não há nenhum tipo de correlação.

Apesar de o modelo Domenico ser restritivo, os dados obtidos indicam que se faz necessário reavaliar os PPP dos poços de abastecimento destinados ao abastecimento público. Pelo estudo realizado tais poços deveriam estar no mínimo 2488 m de um posto de serviço (fonte potencial de contaminação), porém para cada sistema aquífero temos uma distância equivalente (Tabela 6.3.2).

7- Conclusões e Recomendações

A partir da avaliação dos dados de 200 investigações ambientais no Estado de São Paulo foi possível caracterizar as plumas de contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo no Estado de São Paulo, como descrito a seguir:

- as plumas de contaminação em 80% dos casos foram caracterizadas pela presença de fase livre, sendo 25 % - gasolina, 25 % - óleo diesel, 10 % - querosene, 10 % - óleo queimado e 10 % - gasolina e óleo diesel. O restante apresentou somente contaminação em fase dissolvida.

- a espessura das plumas de fase livre varia de película a 1,0 m e apresentam entre 1 e 40 m de extensão na direção do fluxo preferencial das águas subterrâneas, com exceção de 3 casos que apresentaram 65, 67 e 90 m, tais plumas estavam localizadas respectivamente no sistema aquífero Cenozóico, Tubarão e Bauru.

- as plumas de fase dissolvida são na maioria de BTXE e de naftaleno, sendo que a extensão das plumas de naftaleno não ultrapassa os 30 m, já as plumas de BTXE podem variar de 1,0 a 135 m, sendo que a maioria dos casos avaliados apresentou plumas com no máximo 10 m de extensão, considerando aquíferos livres e porosos. A maior pluma foi encontrada no sistema aquífero Cenozóico (135 m).

- a espessura das plumas de fase dissolvida de BTXE varia entre 2,0 e 4,0 m em relação ao nível de água. No entanto, há poucos dados sobre este assunto nos empreendimentos analisados, uma vez que em muitos casos não há a instalação de poços multiníveis (PMN) na área de estudo. Esta é uma ferramenta muito indicada no

mapeamento tridimensional de fase dissolvida, mas pouco utilizada no Brasil na investigação de hidrocarbonetos.

Com relação a origem da contaminação pode-se notar que em 80% dos casos está relacionada a problemas operacionais (falhas na operação e manipulação dos combustíveis) e 20% a vazamentos em linhas e tanques, sendo que uma pequena parcela foi observada também uma contaminação associada à SAO. Em pouquíssimos casos é possível correlacionar à contaminação existente a uma única fonte de contaminação. Não foi possível identificar a origem da contaminação na maioria dos casos (70 %).

Assim, sugere-se algumas ações de controle e a prevenção dos vazamentos nos empreendimentos que armazenam e manipulam combustíveis, são elas:

- 1- adequação dos SAC com mais de 15 anos, substituindo-os por tanques de parede dupla;
- 2- instalação de sistemas de contenção de vazamentos (*sump* de bombas e tanques etc)
- 3- treinamento e reciclagem dos trabalhadores (frentistas) para evitar vazamentos superficiais;
- 4- adequação das pistas de abastecimento, evitando a infiltração dos contaminantes;
- 5- adequação e manutenção das SAO;
- 6- levantamento de passivo ambiental – solo e águas subterrâneas e,
- 7- conscientização dos proprietários dos empreendimentos sobre o problema ambiental.

Alguns os itens acima já são exigidos durante o licenciamento no Estado de São Paulo, entretanto seria importante que fizessem parte das exigências nos demais estados.

Com o objetivo de avaliar o comportamento das plumas de contaminação em fase dissolvida em cada cenário hidrogeológico (sistema aquífero) do Estado de São Paulo, foi simulado o comportamento dessas plumas a partir de dados bibliográficos de cada sistema aquífero com o auxílio do modelo Domenico. Esta simulação permitiu concluir que:

- as plumas de fase dissolvida de benzeno podem variar no máximo de 69 a 2488 m, sendo que o tempo para esta pluma atingir tal tamanho varia entorno de 20 anos, se estabilizando em 0,005 mg /L, com exceção das plumas no sistema aquífero Pré - cambriano que demoraria aproximadamente 30 anos.

- ao comparar as extensões de pluma de benzeno obtidas através das investigações ambientais (Servmar Ambiental) com as plumas calculadas pelo Domenico (5 anos, 10 anos e máxima), pode-se notar que as plumas calculadas são muito mais extensas, podendo apresentar valores 100 vezes maiores. Tais diferenças observadas podem estar relacionadas a alguns fatores:

- 1- as investigações ambientais podem ter sido realizadas logo após o evento de vazamento, que gerou a contaminação, assim as plumas identificadas são menores do que as plumas calculadas para 5 anos;

2- as plumas calculadas pelo Domenico tiveram como dados de entrada valores obtidos em literatura, podendo haver diferenças entre os dados obtidos em campo. Recomenda-se simular a evolução das plumas de fase dissolvida usando os dados obtidos em campo de cada sistema aquífero;

3- as concentrações usadas para o cálculo através do modelo Domenico consideraram a solubilidade do composto, simulando a existência de fase livre sobrenadante ao lençol freático, sendo esta a situação mais crítica. Assim, pode haver contaminações em que fase livre não atingiu o nível de água, ou atingiu em pequenas proporções e,

4- o modelo Domenico é um modelo simplificado, onde estipula que a contaminação é constante e não finita, entende-se que as distâncias calculadas são restritivas. No entanto, tais distâncias podem ser utilizadas com orientadoras na ausência de informações mais precisas.

5- a dificuldade de reproduzir no modelo a biodegradação real das plumas, isso faz com que os modelos gerem plumas mais extensas.

- comparado os valores das plumas de benzeno e os valores calculados para os PPP é possível notar que em alguns casos o PPP calculado está muito próximo dos observados nos cenários reais, notadamente nos cenários 1, 5 e 6 (sistemas aquíferos Cenozóico, Passa Dois e Tubarão, respectivamente), mas em outros cenários não existe correlação.

Desse modo, faz-se necessário reavaliar os PPP já existentes levando em consideração a existência de empreendimentos potenciais contaminadores por combustíveis derivados do petróleo.

De acordo com os dados modelados neste trabalho, associados a cada cenário pré-estabelecido é possível determinar de forma restritiva estes PPP. Para efeito de comparação pode – se considerar os PPP como as extensões máximas calculadas para cada aquífero paulista, uma vez que levam em consideração os limites de potabilidade (Portaria 518). Desse modo, pode-se dizer que não se recomenda perfurar poços de abastecimento num raio de 2488 m em relação à direção preferencial das águas subterrâneas de um posto de combustível (fonte potencial de contaminação) no sistema aquífero Guarani, por exemplo.

Assim, recomenda-se que antes de se perfurar um poço de abastecimento (público ou não) deve-se levantar as potenciais áreas fontes existentes no entorno do local que será perfurado o poço de abastecimento, levando-se em consideração dentro de outras coisas as distâncias entre estas áreas em relação à direção de fluxo preferencial da água subterrânea e o comportamento do contaminante na água subterrânea.

E dos poços de abastecimento públicos já instalados e em operação, recomenda-se uma nova avaliação considerando os postos de combustíveis e se possível estabelecer um perímetro de proteção ao redor destes poços.

8- Bibliografia

- ABDUL, A.S.; (1988) – Migration of petroleum products through sandy hydrogeologic systems. *Groundwater Monitoring Review*, fall, p 73-81.
- ADAMSON A. (1982) - *Physical Chemistry Surfaces*, 4th ed. New York.
- ALLEN-KING, R.M.; MCKAY, L.D.; TRUDELL, M.R.; (1997) – Organic carbon dominated trichloroethene sorption in a clay rich glacial deposit. *Groundwater*, v35.
- ALEXANDER, J.; HÓGBERG, J.; THOMASSEN, Y.; AASETH, J. (1988) - *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*. Ed. Hans G. Seiliter & Helmut Sigel, p. 581-590.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo - <http://www.anp.gov.br>
- ANP - Agência Nacional de Petróleo (2000) - Portaria nº 116, de 5 de julho de 2000. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>
- ANP - Agência Nacional de Petróleo (2001) - PORTARIA Nº 310, de 27 de Dezembro de 2001.
- ANA - Agência Nacional de Águas (2002) - A Evolução da Gestão dos Recursos Hídricos no Brasil. Edição Comemorativa do Dia Mundial das Águas. Brasília: Agência Nacional de Águas.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo (2003) - Anuários Estatísticos. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/anuario> 2004.as
- ANA - Agência Nacional de Águas. (2005) - Caderno de Recursos Hídricos. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. São Paulo, 74 p.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo (2007) - Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2007
- ANP - Agência Nacional de Petróleo. Fiscalização. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/doc/fiscalizacao/fiscaliza.pdf>
- API - American Petroleum Institute (1993) - BTEX.- Disponível em: < <http://ai-ec.ai.org/frontage.cfm>
- API - American Petroleum Institute (2004) - Interactive LNAPL Guide - acessado de <http://ai-ec.ai.org>.
- APHA, AWWA, WEF. American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation (1998) - Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 a ed. Washington: American Public Health Association.
- ARAUJO, L.M.; FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E.; (1995) – Arcabouço hidrogeológico do aquífero gigante do mercosul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai): Formações Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Missones e Taquarembó. In:1 Mercosul de águas subterrâneas. Curitiba, 1995. Anais...Curitiba, ABAS, p.110-120.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL <http://www.astm.org>
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (1995) - Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied to petroleum Released. Sites ASTM Designation E 1739-95.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (1998) - Standard Guide for Risk-Based Corrective Action ASTM Designation PS 104-98.

- BICALHO, K. V. (1997) - Dissolução de gasolina em presença de água e etanol. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Pontifícia - Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BEAR, J. (1972) Dynamics of Fluids in Porous Media, Dover Publications, Inc. New York, 764p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (2000) - Resolução CONAMA n ° 273 de 29 de Novembro de 2000. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>
- BRASIL. Ministério da Saúde (2004) - Portaria n ° 518 de 25 de março de 2004. Disponível em http://www.funasa.gov.br/sitefunasa/legis/pdfs/portarias_m/pm_518_2004.pdf
- BRASIL. Ministério das Cidades. Departamento Nacional de Trânsito. *Dados estatísticos*. Disponível em [:http://www.denatran.gov.br/estatisticas.htm](http://www.denatran.gov.br/estatisticas.htm)
- BRASIL. Governo Federal (2005) - Decreto Federal de 22 de Março de 2005. Disponível em: [http://www.cnrh.srh.gov.br/leçisla/bdecreto sem número 22mar 2005](http://www.cnrh.srh.gov.br/leçisla/bdecreto%20sem%20número%2022mar2005)
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Decênio Internacional para Ação Água, fonte de vida. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/Destague/destague253.asp>.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (2003) - Plano Nacional de Recursos Hídricos. 2003. Disponível em <http://www.ana.gov.br/pnrh/DOCUMENTOS/5Textos/20Plano%20Nacional40403.pdf>.
- BRASIL. Governo Federal. Lei n ° 6.938 de 31 de agosto de 1981. Disponível em: <http://www.dataprev.gov.br/sislex/paquinhas/42/1981/6938.htm>
- BRASIL. Governo Federal. Lei Federal n ° 9.478 de 1997. Disponível em: <http://www.presidencia.gov.br/ccivil/LEIS/L9478.htm>
- BRASIL. Governo Federal. Decreto federal n ° 99.274 de 6 de junho de 1990. Disponível em <http://www.presidencia.gov.br/ccivil/03/decreto/Antigos/D99274.htm>.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei Federal n ° 9.433 de 8 de Janeiro de 1997. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/srh/estagio/legislacao/legislacao/1ei9433.html>
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n ° 319 de 04 de Dezembro de 2002. Disponível em [:http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm](http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm)
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Anuário estatístico 2004. Disponível em: [http://www.an.gov.br/etro/dados estatísticos](http://www.an.gov.br/etro/dados%20estatisticos).
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Começa cobrança de uso da água nas bacias do Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Disponível em <http://www.mma.gov.br/ascom/ultimas/index.cfm?id=2202>
- CALABRESE, E.J.; KOSTECKI, P.T. (1991) - Hydrocarbon contaminated soils and groundwater. Lewis Publishers, Inc. Chelsea. 547 p.
- CARVALHO, A.M. (2007) – Proteção das Áreas de Abastecimento de Água Subterrânea no Estado de São Paulo. USP- Instituto de Geociências.
- CASSIDY, D.P.; WERKEMA, D.D.; SAUCK, W.A.; ATEKWANA, E.; ROSSBACH, S.; DURIS, J. (2001) - The Effects of LNAPL Biodegradation Products on Electrical Conductivity Measurements. JEEG Journal of Environmental and Engineering Geophysics Publications, Denver, v.6, n. 1, p. 47-52.

- CAVALCANTE, I.N.; SANTIAGO, M.M.F.; REBOUÇAS, A.C. (1998)- Hidroquímica dos sistemas aquíferos manto de intemperismo e meio fraturado na região de Atibaia, Estado de São Paulo. Revista de Geologia. Fortaleza, v. 11, p. 31-39.
- CETESB (2008) - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – site <http://www.cetesb.sp.gov.br>
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relação de áreas contaminadas. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areascontaminadas/relacaoareas.asp>
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Santo André assume atribuições do Estado na área ambiental. Disponível em: http://www.cetesb.gov.br/Noticias/OO3IO7I3I_santoandreassume.as
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2001) - Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2.ed. São Paulo, SP. Nov. 2001.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2004) - Relatório de Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2001-2003. São Paulo, 2004.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2004) - Relatório de Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. São Paulo, 2004.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2005) - Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, Nova Tabela. 2005. Disponível em : http://www.cetesb.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2006 a) - Procedimento para a Identificação de Passivos Ambientais em Estabelecimentos com Sistemas de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC - São Paulo, CETESB).
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2006 b) - “Ações Corretivas Baseadas no Risco (ACBR) Aplicadas a Áreas Contaminadas com Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo e Outros Combustíveis Líquidos”, da Câmara Ambiental do Comércio de Derivados de Petróleo.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2006 c) - Novos Capítulos do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. São Paulo, SP. Nov. 2006.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2007) - Procedimento para gerenciamento de áreas contaminadas. São Paulo, SP. Jun. 2007.
- CLEARY, R. W. (1989) Águas Subterrâneas, In: Engenharia Hidrogeológica. Coleção ABRH (Associação Brasileira de recursos Hídricos). Rio de Janeiro, Editora da URFJ. V 2, cap.5, p.292-404.
- CLEARY, M.T.C.B.F. & CLEARY, R. W. (1990) - Delineation of wellhead protection areas: theory and practice. In: International Seminar of Pollution, Protection and Control of Ground Water. Porto Alegre, 1990. Porto Alegre, ABAS. p 140-151.
- CLEARY, M.T.C.B.F. (1992) - Investigação através de modelos matemáticos em microcomputadores dos efeitos dos principais parâmetros hidrogeológicos e dos processos atenuantes de transporte na delimitação de áreas de proteção de poços (APPs) e na remediação de aquíferos contaminados. (Dissertação de mestrado, Igc USP). 169 p.
- CHAPELLE, F.H (1992) – Groundwater microbiology & geochemistry – New York . John Wiley & Sons Inc. 424 p.
- CHEDIT, E. ET AL. - CPI dos combustíveis. Disponível em < <http://www.al.sp.gov.br>

- COELHO, V.M.T.; DUARTE, U. (2003) - Perímetros de proteção para fontes naturais de águas minerais. Ver. Águas Subterrâneas n° 17, p. 77-91.
- CONAMA - Comissão Nacional do Meio Ambiente Resolução (2000) - CONAMA N° 273
- CONCAWE (1992) - Gasoline, prepared by Concawe's petroleum products and health management groups. Brussels, n ° 92/103. Disponível em < <http://www.concawe.com/Content/Default.as/Pa?ielD35>
- CONCAWE (1999) - www.concawe.be/Html/volume_7/foreword.htm
- COPAM – Conselho estadual de política ambiental – www.copam.com.br
- CORSEUIL, H. X. (1997) - Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é grave? Eng.San.Amb.; p.50-54.
- CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P.J.J. (1996) - Natural biorremediation perspective for BTX contaminated ground in Brazil. Water Science & Technology, 35: 9-15.
- CORSEUIL, H.X.; MARINS, M.D.M. (1998) - Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro p.133-138.
- COTRIM, M. E.B.; FURUSAWA, H. A.; DANTAS, S. K.; GELATTI, M. J. G.; BELTRAME FILHO, O.; BANA, B.; PIRES, M. A. F. (2004) - Caracterização de sedimentos ativos de drenagem em áreas de captação. In: XV ENCONTRO TECNICO “SANEAMENTO, DIREITO COM DEVERES” — AESABESP, 30 de ago. — São Paulo.
- COTRIM, M. E.B.; DANTAS, S. K.; HIROI, J.; PIRES, M. A. F. (2005) - Qualidade das águas subterrâneas utilizada para abastecimento público no Vale do Ribeira — SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL. 18-23 set 2005, Campo Grande, Mato Grosso do Sul.
- COTRIM, M.E.B. (2006) - Avaliação da qualidade da água na Bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público. 2006. Tese (Doutorado) — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- CUNEO, R. G. Petróleo. Disponível em: <http://www.buladeguimica.com.br/petroleo/petroleo.htm>
- CUSHMAN, D.J., & BALL, S.D.; (1993) – Ground water modeling for risk assessment purpose: use of a Gaussian distributed transport model and a batch flush model. Groundwater Monitoring Review, fall, p 162-172.
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. (1979) - Estudo de Águas Subterrâneas – Regiões Administrativas 10 e 11 – Presidente Prudente e Marília. DAEE, São Paulo, v.1 e 2.
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1996) - Decreto n° 41.258 de 31 de outubro de 1996. Disponível em :http://www.dae.sp.gov.br/legislacao/decreto_41258.htm
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. (1997) - Estudo de Águas Subterrâneas – Região Administrativa 3 – São José dos Campos. DAEE, São Paulo, v.1 e 3.
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA (1999) - Água Subterrânea: uma riqueza de São Paulo. Revista águas e energia, p. 75-80. - Abril 1999.
- DAEE - DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. (2004-2007). CONSÓRCIO JMR-ENGENCORPS. Síntese dos Planos de Bacia – Plano Estadual de Recursos Hídricos. São Paulo: DAEE/Consórcio JMR - ENGENCORPS, 2005. (Relatório n°. 1/2005).

- DANIELS, J.J.; ROBERTS, R.; VENDL, M. (1995) - Ground penetrating radar for the detection of liquids contaminants. *Journal of Applied Geophysics*, Amsterdam, v.33, n.1, p.195—207.
- DANIELS, J.J. (2000) - Ground Penetrating Radar Fundamentals In: APPENDIX TO REPORT TO THE U.S.EPA, REGION 5. Chicago.
- DEHAINI, J. (2001) - Detecção da pluma de contaminação de hidrocarbonetos em subsuperfície pelo método de radar de penetração. São Paulo, 1 74p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- DIOGO, A.; BERTACHINI, A.C.; CAMPOS, H.C.N.S.; ROSA, R.B.G.S. (1981) – Estudo preliminar das características hidráulicas e hidroquímicas do Grupo tubarão no Estado de São Paulo. In: 3 Simpósio Regional de Geologia, Curitiba, 1981. Anais... Curitiba, SBG, p.359-368
- DOMINGUES, J.M. (2003) - CAPITULO IV - Relatório de colion. Disponível em <http://www.poranqabasuahistoria.cjb.net> > Acesso em: 21/12/06.
- DOMENICO, P.A.; & SCHWARTZ, F.W. (1990) - Physical and Chemical Hydrologic. New York Willey, 824p.
- DOURADO, F. F. M. (1998) - Tratabilidade de água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos do petróleo. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- DUNLAP, W. J. & MC NABB, J.F. (1986) - Summary of State Reports on Releases from Underground Storage Tanks. EPA 600/M-86/020.
- EPA, U. S -. Environmental Protection Agency (1986 a) - Chloride, Orthophosphate, Nitrate e Sulfate in Wet Deposition by Chemical Suppressed Ion Chromatography. Method 300.6.
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency (1986 b) - Dissolved Sodium, Ammonium, Potassium, Magnesium, and Calcium in Wer Deposition by Chemical Suppressed Ion Chromatography. Method 300.7.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1987) - Guidelines for Delineation of Wellhead Protection Areas. USEPA, Office of Groundwater Protection, Washington, EUA. EPA-440/5-93-001. 204 p.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1989) - Risk Assessment Guidance for Superfound, Volume I, Human Healt Evaluation Manual (part A) Interim Final. EPA/504/1-89/003. Washington, D.C. December.
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency. (1990) -. Environmental Protection Agency. Guia para la proteccion de las aguas subterrâneas. EPA 440/6-90-004 April 1990.
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency (1991) - Environmental Protection Agency. Site Characterization for Subsurface Remediation. E PA1625/4-9 1/026, nov. 1991.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1992) - Dense Nonaqueous Phase Liquids- A work Shop Summary. Whashington.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1994 a) - Integrated Risk Information System (IRIS). On-line, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1994 b) - National primary Drinking Water Standards Office of water. EPA/810/F-94/001A.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency. (1994 c) - Ground water and wellhead protection. Handbook. USEPA, Office of Research and Development, Washington, EUA, EPA/625/R-94/001. 269 p.

- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1995 a) - Conducting risk-base corrective action for federally regulated ust petroleum releases. Washington. 15 p.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1995 b) - Hoe evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites – A guide for corrective action plan reviewers. Washington.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1996) - How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites. EPA/510-R-96-001, 1996.
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency - (1998) - Relatório Anual 1998 Report To Congress Ground Water and Drinking Water Chapters.
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1999 a) - <http://www.epa.gov/swerust/ltffacts.htm>
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1999 b) - <http://www.epa.gov/swerust1/overview.htm>
- EPA, U. S. Environmental Protection Agency (1999 c) – <http://www.epa.gov/swerust1/brwnfeld.htm>
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency (2003) - Overview of Federal Undeground Storage Tank Program. Disponível em [htt://www.epa.gov/swerust1/overview](http://www.epa.gov/swerust1/overview), acessado em 18 de julho de 2006
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency (2005) – Clean Up Leaks from underground storage tanks. February, 2005.
- EPA, U. S - Environmental Protection Agency (2006) - FY Mid year activity report form the underground storage tank. 20/06/2006.
- FARR, A.M.; HOUGHTALEN, R.J.; MCWHORTER, D.B.. (1990) – Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. Groundwater , v28, n1.
- FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente - www.feam.br
- FEENSTRA, S.;MACKAY, D.M.; CHERRY, J.A. (1991) - A Method for Assessing Residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples. Groundwater monitoring review. V11 p.128-136.
- FERNANDES, M. (1997) - Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
- FERNANDES, J.A. & MANCUSO, M. A. (Coord.) (2005) - Mapa de águas subterrâneas do Estado de São Paulo - Escala 1:1.000.000. São Paulo: CRH/DAEE/IG/IPT/CPRM. 119 p.
- FERREIRA, S. B. (1998) - Estudos Laboratoriais para a Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada. São Carlos. 216p. (Dissertação de Doutorado - EESC Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo).
- FERREIRA J., & ZUQUETTE, L.V. (1998) - Considerações Sobre as Interações entre Contaminantes Constituídos de Hidrocarbonetos e os Componentes do Meio Físico. São Paulo. Geociências São Paulo v 17, n 2, p.527-557.
- FETTER, C. W. (1988) - Applied Hydrology. Columbus, Charles E. Merrill Publishing Co. 592p.
- FETTER, C.W. (1999) - Contaminant Hidrogeology. 2 ed. New Jersey, PrenticeHali, mc. 500 p.
- FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D`ELIA, M.; PARIS, M. (2002) - Protección de la calidad del agua subterránea: guía para empresas de agua, autoridades municipales y agencias ambientales. Banco Mundial, Washington, 115 p.

- FREEZE, R.A. & CHERRY (1979) - Groundwater. Englewood Cliffs - Prentice Hall 604 p.
- FREEZE, R.A.; McWHORTER, D.B.; (1997) – A framework for assessing risk reduction due to DNAPL mass removal from low permeability soils. Groundwater, v35.
- FURTADO, M. (2005) - Remediação de solos. Para afastar o perigo que se esconde nos subterrâneos das grandes cidades, meios legais e econômicos devem fomentar obras de descontaminação. Química e Derivados, p.26-45, maio 2005.
- FURUSAWA, H.A; DANTAS, E.S.K.; COTRIM, M.E.B.; PIRES, M.A.F. (2002) - Arsenic and selenium evaluation in human consumption destination waters. In: SEVENTH RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY. 07 a 12 de abril, 2002, Florianópolis, Santa Catarina.
- GALLAS, J. D.F. (2000) - Principais métodos geofísicos e suas aplicações em prospecção mineral, hidrogeologia, geologia de engenharia e geologia ambiental. Rio Claro, 174p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- GALLAS, J.D.F.; MALAGUTTI, W.; PRADO, R.L.; TAIOLI, F. (2003) - Lixão do Alvarenga — Mapeamento da Pluma de Contaminação pelos Métodos Geofísicos. In: EIGHT INTERNATIONAL CONGRESS OF BRAZILIAN GEOPHYSICAL SOCIETY, Rio de Janeiro, 2003, Sociedade Brasileira de Geofísica.
- GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO – Publicação Petrobrás.
- GILLHAM, R.W. (1984) - The capillary fringe and its effect on water-table response, Journal Hydrology, 67:307-324.
- GLOEDEN, E. (1994) - Monitoramento da Qualidade da Águas das Zonas Não saturada e Saturada em Área de Fertirrigação. São Paulo 161p. (Dissertação de Mestrado- Instituto de Geociências - USP)
- GLOEDEN, E. (1999) - Gerenciamento de Áreas Contaminadas na Bacia Hidrográfica Guarapiranga São Paulo 225p. (Dissertação de Doutorado- Instituto de Geociências - USP)
- GOUVEIA, J. L. N. (2004) - Atuação de equipes de atendimento emergencial em vazamentos de combustíveis em postos e sistemas retalhistas. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GOVERNO DO ESTADO de SÃO PAULO (2005) – Mapa das águas subterrâneas do Estado de São Paulo – escala 1:1.000.000 – Nota explicativa – Governo do Estado de São Paulo - Conselho estadual de recursos hídricos.
- GUIGUER, N. (1996) - Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo por Vazamentos em Postos de Abastecimento. Waterloo Hydrology, Inc. Waterloo, Canadá. 356 p.
- HAMED, M.M; BEDIENT, P.B.; (1997) – On the performance of computational methods for the assessment risk from ground water contamination. Groundwater, v35.
- HARRIS, D. C. (1999) - Análise Química Quantitativa. New York, N.Y. W.H.Freeman and Company.
- HIRATA, R. C. A. (1994) - Fundamentos e estratégias de proteção e controle da qualidade das águas subterrâneas: estudo de casos no estado de São Paulo. (Tese de Doutorado, Igc - USP, inédita). 195 p.
- HIRATA, R; BASTOS, C; ROCHA G. (coord) (1997) - Mapeamento da vulnerabilidade e risco de poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo. IGSM/CETESB/DAEE. 2v.

- HIRATA, R. C. A, & FERREIRA, L. M. R. (2001) - Os aquíferos da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê: disponibilidade hídrica e vulnerabilidade à poluição. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, SP, nº. 31, v. 1, p. 43-50.
- HIRATA, R. C. A.; SUHOGUSOFF, A. V.; FERNANDES, A. J. (2007) - Groundwater resources in the state of São Paulo (Brazil): the application of indicators. In: Academia Brasileira de Ciências. Rio de Janeiro, 2007. Anais... Rio de Janeiro, AABC. v. 79, n.1, p. 141 – 152. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Indicadores. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>
- HULLING, S.G.; WEAVER, J.W. (1991) – Dense Nonaqueous phase liquids. Ground water Issue Paper. EPA/540/4-91-002.
- INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. www.inpe.br
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2003) - www.ibge.gov.br
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2005) – Base de informações do censo demográfico. IBGE - Rio de Janeiro.
- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1981) - Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Vols. 1 e 2.
- IRITANI, M. (1998) - Modelação matemática tridimensional para a proteção das captações de água subterrânea. (Tese de Doutorado, Igc/USP). 193p.
- JOHNSON, P.; HERTZ, M.B.; BYERDS, D.I.; (1990 b) – Estimates for hydrocarbon vapor emissions from service stations remediations and buried gasoline-contaminated soils. Petroleum contaminated soils, v.III, Kosteki, P. T.; e Clabrese, E.J.; eds, Lewis Publishers, Chelsea, MI p.295-326.
- JONSHON, P.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; COLTHART, (1990 a) – Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon-contaminated soil by in situ soil venting. Ground Water v.28.
- KAIPPER, B.I.A. (2003) - Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
- KREAMER, D.K.; Stetzback, K.J.; (1990) – Development of a standard pure – compound base gasoline mixture for use as a reference in field and laboratory experiments. Groundwater Monitoring Review, spring, p 135- 145.
- LAGREGA, M.D; Buckingham, P.L; EVANS, J.C. (1994) - Hazardous Waste Management. Mc graw-hill, Inc. USA. 1.146p.
- LIMA, A.A. (2004) – Hidrogeologia do sistema aquífero Bauru no município de São José do Rio Preto (SP). Dissertação de mestrado Igc Unesp – 82p.
- LOPES, M. (2000) - Posto de gasolina: instalação só com a autorização da ANP. Folha do Meio Ambiente, edição 105, junho 2000.
- MACÊDO, J. A. B. (2000) - Águas & Águas. 2 a revisão, Ortofarma, Juiz de Fora.
- MARINELLI, F.; DURNFORD, D.S. (1996) – LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment. Groundwater, v.35.
- McCRAY, J.E.; FALTA, R.W. (1997) – Numerical simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination. Ground water v.35.
- MAXIMIANO A.M.S. (2001) - Determinação de Níveis Aceitáveis no Ambiente para Hidrocarbonetos Utilizando o Procedimento de Ações Corretivas Baseadas no Risco (RBCA) Aplicação para a Cidade de São Paulo. São Paulo 121 p. (Dissertação de Mestrado- Instituto de Geociências - USP)
- MAZÁC, O.; BENES, L.; LANDA, 1.; MASKOVA, A. (1990) - Determination of the extent of oil contamination in groundwater by geoelectrical methods. Geotechnical and Environmental Geophysics, Oklahoma, v.2, p.107-112.

- MENDES, R., (1993) - Exposição Ocupacional ao Benzeno e Seus Efeitos Sobre a Saúde dos Trabalhadores. Revista da Associação Médica do Brasil, 39:249-256.
- MILLS, W.B.; JOHNSON, K.M.; LIU, S.; LOH, J.K.; LEW, C.S. (1996) – Multimedia risk based soil cleanup at a gasoline contaminated site using vapor extraction. Groundwater Monitoring Review, summer, p 168-178.
- MIHELIC (1990) – Modeling the potential effect of additives on enhancing the solubility of aromatic solutes contained in gasoline. Groundwater Monitoring Review, summer, p 133-137.
- MILLER, A. D. (2001) - Remediação de fase livre de gasolina por bombeamento duplo: Estudo de Caso - São Paulo 133 p. (Dissertação de Mestrado- Instituto de Geociências - USP)
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (2004) - PORTARIA 518/GM em 25 de março de 2004.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL - www.nrc-cnrc.gc.ca/main_e.html
- NICOLETTI, A. (2000) - Avaliação do uso da atenuação natural como alternativa de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo: o caso de dois postos de abastecimento de combustíveis. Monografia de formatura - Instituto de Geociência, São Paulo.
- OGIHARA, S.H. (2000) – Avaliação de investigação ambiental e tecnologia de intervenção aplicadas em uma área industrial com elevadas concentrações de hidrocarbonetos. (Dissertação de mestrado). USP- Igc.
- OLIVEIRA, E. de; CLEARY, R. W.; CUNHA, R. C.A; PACHECO, A (1991) - Gasoline Hydrocarbons: Groundwater Pollution Potential in Metropolitan São Paulo. Water Science and Technology, 11: 189-200.
- OLIVEIRA, E. (1992) - Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Tanques de Armazenamento Subterrâneos. São Paulo 112 p.(Dissertação de Mestrado- Instituto de Geociências - USP)
- OLIVEIRA, E. (1997) - Ethanol flushing of gasoline residuals - microscale and field scale experiments. (Tese de doutorado em Ciências da Terra, Universidade de Waterloo, Canadá).
- OLIVEIRA, L. I. & LOUREIRO, C. O., (1998) - Contaminação de Aquíferos por Combustíveis Orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar. In: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 21 Abril 2000 <<http://www.abas.org/congressos>.
- OLIVEIRA, L.M. & CAMOS, J.E.G. (2004) - Parâmetros Hidrogeológicos do Sistema Aquífero Bauru na Região de Araguari / MG: Fundamentos para a gestão do sistema de abastecimento de água. RBG. v. 34, p. 213-218.
- PACHECO, A. (1984) - Análise das características e da legislação para uso e proteção das águas subterrâneas em Meio Urbano, Município de São Paulo. (Tese de Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PEREIRA, M. A.C. (2000) - Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PORTELA FILHO, C.V.; FERREIRA, F.J.F.; ROSA FILHO, E.F.; ROSTIROLLA, S.P. (2005) - Compartimentação magnética-estrutural do sistema aquífero Serra Geral e sua conectividade com o sistema aquífero Guarani na região central do Arco de Ponta Grossa (Bacia do Paraná). RBG, v.35, p.396-381.

- REBOUÇAS, A. O.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. (2002) - Águas Doces no Brasil, Capital Ecológico, Uso e Conservação, São Paulo, Escritura Editora, 1999, 717p.
 REBOUÇAS, A. O., BRAGA, B., TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação. 2.ed. ver, e amp. São Paulo: Escrituras, 2002. 702p.
- REBOUÇAS, A.C. (1978) – Potencialidade hidrogeológica dos basaltos da bacia do Paraná no Brasil. In: Congresso Brasileiro de Geociências, 30. Recife, 1978. Anais. Recife, SBG, V.6, p.2963-2976.
- REBOUÇAS, A. O. A (2002) - Política nacional de recursos hídricos e as águas subterrâneas. Ver. Águas Subterrâneas nº 16, 1-13, maio 2002.
- RICCOMINI, C. (1989) – O Rift continental do sudeste do Brasil. Tese de doutorado, Igc USP) 256 p.
- RICCOMINI, C. & COIMBRA, A. M.; (1992) – Geologia da Bacia sedimentar de São Paulo. In:Ferreira, A.A.;Alonso,U.R.;Luz,P.L.(ed), Solos da cidade de São Paulo, São Paulo: ABMS/ABEF, p.37-94.
- ROCHA, E.C. (1997) - Desenvolvimento de métodos de preparação de amostras de pesticidas organoclorados e compostos orgânicos voláteis, em uma única etapa, para análise por cromatografia gasosa. Tese (Doutorado) - Unicamp, Campinas.
- ROCHA, E. C.; VALENTE, A. L. P. (2000) - Extração e pré-concentração de compostos orgânicos voláteis por permeação em membranas para análise cromatográfica. Química Nova, 23(1), p.94-97.
- ROCHA, G. (coord) (2005) – Mapas das águas subterrâneas do Estado de São Paulo – Escala 1:1.000.000. São Paulo: CRH/DAEE/IC/IPT/CPRM. 119p.
- RODRIGUES JR., J. J.(2003) - Proposta Metodológica para Gerenciamento de Áreas Contaminadas: uma Aplicação no estado do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro: PPE/COPPE/UFRJ, 2003.
- SÃO PAULO (Estado).- Decreto estadual nº 8.468 de 8 de setembro de 1976. Disponível em: <http://siqam.cetesb.sp.gov.br/sma/> Acesso em: 22/01/2006.
- SÃO PAULO - (Estado) - Sistema integrado de gerenciamento de recursos hídricos de São Paulo. Disponível em <http://www.siqrh.sp.gov.br/>
- SÃO PAULO (Estado) - Secretaria do Meio Ambiente, Decretos Estaduais n OS 47.397 e 47.400, de 05 de Dezembro de 2002. Disponível em http://www.ambiente.sp.gov.br/leis_internet/estadual/txt_decreto.htm
- SÃO PAULO (Estado). Lei estadual nº 6.134 de 2 de junho de 1988. Disponível em :<http://rda.znc.com.br/leislacao/lei20/leqisview>
- SÃO PAULO (Estado). Lei nº 11.929 de 12 de abril de 2005. Disponível em < <http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/11929.pdf>
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Recursos Hídricos, DAEE inicia cadastramento de grandes usuários. Disponível em <<http://www.dae.s.gov.br/autorizaefiscalizacao/index.htm>
- SÃO PAULO (Estado). Centro de Vigilância Sanitária. Resolução SS-45 de 31 de janeiro de 1992 da Vigilância Sanitária do Estado. Disponível em < <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/leislacao.html> >
- SÃO PAULO (Estado). Centro de Vigilância Sanitária. Resolução SS-4 de 10 de janeiro de 2003 da Vigilância Sanitária do Estado. Disponível em < <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/leislacao.html>
- SAUCK, W.A.; ATEKAWANA, E.; NASH, M. (1998) - High Conductivities associated with LNAPL plume imaged by integrated by geophysical techniques. Journal of

- Environmental and Engineering Geophysics Publications, Colorado, v.2, n.3, p. 203.
- SAUCK, W.A. (2000) - A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. *Journal of Applied Geophysics*, Amsterdam, v.44, n.2, p. 151-165.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M., (1993) - *Environmental organic chemistry*, John Wiley Inc. USA, 681 p.
- SCHWILLE F. (1984) - Migration of organic fluids immiscible with water. *Pollutants in Porous Media, Ecol. Stud.*; 47:27-48
- SCHWILLE F. (1988) - *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments*. Lewis Publishers, 146.
- SEADE – Fundação sistema estadual de análise de dados – www.seade.gov.br
- SEMASA - Serviço Municipal de Saneamento Ambiental (2003 a) - Lei Municipal nº 8.498 de 21 de maio de 2003.
- Disponível em: http://www.semasa.sp.gov.br/admin/biblioteca/docs/pdf/LEIM_U_N8498.03.pdf
- SEMASA - Serviço Municipal de Saneamento Ambiental (2003 b) - Lei Municipal nº 8.499 de 21 de maio de 2003. Disponível em-
http://www.semasa.sp.gov.br/admin/biblioteca/docs/pdf/LEI_MU_N_8499.03.pdf
- SEMASA - Serviço Municipal de Saneamento Ambiental (2004) - Decreto Municipal nº 15.091 de 8 de julho de 2004. Disponível em
http://www.semasa.sp.gov.br/admin/biblioteca/docs/pdf/DECMUN_15091_04.pdf
- SILVA, F.P.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R.; (2003) – Perfis de referência do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo, *RBG*, v.22. N. Especial. P.21-31.
- SILVA, R.F.G. (2007) - *GESTÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS E CONFLITOS AMBIENTAIS: O CASO DA CIDADE DOS MENINOS – Dissertação - RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL (dezembro/2007)*.
- SILVA, R.L.B.; BARRA, O.M.; MONTEIRO, T. O.N., BRILHANTE, O. M. (2002) - Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis conseqüências para a saúde pública no município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, v.18 nº6, 1-13 nov-dez, 2002.
- SINDICON - Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e de Lubrificantes - História da distribuição. Disponível em-
http://www.sindicom.com.br/historia/fm_historia.htm
- SPILBORGS, M.C.F. (1997) - *Biorremediação de Aquífero Contaminado com Hidrocarboneto*. São Paulo. 147 p (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências - USP)
- SRACEK, O; ALEIDA, R. M.R. (1996) - Atenuação natural de compostos orgânicos. *Saneamento Ambiental*, nº 79, P.29-37, agosto 2001.
- SOLOMONS, T.W.(1996) - *Organic Chemistry*. New York. Wiley. 1218 p.
- SRHSO - SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS, SANEAMENTO E OBRAS. DAEE – DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA (2002) - *Relatório de Situação dos Recursos Hídricos do Estado de São Paulo – Plano Estadual de Recursos Hídricos*. São Paulo: DAEE, 2002. 119 p. il.
- UNESCO - United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (2001) - *Internationally shared (transboundary) aquifer resources management (ISARM); their significance and sustainable management*. Disponível em: <
<http://unesdoc.unesco.org/images/O024386e.pdf> > Acesso em 22/09/2005.

- UNIDO - United Nations Industrial Development Organization, Itália (1999) - Report on Pollution and Remediation in Brazil, may 1999.
- VIDAL, A., (2002) - Estudo Hidrogeológico do Aquífero Tubarão na área de afloramento da porção central do Estado de São Paulo. (Tese de Doutorado, Igc UNESP). 121 p.
- VOGT, C. - História do petróleo no Brasil. Disponível em: < <http://www.consciencia.br/reportagens/petroleo/pet06.shtml>
- WHI – WATERLOO HYDROGEOLOGIC INC. (sem data). Aquifer Test. User's manual. Waterloo Hidrogeologic Inc., Waterloo, Canadá. 176 p.
- WIEDEMEIER, T.H.; SWASON, M.A.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E.; (1996) – Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTXE) in ground water. Groundwater Monitoring Review, summer, p.186-193.
- WILSON, J., CONRAD, S., MASO, S., PEPLINSKI, W., HAGAN, E. (1990) – Laboratory Investigation Of Residual Liquid Organics from Spills, Leaks and the Disposal of Hazardous Wastes in Groundwater, EPA/600/6-90/004. Ada: USEPA, 1990, 267.
- WILSON, J. B., BRONW, R.A.; (1989) – In situ bioreclamation: a cost effective technology to remediate subsurface organic contamination. Ground water monitoring Review, winter, p 173-179.
- ZIMBRES, E. (2000) - Guia avançado sobre águas subterrâneas. Faculdade de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.meioambientejrj.br/agua/guia/aguasubterranea.htm>

ANEXO A

VISTORIA TECNICA

Auto Posto: _____

Data: / /

Endereço: _____

Cidade: _____

Estado: _____

Resp do posto: _____

Telefone: _____

1-Início das atividades do posto.

Data: / / (estimada)

Observações: _____

2-Uso anterior do terreno onde encontra-se o posto (em operação):

Residencial

Industrial

Sem uso

Comercial

Outro posto

Outros

Observações: _____

3-Houveram reformas no posto:

SIM

Quais:

Motivo:

data: / /

Quais:

Motivo:

data: / /

Quais:

Motivo:

data: / /

NÃO

SEM INFORMAÇÕES

Observações: _____

4- Situação anterior das instalações do posto (no caso de ter havido reformas no mesmo)

Observar posições atuais dos tanques, bombas, linhas e etc.

5-Horário de funcionamento do posto: _____

Número de funcionários do posto: _____

6-Área estimada do posto: m².

7- Históricos de vazamentos.

Data: / /

Tipo de produto:

Vol. Estimado:

Data: / / Tipo de produto: Vol. Estimado:
Data: / / Tipo de produto: Vol. Estimado:
Houve reclamações de
vizinhos? _____
Houve visita de órgão ambiental? _____
Observações: _____

8-Atividades do posto.

8.1) Possui lavagem de automóveis?

SIM

De que tipo? _____

Utiliza querosene? _____

Outros solventes? _____ Qual? _____

A água utilizada na lavagem é proveniente de onde?

Poço Qual a profundidade? _____

Onde esta localizado? _____

Rede publica de abastecimento _____

Qual? _____

NÃO

8.2) Possui troca de óleo?

SIM

De que tipo? _____

O óleo queimado é armazenado onde?

Destinação do óleo queimado?

NÃO

8.3) O posto possui caixa separadora água/óleo?

SIM

Que tipo? _____

Condições de funcionamento: _____

Presença de:

Óleo

Resíduos

Trincas/rachaduras

NÃO

8.4) O posto possui outras atividades?

SIM

Qual? _____

NÃO

9- O posto possui poço de abastecimento?

SIM

Onde? _____

Qual a profundidade? _____

Que Tipo? _____

As águas provenientes destes poços são utilizadas pra que?

NÃO

10- Tipo de piso do posto.

Área de distribuição:

Área de tancagem:

Troca de óleo:

Área da lavagem:

Arredores: _____

Condições do piso:

11- Há manchas superficiais no piso do posto?

Área de abastecimento

Área de descarregamento

Área de lavagem

Troca de óleo

Outras áreas

12- Características do armazenamento e distribuição de combustíveis do posto.

12.1) TANQUES

NÚMERO TANQUE	PRODUTO	VOLUME (L)	ANO	TIPO	SUMP	SPIL CONTAINMENT	CONDIÇÕES DO SPIL CONTAINMENT

Há descarga de combustíveis a distância?

SIM Condições?

NÃO

Você observou vazamentos/problemas durante o descarregamento de combustível?

SIM

NÃO

Observações: _____

12.2) BOMBAS

N. BOMBA	PRODUTO	TANQUE	TIPO	SUMP	CONDIÇÕES DA BOMBA	ANO

Você observou vazamentos/problemas durante o abastecimento de veículos?

SIM

NÃO

Observações: _____

13) O posto possui canaletas perimetrais?

SIM

Estado de conservação: bom ruim

Presença de Resíduos?

Condução das águas para:

Caixa separadora

Sistema público de esgoto

Sistema público de águas subterrâneas

Céu aberto (rua, meio-fio etc)

NÃO

14- O posto possui "Controle de Estoque"?

SIM Régua de medição telemed outros

NÃO

15- Tipo de solo.

Argila Argila arenosa

Areia Areia argilosa

Silte Material rochoso

Outros Qual?

16- Profundidade do Nível d' água?

17- Há variações sazonais (NA)?

18- Há corpos superficiais nos arredores do posto?

SIM Qual? _____

A que distância do Posto? _____

NÃO

19- Características do entorno.

Residencial A que distância do posto?

Comercial A que distância do posto?

Agrícola A que distância do posto?

Industrial A que distância do posto?

Outros A que distância do posto?

20- Há poços de abastecimento nos arredores do posto?

SIM

Onde? _____ Qual

profundidade? _____

a

Que tipo?

As águas provenientes destes poços são utilizadas pra que?

NÃO

21- Há rede de abastecimento publica na região?

SIM

Qual? _____

Esta rede abastece o posto? _____

NÃO

22- Há contaminação no solo?

SIM

Qual é o contaminante? _____ A que profundidade? _____

Onde? _____

NÃO

23- Há contaminação nas águas subterrâneas?

SIM Qual é o contaminante? _____

Há fase livre? _____

Onde? _____

Qual a espessura da fase livre? _____

A fase livre extrapola os limites do posto?

NÃO ÿ

24-Há a ingestão das águas subterrâneas?

Por quem?

A partir de que poço?

25-Classificação de postos de serviços conforme o ambiente em torno /ABNT/NBR 13.786. A classe é definida pela análise do ambiente em torno do posto de serviços, numa distância de 100 m a partir de seu perímetro. Identificado o fator de agravamento no ambiente em torno, o posto será classificado no nível mais alto, mesmo que haja apenas um fator desta classe.

Classe 0	
Quando não possuir nenhum dos fatores de agravamento das classes seguintes	
Classe 1	
Rede de drenagem de águas pluviais	
Rede subterrânea de serviços (água, esgoto, energia elétrica, telefone, etc)	
Fossa em áreas urbanas	
Edifício multifamiliar com até quatro andares	
Classe 2	
Asilo	
Edifício multifamiliar com mais de quatro andares	
Favela em cota igual ou superior a do posto	
Edifício de escritórios comerciais com quatro pavimentos	
Poço de água, artesiano, ou não, para consumo doméstico	
Casas de espetáculos ou templo	
Escola	
Hospital	
Classe 3	
Favela com cota inferior a do posto	
Metrô em cota inferior a do solo	
Garagem residencial ou comercial construída em cota inferior a do solo	
Túnel construído em cota inferior a do solo	
Edificação residencial, comercial ou industrial, construída em cota inferior a do solo	

Atividades industriais e operacionais de risco (armazenamento e manuseio de explosivos, bem como locais de descarga de inflamáveis líquidos-bases e terminais)	
Água de subsolo utilizada para o abastecimento público da cidade (independente do perímetro de 100 m)	
Corpos naturais superficiais de água, bem como seus formadores, destinados a: -abastecimento doméstico -proteção das comunidades aquáticas -recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho)	
-irrigação -criação natural e /ou intensiva de espécies destinadas á alimentação humana (CONAMA N°20)	

25-Croqui do posto:

26-Croqui dos arredores (não esquecer de local neste croqui as caixas de visitas – esgoto, telefone, águas pluviais etc - e fazer medições de explosividade nas mesmas, quando possível.). ATENÇÃO! As caixas de telefone só poderão ser abertas em conjunto com o responsável técnico da empresa de telefonia da região.

OBSERVAÇÕES

GERAIS: _____

Responsável:

Visto:

ANEXO B

ANEXO C