

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO
- BORREIRO – NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

EDUARDO SANBERG

Orientador DR. ARI ROISENBERG
Co-orientador DR. ANTÔNIO PEDRO VIERO

COMISSÃO EXAMINADORA

Dra. Teresinha Guerra

Dra. Sônia Maria Barros de Oliveira

Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito para obtenção do Título de
Mestre em Geociências.

Inclui Versão digital em CD ROM

2003

Sanberg, Eduardo.

Comportamento dos Contaminantes nos Solos e Águas Subterrâneas em Depósito de Resíduos do Refino de Petróleo - Borreiro – na Refinaria Alberto Pasqualini, RS/ Eduardo Sanberg. - Porto Alegre: UFRGS, 2003.

[143 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2003.

1. Geoquímica. 2. Contaminação. 3. Solos. 4. Água Subterrânea. 5. Hidrocarbonetos. 6. Metais. 7. Petróleo I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grün CRB10/1113

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai e minha mãe, sem eles a maioria das coisas dessa vida não teriam sentido;

Aos meus irmãos Marcelo e Débora, que sempre estão do meu lado;

Aos meus orientadores Ari Roisenberg e Antônio Pedro Viero, que no decorrer desses 26 meses me incentivaram a conhecer as realizações que somente muito trabalho pode propiciar;

Ao João, pela força técnica, bom humor, disposição e amizade;

Aos meus professores e colegas de trabalho;

À essencial CAPES, Fundação de fomento à minha bolsa de pesquisa;

À Refinaria Alberto Pasqualini e sua equipe técnica;

Às pessoas que pelos mais diversos motivos ficaram no passado, mas vivem forte nos meus pensamentos e no meu coração;

E enfim, aos meus amigos do presente, que não esquecem de mim mesmo após longos períodos de ausência e isolamento para realização deste trabalho.

Beijos, abraços e muito obrigado a todos vocês...

À Ricardo, Marli, Marcelo e Débora.

“A imaginação é mais importante que o saber”.

(Albert Einstein)

SUMÁRIO

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Localização e Vias de Acesso | 3 |
| 1.2 Aspectos Sócio Econômicos | 6 |
| 1.3 Clima | 7 |
| 2. OBJETIVOS..... | 9 |
| 3. METODOLOGIA DE TRABALHO..... | 10 |
| 3.1 Levantamento Bibliográfico: | 10 |
| 3.2 Levantamento plani-altimétrico | 11 |
| 3.3 Sondagens com amostragem (PA) | 11 |
| 3.4 Poços de monitoramento (PM) | 12 |
| 3.5 Sondagens exploratórias (ST) | 14 |
| 3.6 Testes de recuperação | 15 |
| 3.7 Classificação dos resíduos sólidos | 15 |
| 3.8 Ensaio de Lixiviação de Resíduos..... | 16 |
| 3.9 Ensaio de Solubilização de Resíduos..... | 17 |
| 3.10 Amostragem de resíduos sólidos (solos e sedimentos)..... | 17 |
| 3.11 Amostragem de águas subterrâneas | 18 |
| 3.12 Análises Químicas de compostos orgânicos e metais pesados | 18 |
| 3.13 Determinação quantitativa de compostos voláteis (VOCs) | 20 |
| 4. ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS | 21 |
| 4.1 Geologia Regional..... | 21 |
| 4.2 Características geológico-geotécnicas da Refinaria e da área do Borreiro | 26 |
| 4.2.1.Geologia da área da Refinaria | 26 |
| 4.2.2.Geologia da área do Borreiro | 29 |
| 4.3 Hidrogeologia da região metropolitana de Porto Alegre | 44 |
| 4.3.1.Hidrogeologia da área da Refinaria e do Borreiro | 45 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5. CONCEITOS TEÓRICOS..... | 55 |
| 5.1 Introdução.. | 55 |
| 5.2 Caracterização das fases de contaminação..... | 56 |
| 5.2.1.Fase livre | 56 |
| 5.2.2.Fase dissolvida | 58 |
| 5.2.3.Fase adsorvida..... | 50 |
| 5.2.4.Fase residual..... | 64 |
| 5.2.5.Fase gasosa | 64 |
| 5.3 Mecanismos de transferência de contaminantes | 65 |
| 5.4 Atenuação natural..... | 66 |
| 6. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS DADOS..... | 68 |
| 6.1 Resíduos Sólidos | 68 |
| 6.1.1.Contaminantes na Massa Bruta..... | 68 |
| 6.1.1.1.Cromo..... | 73 |
| 6.1.1.2.Chumbo..... | 76 |
| 6.1.1.3.Mercúrio..... | 79 |
| 6.1.1.4.Cádmio..... | 83 |
| 6.1.1.5.Bário..... | 86 |
| 6.1.1.6.Conteúdo de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo nos Sedimentos do Borreiro | 89 |
| 6.1.2.Conteúdo de contaminantes Extrato do Lixiviado dos Sedimentos da Área do Borreiro – Testes de Lixiviação. | 90 |
| 6.1.2.1.Cromo..... | 94 |
| 6.1.2.2.Mercúrio | 95 |
| 6.1.2.3.Chumbo. | 96 |
| 6.1.2.4.Cádmio..... | 98 |
| 6.1.2.5. Bário | 99 |
| 6.1.3.Composição química do Extrato de Solubilização dos Sedimentos da Área do Borreiro – Testes de Solubilização..... | 100 |
| 6.1.4.Enquadramento dos Sedimentos do Borreiro na classificação de resíduos sólidos (NBR-10.004 da ABNT) | 110 |
| 6.2 Conteúdo de metais pesados e hidrocarbonetos totais de petróleo nas águas subterrâneas..... | 111 |

| | | |
|-----------|----------------------------------------------------------------|------------|
| 6.3 | Dispersão dos contaminantes orgânicos na área do Borreiro..... | 113 |
| 6.3.1. | Fase Livre..... | 113 |
| 6.3.2. | Fase Dissolvida | 114 |
| 6.3.3. | Fase Adsorvida..... | 114 |
| 6.3.4. | Fase Residual | 115 |
| 6.3.5. | Fase Gasosa | 115 |
| 6.4 | Dispersão dos metais na área do Borreiro..... | 116 |
| 6.4.1. | Metais nas fases livre e residual..... | 116 |
| 6.4.2. | Metais e fase adsorvida | 117 |
| 6.4.3. | Metais e a fase dissolvida..... | 117 |
| 6.5 | Atenuação Natural..... | 118 |
| 7. | CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 120 |
| 8. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 124 |
| 9. | ANEXOS | 130 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 3.1: Atividades executadas..... | 10 |
| Tabela 3.2: Limites de detecção de metais pelo método espectrofotometria de absorção atômica..... | 19 |
| Tabela 4.1. Características gerais das unidades gonduânicas da Bacia do Paraná (modificado de Holz e De Ros, 2000)..... | 22 |
| Tabela 4.2: Valores de background na área da Refinaria..... | 29 |
| Tabela 4.3: Coordenadas locais, cotas do terreno e do nível estático dos poços utilizados no modelamento numérico da superfície potenciométrica do aquífero no Borreiro..... | 46 |
| Tabela 4.4: Dados de condutividade hidráulica do aquífero e velocidade de fluxo das águas subterrâneas..... | 53 |
| Tabela 5.1: Solubilidades teóricas de hidrocarbonetos (API 2000)..... | 57 |
| Tabela 5.2: Características e propriedades das montmorilonitas, ilitas e caolinitas (adaptado de Deutsch, 1997)..... | 61 |
| Tabela 5.3: Afinidades geoquímicas de argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe com cátions. (adaptado de Alloway, 1990)..... | 62 |
| Tabela 6.1. Conteúdo de metais, cloro e TPH na massa bruta das amostras de sedimentos..... | 70 |
| Tabela 6.2. Valores de referência para TPH e metais em sedimentos de áreas industriais propostos pela Norma Holandesa (STI) e teores máximos no Borreiro...73 | 73 |
| Tabela 6.3. Valores de referência para metais em sedimentos de áreas industriais propostos pela CETESB (2001) e teores máximos nas amostras do Borreiro..... | 73 |
| Tabela 6.4. Conteúdo de metais, arsênio e flúor no extrato de testes de lixiviação em sedimentos da área do Borreiro..... | 92 |
| Tabela 6.5. Composição química do extrato de solubilização nos sedimentos da área do Borreiro..... | 102 |
| Tabela 6.6. Conteúdo de metais e hidrocarbonetos de Petróleo nas águas subterrâneas da área do Borreiro..... | 112 |
| Tabela 6.7: Valores de VOC's nos poços de monitoramento..... | 116 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1: Localização geral da área estudada..... | 4 |
| Figura 1.2. Localização da área do Borreiro, com destaque para as áreas de ampliação da REFAP, do horto florestal, reserva biológica e da Bacia de Aeração (BAE)..... | 5 |
| Figura 3.1. Mapa topográfico da área do Borreiro com cotas relativas ao nível do mar..... | 11 |
| Figura 3.2. Características construtivas dos poços de monitoramento..... | 13 |
| Figura 3.3: Seqüência de ações determinadas pela NBR-10.005 para obtenção do extrato lixiviado de amostras de resíduos sólidos..... | 16 |
| Figura 4.1: Mapa Geológico da área da Refinaria..... | 27 |
| Figura 4.2.: Mapa de pontos..... | 31 |
| Figura 4.3: Descrições das sondagens..... | 37 |
| Figura 4.4 Mapa de isópacas de aterro..... | 37 |
| Figura 4.5: Mapa de localização das seções geológicas..... | 38 |
| Figura 4.6: Seções geológicas..... | 39 |
| Figura 4.7: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais dos poços de monitoramento..... | 47 |
| Figura 4.8: Superfície potenciométrica das águas subterrâneas no Borreiro, demonstrando a direção geral de fluxo Nordeste..... | 53 |
| Figura 5.1: Dispersão dos contaminantes no solo e subsolo..... | 56 |
| Figura 5.2: Relação do teor com dispersão espacial para as diferentes fases de contaminação..... | 59 |
| Figura 5.3: Estrutura esquemática de argilomineral com cátions adsorvidos. (adaptado de Deutsch, 1997)..... | 61 |
| Figura 5.4: Adsorção de cátions por matéria orgânica. | 63 |
| Figura 5.5: Destino e processos de transporte de contaminantes no meio ambiente (Day, 2001)..... | 66 |
| Figura 6.1. Distribuição vertical do conteúdo de Cromo nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada..... | 74 |
| Figura 6.2. Distribuição de cromo nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem..... | 76 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 6.3. Distribuição vertical do conteúdo de Chumbo nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada..... | 77 |
| Figura 6.4. Distribuição de chumbo nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem..... | 79 |
| Figura 6.5. Distribuição vertical do conteúdo de mercúrio nas amostras de sedimentos do Borreiro nas sondagens realizadas..... | 80 |
| Figura 6.6. Distribuição de mercúrio nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem..... | 82 |
| Figura 6.7. Distribuição vertical do conteúdo de Cádmio nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada..... | 83 |
| Figura 6.8. Distribuição de cádmio nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem..... | 85 |
| Figura 6.9. Distribuição vertical do conteúdo de Bário nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada..... | 87 |
| Figura 6.10. Distribuição de Bário no Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem..... | 89 |
| Figura 6.11. Mapa de distribuição de TPH nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração em cada sondagem..... | 90 |
| Figura 6.12. Teores de cromo no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos..... | 94 |
| Figura 6.13. Diagrama binário mostrando a fraca correlação do conteúdo de cromo na matéria bruta e no extrato do lixiviado dos sedimentos do Borreiro..... | 95 |
| Figura 6.14. Teores de mercúrio no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos..... | 95 |
| Figura 6.15. Diagrama binário mostrando a ausência de correlações entre o conteúdo de mercúrio na massa bruta e no extrato do lixiviado e os dois grupos de amostras de sedimentos no Borreiro..... | 96 |
| Figura 6.16. Teores de chumbo no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos..... | 97 |
| Figura 6.17. Diagrama binário mostrando a falta de correlação entre o conteúdo de chumbo na massa bruta e no extrato do lixiviado, bem como os dois grupos de amostras de sedimentos do Borreiro..... | 97 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 6.18. Teores de cádmio no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos..... | 98 |
| Figura 6.19. Diagrama binário mostrando dois grupos de amostras no Borreiro e a correlação positiva entre o conteúdo de cádmio na massa bruta e no extrato de lixiviação | 99 |
| Figura 6.20. Teores de bário no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos..... | 100 |
| Figura 6.21. Diagrama binário mostrando a boa correlação positiva entre o conteúdo de bário na massa bruta e no extrato de lixiviação dos sedimentos do Borreiro..... | 100 |
| Figura 6.22. Teores de cloro, flúor, zinco e sulfato no extrato solubilizado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com os valores máximos em resíduos sólidos inertes..... | 107 |
| Figura 6.23. Teores de alumínio, ferro, cromo e manganês no extrato solubilizado dos sedimentos do Borreiro em comparação com os valores máximos de resíduos sólidos inertes..... | 108 |
| Figura 6.24. Teores de chumbo, bário, cádmio e mercúrio no extrato solubilizado dos sedimentos do Borreiro em comparação com os valores máximos de resíduos sólidos inertes..... | 109 |
| Figura 6.25. Localização das áreas de maior impacto por contaminantes oriundos das disposições de resíduos do refino de petróleo..... | 110 |
| Figura 6.26: Oscilações do nível freático e sua influência na distribuição dos contaminantes..... | 119 |

LISTA DE FOTOS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Foto 3.1: Perfuração com trado mecânico..... | 12 |
| Foto 3.2: Instalação de poço de monitoramento..... | 14 |
| Foto 4.1: Resíduos de borra sólida aflorantes próximo ao poço PM2..... | 43 |
| Foto 4.2: Registro de fase livre (borra líquida) nas adjacências do ponto PA15..... | 43 |
| Foto 6.1: Fase livre detectada no poço OPM2..... | 113 |

ANEXOS

| | |
|----------------------------------------------------|-----|
| Anexo A: Ensaio de Rebaixamento..... | 130 |
| Anexo B: Versão digital da Dissertação..... | 143 |

RELAÇÃO DE ABREVIATURAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas.
BAE Bacia de Aeração.
CTC Capacidade de Troca de Cátions.
DIPE Di-isopropil éter.
dNAPL *Dense non-aqueous phase liquids*
ETBE Terc-butil éter
INAPL *Light non-aqueous phase liquids*
MTBE *Methyl tertiary-butyl ether*
NAPL *Non-aqueous phase liquids*
PAH Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PM Poço de Monitoramento
PA Ponto com amostragens
REFAP Refinaria Alberto Pasqualini S.A.
ST Sondagem de Reconhecimento
TAME Terc-amil metil éter.
TBA Terc-butil álcool.
USEPA *United States Environmental Protection Agency*
VOC's Volatile Organic Compounds

Resumo

Resíduos do refino de petróleo dispostos no meio ambiente representam fontes de contaminação por metais pesados e hidrocarbonetos para solos, subsolos, águas superficiais e subterrâneas.

O presente estudo foi realizado na área designada Borreiro da Refinaria Alberto Pasqualini, RS – REFAP, onde nas décadas de '70 e '80 foram depositados resíduos do refino de petróleo (borra) intercalados com camadas de aterros em volume total da ordem de 100.500 m³. O uso da área cessou há cerca de 20 anos, estando os materiais, desde então sujeitos aos mecanismos de atenuação natural.

É objetivo do trabalho avaliar a situação da área, relacionando e descrevendo as interações dos sedimentos e das águas subterrâneas com os contaminantes.

Para caracterização geológica e hidrogeológica da área foram realizadas 35 sondagens e construídos 6 poços de monitoramento com profundidades de 5 a 7 metros. Visando avaliar a contaminação do meio ambiente pela disposição de borra, foram amostrados os materiais do depósito, bem como os sedimentos cenozóicos que constituem a base do depósito, formada predominantemente por areia fina siltico-argilosa. Também foram coletadas, amostras de águas subterrâneas do aquífero freático que juntamente com os sedimentos foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica e por Cromatografia Gasosa.

Para caracterização da distribuição espacial e análise da mobilidade dos componentes da borra, foram construídos mapas de isotores e perfis verticais das sondagens, comparando textura dominante e profundidade de cada amostra com seu conteúdo de contaminante. Foram realizados testes de lixiviação e de solubilização para avaliar a relação dos contaminantes com os materiais, permitindo classificar as amostras de acordo com a NBR-10.004, determinando, assim as zonas mais impactadas da área.

A caracterização geológica e hidrogeológica serviu de base de dados para a apresentação da dispersão dos contaminantes no depósito, nos sedimentos cenozóicos e no aquífero freático. Foi definida a dispersão dos contaminantes orgânicos nas fases, livre, adsorvida, residual, gasosa e dissolvida bem como a distribuição dos metais na superfície, no subsolo e nas águas subterrâneas.

Abstract

Residues of refinement of petroleum disposed in the environment represent sources of contamination for heavy metals and hydrocarbons for soils, undergrounds, surface waters and groundwaters.

The present study was accomplished in the area designated Borreiro at Alberto Pasqualini Refinery, RS. REFAP, where in the decades of 70's and 80's, residues of petroleum (borra) were inserted with layers of embankments in total volume of the order of 100.500 m³. The use of the area was interrupted about 20 years ago, being the materials, ever since subjects to the mechanisms of natural attenuation.

The aim of this study is to evaluate the situation of the area, relating and describing the interactions of the sediments and groundwaters with the pollutants.

For geologic and hydrologic characterization of the area 35 drilling points and 6 monitoring wells with depths from 5 to 7 meters were built. Seeking to evaluate the contamination of the environment for the disposition of the waste, samples of materials of the deposit, as well as the Cenozoic sediments that (constitute the base of the deposit), formed by a fine muddy sand. Waters samples of phreatic aquifer and the sediments were collected objecting chemical analysis too. The analytical methods for this analysis were Atomic Absorption Spectrophotometry and Gaseous Chromatography.

For characterization of the space distribution and analysis of the mobility of the components of the waste (borra), isotenors maps and vertical drilling points were built, comparing dominant textures and depth of each sample with its pollutant contents. Leaching and Solubilization tests were accomplished to evaluate the relationship of the pollutants with the materials, allowing to classify the samples in agreement with NBR-10.004, determining the most affected areas.

The geologic and hydrogeologic characterizations served as database for the presentation of the dispersion of the pollutants in the deposit, in the Cenozoic sediments and in the phreatic aquifer. The distribution of the organic pollutants was defined in the phases, NAPL, adsorbed, residual, gaseous and dissolved as well as the distribution of the metals in the surface, in the underground and in the groundwaters.

1. INTRODUÇÃO

O projeto “Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados dos solos e águas subterrâneas na área do Borreiro, Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP, Canoas, RS”, decorre do Contrato Nº 886-2-028/02-1 celebrado em 31 de maio de 2002 entre a Refinaria Alberto Pasqualini e a Fundação de Apoio da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O Projeto faz parte da segunda etapa de estudos em desenvolvimento para avaliação do impacto ambiental gerado pela REFAP no solo, subsolo e águas subterrâneas da área de influência da própria Refinaria. Os trabalhos de campo foram desenvolvidos nos meses de agosto a novembro de 2002. A presente dissertação foi embasada nos dados obtidos nesse projeto, conjugados a informações disponíveis na bibliografia.

A finalização dos trabalhos da primeira etapa de estudos na REFAP forneceu subsídios para o conhecimento das características físicas dos materiais presentes na área da Refinaria e das condições de transporte dos contaminantes orgânicos e metais associados nos sedimentos e nas águas subterrâneas, além de definir os valores de *background* na área (Faurgs, 2002; Nanni, 2003). Os resultados obtidos na primeira etapa de caracterização destacaram a necessidade de estudos ambientais específicos em áreas mais impactadas, em particular a área do Borreiro.

O termo Borreiro corresponde ao local onde, nas décadas de 70 e princípio da década de 80 do século passado, eram dispostos os resíduos do refino de petróleo (“borra”) na área da REFAP.

A REFAP possui capacidade para refinar até 132.000 barris de óleo bruto por dia e, além de abastecer o mercado regional, a REFAP também fornece

matéria-prima para o Pólo Petroquímico do Sul (Copesul) e exporta combustíveis para os países da Bacia do Prata. Hoje em dia, a atividade industrial da REFAP teve minimizado o potencial de contaminação do meio ambiente, diferentemente do que ocorria no passado, quando resíduos eram dispostos diretamente no solo, prática comum em vários pólos de refino no País.

A implantação de normas ambientais mais restritivas e a conscientização da sociedade incentivaram a evolução técnica do refino, diminuindo a toxicidade dos efluentes e aprimorando o tratamento dos resíduos. Estes fatos determinaram a interrupção da deposição de resíduos na área do Borreiro na década de 80, permanecendo a área sem tratamento, mesmo contendo volumes consideráveis de borra intercalada com camadas de aterro, dispostos diretamente sobre sedimentos quaternários do local.

Desde o cessamento da disposição de borra, o meio físico contaminado sofre processos de atenuação natural e diluição dos contaminantes, o que torna esta área uma fonte potencial de contaminação de solos, subsolos e de águas subterrâneas por hidrocarbonetos e metais pesados.

A expressão metal pesado é comumente utilizada para designar metais, semi-metais e até não-metais classificados como contaminantes. Todos possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 e número atômico superior a 20, compreendendo Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, Co, Ni, V, Al, Ag, Cd, Cr, Hg e Pb (Malavolta, 1994, *apud* CETESB 2001).

Inúmeros componentes orgânicos e inorgânicos tóxicos presentes na composição da borra são muito solúveis em água e possuem baixo nível de permissibilidade segundo as normas ambientais nacionais e internacionais.

Com a finalidade de propor medidas de remediação faz-se necessário a determinação de cada contaminante, sua dispersão espacial e dos materiais em que encontram-se contidos. É conhecido que os poluentes orgânicos e os metais pesados associados possuem a capacidade de migrar dos sedimentos para a água e vice-versa, de acordo com uma série de variáveis físicas e químicas que são discutidas no decorrer do trabalho.

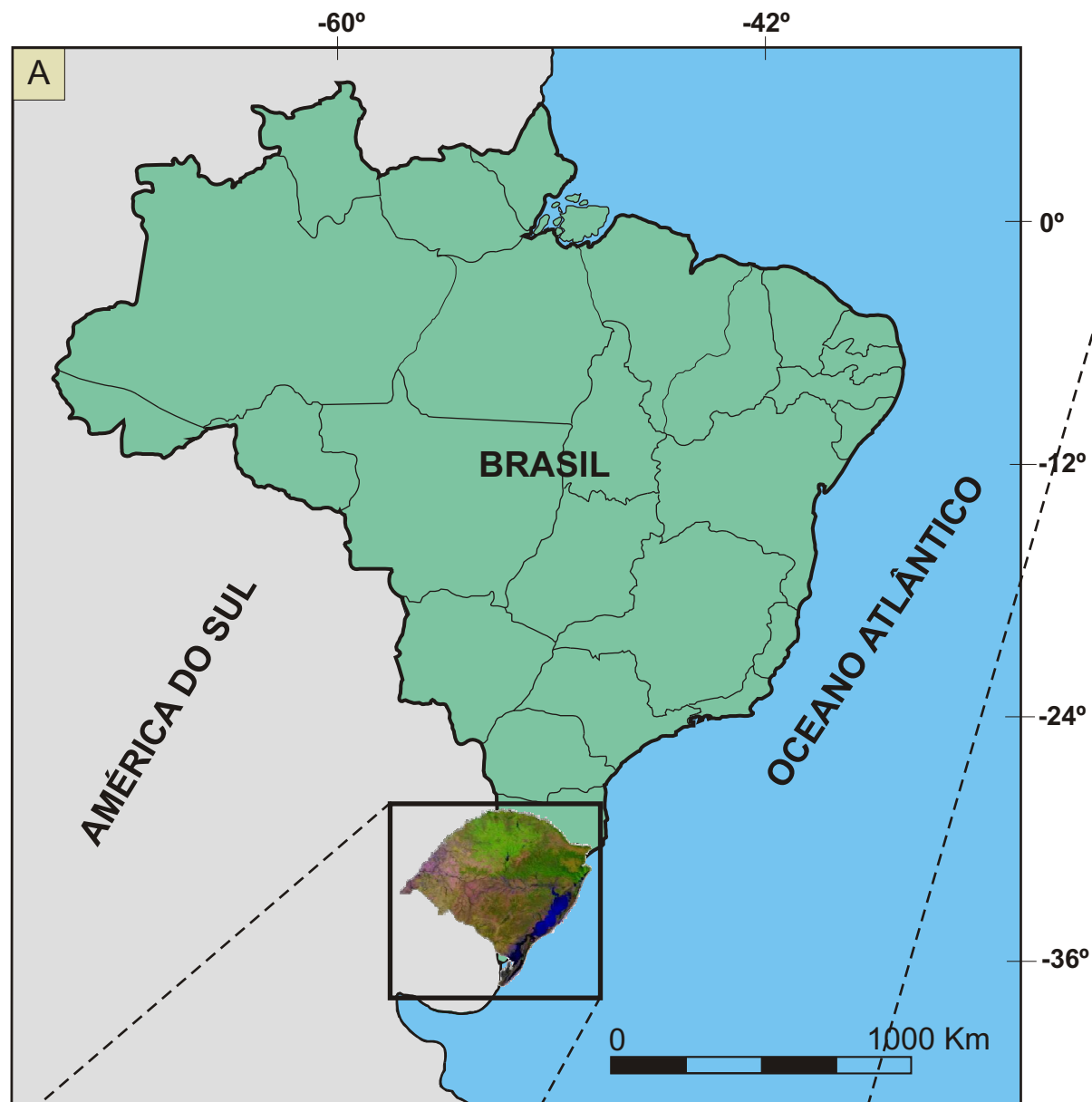
Destaca-se que estudos como este poderão orientar os órgãos responsáveis na mitigação e resolução de problemas ambientais gerados por

disposição inadequada de efluentes e resíduos sólidos do setor de refino de petróleo, oferecendo suporte técnico necessário para adoção de medidas de controle.

1.1 Localização e Vias de Acesso

A área da REFAP localiza-se no Município de Canoas, RS, sendo limitada ao Norte pelo Arroio Sapucaia, que marca também o limite entre os Municípios de Canoas e Esteio; à Oeste pela Rodovia BR-116, que constitui a principal via de acesso; à Sul pela Av. Antônio Frederico Ozanan e à Leste por áreas com ocupação residencial (Fig. 1.1 A, B, C e D).

O Borreiro situa-se na porção centro-nordeste da área da REFAP (Fig. 1.2), sendo limitada pelas coordenadas Leste-Oeste 486.000, 482.500 e Norte-Sul 6.696.000, 6.695.500 respectivamente ocupando uma superfície da ordem de 74.800 m².



COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 1.1: Localização da área de estudo. **Figura A:** Mapa do Brasil, com RS destacado em imagem de satélite. **Figura B:** Rio Grande do Sul e fronteiras com destaque para região de Porto Alegre. **Figura C:** Região metropolitana de Porto Alegre. **Figura D:** Aerofoto da área da REFAF.

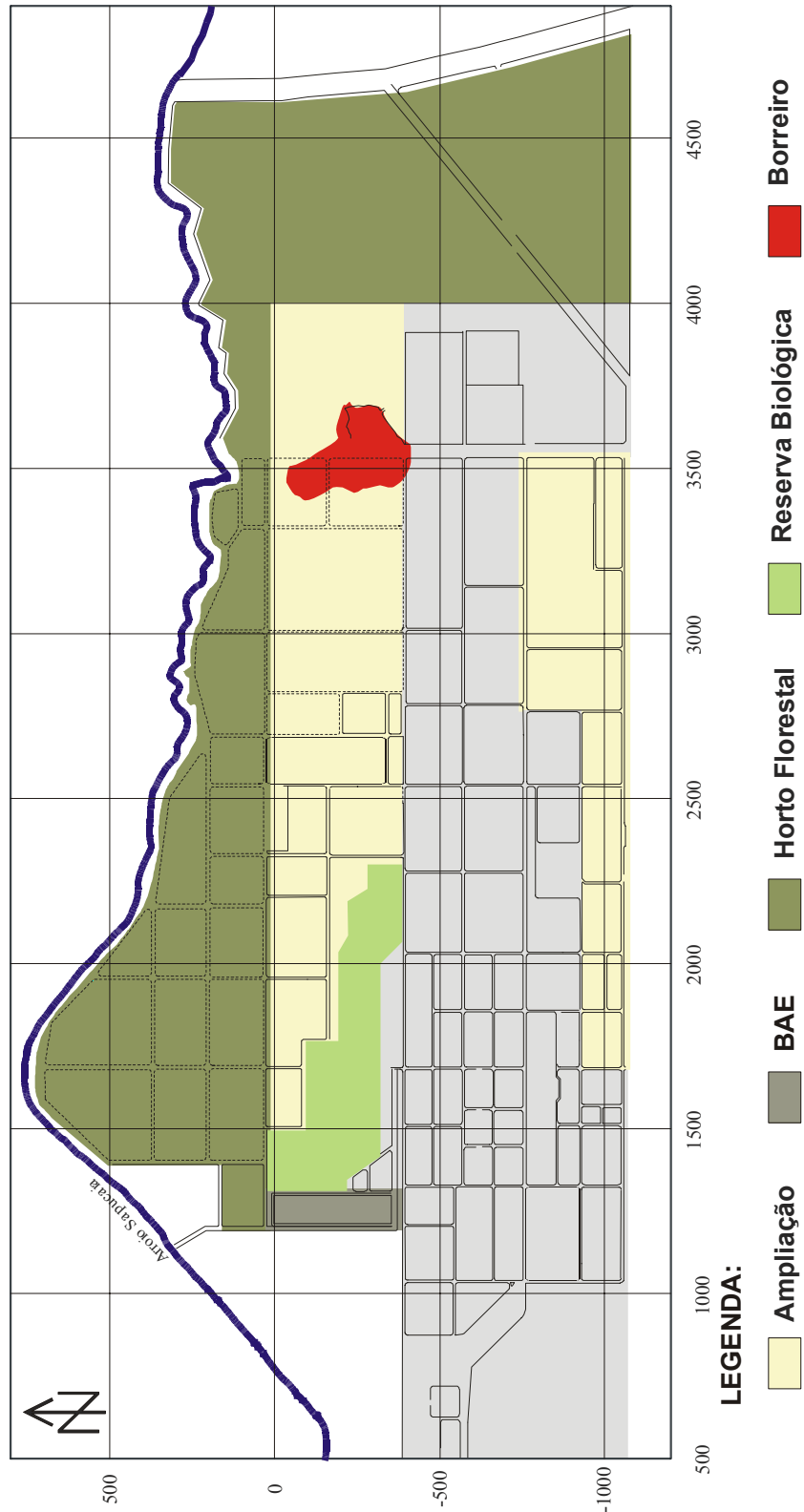


Figura 1.2. Localização da área do Borreiro, com destaque para as áreas de ampliação da REFAP, do horto florestal, reserva biológica e da Bacia de Aeração (BAE).

1.2 Aspectos Sócio Econômicos

Os Municípios de Canoas e Esteio encontram-se na área direta de influência da Refinaria.

O Município de Canoas possui uma população total de 305.711 habitantes concentrada na zona urbana (IBGE, 2000), enquanto que o Município de Esteio cobre uma área de 27,6 km² e possui uma população de 75.233 habitantes. A densidade demográfica do Município de Esteio é elevada e alcança 2.725,8 hab/km², o que representa um problema para o município, já que 99% da população reside na área urbana (IBGE, 1996).

A atividade econômica mais expressiva dos dois municípios em pauta é industrial, compreendendo um parque diversificado, onde se destacam metalurgia, produção de vidro, refino de petróleo e implementos agrícolas. Como atividades limitadas podem ser citadas pecuária e agricultura, com cultivo de grãos, frutas e verduras. O sistema de saúde desses municípios é muito deficiente, com apenas um hospital equipado para o atendimento à população.

O ramo terciário da economia vem sendo ampliado a cada ano, com instalações de redes nacionais de lojas e supermercados. A economia de Esteio baseia-se na indústria da construção civil, no comércio e principalmente nos serviços não formais. É comum em Esteio o oferecimento de serviços que por lei, devem ser realizados por técnicos com ensino superior como a instalação de poços de abastecimento para águas subterrâneas.

No município de Esteio, o abastecimento de água tratada por rede pública atinge 94,2% dos domicílios. O sistema de coleta de esgoto sanitário através de rede coletora atende somente 0,3% dos domicílios, enquanto 79,5% são atendidas por fossa séptica ligada à rede pluvial.

Em Esteio as ocupações irregulares em terrenos de propriedade pública ou privada são frequentes, sendo destaque às áreas marginais do arroio Sapucaia, que dificultam a assistência pública.

Quanto ao sistema viário pode-se afirmar que Esteio conta com 95,1% de vias pavimentadas, o que representa a melhor infra-estrutura da Região Metropolitana de Porto Alegre.

Localizam-se no município de Canoas 89.604 domicílios, dos quais 96% possuem abastecimento de água por rede geral, enquanto os demais são

abastecidos por poços ou fontes artesianas normalmente não cadastradas nos órgãos municipais.

Canoas possui um sistema de coleta de lixo que atende a cerca de 99% das residências. O sistema de ensino do município compreende 60 estabelecimentos de ensino pré-escolar, 91 de nível fundamental, 21 de nível médio e 3 de nível superior. A taxa de alfabetização atinge 96% da população residente com mais de 10 anos de idade (IBGE, 2000).

1.3 Clima

Dentre outros fatores, as variações climáticas influenciam no comportamento geoquímico dos contaminantes e controlam as oscilações do nível freático.

O clima da região é classificado segundo a classificação de *Koppen* como subtropical úmido, com quatro estações climáticas bem definidas, verões quentes, invernos frios e estações primavera e outono representando momentos de transição climática.

Os meses com temperaturas mais elevadas são dezembro, janeiro e fevereiro enquanto que os meses com temperaturas mais baixas são junho e julho.

Os meses mais frios do ano registram historicamente os maiores valores de precipitação pluviométrica, juntamente com os meses de agosto e setembro, enquanto que os meses de novembro e dezembro são os meses que menos chove na região.

A capacidade evaporativa possui picos negativos e positivos coincidentes com os períodos de menor e maior taxa de precipitação pluviométrica respectivamente. Com base em taxas mensais médias de precipitação pluviométrica e evapotranspiração e em cálculos de balanço hídrico é possível afirmar que a recarga dos aquíferos localizados na Região Metropolitana de Porto Alegre se dá nos meses junho, julho, agosto e setembro.

O balanço hídrico da região da Grande Porto Alegre apresenta um período de excesso hídrico, no intervalo temporal de abril a novembro e de déficit nos meses de dezembro a março. Assim, os períodos de outono, inverno e primavera apresentam maior capacidade de recarga dos aquíferos, ao contrário do que ocorre no

verão. O excesso registrado nos períodos de abril a novembro possibilita, também, um acréscimo nas taxas de escoamento superficial. De dezembro a março, a quantidade de água no aquífero diminui e a superfície potenciométrica é rebaixada. Em decorrência, a zona subsaturada aumenta de espessura e os contaminantes são, em sua maior parte, encontrados nas fases adsorvida, residual e vapor.

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo a detecção, análise do comportamento e apresentação da dispersão espacial dos contaminantes orgânicos (TPH, benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno) e inorgânicos (cromo, cádmio, mercúrio, chumbo, bário, arsênio, cloro, selênio e prata) nos solos, subsolos e nas águas subterrâneas da área do Borreiro da REFAP e imediações.

Outro objetivo deste trabalho é caracterizar a geologia e hidrogeologia da área e dimensionar o volume de materiais contaminados visando subsidiar a aplicação dos métodos de recuperação e remediação mais apropriados.

É também objetivo desta dissertação discutir a evolução dos contaminantes na área, desde a disposição dos resíduos até os dias atuais, explicando o porquê das concentrações dos elementos e suas distribuições nas fases de contaminação.

Essa pesquisa pode também servir como base científica para campanhas de detecção de contaminantes no meio ambiente e propostas de mitigação de locais contaminados por qualquer substância presente nos derivados de petróleo.

3. METODOLOGIA DE TRABALHO

A metodologia utilizada no presente estudo compreendeu um conjunto de atividades cuja síntese é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Atividades executadas.

| Atividades | Quantidade |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| Levantamento bibliográfico | |
| Levantamento plani-altimétrico | |
| Sondagens com trado manual e mecânico | 35 |
| Sondagens com amostragem (PA) | 20 |
| Instalação de poços de monitoramento (PM) | 06 |
| Sondagens de reconhecimento (ST) | 09 |
| Coleta de amostras de sedimentos | 134 |
| Coleta de amostras de água | 06 |
| Análise química de amostras de sedimentos | 67 |
| Realização de testes de solubilização em amostras de sedimentos | 52 |
| Realização de testes de lixiviação em amostras de sedimentos | 55 |
| Análises químicas de amostras de água | 06 |
| Determinação quantitativa de compostos voláteis (VOCs) | 08 |
| Classificação de amostras segundo as normas da ABNT | 52 |
| Testes de recuperação | 06 |

3.1 Levantamento Bibliográfico:

O levantamento bibliográfico realizado consultou trabalhos de discussão sobre a contaminação do meio ambiente por hidrocarbonetos e metais pesados em áreas de materiais similares. Também foram utilizados livros, dissertações e teses disponíveis nas bibliotecas da UFRGS.

3.2 Levantamento plani-altimétrico

O levantamento plani-altimétrico de detalhe foi realizado utilizando equipamento estação total com precisão de 1,0 centímetro. O mapa topográfico gerado com curvas de nível de metro em metro (Figura 3.1) serviu para orientar a locação das sondagens e perfis realizados, bem como determinar a cota da boca dos poços e do nível estático das águas subterrâneas.

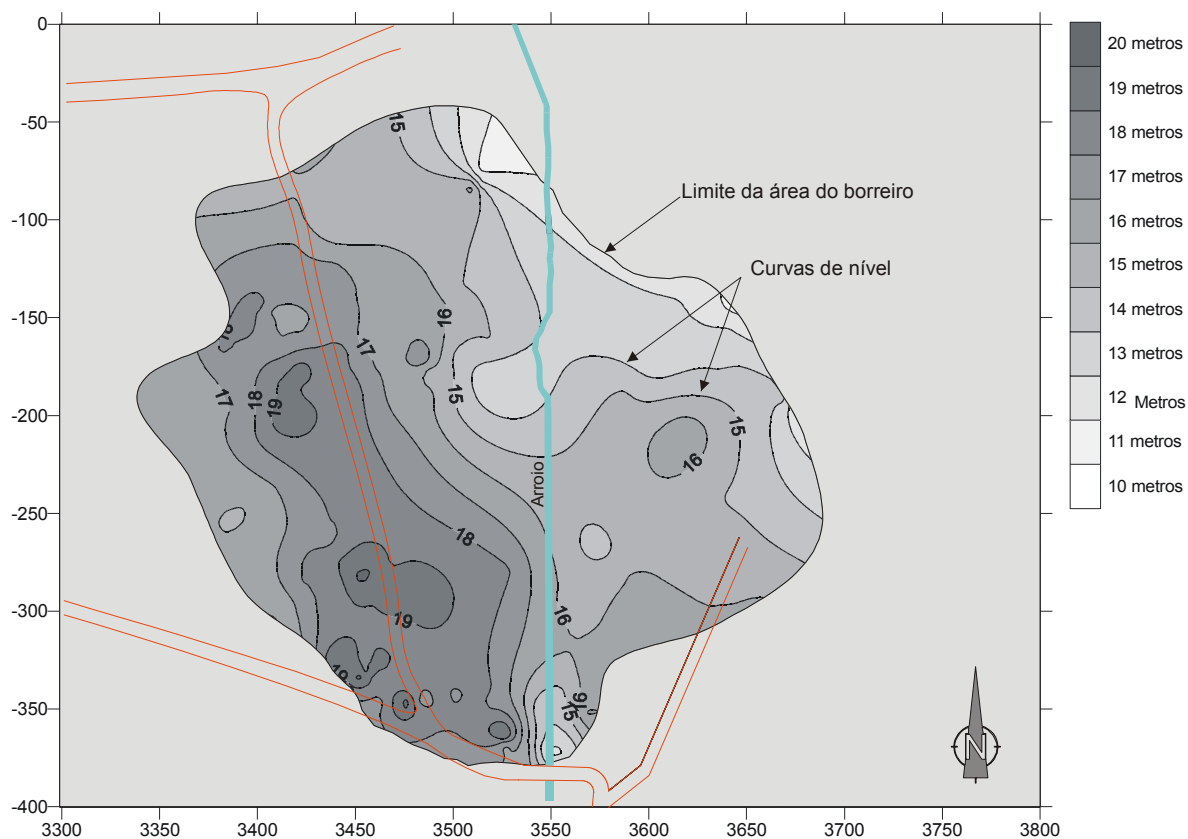


Figura 3.1. Mapa topográfico da área do Borreiro com cotas relativas ao nível do mar.

3.3 Sondagens com amostragem (PA)

Foram executadas dezessete sondagens com trado mecânico e manual, utilizando amostrador de 4" na área de domínio do Borreiro e em suas adjacências, permitindo a coleta de amostras de solo para análise química.

As sondagens localizadas dentro do Borreiro avançaram, no mínimo, um metro abaixo da base do depósito de resíduos, para verificar a ocorrência de contaminação no substrato. As sondagens localizadas fora do Borreiro têm como finalidade verificar a extensão da contaminação nas áreas externas.

Foram denominados como PA os pontos com amostragem de sedimentos para análises químicas, utilizando-se como ferramenta de perfuração

trado mecânico marca STIHL, com motor de moto-serra acoplado e potência de 2,8kW (Foto 3.1).



Foto 3.1: Perfuração com trado mecânico.

3.4 Poços de monitoramento (PM)

Os seis poços de monitoramento foram construídos com tubo geomecânico (exigência do órgão de controle ambiental do Estado do Rio Grande do Sul/Fepam), de acordo com a Norma NBR-13.895 da ABNT, e alcançaram profundidades entre 4,8 e 5,8 metros. Durante as sondagens foram coletadas amostras de sedimentos, para verificar variações das características físicas e mineralógicas dos materiais coletados para análises químicas. Nos mesmos poços coletaram-se amostras de água subterrânea destinadas a estudos hidroquímicos. Foram também utilizados para coleta de amostras de água seis poços de monitoramento construídos pela Empresa Ômega Engenharia Ambiental e dois poços da empresa AG. Ambiental.

Os poços de monitoramento foram instalados com características construtivas que permitam a captação de águas subterrâneas somente em profundidades maiores que um metro abaixo da base dos resíduos aterrados. Essa arquitetura dos poços garante que a água captada esteja circulando apenas no sedimento sobre o qual foram depositados os resíduos industriais. O objetivo dessa

configuração é constatar se a contaminação oriunda das disposições de borra também ocorre abaixo das camadas do aterro. (Figura 3.2). A Foto 3.2 foi tirada durante a instalação de poço de monitoramento.

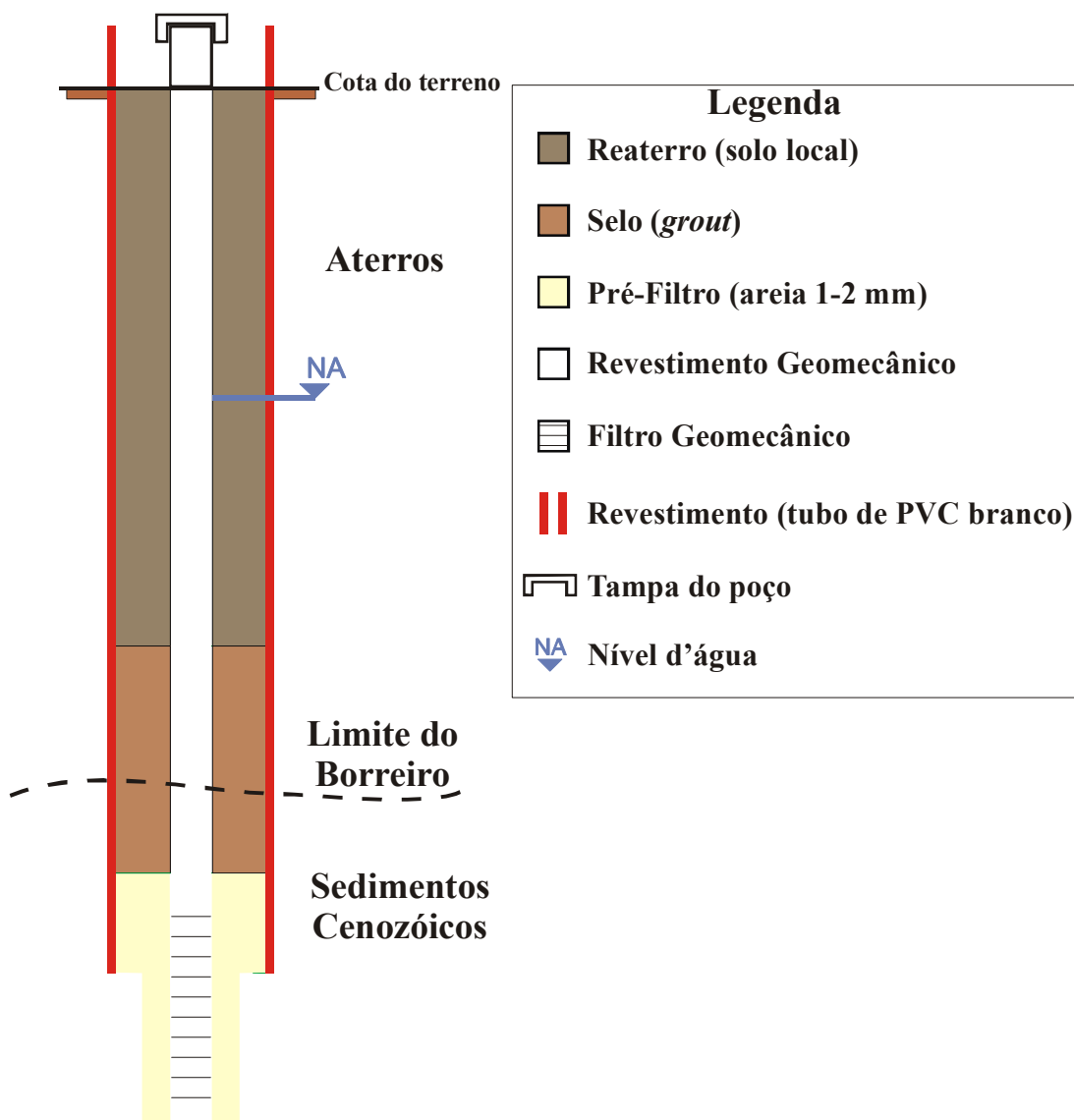


Figura 3.2. Características construtivas dos poços de monitoramento.

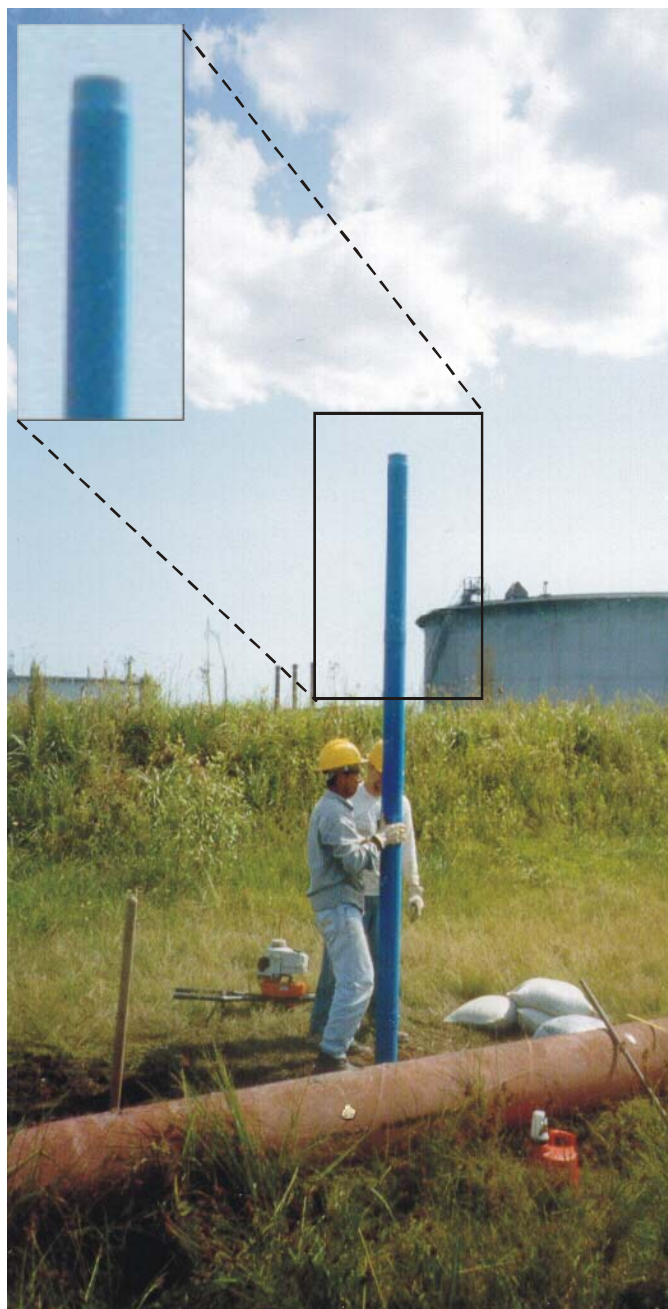


Foto 3.2: Instalação de poço de monitoramento com revestimento geomecânico.

3.5 Sondagens exploratórias (ST)

Foram realizadas oito sondagens exploratórias, com trado mecânico e manual que atravessam as camadas do depósito do Borreiro e avançam até um metro no substrato quaternário. Estas sondagens têm como finalidade o reconhecimento dos materiais que constituem o depósito do Borreiro, bem como as características dos sedimentos que aparecem em sua base. Para execução dessas sondagens foi adotada a mesma metodologia das sondagens PA.

3.6 Testes de recuperação

Os testes de recuperação foram executados nos seis poços de monitoramento, com a finalidade de determinar a condutividade hidráulica dos materiais que constituem o Borreiro. Os ensaios de campo consistiram na adição de água mineral nos poços elevando o nível d'água até a superfície topográfica, sendo o rebaixamento do nível d'água (NA) monitorado com medidor de interface sonora marca Jaciri em intervalos crescentes de tempo de 10, 30, 60, 300 e 600 segundos até a estabilização. As medidas de tempo e de rebaixamento do nível d'água, assim como os gráficos de rebaixamento e resultados dos testes constam no **Anexo A**.

A condutividade hidráulica do aquífero foi determinada utilizando-se o programa *AquiferTest*, através do método de *Hvorslev* e do método de *Bouwer & Rice*.

3.7 Classificação dos resíduos sólidos

A classificação dos resíduos sólidos foi feita com base na Norma Técnica NBR – 10.004 (ABNT 1987) – Resíduos Sólidos. Esta Norma classifica os resíduos em relação aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública nas seguintes categorias:

Resíduos Classe I - Perigosos

Resíduos Classe II - Não-Inertes

Resíduos Classe III - Inertes

Os resíduos Classe I apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente. Resíduos desta categoria apresentam características ou parâmetros de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, conforme definido na própria Norma.

Os resíduos Classe II não se enquadram na classificação de resíduos Classe I ou de resíduos Classe III e podem ter propriedades, tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos Classe III constituem resíduos que em contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não têm constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, de acordo com ensaio de solubilização definido pela NBR 10.006,

excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor. Como exemplo desses materiais, podem ser citadas a grande maioria das rochas, tijolos, vidros e alguns plásticos e borrachas, que não são decompostos prontamente. A classificação dos resíduos da área é apresentada no Capítulo VI (Dados Obtidos e Discussão).

3.8 Ensaio de Lixiviação de Resíduos

Este ensaio, regido pela Norma NBR – 10.005 (ABNT 1987), fixa condições para lixiviação de resíduos, tendo em vista a classificação da Norma NBR-10.004. Os testes de lixiviação de resíduos foram realizados pelo Laboratório ALAC, segundo procedimentos resumidos da Figura 3.3. Os resultados das análises dos extratos lixiviados são então comparados com os dados da NBR-10.004 (Anexo G – listagem nº7).

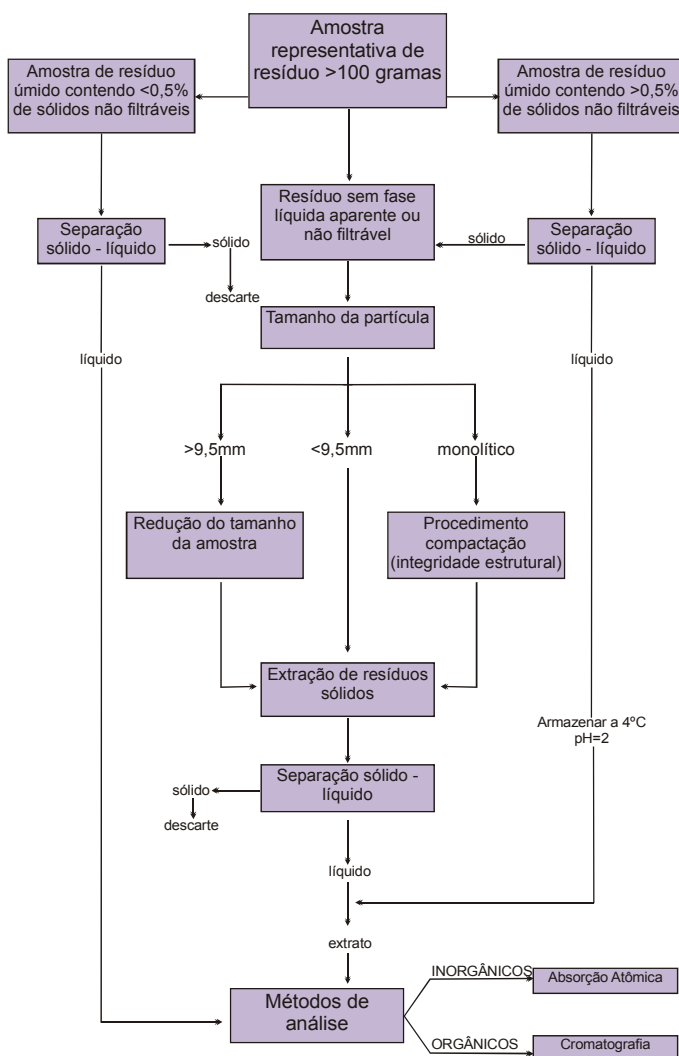


Figura 3.3: Seqüência de ações determinadas pela NBR-10.005 para obtenção do extrato lixiviado de amostras de resíduos sólidos.

3.9 Ensaio de Solubilização de Resíduos

Este ensaio é definido pela Norma NBR – 10.006 (ABNT 1987), que fixa as condições exigíveis para diferenciar os resíduos da classe II e III definidas na NBR – 10.004. Os testes de solubilização de resíduos foram realizados no Laboratório ALAC, seguindo os procedimentos descritos na Norma e resumidos pelos seguintes passos:

Colocar uma amostra representativa de 250 gramas (base seca) do resíduo em frasco de 1500 mL;

Adicionar 1000mL de água deionizada ou destilada e agitar a amostra em baixa velocidade, por cinco minutos;

Tampar o frasco e deixar descansar por sete dias;

Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45µm de porosidade;

Preservar o filtrado para futura análise química, de acordo com o parâmetro a ser determinado segundo a *Usepa Test Methods for Evaluating Solid Waste; Physical/Chemical Methods* SW 846.

Para efeito de classificação dos resíduos sólidos, os resultados obtidos foram comparados com os da NBR-10.004 (Anexo H – Listagem nº8).

3.10 Amostragem de resíduos sólidos (solos e sedimentos)

A amostragem de resíduos sólidos foi executada com base na Norma NBR – 10.007 (ABNT 1987), que determina as condições exigíveis para amostragem, preservação e estocagem de amostras de resíduos sólidos.

As amostras coletadas no presente estudo são do tipo Simples, como define a Norma NBR - 1007, sendo obtidas por um processo de amostragem de um único ponto em profundidade definida. As amostras foram preservadas e estocadas de acordo com os métodos descritos na Norma acima referida.

A amostragem é realizada com trado manual previamente lavado com água deionizada. Os solos e sedimentos coletados em diferentes profundidades são colocados em sacos plásticos e lacrados, extraindo-se o ar existente no invólucro, para evitar a oxidação e volatilização dos materiais, que podem alterar os resultados das análises químicas (CETESB, 1987). As amostras são armazenadas em caixa

térmica em temperaturas abaixo de 04°C e encaminhadas ao laboratório para realização de análises de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), arsênio, bário, cádmio, chumbo, cloro, cromo, mercúrio, selênio e prata.

A coleta de amostras em profundidades variáveis tem como finalidade verificar a concentração dos hidrocarbonetos, metais e outros compostos químicos na zona não saturada, franja capilar e zona saturada do Aquífero mais superficial do Borreiro.

3.11 Amostragem de águas subterrâneas

A coleta de águas subterrâneas é realizada de acordo com a metodologia proposta no guia Coleta e Preservação de Amostras de Água (CETESB 1987). Essa metodologia dispõe as seguintes etapas:

- esgotamento total do poço com bomba manual, no mínimo, vinte e quatro horas antes da coleta;
- coleta de um litro de água com amostrador transparente e descartável do tipo Bailer;
- armazenamento da amostra em potes de vidro de cor âmbar no interior de caixa térmica à temperatura de 04°C,
- encaminhamento ao laboratório para análise no prazo máximo seis horas;

No ato da coleta, foram medidos o pH e a condutividade elétrica da água, utilizando-se peagâmetro da marca QUIMIS Modelo Q-400H. Também são determinadas no local a temperatura da água e a temperatura do ambiente com uso de termômetros comuns.

3.12 Análises Químicas de compostos orgânicos e metais pesados

Os compostos orgânicos e metais pesados contidos nos solos, sedimentos e água foram analisados no Laboratório ALAC, seguindo a metodologia preconizada pela USEPA.

O equipamento utilizado para análise dos metais é o Espectrofotômetro de Absorção Atômica marca Perkin Elmer, modelo AAS *Analyst*

800 com digestão por microondas, forno de grafite acoplado e chama de geração de hidretos para as análises de mercúrio (EPA 200.7, 200.8 e 200.13).

A espectrofotometria de absorção atômica mede a quantidade de energia absorvida pelo átomo para passar ao estado excitado. Na chama há o vapor atômico, onde os átomos encontram-se no estado fundamental e para cada elemento tem-se uma lâmpada específica e um comprimento de onda. A chama por geração de hidretos é uma variação da espectrofotometria de absorção atômica e possibilita determinar as concentrações de alguns elementos dos grupos IV, V e VI da Tabela Periódica.

Segundo a *American Public Health Association* (APHA), o total de energia do comprimento de onda característico absorvido na chama é proporcional à concentração do elemento na amostra.

Os limites de detecção para os elementos são satisfatórios e relativamente baixos (Tab. 3.2).

Tabela 3.2: Limites de detecção de metais pelo método espectrofotometria de absorção atômica

| Parâmetro | Limite de detecção (mg/Kg ou mg/L) |
|-----------|------------------------------------|
| Cromo | 0,02 |
| Mercúrio | 0,0005 |
| Cádmio | 0,002 |
| Cobre | 0,01 |
| Chumbo | 0,005 |
| Prata | 0,0005 |
| Arsênio | 0,002 |
| Selênio | 0,002 |
| Bário | 0,001 |

As análises químicas para detecção de hidrocarbonetos (TPH, benzeno, tolueno, xilenos e etilbenzeno) foram realizadas por Cromatografia Gasosa com detector de massa GC/MS (metodologia EPA 502.2, 524.2, 502.1). O limite de detecção desse método é de 1µg/litro (1ppb) e a linearidade de quantificação é 100 µg/litro (10ppb) com precisão analítica de 85%. O equipamento utilizado é o Cromatógrafo de Gás marca Perkin Elmer, modelo *Autosystem XL*, adaptado com acessório *Headspace*, modelo HS-40.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação e análise de substâncias que possibilita a identificação de cada uma das substâncias presentes na amostra, através da comparação com padrões. O método consiste na passagem do gás através da amostra, arrastando componentes, o que permite a quantificação na mistura.

3.13 Determinação quantitativa de compostos voláteis (VOCs)

Para realização de campanha para detecção de VOCs nos poços de monitoramento, foi utilizado o aparelho GasTech série Innova. Este equipamento permite a supressão do teor de metano contido no ambiente ou na amostra durante o procedimento analítico, condição que melhora a qualidade das informações sobre a contaminação por hidrocarbonetos derivados dos resíduos do petróleo.

A leitura adotada para cada poço é o maior valor registrado no aparelho. O procedimento de análise consiste na introdução do sensor no poço, imediatamente após a retirada da tampa, cobrindo-se a boca com plástico para evitar o escape de gases para a atmosfera.

4. ASPECTOS GEOLÓGICOS E HIDROGEOLÓGICOS

4.1 Geologia Regional

A área estudo localiza-se na região metropolitana de Porto Alegre, que é dividida em quatro domínios geológicos distintos, o Embasamento Granítico-gnáissico Pré-Cambriano, a Cobertura Sedimentar Gonduânica, de idade Paleozóica a Mesozóica, o pacote vulcânico Juro-Cretáceo da Formação Serra Geral e os sedimentos quaternários da Província Costeira.

O relevo da região reflete as variações litoestruturais dos domínios tectono-estratigráficos, sendo os altos topográficos representados por cristas e colinas nas rochas granitóides, enquanto que as zonas baixas correspondem aos terrenos sedimentares gonduânicos e quaternários, que constituem planícies e terraços com cotas máximas de 140 metros. O vulcanismo basáltico-riolítico da Formação Serra Geral, por sua vez, constitui um platô com profundos entalhes tectônicos na região Nordeste do Estado e recobre o Embasamento e as Rochas da Província Paraná. A cobertura sedimentar gonduânica e a cobertura quaternária preenchem as depressões do embasamento cristalino.

O Embasamento Granítico-gnáissico Pré-Cambriano é representado por granitos, gnaisses graníticos e escassos diques riolíticos e basálticos, que fazem parte da unidade denominada Batólito Pelotas, uma associação de corpos intrusivos com extensão da ordem de 2.500 km² (Philipp, 1998). O Batólito Pelotas tem origem e evolução tectônica relacionada ao Ciclo Orogenético Brasileiro, com idades de 830 Ma. a 536 Ma. (Soliani Jr., 1986).

Lineamentos tectônicos de extensões regionais são frequentes no embasamento pré-cambriano. Tais fraturas influenciam a porosidade e permeabilidade secundárias das rochas do Embasamento Granítico-gnáissico Pré-Cambriano, determinando o regime dinâmico das águas subterrâneas, o condicionamento hidrogeológico e a qualidade hidráulica dos aquíferos profundos situados no escudo sul-riograndense.

Os sedimentos gonduânicos da Bacia do Paraná de idade Paleozóica a Triássica constituem a unidade geomorfológica denominada Depressão Central do Rio Grande do Sul e são intrudidos por *sills* e diques de diabásio relacionados ao magmatismo Juro-Cretáceo da Formação Serra Geral.

O pacote sedimentar gonduânico pode ser resumidamente subdividido em oito unidades litoestratigráficas (Tab, 4.1).

Tabela 4.1. Características gerais das unidades gonduânicas da Bacia do Paraná (modificado de Holz e De Ros, 2000)

| Litoestratigrafia & idade | Depósitos | Litologias dominantes |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formação Botucatu (Jurássico ~210Ma) | Depósitos eólicos de dunas | Arenitos |
| Formação Sanga do Cabral (Triássico (~250Ma) | Depósitos fluviais e planícies de inundação | Arenitos, argilitos e siltitos |
| Formações Irati, Estrada Nova e Rio do Rastro (~265Ma.) | Depósitos marinhos restritos progressivamente afogados, sofrendo raseamento e exposição subaérea no final do Permiano. (variações de baixa ordem do nível de base) | Argilitos, siltitos e folhelhos (Irati e Estrada Nova); arenitos finos, folhelhos, argilitos e siltitos (Rio do Rastro) |
| Formação Palermo (~270Ma.) | Topo: marinho restrito Base: mar epicontinental | Siltitos e arenitos finos |
| Formação Rio Bonito (~275Ma.) | Depósitos fluviais estuarinos e de planície deltaica, que evoluem para turfeiras na zona costeira. Com o contínuo afogamento da bacia evoluem para depósitos do tipo <i>shoreface</i> e, por final, depósitos de supramaré. | Siltitos e folhelhos carbonosos, arenitos finos |
| Grupo Itararé (~285Ma.) | Depósitos glaciais que evoluem para depósitos marinhos. | Folhelhos, a arenitos finos |

A sucessão litoestratigráfica Itararé – Rio Bonito – Palermo – Irati representa o registro da deposição terrígena clástica e química da Bacia do Paraná desde o Neocarbonífero até o Neopermiano. Essa deposição, em linhas gerais ocorre inicialmente sob influência glacial - Grupo Itararé Basal, passando por um estágio de

aporte clástico intenso e formação de grandes deltas e planícies costeiras - Formação Rio Bonito. Este pacote evolui para um ambiente de mar raso com características de plataforma interna - Formação Palermo - e finalmente com características de mares isolados ou de circulação restrita - Formação Irati (Holz & Carlucci, 2000).

O Grupo Itararé no Rio Grande do Sul pode ser considerado como indiviso, por não apresentar boa correlação litológica e de idades com as unidades mapeadas em Santa Catarina. Possui contato discordante com as rochas do embasamento cristalino e com rochas sedimentares eopaleozóicas da Bacia do Camaquã. São reconhecidas duas fácies, a Fácies Suspiro com tilitos, varvitos e depósitos fluvio-glaciais, e a Fácies Budó, com silitos fossilíferos arenosos e marinhos (Delaney & Goni, 1963; Piccoli, 1989).

O Grupo Guatá abrange todas as rochas sedimentares desde o topo do Grupo Itararé até a base da Formação Irati (Gordon Jr., 1947; Holz e Carlucci, 2000), sendo definido pelas Formações Rio Bonito e Palermo, em contato litoestratigráfico concordante.

A Formação Rio Bonito é constituída por silitos de cor cinza e folhelhos escuros carbonosos com leitos e camadas de carvão, além de arenitos cinza-esbranquiçados, finos a grossos, localmente conglomeráticos. Os sedimentitos apresentam estratificações paralela, cruzada e acanalada e sua espessura média no de 70 metros, podendo alcançar 120 metros em algumas áreas (Piccoli *et al.*, 1986). A Formação Rio Bonito é indivisa no Estado e tem sido muito estudada desde a década de 40 por conter camadas de carvão economicamente importantes.

A Formação Palermo é representada por silitos e silitos arenosos acinzentados ou de coloração amarelo-esverdeada, como resultado de alteração. No Estado, alcança espessuras de até 140 metros, sendo freqüentes intercalações de arenitos finos com estruturas tipo *hummocky cross stratification*, *flaser*, *wavy* e *linsen*, indicando ambiente deposicional de *shoreface* e plataforma marinha. (Holz & Carlucci, 2000). O contato superior é marcado pela passagem dos silitos cinza-esverdeados para os folhelhos e argilitos pretos da Formação Irati.

A Formação Irati (White, 1908) consiste em argilitos, folhelhos cinza-escuros a pretos, pirobotuminosos, com intercalações de lentes de marga. Essa Formação é reconhecida pela ausência de bioturbação e início das condições anóxicas, indicando uma variação do nível de base provavelmente causada por

soerguimentos tectônicos periféricos à bacia que limitaram a circulação de correntes marinhas em seu interior (Menezes, 2000). A estrutura sedimentar dominante é a laminação paralela, denotando ambiente de deposição abaixo do nível de ação das ondas. Em direção ao topo, observam-se 3 ciclos progracionais, marcados na base por folhelhos pretos e no topo por camadas carbonáticas decimétricas maciças ou brechadas no topo.

A Formação Estrada Nova ocorre como argilitos, folhelhos e siltitos cinza a cinza-escuros ou pretos com lentes calcíferas arenosas, exibindo laminação ondulada, *flaser* e gretas de contração. A presença desta unidade identifica progressiva elevação do nível de base da Bacia do Paraná durante o Permiano. (Figueiredo Filho, 1972).

A Formação Rio do Rasto (White, 1908) consiste em arenitos finos, bem selecionados e lenticulares, bem como siltitos e argilitos esverdeados e avermelhados. As estruturas deposicionais presentes são a estratificação cruzada acanalada, laminação cruzada e paralela. Troncos silicificados podem ser observados em alguns afloramentos (Menezes, 1994).

A Formação Rio do Rasto divide-se nos Membros Serrinha e Morro Pelado (Schneider *et al.* 1974). Na borda aflorante do Rio Grande do Sul, essa unidade mostra características compatíveis ao Membro superior Morro Pelado, depositado em ambiente continental e sob condições climáticas oxidantes (Lavina, 1991). Arenitos de coloração avermelhada começam a surgir próximo ao topo da Formação Estrada Nova sugerindo um contato interdigitado com a Formação Rio do Rasto. O detalhamento faciológico indica que existe discordância separando as duas unidades.

As Formações Mesozóicas sedimentares da Bacia do Paraná são representadas pelas Formações Sanga do Cabral e Botucatu, depositadas no Permiano/Triássico em ambiente continental, como resultado de importante rebaixamento do nível base da Bacia do Paraná.

Os arenitos fluviais da Formação Sanga do Cabral são quartzofeldspáticos, de coloração avermelhada, com granulometria média a fina, apresentando estratificações cruzadas acanaladas e ondulações de médio a pequeno porte. Óxidos de ferro e abundantes argilas intersticiais diagenéticas com

predominância de esmectitas sobre ilita, caolinita e clorita são registradas (Gamermann, 1973).

Esta unidade, anteriormente designada como Formação Rosário do Sul seria constituída por duas Fácies distintas, a de topo fluvial, composta principalmente por arenitos; na base e na porção média é constituída por pelitos vermelhos com fósseis de vertebrados, em associação tipicamente lacustrina. No topo do pacote é descrito contato gradacional com a Formação Botucatu, indicando a passagem lenta e progressiva de clima úmido para condições áridas (Gamermann, 1973).

Os arenitos eólicos Jurássicos da Formação Botucatu são rosados ou alaranjados, apresentando estratificação plano-paralela ou, mais comumente, cruzada de grande porte. Os arenitos apresentam normalmente pequeno teor de argilas diagenéticas intersticiais com predomínio de esmectitas e cloritas em sub-superfície e de caolinita nas amostras de superfície (Gamermann, 1979). A espessura desta unidade é variada no Estado, atingindo valores máximos de 200 metros, com uma média de 100 metros. Não são registrados fósseis na Formação Botucatu, mas a Formação Taquarembó no território uruguaio, que corresponde à Formação Guará, apresenta um rico e diversificado conteúdo fossilífero, representado por gastrópodos, répteis crocodilídeos, peixes semionotiformes e conchostráceos, que sugere idade Neojurássica e Cretácea.

As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral possuem composição predominantemente basáltica, ocorrendo nos platôs localizados ao Norte da área em questão, exibindo intenso fraturamento vertical. Derrames de composição ácida (riolítica) somente são encontrados nas cotas mais elevadas do platô vulcânico e possuem uma influência inexpressiva na área em estudo (Roisenberg & Viero, 2000).

Os derrames, originados no Cretáceo Inferior, possuem composição dominante de basaltos toleíticos, havendo registro subordinado de magmatismo básico de afinidade picrítica e de magmatismo alcalino, que podem anteceder ou suceder o episódio principal (Erlank *et al.*, 1984; Bellieni *et al.*, 1984).

A origem desse vulcanismo é relacionada à fusão parcial do manto astenosférico, com ou sem contribuição litosférica, como resposta aos mecanismos de descompressão resultantes da ação de plumas mantélicas que resultaram na ruptura do continente Gondwana e conseqüente formação do Oceano Atlântico Sul.

A Província Costeira é representada por depósitos Cenozóicos e tem sua evolução diretamente relacionada aos eventos transgressivos e regressivos do mar, a partir do Terciário até o Quaternário. O relevo da província Costeira é caracterizado por colinas suaves com cotas que não ultrapassam 40 metros. Cobre cerca de 33.000 Km² e alcança, em alguns setores, mais de 100Km de largura, constituindo a mais ampla planície costeira do país, permitindo boa preservação do registro geológico do Cenozóico e, em especial, do Quaternário (Tomazelli e Willwock, 2000).

4.2 Características geológico-geotécnicas da Refinaria e da área do Borreiro

4.2.1. Geologia da área da Refinaria

A geologia da área da REFAP é relativamente simples e consiste de camadas de aterro que cobrem sedimentos aluvionares recentes, sotopostos às camadas de topo da Formação Sanga do Cabral (Grupo Rosário do Sul), que constituem o embasamento do terreno (Fig. 4.1). Um *sill* de diabásio intrusivo na Formação Sanga do Cabral é registrado no setor centro-Sul da área, em profundidade de 12 metros.

A Formação Sanga do Cabral representa a unidade litoestratigráfica mais jovem da Bacia do Paraná na área da REFAP, sendo caracterizada por arenitos finos a muito finos, siltitos e argilitos avermelhados, com estratificação cruzada acanalada de pequeno a médio porte e possui espessura de até 40 metros. Esta unidade aflora em uma faixa estreita que se estende ao longo de toda a borda Sul da Refinaria, constituindo os altos topográficos do terreno.

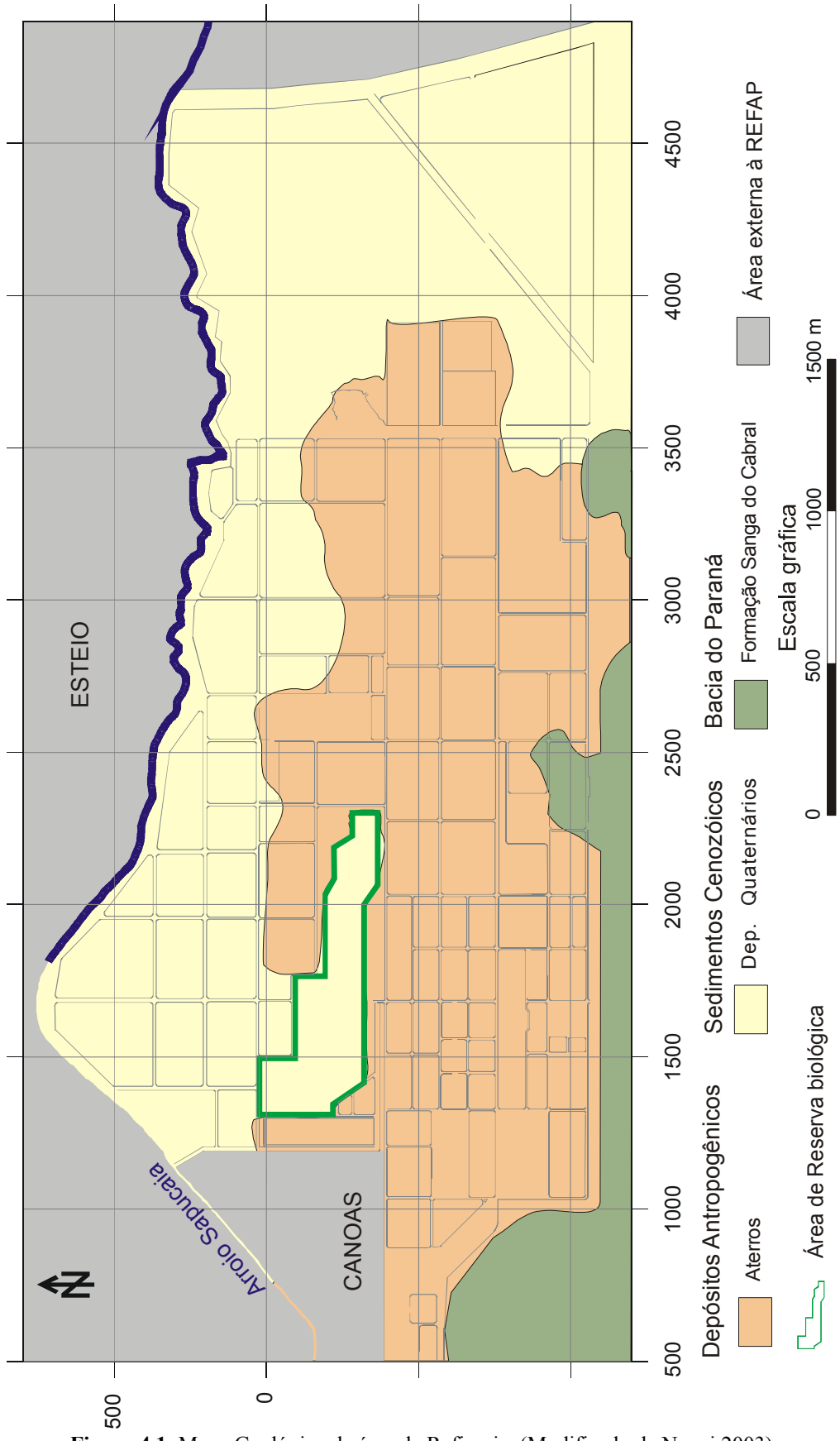


Figura 4.1: Mapa Geológico da área da Refinaria. (Modificado de Nanni,2003)

Fora da área da REFAP, a Formação Sanga do Cabral apresenta-se como arenitos fluviais quartzo-feldspáticos, de cor avermelhada, com granulometria média à fina, estratificações cruzadas acanaladas e ondulações de médio a pequeno porte. Os arenitos contêm óxidos de ferro e abundantes argilas intersticiais diagenéticas, com predominância de esmectitas sobre illita, caolinita e clorita (Gamerann, 1979), sendo cimentado por carbonatos. Não são raras as concentrações de intraclastos argilosos, fragmentos de caliche, micas, minerais pesados, restos de vertebrados e madeira silicificada.

Os solos residuais desenvolvidos sobre a Formação Sanga do Cabral são identificados pela coloração cinza ou amarelada, onde a alteração é mais intensa, e tons bordô na rocha mais preservada. Também é critério distintivo desses solos, o aparecimento de manchas esverdeadas, resultantes da formação de argilas expansivas do grupo das esmectitas na interface com depósitos aluviais recentes.

Os sedimentos aluvionares cenozóicos cobrem as cotas mais baixas da área e representam aproximadamente 90% da superfície original do terreno da Refinaria. São caracterizados por camadas argilosas e lentes arenosas intercaladas, contendo quantidades variáveis de argila. Em outros setores mais restritos do terreno aparecem como camadas arenosas com lentes argilosas a siltico-argilosas. Esta unidade tem origem na evolução de antiga rede de drenagem que tem associada banhados e planícies de inundação.

A espessura média dos depósitos cenozóicos é de 5 metros, com registro de valores máximos de 10 metros. As cores variam de castanho a amarelo com cinza e preto subordinados, sendo a coloração cinza escura à preta, reflexo da presença de matéria orgânica. Merece registro a ocorrência uma camada de argila preta de elevada plasticidade, com topo na profundidade da ordem de 3 metros e espessura média de 2 metros, localizada ao Norte da Reserva Biológica. Na base do pacote e em quase toda área da REFAP ocorre uma camada de areia de grão médio, de cor cinza, muito friável e com alta porosidade e permeabilidade, que constitui a principal entrada de água nos poços construídos.

Análises de difração de Raios-X em amostras de níveis argilosos cenozóicos apontam ampla dominância de caolinita, sendo esmectitas quase ausentes (Nanni, 2003).

Nas áreas industrial, de tanques e administrativa, a superfície do terreno é recoberta por uma camada de aterro argiloso a argilo-arenoso, que possui espessura média da ordem de 2 metros, variando de 0,5 a 4,0 metros. Análises laboratoriais apontam baixos teores de matéria orgânica e elevados valores de CTC nesses materiais, com valores máximos de 34,76 mol/Kg (Nanni, 2003). Em consequência, os aterros da área da REFAP possuem boa capacidade de retenção de metais pesados.

FAURGS, 2002, visando determinar os valores de *background* para a área da Refinaria, realizou análise estatística de diversos dados obtidos em análises químicas de amostras de sedimentos. A Tabela 4.2 apresenta os elementos estudados e seus respectivos valores de background para a área da Refinaria.

Tabela 4.2: Valores de background na área da Refinaria (FAURGS, 2002)

| Elemento | Background (mg/Kg) |
|-----------------|---------------------------|
| Cromo | 0 – 12,3 |
| Cádmio | 0 – 1,48 |
| Chumbo | 0 - 5,97 |
| Mercúrio | 0 |
| Cobre | 0 – 6,32 |
| Zinco | 4 – 31,6 |
| Vanádio | 0 |

4.2.2. Geologia da área do Borreiro

O reconhecimento dos materiais que constituem o Borreiro e a base do depósito foi realizado através de sondagens com trado mecânico. Neste item é apresentada a localização dos pontos de sondagem (Fig. 4.2) e as descrições dos perfis correspondentes (Fig. 4.3 A, B, C, D, E).

O local em estudo é a zona mais impactada por contaminação em todo o terreno da Refinaria, e representou a principal área de descarte de materiais inertes de diversos tipos e de resíduos líquidos e sólidos oriundos dos processos de refino por cerca de 18 anos, estando abandonada há cerca de 12 anos.

Os trabalhos de sondagem demonstram que o depósito possui espessura variável entre 0.2 a 4,5 metros, os maiores valores localizados a Sudeste e a Norte do local (Fig. 4.4), resultando em volume da ordem de 100.500 m³. Encontra-se assentado sobre sedimentos cenozóicos constituídos predominantemente por areia fina siltico-argilosa com até 7 metros de espessura, contendo camadas e lentes intercaladas de argilas orgânicas com espessuras de até 1 metro.

O conjunto Borreiro e sedimentos cenozóicos está depositado sobre rochas sedimentares da Formação Sanga do Cabral, conforme ilustrado nas seções geológicas (Fig. 4.5 e 4.6 A, B, C, D).

Na porção centro-Oeste do Borreiro, nas adjacências da margem Oeste da estrada que passa no local e junto aos poços PM1, OPM1, OPM3 e OPM6 é registrada a ocorrência de resíduos de borra sólida e líquida na superfície do terreno (Fotos 4.1 e 4.2).

Em vários locais verifica-se uma camada de regularização, constituída por um aterro argilo-siltico-arenoso pouco permeável, que favorece o confinamento dos resíduos e isola parcialmente da ação de águas superficiais.

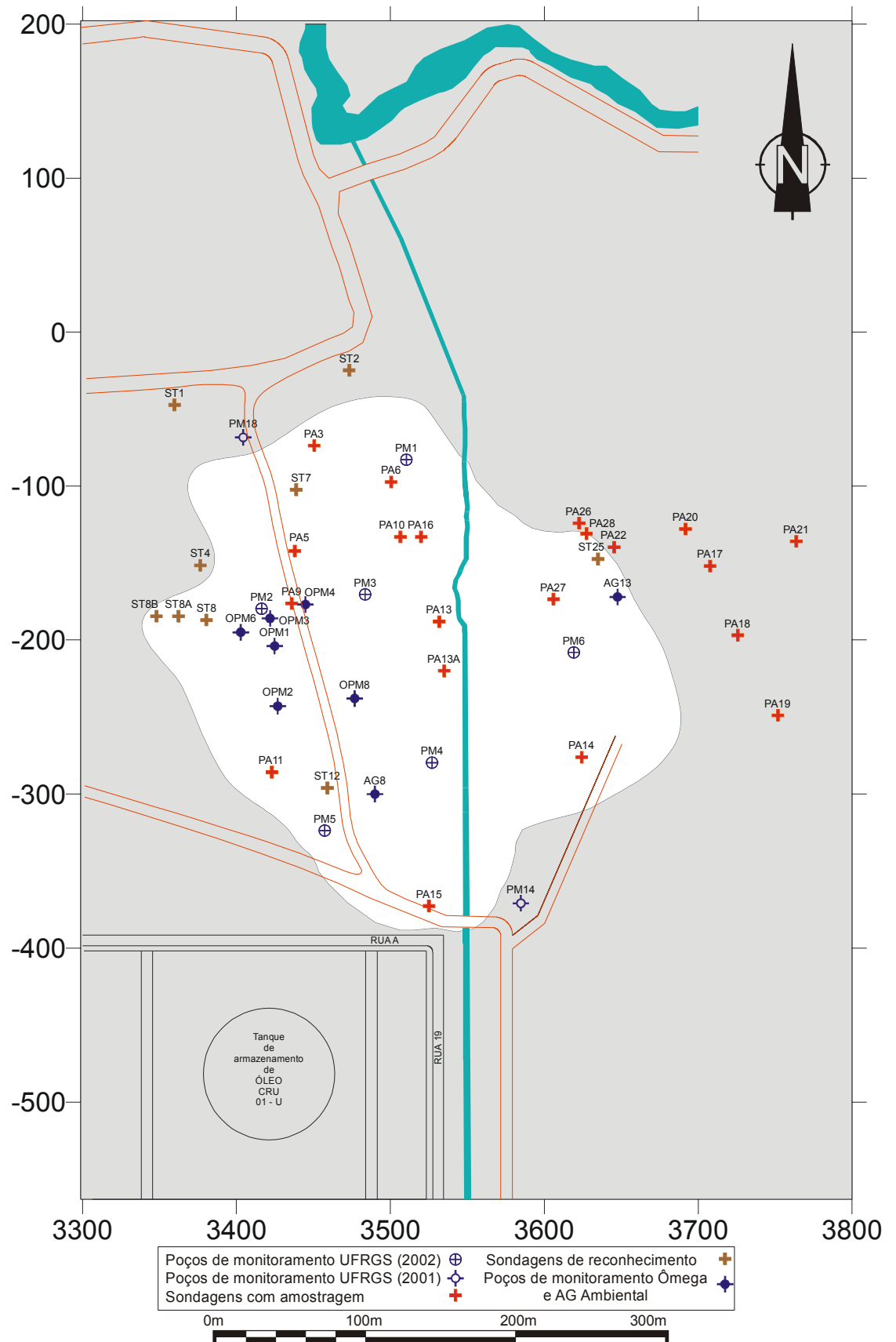
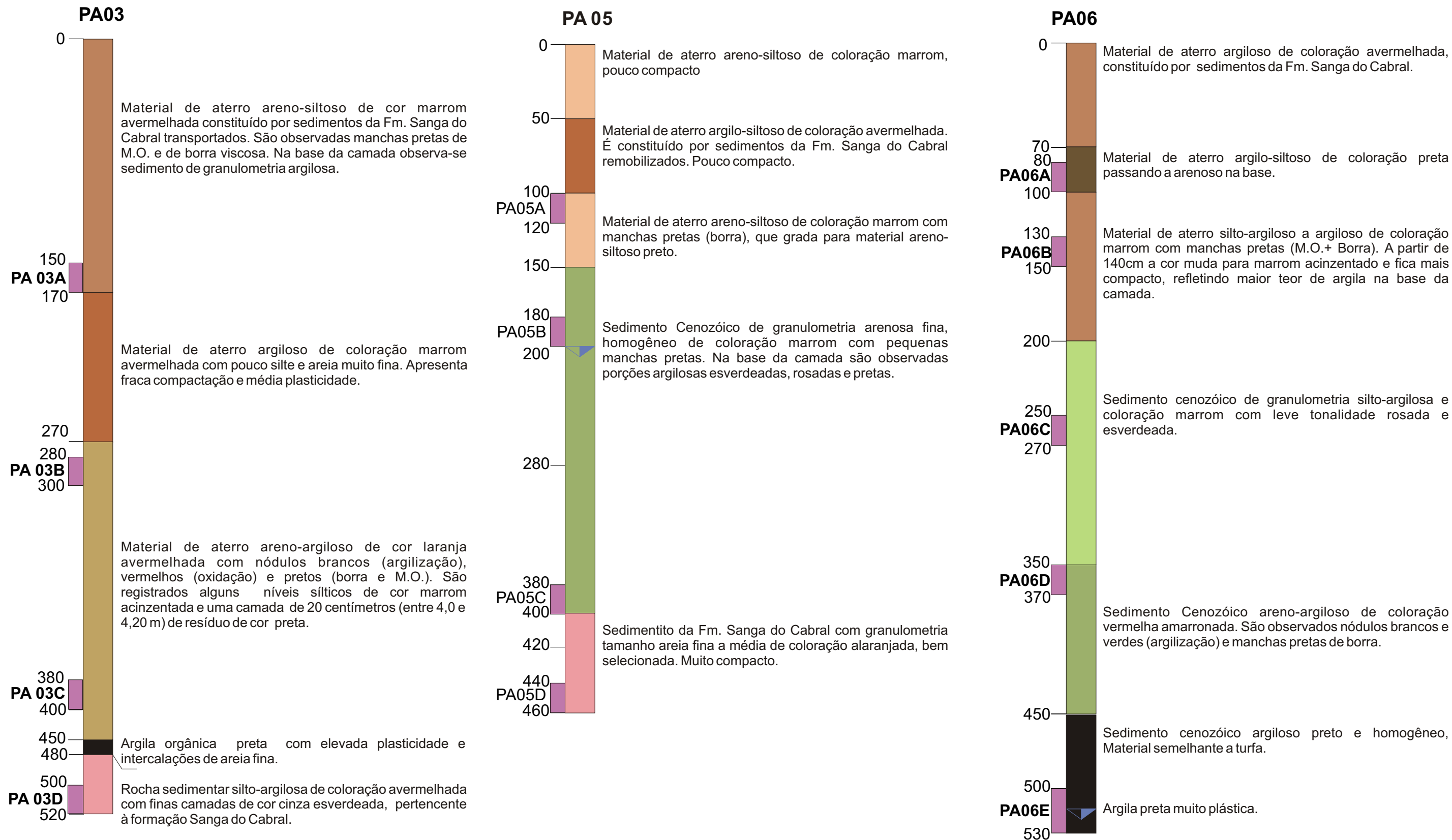
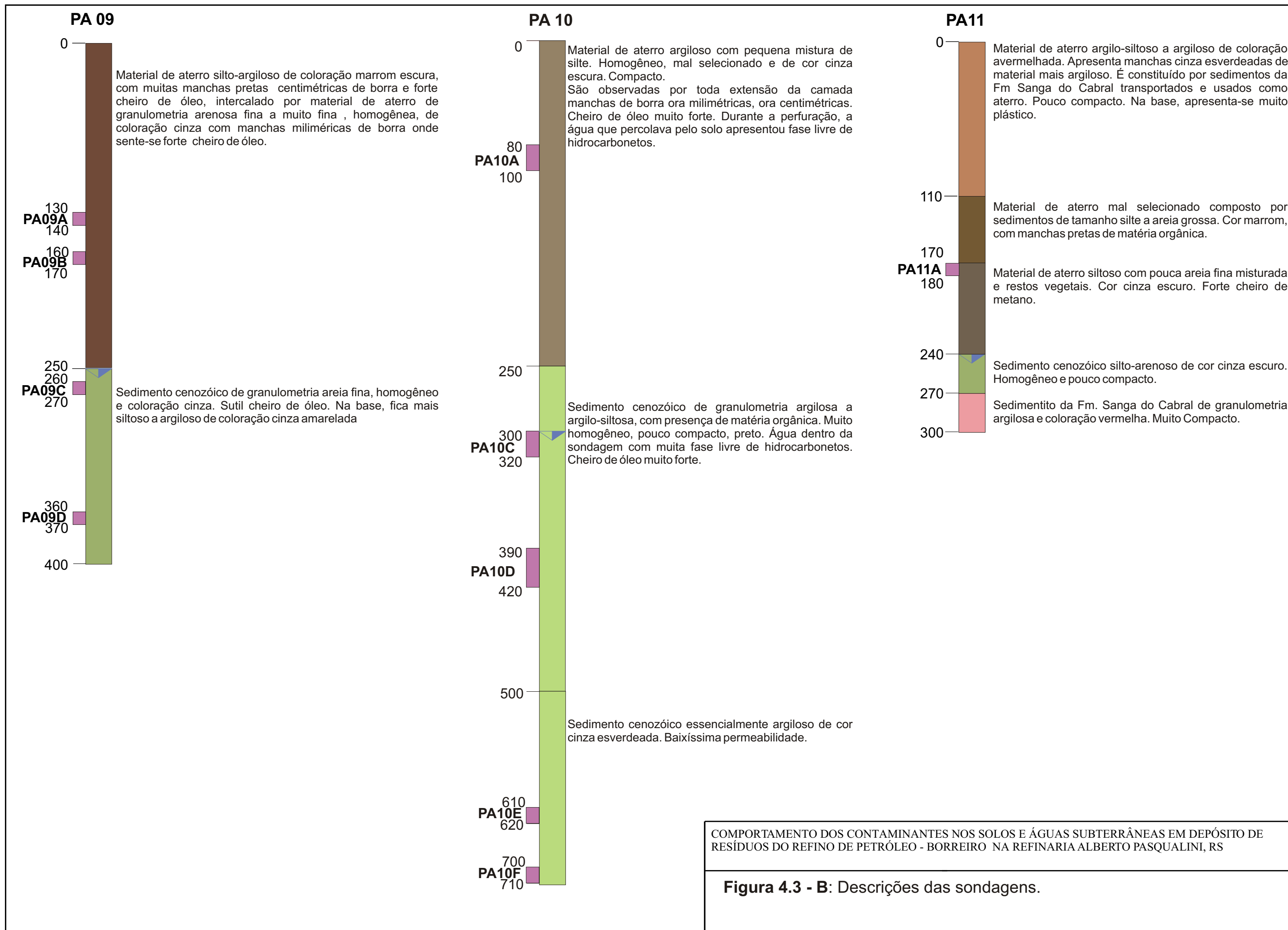


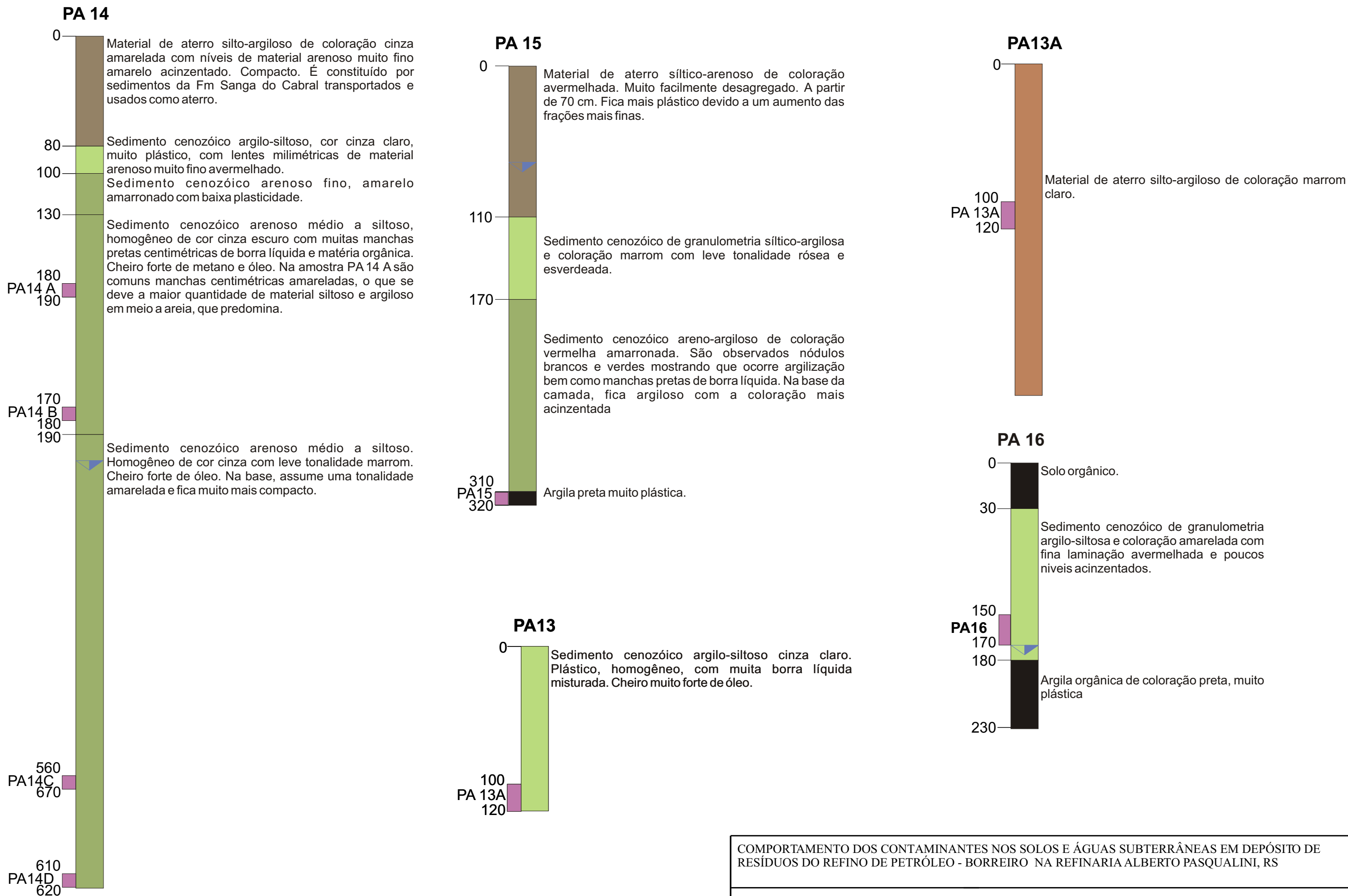
Figura 4.2. Mapa localização dos poços de monitoramento (PM), sondagens de reconhecimento com amostragem (PA), sondagens de reconhecimento (ST). Também são apresentados os poços de monitoramento instalados pelas empresas Ômega Engenharia e AG Ambiental.



COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

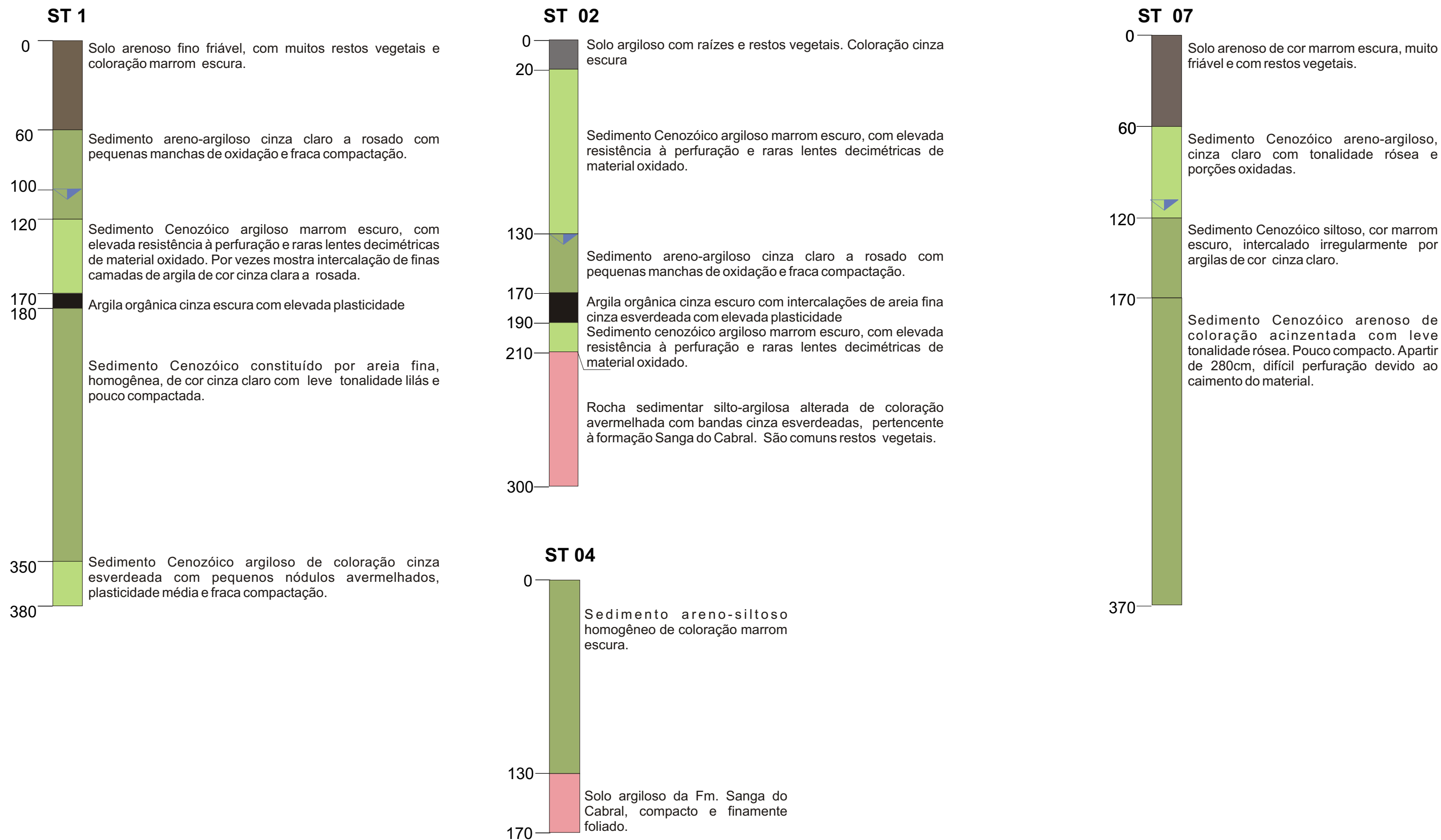
Figura 4.3 - A: Descrições das sondagens.





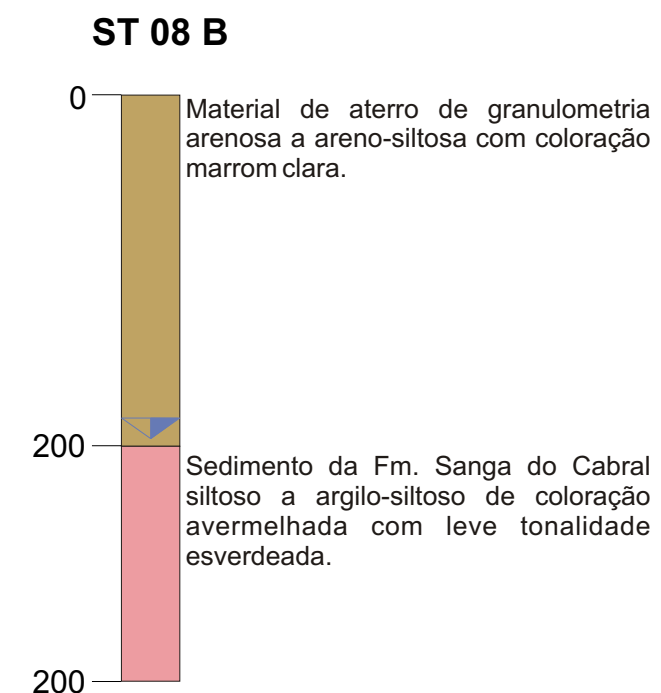
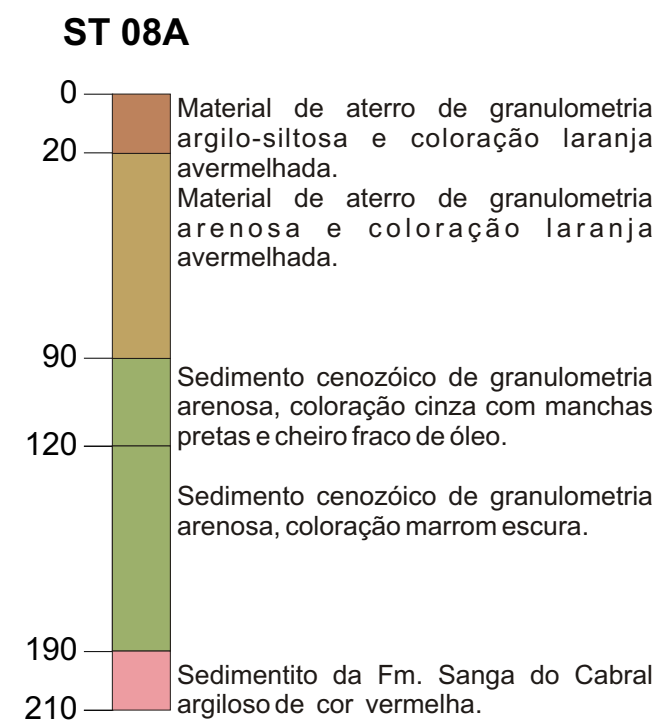
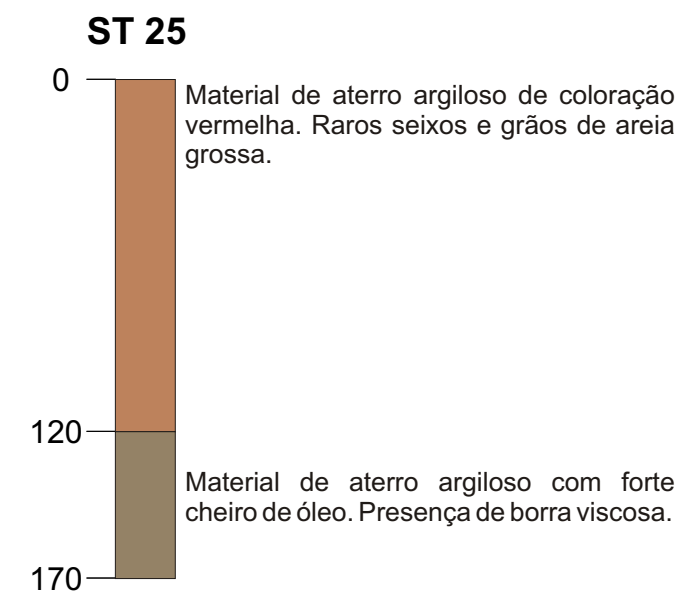
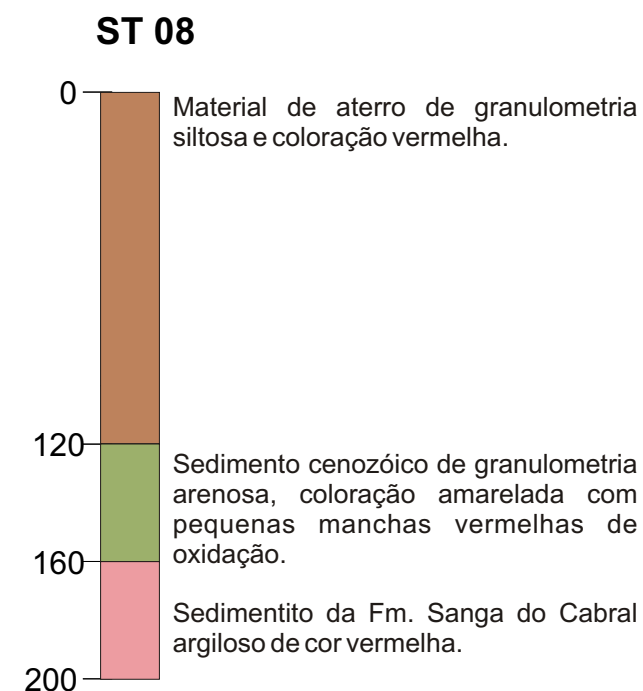
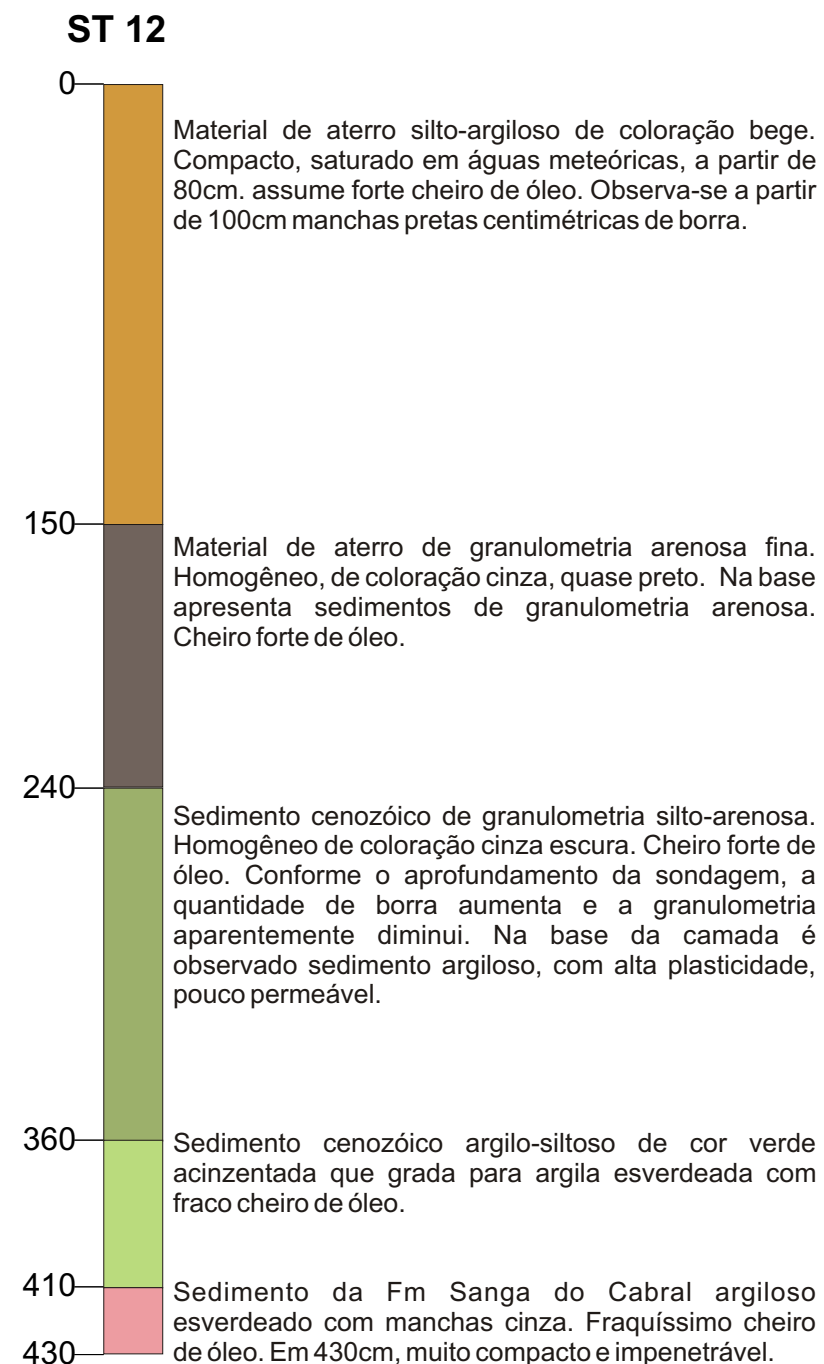
COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.3 - C: Descrições das sondagens.



COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.3 - D: Descrições das sondagens.



COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.3 - E: Descrições das sondagens.

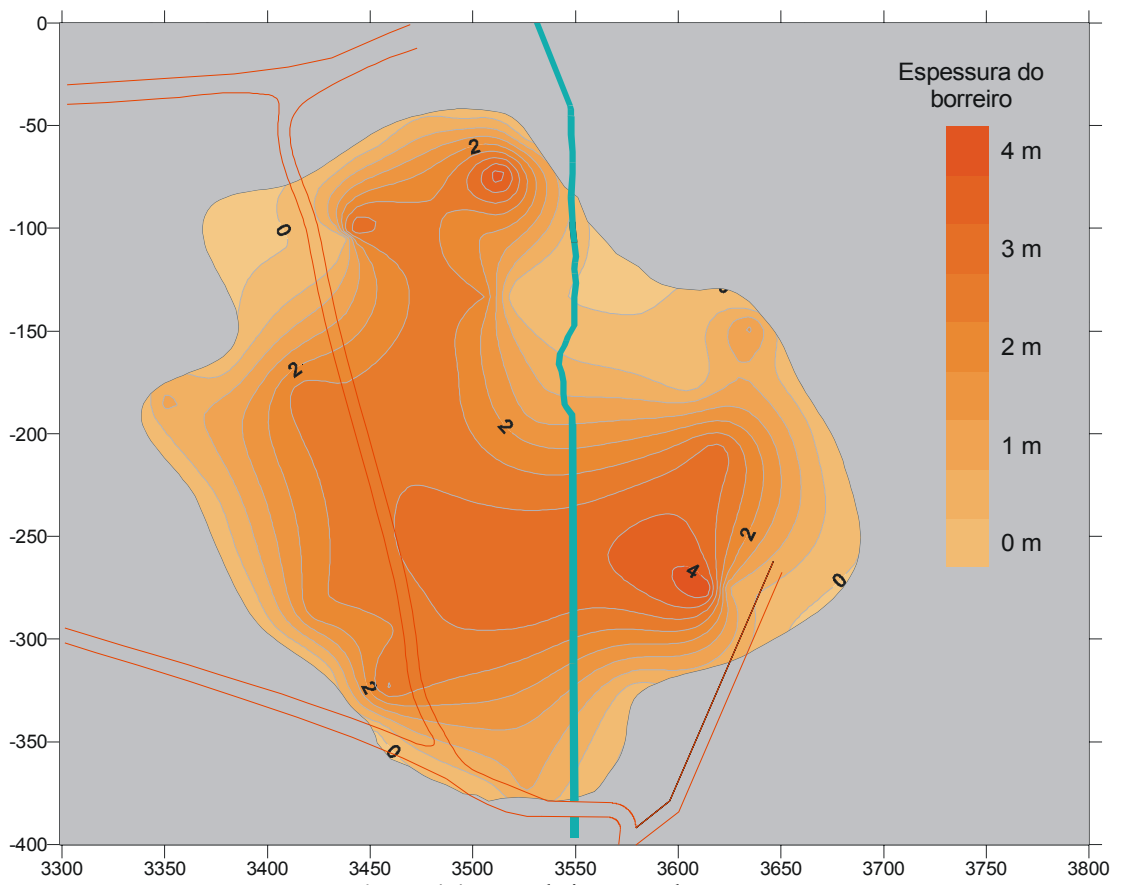


Figura 4.4 Mapa de isópacos de aterro

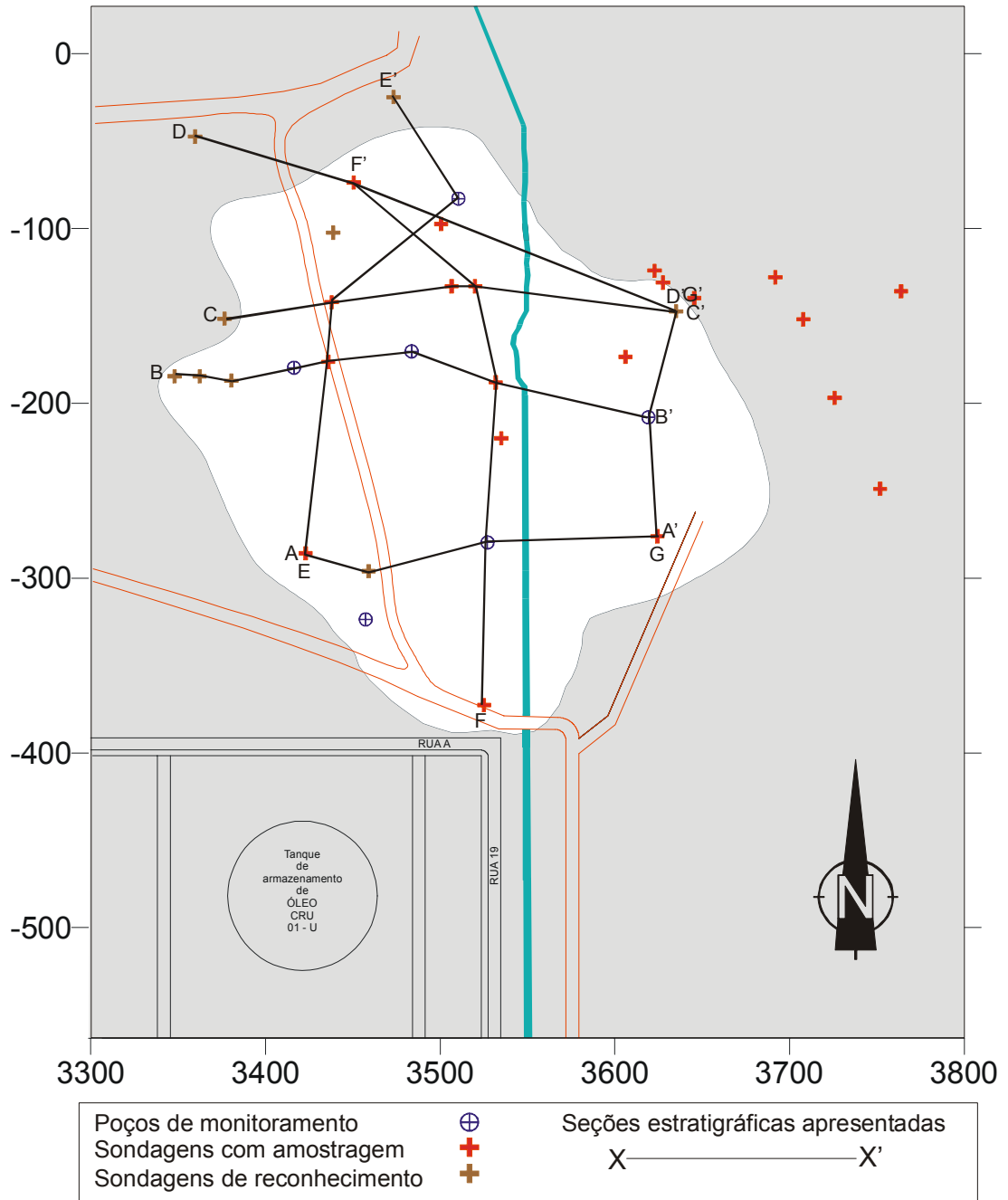
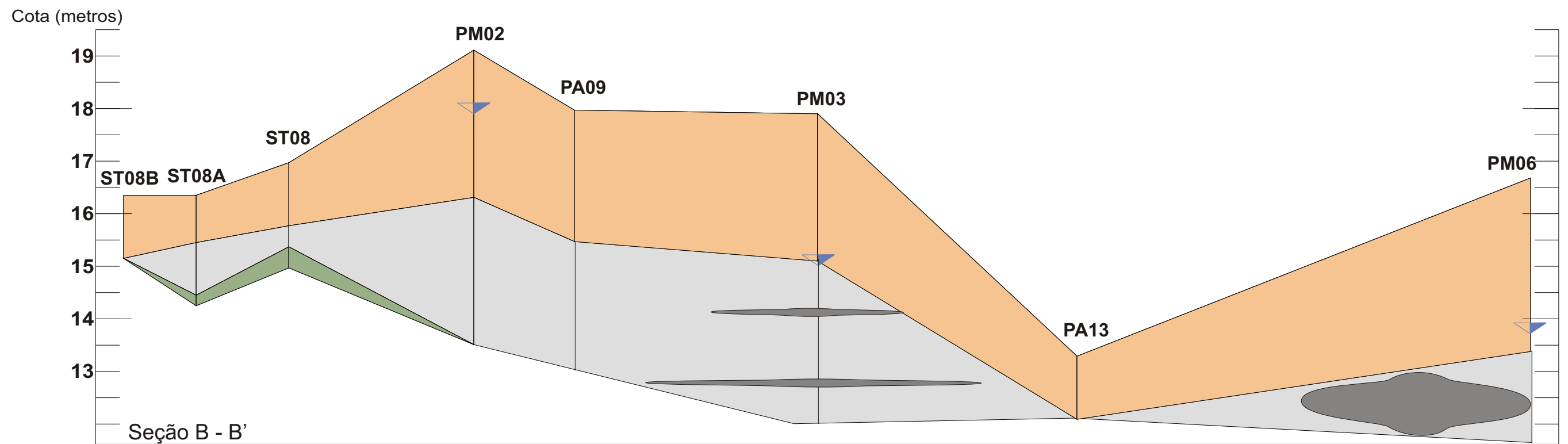
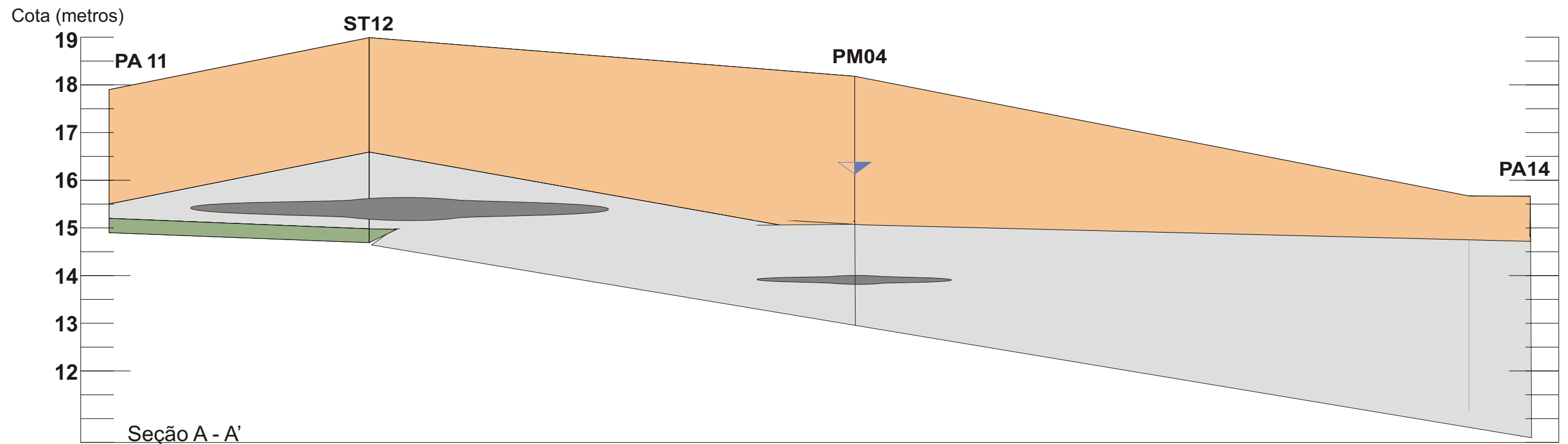
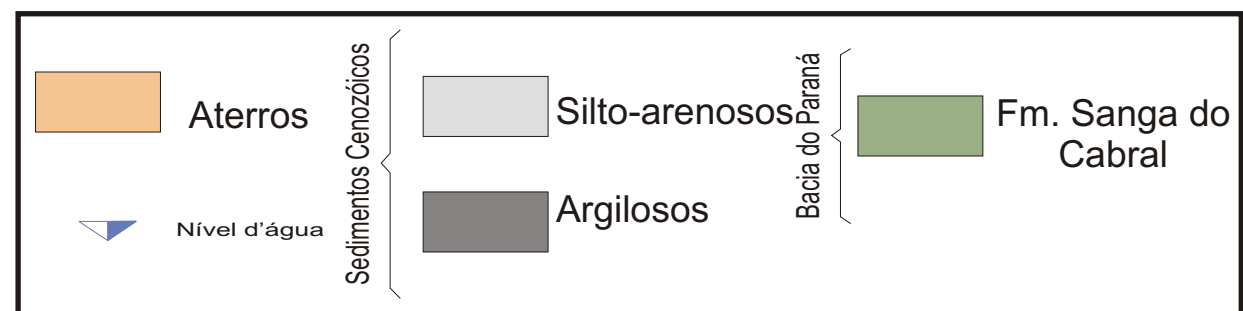


Figura 4.5: Mapa de localização das seções estratigráficas.

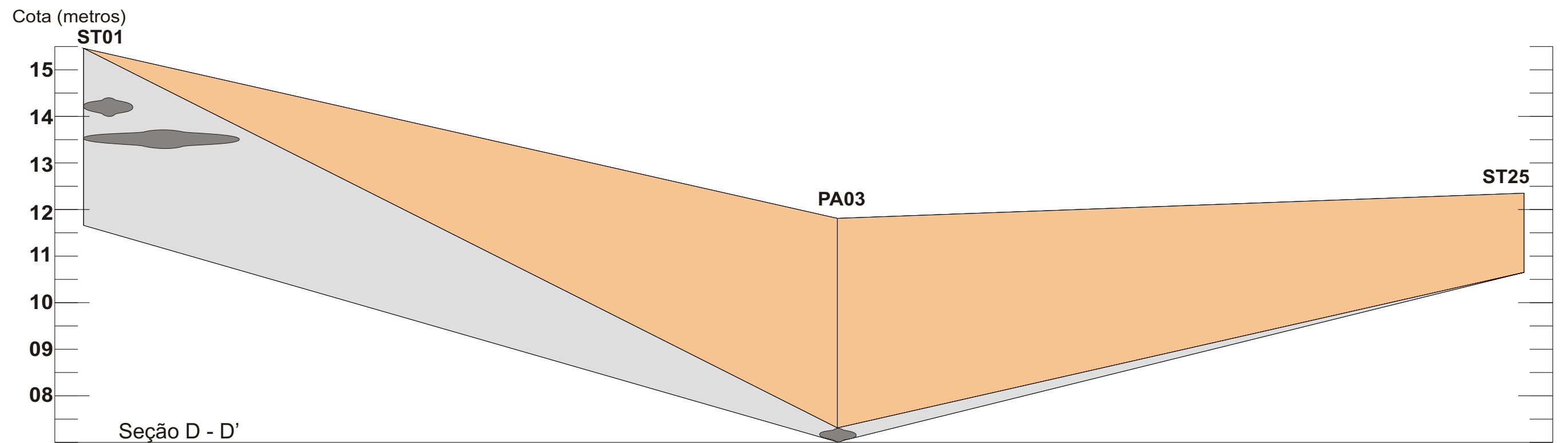
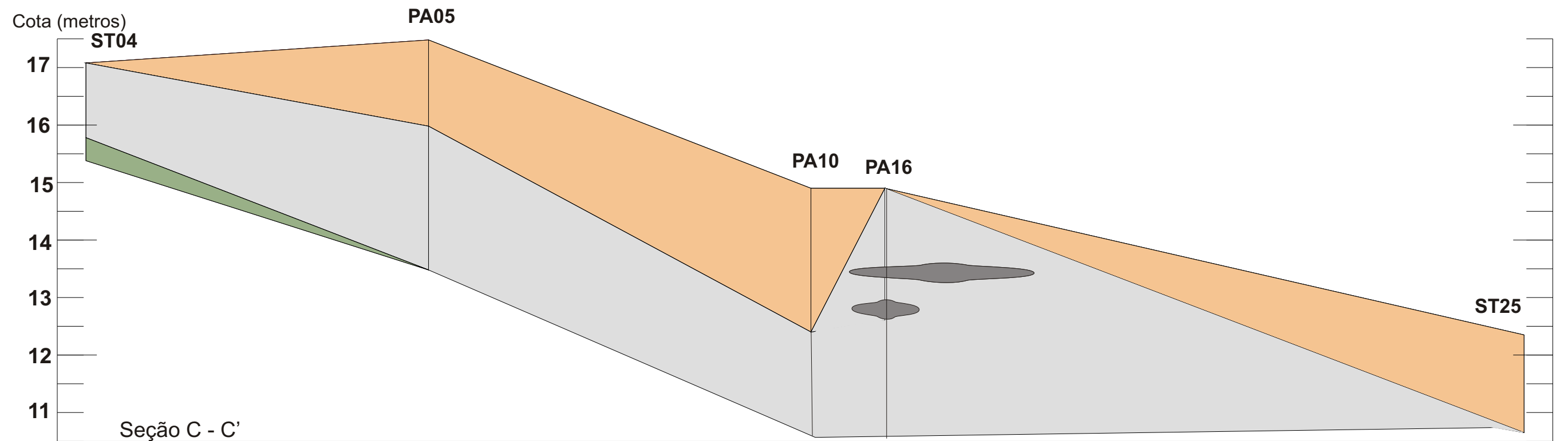


LEGENDA:

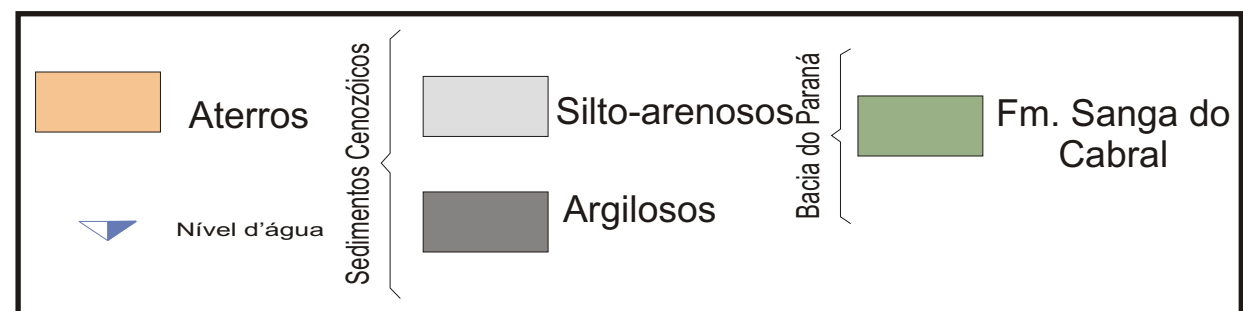


COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - A: Seções Geológicas.

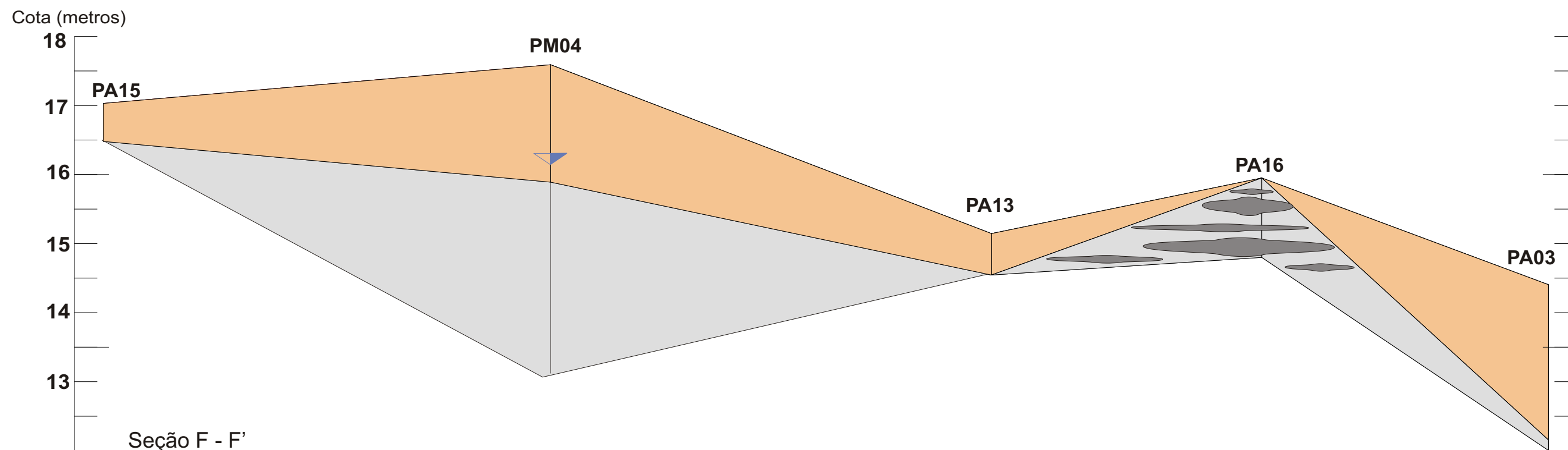
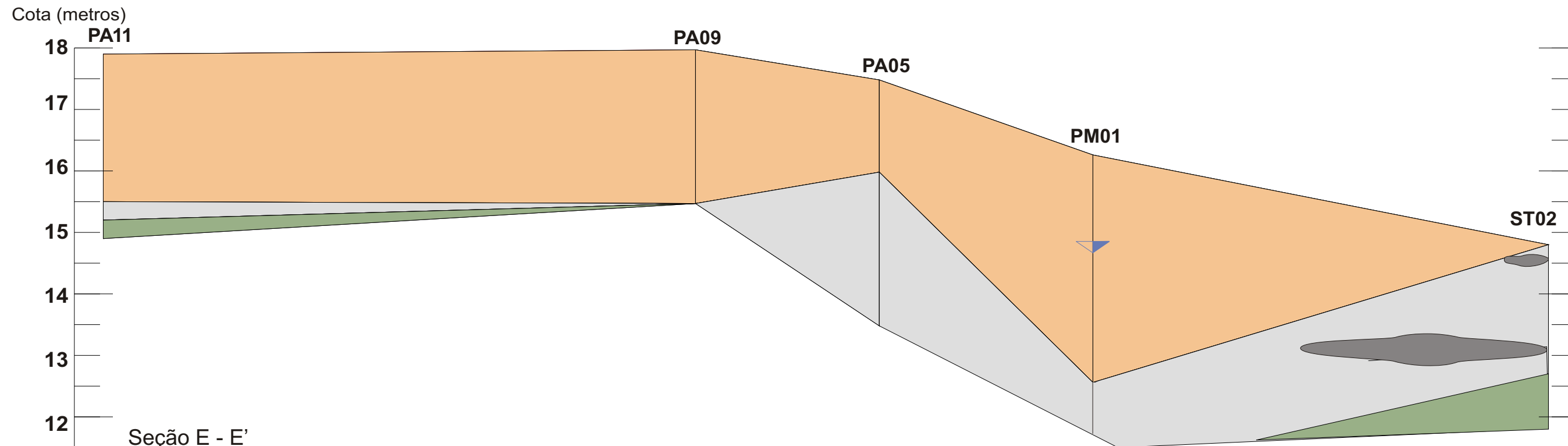


LEGENDA:

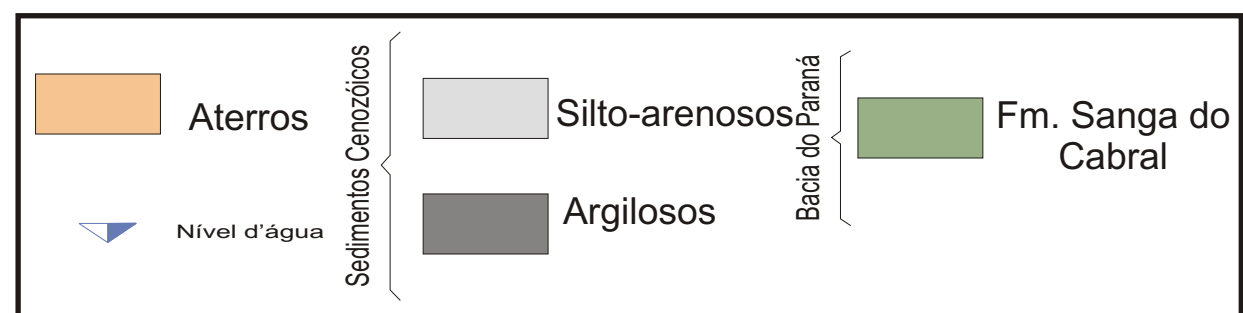


COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - B: Seções Geológicas.

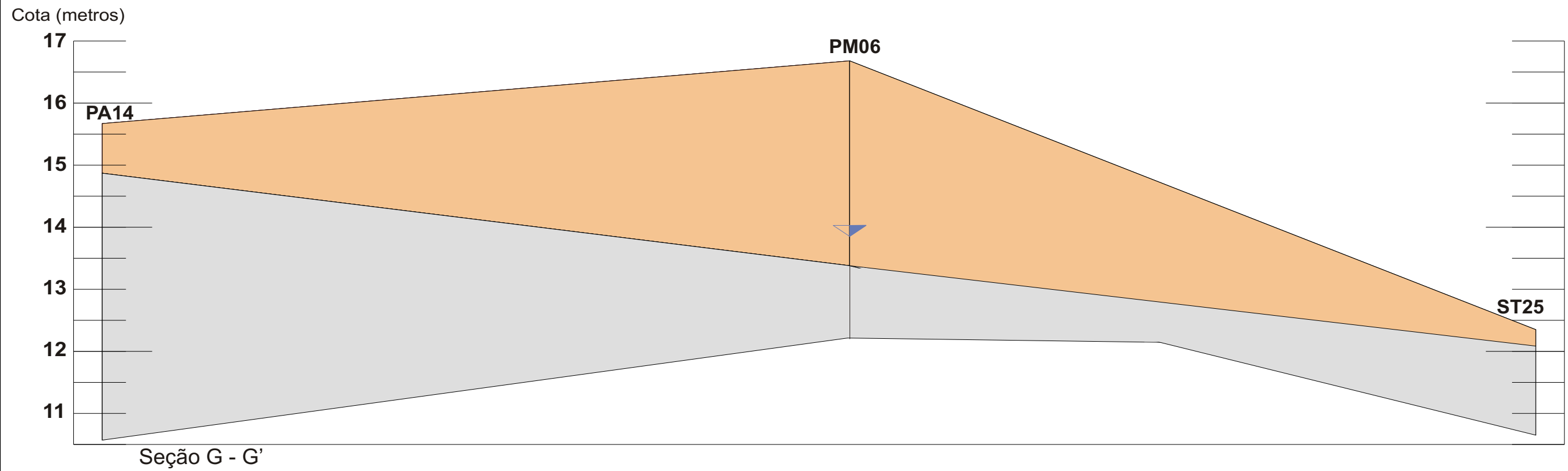


LEGENDA:

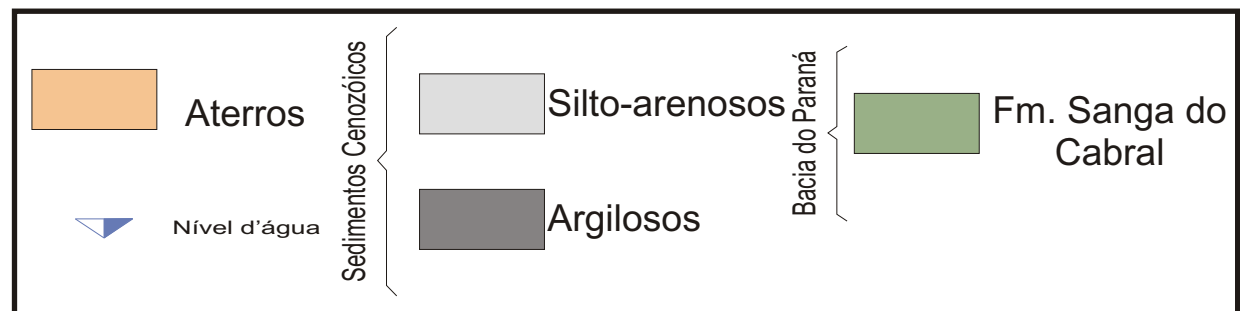


COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - C: Seções Geológicas.



LEGENDA:



COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - D: Seções Geológicas.



Foto 4.1: Resíduos de borra sólida aflorantes próximo ao poço PM2.



Foto 4.2: Registro de fase livre (borra líquida) nas adjacências do ponto PA15.

4.3 Hidrogeologia da região metropolitana de Porto Alegre

A região metropolitana de Porto Alegre registra dois sistemas aquíferos principais. Os tipos granulares compreendem o Aquífero Cenozóico e os Aquíferos Sedimentares da Bacia do Paraná, enquanto os tipos fraturados são representados pelo Aquífero Granítico-gnáissico Pré-Cambriano e pelo Aquífero Serra Geral. Neste item serão descritos os aquíferos que possuem implicações diretas nas condições hidrodinâmicas na região da Refinaria e suas adjacências.

O **Aquífero fraturado Pré-cambriano** da região metropolitana de Porto Alegre possui uma considerável heterogeneidade hidrológica em termos hidrodinâmicos e hidrogeoquímicos. As rochas-reservatório são recortadas por fraturas multidirecionais verticais e inclinadas, conferindo permeabilidade desigual e, por vezes, fluxo turbulento. A maior ou menor concentração de fraturas, tectônicas ou de contração, bem como o comprimento das fraturas, a abertura e interconexões são fatores preponderantes para o controle das características hidrodinâmicas e hidroquímicas do aquífero (Roisenberg 2001). Os litotipos deste sistema são recobertos por manto de intemperismo (elúvio) localmente espesso e por depósitos de leques aluviais (colúvios), que ampliam o potencial do aquífero. Os altos índices pluviométricos da região asseguram a perenização da recarga desse aquífero (CPRM 1997). Nos domínios da Refinaria são registrados dois sistemas aquíferos granulares, um livre, constituído pelos sedimentos cenozóicos inconsolidados e outro, semi-confinado, formado pelas rochas sedimentares da Formação Sanga do Cabral.

O **Aquífero Sanga do Cabral** apresenta percolação de águas subterrâneas condicionada pela distribuição das lentes arenosas, descontinuidades físicas entre as camadas desta unidade e por fraturas tectônicas. O aquífero possui espessura média de 40 metros na área da Refinaria (UNESP, 1998). A geometria interna deste aquífero, marcada pela distribuição irregular de estratos argilosos e sílticos, amplamente dominantes sobre os arenosos, determina forte variação das propriedades hidráulicas e características de semi-confinamento. A presença de fraturas tectônicas confere a este sistema aquífero um caráter misto granular/fraturado.

O **Aquífero Botucatu ou Guarani** caracteriza-se pela alta permeabilidade e continuidade lateral, o que confere excelentes características como

rocha-reservatório. A heterogeneidade determinada pela estratificação cruzada pode promover padrões complexos de fluxo de água. As descrições litológicas dos perfis de poços e afloramentos indicam um aumento das frações argilosas em direção à base da Formação, de modo que as características de permeabilidade e conseqüente condição de armazenamento e circulação das águas diminuem dramaticamente, alcançando valores limites a profundidades aproximadas de 50 metros. (Nanni, 2003). Por outro lado, o registro de intenso fraturamento local confere à este aquífero um caráter misto granular/fraturado.

O **Aquífero fraturado Serra Geral** apresenta as maiores exposições ao Norte da área em estudo, a partir da cidade de Estância Velha, sendo constituído por um espesso pacote basalto-riolítico que se estende até a região central do País. Entre Estância Velha e a área da REFAP o aquífero está limitado a pequenos corpos intrusivos de diabásio (*sills* e diques), como verificado ao longo da BR-116, próximo à cidade de Esteio. Na REFAP registra-se um corpo semelhante no setor centro-Sul à profundidade de 11 metros. Intrusões como estas, mesmo as de pequeno porte são capazes de modificar os padrões de circulação das águas do Aquífero Sanga do Cabral, propiciando a conexão entre diferentes níveis e camadas.

O **Aquífero Cenozóico** pode ser caracterizado como granular, descontínuo e livre, sendo constituído por um pacote de sedimentos inconsolidados com espessuras variáveis entre 4 a 14 metros e média da ordem de 10 metros. As propriedades hidráulicas variam substancialmente em decorrência da heterogeneidade composicional e textural dos materiais constitutivos, sendo a circulação de água mais intensa nas lentes de areia. Nos níveis síltico-argilosos, a condutividade hidráulica é baixa e o fluxo de água muito lento.

4.3.1. Hidrogeologia da área da Refinaria e do Borreiro

A tendência geral de fluxo das águas subterrâneas no aquífero semi-confinado da Formação Sanga do Cabral na área da REFAP é de Sudeste para Noroeste, constituindo o Arroio Sapucaia uma zona de descarga. Estudos geofísicos (UNESP,1998) também apontam um sentido geral de fluxo de Sudeste para Nordeste, registrando variações locais com inflexões para Norte e Nordeste.

A condutividade hidráulica do aquífero semi-confinado da Refinaria varia entre $1,08 \times 10^{-3}$ e $2,31 \times 10^{-5}$ cm/s.

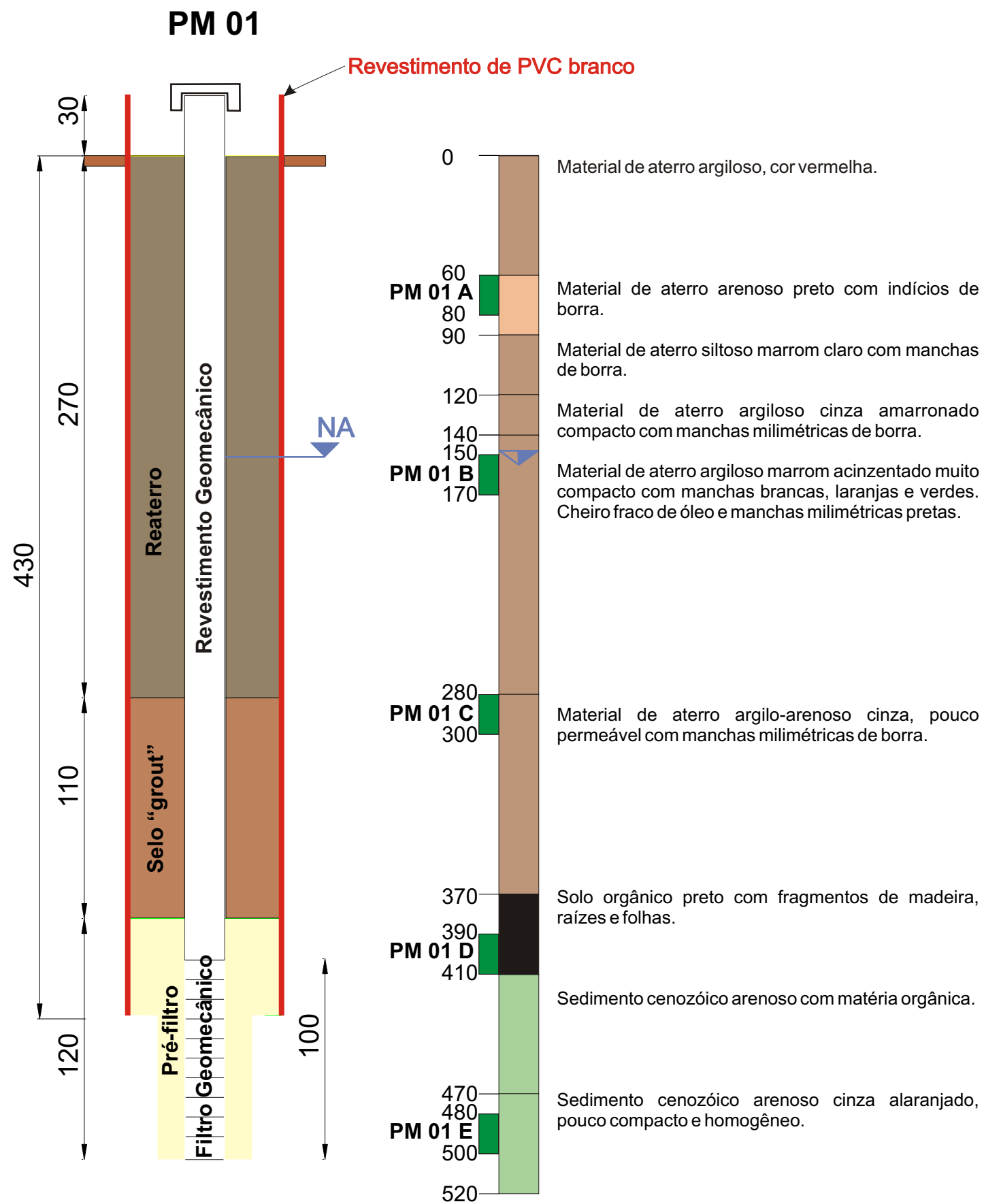
O aquífero freático da área do Borreiro é representado por sedimentos cenozóicos predominantemente arenosos a siltico-argilosos bem selecionados com quantidades variáveis de matéria orgânica. Recobrimo os sedimentos cenozóicos, é observada uma cobertura de aterro com espessura variável de 30 centímetros a 4,5 metros de material mal selecionado e normalmente pouco compacto (Fig.4.7 A, B, C, D, E e F).

A superfície freática encontra-se a aproximadamente 1 metro de profundidade e a descarga no Arroio Sapucaia é extremamente baixa. Deve ser destacado que levantamentos de campo realizados na área adjacente à Refinaria e em raio de 500 metros de seu limite, não registram poços de abastecimento doméstico cadastrados nos órgãos públicos.

A configuração da superfície potenciométrica das águas subterrâneas na área do Borreiro foi determinada a partir da cota do nível estático nos poços de monitoramento instalados e nos poços instalados pela empresa Ômega Engenharia Ambiental (Tab. 4.2).

Tabela 4.3: Coordenadas locais e cotas do terreno e do nível estático dos poços utilizados no modelamento numérico da superfície potenciométrica do aquífero no Borreiro.

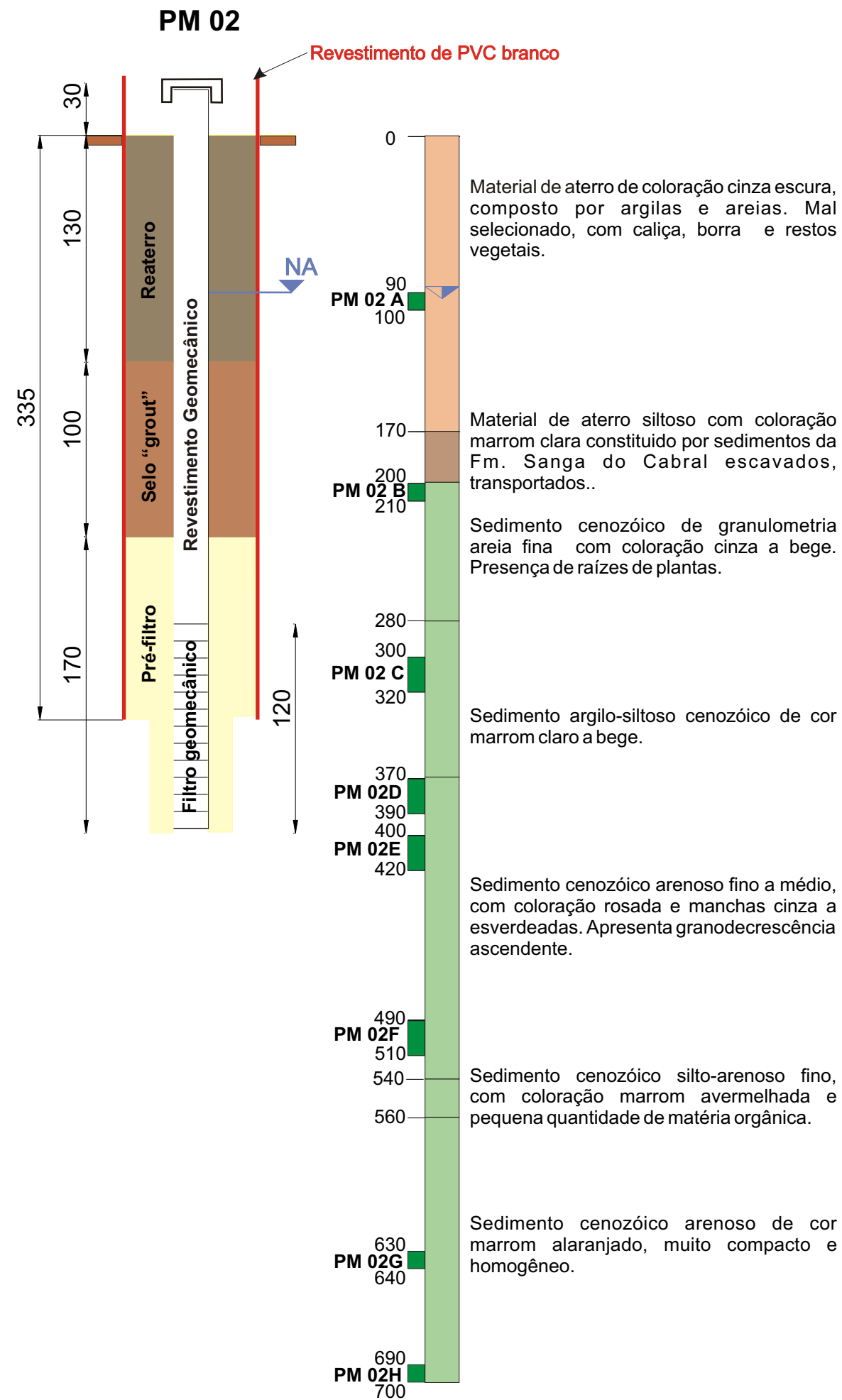
| Poço | X (m) | Y (m) | Cota terreno (m) | Cota nível estático (m) |
|-------|----------|---------|------------------|-------------------------|
| PM 01 | 3.510,40 | -82,86 | 16,26 | 14,76 |
| PM 02 | 3.416,32 | -179,67 | 19,11 | 18,21 |
| PM 03 | 3.483,62 | -170,36 | 17,90 | 15,00 |
| PM 04 | 3.527,07 | -279,62 | 18,18 | 16,38 |
| PM 05 | 3.457,34 | -323,70 | 18,60 | 15,00 |
| PM 06 | 3.619,18 | -208,04 | 16,68 | 13,88 |
| OPM1 | 3.424,81 | -203,92 | 19,03 | 17,79 |
| OPM2 | 3.426,81 | -242,92 | 18,74 | 14,84 |
| OPM3 | 3.421,81 | -185,92 | 18,44 | 14,84 |
| OPM4 | 3.444,81 | -176,92 | 16,68 | 15,58 |
| OPM6 | 3.402,81 | 194,92 | 19,64 | 16,12 |
| OPM8 | 3.476,81 | 237,92 | 17,87 | 14,55 |
| AG 08 | 3.490,00 | 300,023 | 18,89 | 18,39 |



| Características gerais do Poço PM-1 | |
|-------------------------------------|----------------------------------------|
| Coordenadas | X: 3.510,40 metros Y: -82,86 metros |
| Cota | 16,26 metros |
| Nível estático | 14,76 metros |
| Condutividade Hidráulica | 0,005 metros/dia |

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - A: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais do poço PM 01.

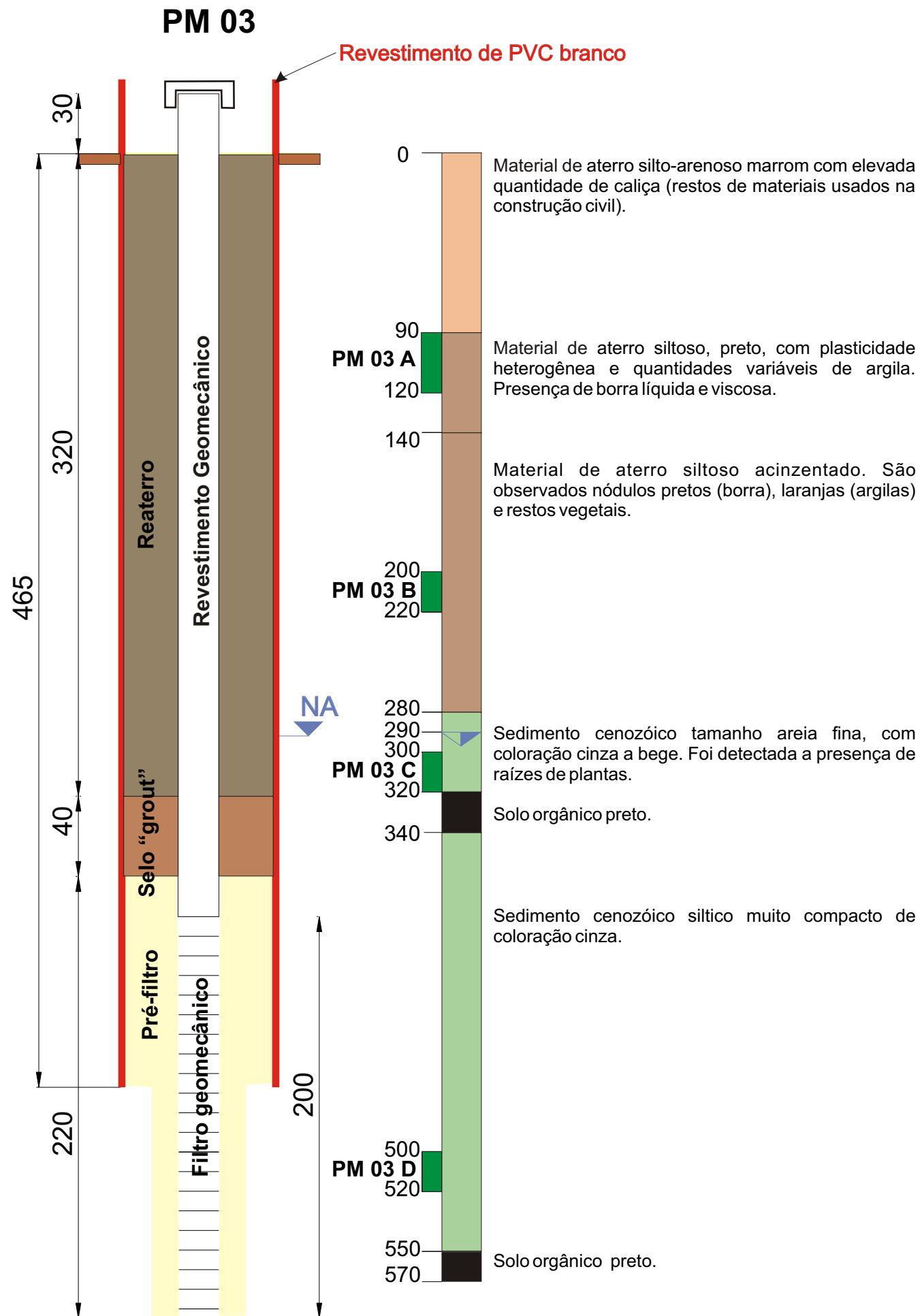


Características gerais do Poço PM-2

| | |
|---------------------------------|-----------------------------------------|
| Coordenadas | X: 3.416,32 metros Y: -179,67 metros |
| Cota | 19,11 metros |
| Nível estático | 18,21 metros |
| Condutividade Hidráulica | 0,34 metros/dia |

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

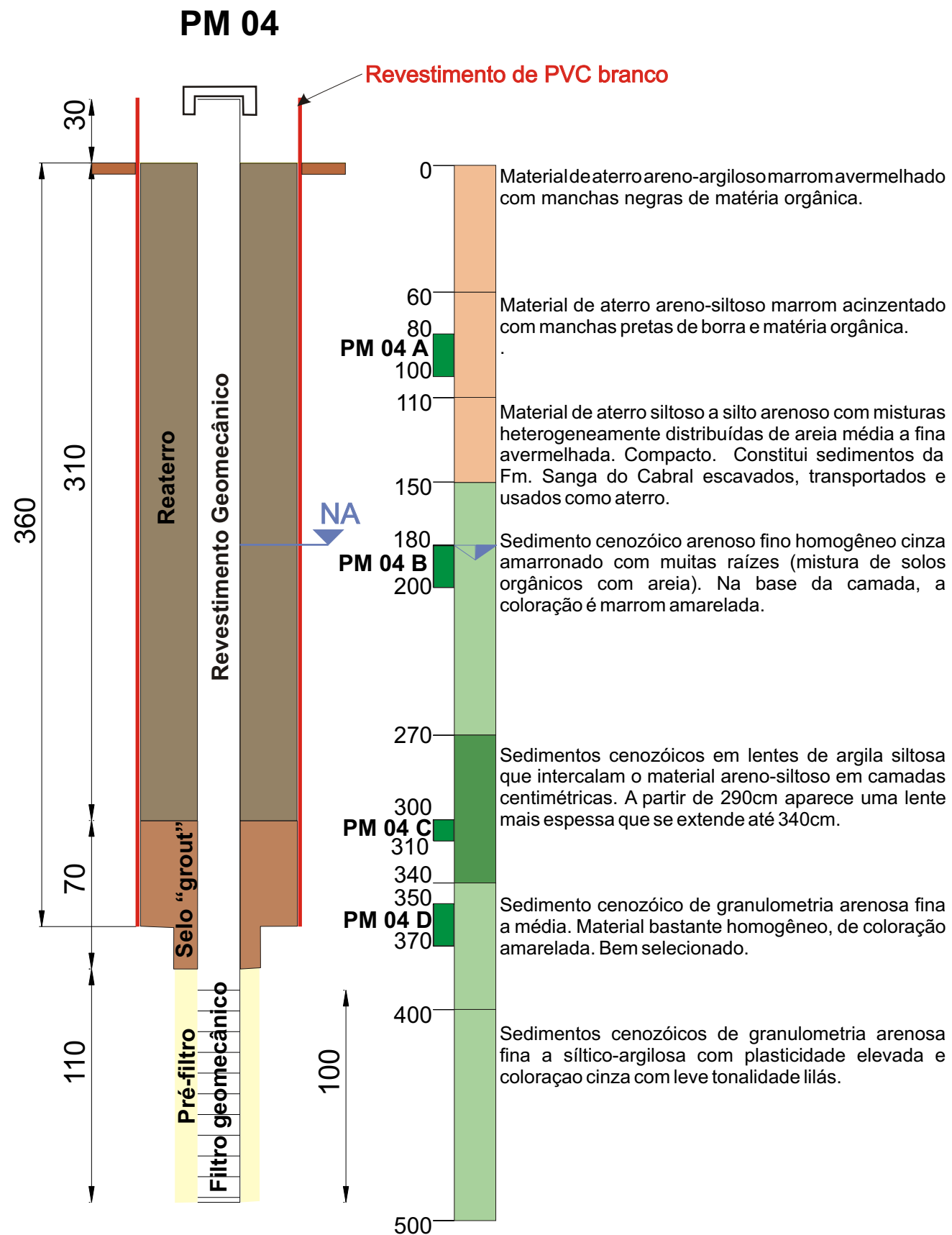
Figura 4.6 - B: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais do poço PM 02



| Características gerais do Poço PM-3 | |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| Coordenadas | X: 3.483,62 metros Y: -170,36 metros |
| Cota | 17,90 metros |
| Nível estático | 15,00 metros |
| Condutividade Hidráulica | 0,0025 metros/dia |

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

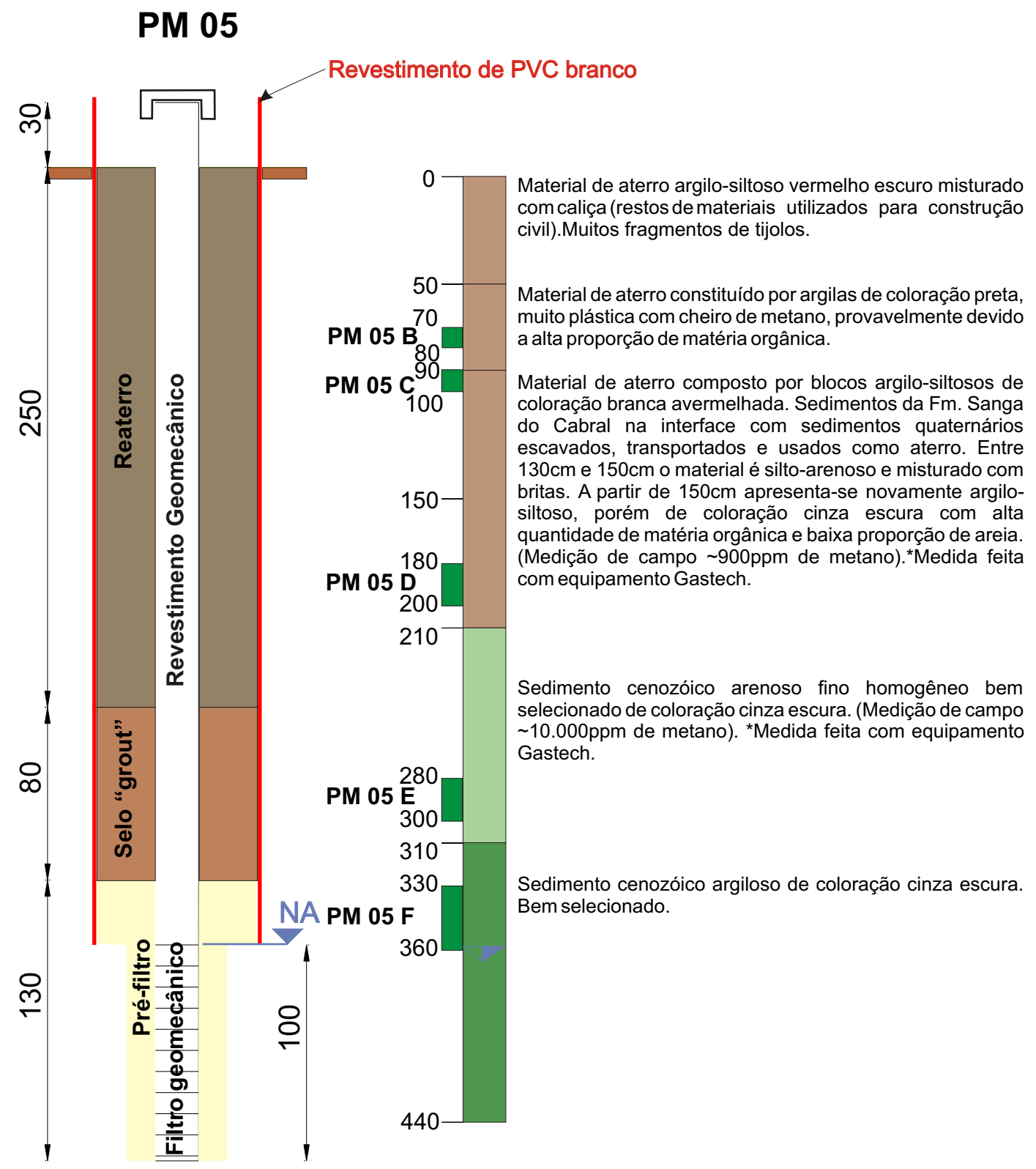
Figura 4.6 - C: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais do poço PM 03.



| Características gerais do Poço PM-4 | |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| Coordenadas | X: 3.527,07 metros Y: -279,62 metros |
| Cota | 18,18 metros |
| Nível estático | 16,38 metros |
| Condutividade Hidráulica | 0,083 metros/dia |

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

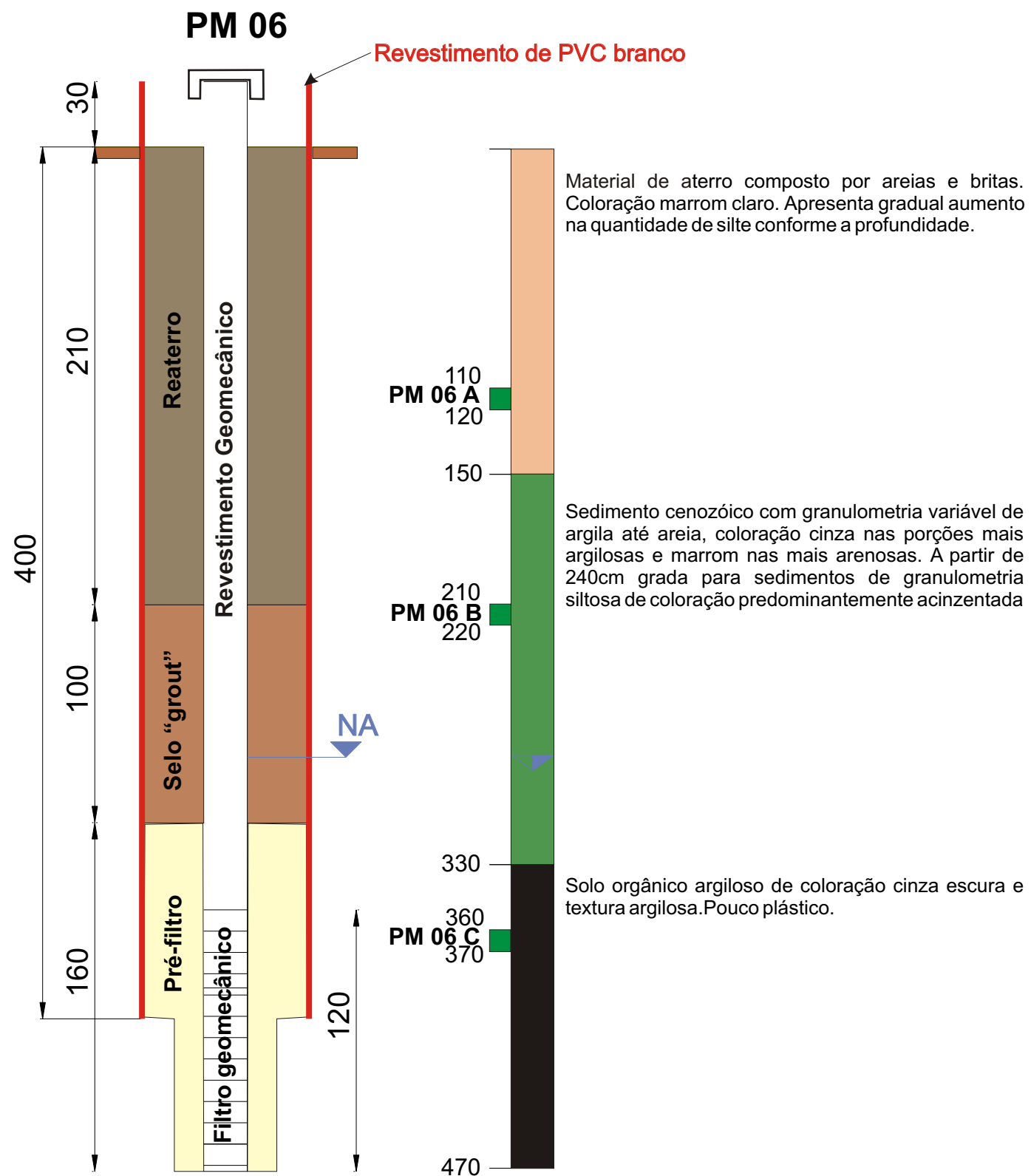
Figura 4.6 - D: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais do poço PM 04



| Características gerais do Poço PM-5 | |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| Coordenadas | X: 3.457,34 metros Y: -323,70 metros |
| Cota | 18,60 metros |
| Nível estático | 15,00 metros |
| Condutividade Hidráulica | 0,0032 metros/dia |

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - E: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais do poço PM 05



| Características gerais do Poço PM-6 | |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| Coordenadas | X: 3.619,18 metros Y: -208,04 metros |
| Cota | 16,68 metros |
| Nível estático | 13,88 metros |
| Condutividade Hidráulica | 0,003 metros por dia |

COMPORTAMENTO DOS CONTAMINANTES NOS SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM DEPÓSITO DE RESÍDUOS DO REFINO DE PETRÓLEO - BORREIRO NA REFINARIA ALBERTO PASQUALINI, RS

Figura 4.6 - F: Perfil construtivo, geológico, foto e características gerais do poço PM 06

O modelo numérico da superfície potenciométrica demonstra uma tendência geral de fluxo das águas subterrâneas de Sudoeste para Nordeste (Fig. 4.8), com variações localizadas devido a variações das espessuras de aterro. As cotas potenciométricas do aquífero no Borreiro variam entre 13,9 e 18,2 metros numa distância horizontal de 205 metros, resultando em um gradiente hidráulico máximo da ordem de 2,0%.

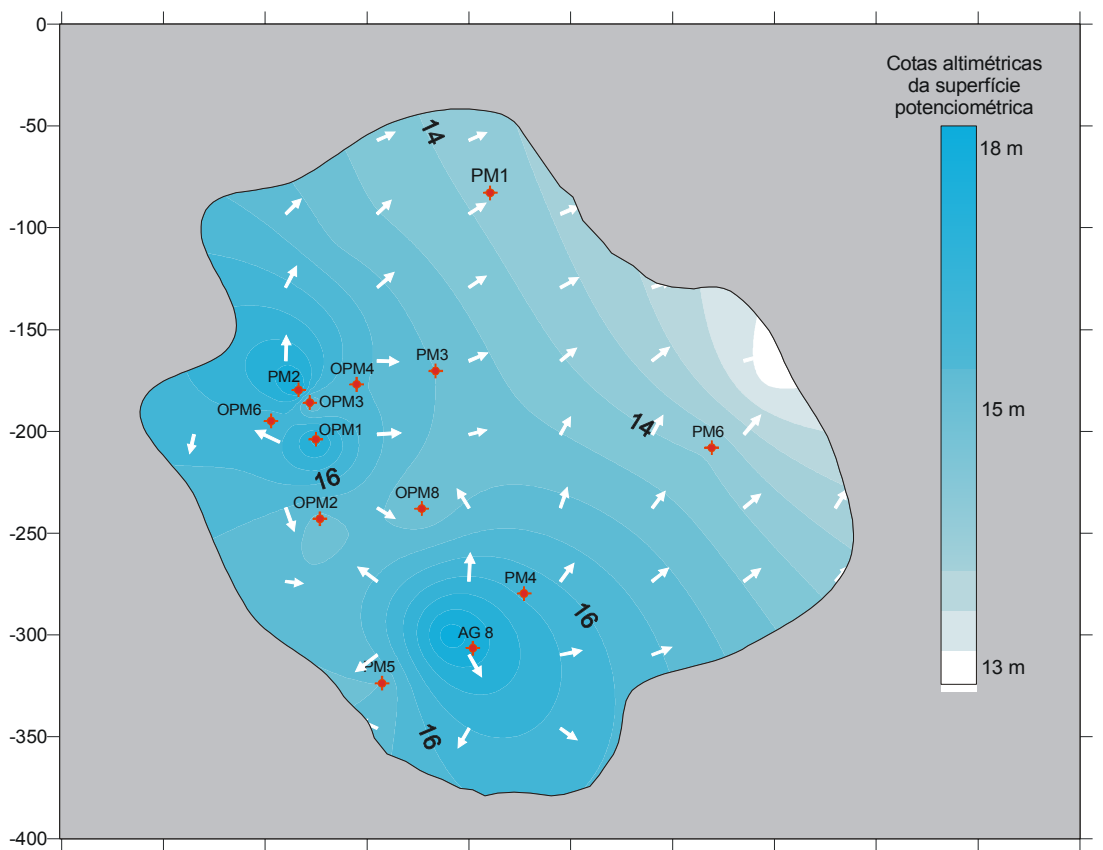


Figura 4.8: Superfície potenciométrica das águas subterrâneas no Borreiro, demonstrando a direção geral de fluxo Nordeste.

A condutividade hidráulica do aquífero no Borreiro foi determinada por ensaios de rebaixamento. Os dados obtidos foram processados no programa *AquiferTest*, através dos métodos de *Hvorsley* e de *Bower e Rice* (Tab. 4.3).

Tabela 4.4: Dados de condutividade hidráulica do aquífero e velocidade de fluxo das águas subterrâneas

| Poço | Bouwer & Rice (cm/s) | Hvorsley (cm/s) | Velocidade fluxo (cm/dia) |
|------|-----------------------|-----------------------|---------------------------|
| PM1 | $4,14 \times 10^{-5}$ | $4,39 \times 10^{-5}$ | 0,49 |
| PM2 | $3,10 \times 10^{-3}$ | $2,95 \times 10^{-3}$ | 35,5 |
| PM3 | $2,32 \times 10^{-5}$ | $2,21 \times 10^{-5}$ | 0,26 |
| PM4 | $5,46 \times 10^{-4}$ | $7,27 \times 10^{-4}$ | 7,25 |
| PM5 | $2,3 \times 10^{-5}$ | $2,85 \times 10^{-5}$ | 0,29 |
| PM6 | $2,55 \times 10^{-5}$ | $2,58 \times 10^{-5}$ | 0,39 |

Os resultados obtidos pelos dois métodos são similares e apontam valores de condutividade hidráulica baixos e variáveis entre $3,10 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ e $2,21 \times 10^{-5} \text{cm/s}$, o que é compatível com materiais sedimentares de granulometria siltico-argilosa a areno-argilosa. O fluxo lento das águas subterrâneas maximiza o potencial de retardo dos íons dissolvidos, que sofrem forte adsorção pelas partículas finas do aquífero.

Os dados de condutividade hidráulica e a configuração da superfície potenciométrica do aquífero permitem calcular velocidades de fluxo das águas subterrâneas em diversos cenários, considerando o gradiente hidráulico entre os poços de maior e menor cota piezométrica (PM2 e PM6) e a condutividade hidráulica determinada em cada poço. A velocidade de fluxo (V) é determinada pela seguinte equação:

$$V = \frac{K}{ne} \cdot \frac{\Delta H}{\Delta L},$$

onde, K é a condutividade hidráulica, ne é a porosidade específica (0,15) e $\frac{\Delta H}{\Delta L}$ é o gradiente hidráulico (2%). Os resultados indicam movimento lento das águas subterrâneas, com velocidade menor que 1,0 cm/dia para a condutividade registrada em quatro poços (PM1, PM3, PM5 e PM6). Os poços PM2 e PM4 registram maior condutividade hidráulica, resultando em velocidades de fluxo subterrâneo bastantes significativas, que alcançam 35,5 cm/dia e 7,25 cm/dia, respectivamente. Esses valores elevados de condutividade hidráulica decorrem da presença lentes de areia com extensões limitadas, cujos valores não devem ser tomados como representativos do conjunto. Os sedimentos siltico-argilosos e areno-argilosos são dominantes nas unidades sotopostas aos aterros, o que permite considerar que a velocidade das águas no aquífero local é da ordem de 1,0 centímetro por dia ou menos.

5. CONCEITOS TEÓRICOS

5.1 Introdução

Estudos realizados por diversos autores demonstram que a presença de resíduos de refino de petróleo no ambiente representam uma fonte potencial e tóxica de contaminação de hidrocarbonetos e metais para os solos, subsolos, águas superficiais e subterrâneas (Yu & Env, 1994; Sadiq & Alam, 1997; Stigter *et al.*, 1999, Nadim *et al.*, 1999). Dentre os principais metais pesados presentes na borra podem ser citados mercúrio, cádmio, bário, cromo e chumbo.

Os componentes orgânicos podem ser classificados em mais densos que a água (dNAPL - *dense non-aqueous phase liquids* - ex. Tetracloroetano-PCE, tricloroetano-TCE, dicloroetano-DCE) e menos densos que a água (LNAPL - *light non-aqueous phase liquids* – ex.: Benzeno, tolueno, xilenos, etilbenzeno).

Em contato com os sedimentos, os componentes da borra sofrem processos de partição, acumulando-se em locais compatíveis com suas características, dentro ou fora da zona saturada. Sob o ponto de vista físico-químico os contaminantes podem ser classificados em fase livre, fase gasosa, fase adsorvida, fase residual e fase dissolvida.

O presente capítulo visa compreender o comportamento dos componentes da borra no meio natural e os fenômenos naturais que ocorrem em resposta à presença destes contaminantes. Assim, dependendo das características físicas e químicas, verificar-se-á uma migração dos contaminantes dos sedimentos para a água ou vice-versa. Dentre essas características dos contaminantes, podem ser citadas a solubilidade em água, coeficientes de partição, constante de Henry, carga iônica e densidade. Por outro lado, o meio físico apresenta como propriedades

controladoras da interação com os contaminantes a porosidade, permeabilidade, disponibilidade de água, pH, Eh, temperatura, mineralogia e textura, entre outras.

5.2 Caracterização das fases de contaminação.

5.2.1. Fase livre

A fase livre ou NAPL (*non-aqueous phase liquids*) é constituída por compostos orgânicos imiscíveis em água e que servem como fonte potencial para geração de plumas de contaminação.

Plumas de contaminação derivadas de vazamentos de tanques de combustíveis formam uma lente de combustível sobre a franja capilar, diferenciando-se da fase residual pelo volume de material contaminado, continuidade lateral e mobilidade (Pereira, 2000).

A fase livre possui os maiores teores de contaminantes, mas interage com volumes relativamente reduzidos de sedimentos e água, quando comparada com outras fases. Os LNAPL constituem uma fina camada sobrenadante que acompanha a superfície freática. No caso dos DNAPL, a fase livre flui abaixo da zona saturada por uma trilha contínua de contaminação que percola desde a fonte até a base do aquífero (Fig 5.1).

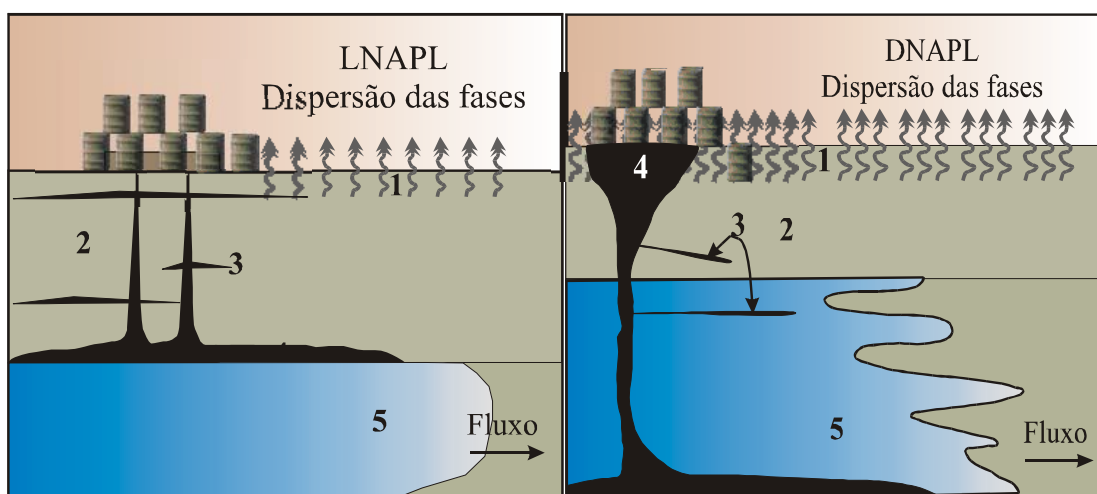


Figura 5.1: Dispersão dos contaminantes no solo e subsolo. 1: Fase gasosa, 2: Fase adsorvida, 3: Fase residual, 4: Fase livre, 5: Fase dissolvida.

A partição dos contaminantes da fase livre para a fase dissolvida ocorre a partir de processos de solubilização. Os compostos presentes na borra, de uma maneira geral, apresentam baixa solubilidade em água, embora alguns

hidrocarbonetos oxigenados como éteres e álcoois apresentem altos valores (Tab. 5.1).

Tabela 5.1: Solubilidades teóricas de hidrocarbonetos (API 2000).

| Composto | Solubilidade (mg/l) |
|-------------|---------------------|
| Benzeno | 1.780 |
| Tolueno | 535 |
| Etilbenzeno | 161 |
| m-xileno | 146 |
| Etanol | Miscível |
| Metanol | Miscível |
| TBA | Miscível |
| MTBE | 43.000-54.300 |
| ETBE | 26.000 |
| TAME | 20.000 |
| DIPE | 2.039 – 9.000 |

A solubilidade teórica, medida em laboratório, possui validade para efeitos comparativos, mas não representa a condição que ocorre na natureza, pois os contaminantes geralmente são constituídos por diversas misturas. A borra, por exemplo, é uma mistura de diferentes compostos, sob concentrações muito variáveis.

A solubilidade verdadeira ou efetiva é calculada pela equação:

$$Se = St \cdot X_m \cdot Y$$

Onde:

Se é a solubilidade efetiva;

St é a solubilidade teórica;

X_m é a fração molar do composto na mistura fonte;

Y é o coeficiente de atividade específica do componente, que vale aproximadamente um para todos os contaminantes orgânicos.

A Lei simplificada de Raoult permite estabelecer que:

$$Se = St \cdot X_m$$

Em conseqüência, as solubilidades de diferentes compostos variam conforme a evolução da pluma de fase dissolvida. Assim, compostos com baixas solubilidades teóricas e altas concentrações na fase livre podem apresentar solubilidades efetivas maiores do que compostos com altas solubilidades teóricas e baixas concentrações na fase livre.

Variações do nível freático podem provocar o decaimento da fase livre, transformando-a em fase residual e/ou adsorvida. Este mecanismo merece

atenção especial, pois a solubilização dos contaminantes da fase livre é muito maior que a solubilização da fase residual, que é mais estável (Oliveira, 1992).

A partição de um composto ou molécula da fase livre para a fase gasosa pode ser estimado através da constante de Henry (K_h), que é definida pela razão da concentração de um composto na fase gasosa pela concentração desse mesmo composto na fase livre. Compostos com maiores valores de K_h apresentam tendência a se concentrarem na fase gasosa, enquanto compostos com baixos valores de K_h tendem a permanecer nas fases livre, dissolvida, residual ou adsorvida.

A partição dos contaminantes da fase livre para a fase residual é diretamente controlada pela gravidade e diferenças de densidade dos mesmos contaminantes com a água e tem relação com o comportamento durante o processo de percolação.

No meio poroso, os NAPL penetram na zona vadosa ou na zona saturada, no caso dos dNAPL, deixando um rastro de bolhas e gotas de NAPL, que atuam como uma contínua fonte de contaminação para as fases dissolvida e gasosa (Schwille, 1988 *apud* Yu & Env, 1994).

A partição da fase livre para a fase adsorvida, ocorre graças à tendência que algumas partículas constituintes do Borreiro têm de reter nas suas estruturas ou superfícies moléculas ou elementos. Esse fenômeno é muito representativo na área de estudo e será discutido no decorrer deste capítulo.

5.2.2. Fase dissolvida

É considerada fase dissolvida, os contaminantes orgânicos e metais encontrados em águas subterrâneas ou superficiais. Essa fase representa a mais importante fonte de dispersão no meio físico. A fase dissolvida apresenta baixos teores de contaminantes, se comparada com as fases residual, adsorvida e livre, mas, em contrapartida, afeta grandes volumes de materiais (Fig. 5.2). Neste caso, a dimensão da área afetada é diretamente proporcional à velocidade de fluxo das águas subterrâneas, trazendo influência na efetividade dos processos de atenuação natural.

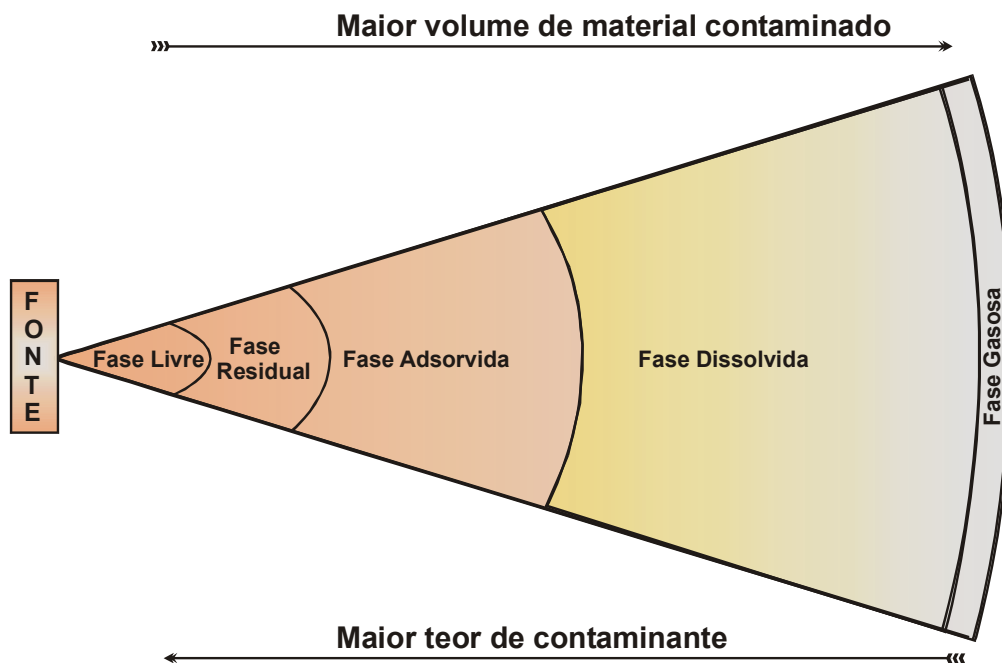


Figura 5.2: Relação do teor com dispersão espacial para as diferentes fases de contaminação.

É possível estimar a partição da fase dissolvida para a fase gasosa, utilizando-se a constante de Henry. A constante de Henry indica a volatilidade relativa de uma substância. Se $K_h < 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$, o composto não se volatiliza; se o valor de K_h for maior que 10^{-7} e menor que $10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ o composto volatiliza muito lentamente. A volatilização representa um importante processo para valores de K_h contidos entre 10^{-5} e $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$. Se os valores de K_h são maiores do que $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$, a volatilização se processa rápida (Montgomery, 1991).

Os hidrocarbonetos presentes na fase dissolvida podem passar para a fase adsorvida, de acordo com o coeficiente de partição água-sólido, que é definido pela razão da concentração de determinado composto na fase adsorvida pela concentração desse mesmo composto na fase dissolvida. Quanto maior o coeficiente, maior é a tendência do composto em concentrar-se na fase adsorvida. (API, 2000).

O risco de contaminação do meio é diretamente relacionado aos fenômenos de mobilização (Rybicka *et al.*, 1995). A mobilização de contaminantes é de alta importância, já que a ingestão de água contaminada é o vetor de exposição mais perigoso à saúde humana (CETESB, 2001).

5.2.3. Fase adsorvida

É considerada fase adsorvida o conjunto de contaminantes orgânicos ou metais retidos à superfície ou estrutura dos minerais constitutivos do solo e do aquífero, localizados acima ou abaixo da superfície freática. Assim, a adsorção representa um mecanismo de retenção de elementos ou moléculas pelos minerais, enquanto a dessorção, o mecanismo de liberação dos elementos adsorvidos (Deutsch, 1997).

Dentre os materiais com maior capacidade adsorviva destacam-se, em ordem decrescente de importância, as substâncias húmicas, os argilominerais e os hidróxidos de Fe, Al e Mn.

O processo de adsorção por argilas representa mecanismo de grande importância para contensão dos metais pesados e hidrocarbonetos no meio físico. Outros minerais e substâncias orgânicas, em contato com a água, são capazes de atrair na superfície, por forças de Van Der Waals, moléculas complexas, H₂O e íons nas posições deficientes em carga. Esse processo é denominado **adsorção simples**.

A **adsorção química**, por outro lado representa a formação de uma ligação iônica, onde o íon adsorvido é incorporado na estrutura ou nas faces internas do mineral adsorvente. Esta condição atribui a sólidos, como os argilominerais, a capacidade de neutralização da contaminação de um sistema.

A efetividade do processo de adsorção depende, dentre outros fatores, da superfície das faces externas e internas dos minerais, da composição das fases adsorventes, da superfície específica e do tamanho dos grãos, assim como da porosidade e espessura dos sedimentos, solos ou rochas em contato com a água (Sposito 1989).

As trocas iônicas afetam as concentrações dos íons na água e no solo. Os argilominerais são os mais comuns trocadores de íons em solos e aquíferos, sendo, juntamente com a matéria orgânica, os mais representativos adsorventes da natureza.

As cargas fixas superficiais dos argilominerais são resultados das substituições do Al por Si nos tetraedros e de Fe e Mg por Al nos octaedros. A presença de cátions de baixa carga na estrutura é resultado de uma rede eletronegativa na superfície das argilas (Figura 5.3). Nestes minerais, a atração eletrostática na superfície das partículas provoca a adsorção de cátions dissolvidos

em água ou outras soluções, determinando um equilíbrio natural no balanço de cargas (Dabrowski, 2001).

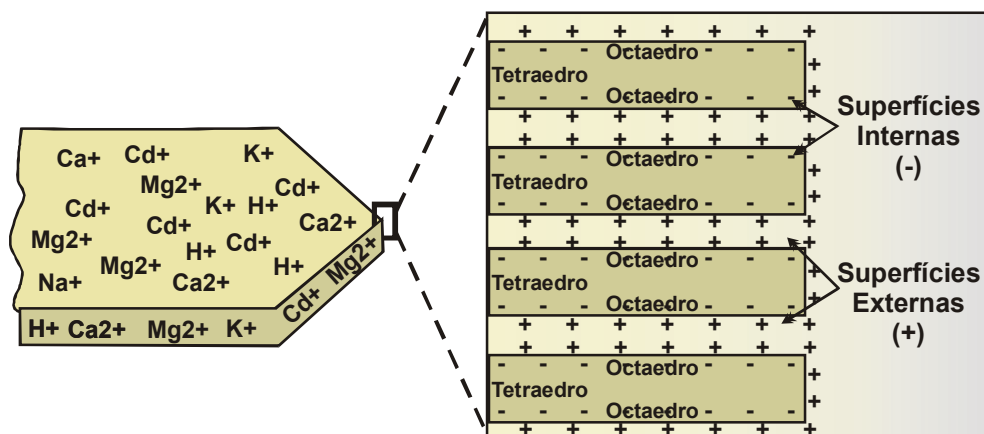


Figura 5.3: Estrutura esquemática de argilomineral com cátions adsorvidos. (adaptado de Deutsch, 1997)

A **capacidade de troca de cátions (CTC)** dos argilominerais tem relação com o tamanho das partículas, as substituições iônicas nos tetraedros e octaedros e a quantidade de íons já adsorvidos (Tabela 5.2)

Tabela 5.2: Características e propriedades das montmorilonitas, ilitas e caolinitas (adaptado de Deutsch, 1997)

| Propriedade | Montmorilonita | Ilita | Caolinita |
|--------------------------------------------|----------------|-----------|-------------|
| Tamanho (μm) | 0,01 – 1,0 | 0,1 – 2,0 | 0,1 – 5,0 |
| Substituições iônicas | Alta | Média | Baixa |
| Área superficial (m^2/g) | 600 – 800 | 100 – 120 | 5 – 20 |
| Superfície externa | Alta | Média | Baixa |
| Superfície interna | Muito alta | Média | Muito baixa |
| Capacidade de troca de cátions (meq/100g) | 80 – 100 | 15 – 40 | 3 – 15 |

Outro fator importante a ser destacado é a afinidade de minerais específicos por elementos preferenciais (Tab. 5.3). No caso dos argilominerais, a afinidade aumenta com o estado de oxidação do cátion (M):



Num meio aquoso, os íons preferencialmente adsorvidos são os presentes em maior concentração. Entretanto, quando há contato dos minerais adsorventes com a fase livre, os sólidos tendem a adsorver elementos e moléculas mais abundantes na própria fase livre (API 2000).

Tabela 5.3: Afinidades geoquímicas de argilominerais, óxidos e hidróxidos de Fe com cátions. (adaptado de Alloway, 1990)

| Adsorvente | | Cátions preferenciais |
|-------------------------------|----------|-----------------------|
| Montmorilonita (Na) | | Ca>Pb>Cu>Mg>Cd=Zn>Ni |
| Ilita | | Pb>Cu>Zn>Ca>Cd>Mg |
| Caolinita | | Pb>Ca>Cu>Mg>Zn>Cd>Ni |
| Esmectitas e Vermiculita | | Zn>Mn>Cd>Hg |
| Albita – Labradorita | | Zn>Cd>Mn>Hg |
| Óxidos e hidróxidos de Fe | Hematita | Pb>Cu>Zn>Co>Ni |
| | Goetita | Cu>Pb> Zn>Co>Cd |
| Argilas marinhas (glauconita) | | Pb>Cu>Zn=Cd>Ca |

Os hidróxidos de Mn e Al possuem capacidade de adsorção de cátions da ordem de 10 a 25meq/L por 100g e podem adsorver metais pesados, como chumbo, mercúrio e antimônio.

A capacidade de troca de cátions dos argilominerais varia com o pH e em função da natureza dos íons que ocupam as posições trocáveis (Dabrowski 2001). Em condições de pH <6, os íons hidrogênio são circundados por átomos de oxigênio com fortes ligações nas bordas dos cristais, locais estes não liberados para a troca de cátions. Experimentos de laboratório com montmorilonitas demonstram que a capacidade de troca de cátions pode variar 10% com oscilações do pH (Deustch, 1997).

A matéria orgânica possui elevada capacidade de troca de cátions, da ordem de 200meq/100g, face à presença de ácidos carboxílicos (COOH) e fenóis (benzeno-OH), gerando cargas negativas na superfície do húmus (Fig. 5.4). As cargas de superfície do húmus são dependentes de variações do pH. Em valores <6 o hidrogênio é o mais adsorvido dos cátions trocáveis, enquanto em pH mais alcalinos a atividade do hidrogênio diminui e um número maior de sítios ficam disponíveis para a adsorção e troca de cátions.

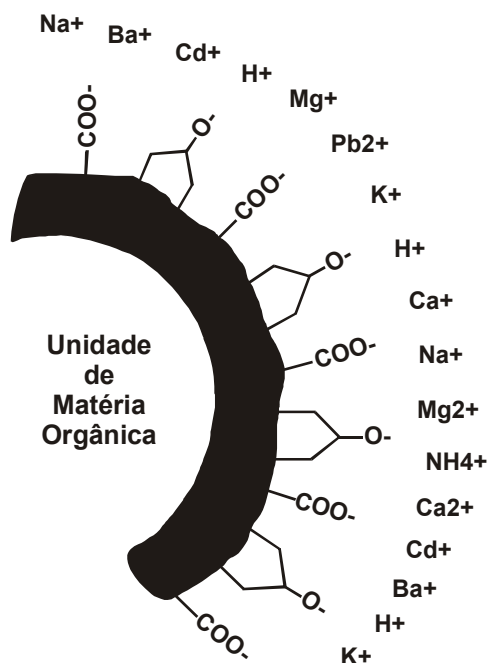


Figura 5.4: Adsorção de cátions por matéria orgânica. A adsorção ocorre nas diversas camadas concêntricas de crescimento. A carga negativa da superfície é produto da presença dos grupos funcionais COO^- e O^- na superfície. Adaptado de Deutsch 1997.

A capacidade de troca de cátions e adsorção de um solo ou meio poroso é função principalmente da quantidade e tipo de argilominerais presentes, juntamente com a quantidade de matéria orgânica em fase sólida.

A CTC pode ser calculada através da equação (Appelo & Postma, 1994).

$$\text{CTC (meq/ 100g)} = \text{CF} \cdot \text{X} + 3,5\text{Y}$$

Onde:

CF é definido como o fator argila (*clay factor*), estimado experimentalmente em 0,7 para ilitas, 0,3 para caolinitas e 1,5 para montmorilonitas;

X corresponde à proporção de argilominerais;

Y corresponde à proporção de matéria orgânica.

No caso da borra, os contaminantes presentes na fase livre e na fase dissolvida passam para a fase adsorvida até a saturação da capacidade de adsorção do meio físico. A partir daí, a fase dissolvida ficará enriquecida em contaminantes e a fase adsorvida servirá de fonte de contaminação do sistema, até alcançar o equilíbrio, marcado pela estagnação da lixiviação dos contaminantes da fase adsorvida.

5.2.4. Fase residual

Pode ser definida como gotas ou conjuntos de gotas desconectadas do NAPL e que formam uma fase descontínua e estática no meio físico. Esta fase é gerada pela percolação da fase livre no aquífero, deixando um rastro que serve de fonte de contaminação para a fase dissolvida.

Em períodos de nível freático baixo, a fase residual é mais desenvolvida e inerte. Havendo elevação do nível freático, esta fase é submetida a condições de saturação em água e pode diminuir a concentração por solubilização. Estudos demonstram que as fases residual e adsorvida possuem baixos coeficientes de solubilidade (Oliveira, 1992; Pereira, 2000).

Metodologias de remediação têm como objetivo a transformação da fase livre em fase residual, visando minimizar a mobilidade dos contaminantes e, assim, reduzir os riscos ao ecossistema.

5.2.5. Fase gasosa

Esta fase é constituída por contaminantes voláteis, presentes principalmente na zona não saturada do aquífero, e gerados pelo fracionamento das outras fases.

Alguns contaminantes possuem maior tendência à volatilização, como no caso dos hidrocarbonetos oxigenados (álcoois e éteres). Os INAPL apresentam maior tendência a volatilização do que os dNAPL (API, 2000).

A fase gasosa pode condensar, ser adsorvida ou dissolvida nas águas subterrâneas, mas estes processos são relativamente inexpressivos no meio natural, pois exigem condições físico-químicas específicas.

A remediação do meio físico contaminado com fase gasosa tem como princípio básico a difusão dos voláteis contidos no solo para a atmosfera, onde serão diluídos. Alternativamente, pode-se induzir a remediação dos voláteis pela injeção de ar na zona saturada (*air sparging*), estimulando a formação de fase gasosa a partir da fase dissolvida (Nadim *et al.*, 1999).

5.3 Mecanismos de transferência de contaminantes

A distribuição dos contaminantes no meio natural é determinada por processos que governam a mobilidade dos vários compostos.

A **advecção** é um mecanismo de transferência que coordena a mobilidade da fase livre no meio físico e pode ser descrita como o transporte de solutos pelo fluxo da água subterrânea. A fase contaminante, neste caso, comporta-se como um componente da solução em movimento pela ação da força da gravidade. Para os INAPL, o transporte advectivo predomina acima da zona saturada, enquanto que para os dNAPL, ocorre mesmo abaixo da superfície freática.

A **difusão molecular** ocorre no contato de duas soluções com concentrações diferentes, o que provoca o deslocamento de íons ou moléculas da solução mais concentrada para a solução menos concentrada, equilibrando o sistema. Assim, a difusão molecular cessa quando as concentrações de contaminantes das duas soluções são comparáveis. Este processo é particularmente importante para entendimento dos mecanismos de transferência de contaminantes na fase dissolvida. A difusão molecular ocorre mesmo na ausência de fluxo subterrâneo (Atmandja e Bagtzoglou, 2001).

Quando um fluido com contaminantes migra no meio poroso, irá se misturar com águas subterrâneas puras. O resultado será a diluição dos contaminantes por um processo conhecido por **dispersão mecânica**. A mistura dos dois fluidos (contaminado e não contaminado) ocorrerá ao longo da linha de percolação que normalmente segue a direção de fluxo subterrâneo.

A **dispersão mecânica** é controlada pela restrição de fluxo nos poros, provocando redução da velocidade de percolação dos componentes mais viscosos, constituindo a principal causa de geração da fase residual. Este mecanismo é controlado por parâmetros tais como a porosidade e permeabilidade do meio físico, a sinuosidade das rotas de fluxo e a fricção dos contaminantes com as paredes dos poros.

O termo **dispersão hidrodinâmica** é usado para referir-se aos processos de dispersão mecânica concomitantes aos de difusão molecular ocorrentes na zona saturada.

A **biodegradação** representa a transformação de componentes orgânicos complexos em CO₂ e água na presença de microorganismos em

subsuperfície (Bedient, 1994). A biodegradação consiste no desarranjo molecular gradual dos compostos orgânicos gerando produtos intermediários que podem ser tanto quanto ou mais perigosos que o contaminante original. São produtos finais da biodegradação, compostos orgânicos ou inorgânicos simples como CH_4 , CO_2 ou H_2O .

A **adsorção** envolve o retardamento do avanço dos contaminantes através de interações físicas e químicas destes com os materiais que compõem o aquífero.

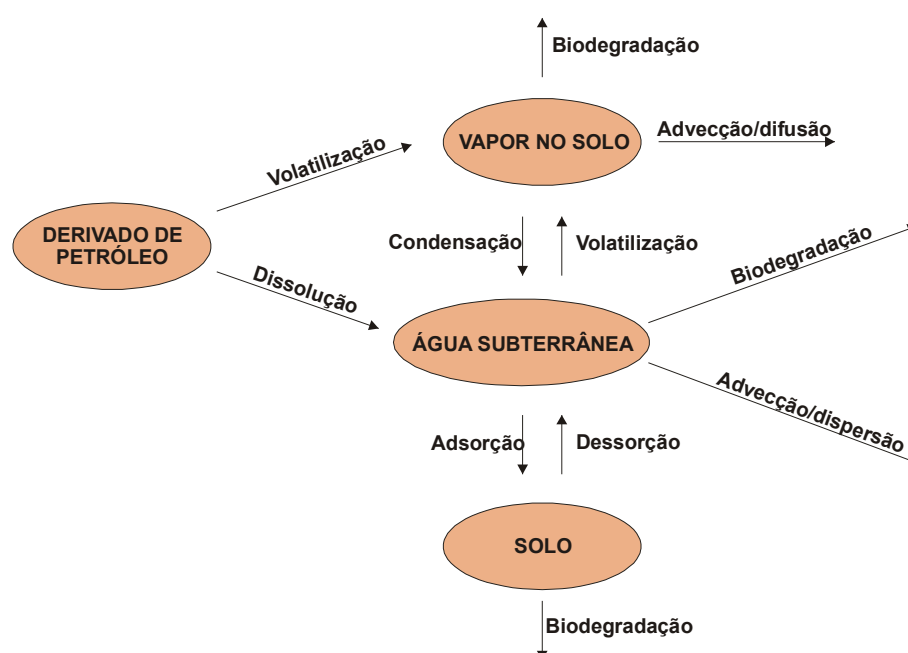


Figura 5.5: Destino e processos de transporte de contaminantes no meio ambiente (Day, 2001).

5.4 Atenuação natural

A atenuação natural pode ser definida como o conjunto de processos físicos, químicos e biológicos que agem sobre a contaminação, diminuindo sua massa, toxicidade, mobilidade, volume e concentração no solo ou na água subterrânea

A atenuação natural consiste na combinação associada de vários fenômenos que, representam a resposta do meio natural, visando anular ou neutralizar as substâncias que originalmente não são presentes.

A atenuação natural não pode ser considerada um método de remediação, entretanto para alguns casos a observação da resposta do meio ambiente

à presença de contaminantes pode ser surpreendente já que a biodegradação e diluições significativas são possíveis. Destaca-se que os índices de atenuação natural são maximizados em aquíferos freáticos devido a alta disponibilidade de oxigênio. Outros fatores catalisadores dos processos de atenuação natural são altas transmissividades combinadas a significativas taxas de recarga.

6. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO DOS DADOS

6.1 Resíduos Sólidos

A avaliação da contaminação dos materiais que constituem o Borreiro e dos sedimentos posicionados logo abaixo compreendeu a análise química de metais (As, Ba, Cd, Pb, Cr, Hg, Se e Ag), cloro e TPH em massa bruta, em testes de lixiviação e em testes de solubilização nas amostras coletadas. Também, foram utilizados resultados analíticos referentes a Cd, Pb e TPH de seis amostras de sondagens referidas em estudo anterior (Omega, 2002).

Os resultados para cada elemento foram comparados com os valores de *background* da área da Refinaria, permitindo estabelecer os setores do Borreiro que apresentam evidências de contaminação. Adicionalmente, as concentrações obtidas foram comparadas com os valores de orientação normatizados pela Norma Holandesa e por CETESB, 2001.

6.1.1. Contaminantes na Massa Bruta

As concentrações dos contaminantes nos resíduos sólidos da área do Borreiro, determinadas na massa bruta (Tab. 6.1), apontou a ausência virtual de arsênio, selênio e prata, cujos teores são inferiores aos limites de detecção dos métodos analíticos utilizados.

Os demais metais investigados (Ba, Cd, Pb, Cr, Hg) registram concentrações menores que os limites de detecção até valores relativamente elevados. Em grande parte das amostras, o conteúdo de metais situa-se acima do *background* da área, o que é indicativo de contaminação. Entretanto, os contaminantes presentes encontram-se abaixo dos limites de intervenção definidos

pela CETESB para áreas industriais (Tab. 6.2). Apenas duas amostras possuem teores de mercúrio e uma com teores de chumbo superiores ao valor de intervenção estabelecido pela Norma Holandesa (Tab. 6.3). Referindo-se ainda aos teores de chumbo, somente 3 amostras podem ser enquadradas na categoria de resíduos perigosos de Classe I (NBR 10.004 – ABNT). Todas as demais amostras são classificadas como resíduos não perigosos de acordo com suas concentrações na massa bruta.

Tabela 6.1. Conteúdo de metais, cloro e TPH na massa bruta das amostras de sedimentos. n.a. = não analisado; n.d. = não detectado; n.e. = não especificado.

| Sondagem | Amostra | Concentrações de metais em mg/l | | | | | | | | | Concentrações em µg/l | Profundidade (m) |
|----------|---------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|------------------|
| | | As | Ba | Cd | Pb | Cl | Cr | Hg | Se | Ag | TPH | |
| PM1 | PM1-A | n.d. | 23,4 | n.d. | 41,3 | 36,7 | 42,4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,8 |
| | PM1-B | n.d. | 32,5 | n.d. | n.d. | 47,8 | 45,2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 1,7 |
| | PM1-C | n.d. | 54,1 | n.d. | n.d. | 63 | 32,3 | 0,18 | n.d. | n.d. | n.d. | 2,9 |
| | PM1-D | n.d. | 16 | 0,12 | 3,2 | 121 | 16,3 | 0,21 | n.d. | n.d. | n.d. | 4,1 |
| | PM1-E | n.d. | 44 | 1,13 | 0 | 210 | 16,2 | 0 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,1 |
| PM2 | PM2-A | n.d. | 13,6 | 0,31 | 40,6 | 72 | 31,3 | 3,6 | n.d. | n.d. | n.d. | 1,0 |
| | PM2-B | n.d. | 8,4 | 0,1 | 10,4 | 211 | 16,6 | 2,21 | n.d. | n.d. | n.d. | 2,1 |
| | PM2-C | n.d. | 10,3 | 0,09 | 9,26 | 70 | 31,3 | 4,7 | n.d. | n.d. | n.d. | 3,1 |
| | PM2-D | n.d. | 7,4 | 0,12 | 12,3 | 215 | 28,7 | 2,2 | n.d. | n.d. | n.d. | 3,9 |
| | PM2-K | n.a. | 98,9 | n.d. | 20,8 | n.a. | 19,2 | 0,27 | n.a. | n.a. | n.a. | 5,0 |
| | PM2-L | n.a. | 62,6 | n.d. | 21,7 | n.a. | 12,9 | n.d. | n.a. | n.a. | n.a. | 6,3 |
| PM3 | PM2-M | n.a. | 55,3 | n.d. | n.d. | n.a. | 25,3 | 0,91 | n.a. | n.a. | n.a. | 7 |
| | PM3-A | n.d. | 12,9 | 0,96 | n.d. | 50,6 | 44,8 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 1,2 |
| | PM3-B | n.d. | 19,1 | 1,53 | n.d. | 70,2 | 40,2 | 1,42 | n.d. | n.d. | n.d. | 2,2 |
| | PM3-C | n.d. | 38,1 | 1,07 | n.d. | 81 | 32,7 | 0 | n.d. | n.d. | n.d. | 3,2 |
| PM4 | PM3-D | n.d. | 43 | 0,78 | n.d. | 43 | 36,4 | 1,09 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,2 |
| | PM4-A | n.d. | 31 | 1,15 | 52,1 | 171 | 53,7 | 0,84 | n.d. | n.d. | n.d. | 1,0 |
| | PM4-B | n.d. | 94,8 | n.d. | n.d. | 39,7 | 24,7 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 2,0 |
| | PM4-C | n.d. | 18 | 0,76 | n.d. | 83 | 49,5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 3,1 |
| PM5 | PM4-D | n.d. | 83,3 | 1,19 | n.d. | 18 | 25,1 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 3,8 |
| | PM5-B | n.d. | 10,3 | 0,11 | 7,4 | 78 | 31,2 | 5,2 | n.d. | n.d. | n.d. | 0,8 |
| | PM5-C | n.d. | 12,5 | 0,1 | 8,45 | 320 | 26 | 0,95 | n.d. | n.d. | n.d. | 1,0 |
| | PM5-E | n.d. | 9,45 | 0,14 | 6,28 | 184 | 30,7 | 1,36 | n.d. | n.d. | n.d. | 2,9 |
| PM6 | PM5-F | n.d. | 8,76 | 0,18 | 7,1 | 210 | 32 | 2,24 | n.d. | n.d. | n.d. | 3,6 |
| | PM6-A | n.d. | 43,5 | n.d. | 19,4 | 36 | 21,9 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 1,2 |
| | PM6-B | n.d. | 40 | n.d. | 20,1 | 74 | 20,5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 2,2 |
| | PM6-C | n.d. | 16 | 1,07 | 23,4 | 184 | 53,7 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 3,7 |

Tabela 6.1. Continuação

| Sondagem | Amostra | Concentrações de metais em mg/l | | | | | | | | | Concentrações em µg/l | Profundidade (m) |
|----------|---------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|------------------|
| | | As | Ba | Cd | Pb | Cl | Cr | Hg | Se | Ag | TPH | |
| OPM1 | OPM1 | n.a. | n.a. | n.d. | 640 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 13.795 | n.a. |
| OPM2 | OPM2 | n.a. | n.a. | n.d. | 50 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 73,1 | n.a. |
| OPM3 | OPM3 | n.a. | n.a. | n.d. | 130 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 416 | n.a. |
| OPM4 | OPM4 | n.a. | n.a. | n.d. | 10 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.d. | n.a. |
| OPM5 | OPM5 | n.a. | n.a. | n.d. | 80 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 6,91 | n.a. |
| OPM6 | OPM6 | n.a. | n.a. | n.d. | 110 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 12.499 | n.a. |
| PA3 | PA3-A | n.d. | 3.6 | 0.16 | 21.6 | 271 | 37.6 | 1.24 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.6 |
| | PA3-B | n.d. | 6.24 | 0.2 | 13.4 | 76 | 42.7 | 2 | n.d. | n.d. | n.d. | 2.9 |
| | PA3-C | n.d. | 14.6 | 0.2 | 10.3 | 126 | 13.8 | 2.45 | n.d. | n.d. | n.d. | 4 |
| | PA3-D | n.d. | 32 | 0.8 | 41.7 | 283 | 46 | 1.36 | n.d. | n.d. | n.d. | 5.1 |
| PA5 | PA5-A | n.d. | 40.1 | 1.29 | 44.6 | 86 | 43.8 | 5.35 | n.d. | n.d. | 12.141 | 1.15 |
| | PA5-B | n.d. | 11.5 | 0.4 | 30.5 | 95 | 3.38 | 1.28 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.9 |
| | PA5-C | n.d. | 19 | 0.41 | 31.2 | 170 | 6.81 | 0.96 | n.d. | n.d. | n.d. | 3.9 |
| | PA5-D | n.d. | 19.4 | 0.68 | 20.4 | 110 | 6.98 | 6.2 | n.d. | n.d. | n.d. | 4.5 |
| PA6 | PA6-A | n.d. | 22.2 | 0.44 | 26.7 | 68 | 16.9 | 5.6 | n.d. | n.d. | 13.990 | 0.9 |
| | PA6-B | n.d. | 35.4 | 0.4 | 24.5 | 1.84 | 12.4 | 0.8 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.4 |
| | PA6-C | n.d. | 49.5 | n.d. | 37.8 | 87 | 13.9 | 1.03 | n.d. | n.d. | n.d. | 2.6 |
| | PA6-D | n.d. | 49.7 | 0.35 | 40.6 | 108 | 12.7 | 5.78 | n.d. | n.d. | n.d. | 3.6 |
| | PA6-E | n.d. | 1.58 | n.d. | 41.4 | 136 | 24.6 | 8.4 | n.d. | n.d. | n.d. | 5.1 |
| PA9 | PA9-A | n.d. | 67.6 | n.d. | 42 | 141 | 98 | 0.87 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.35 |
| | PA9-B | n.d. | 25 | n.d. | 0.37 | 120 | 7.25 | 3.2 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.75 |
| | PA9-C | n.d. | 9.9 | 0.78 | 0.57 | 112 | 2.73 | 4.1 | n.d. | n.d. | n.d. | 2.75 |
| | PA9-D | n.d. | 35.8 | 0.4 | 0.6 | 95 | 13.4 | 5 | n.d. | n.d. | n.d. | 3.75 |

Tabela 6.1. Continuação

| Sondagem | Amostra | Concentrações de metais em mg/l | | | | | | | | | Concentrações em µg/l | Profundidade (m) |
|--------------------------------------------|---------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-----------------------|------------------|
| | | As | Ba | Cd | Pb | Cl | Cr | Hg | Se | Ag | TPH | |
| PA10 | PA10-A | n.d. | 40 | 0.58 | 0.38 | 1.76 | 10.5 | 6.2 | n.d. | n.d. | n.d. | 0.9 |
| | PA10-C | n.d. | 180 | 1.6 | 4.65 | 213 | 31 | 21.0 | n.d. | n.d. | n.d. | 2.15 |
| | PA10-D | n.d. | 145 | 1.18 | 6.1 | 210 | 25 | 19.4 | n.d. | n.d. | n.d. | 4.2 |
| | PA10-E | n.a. | 169,0 | n.d. | n.d. | n.d. | 9,88 | n.d. | n.a. | n.a. | n.d. | 6,1 |
| | PA10-F | n.a. | 129 | n.d. | n.d. | n.a. | 17,70 | n.d. | n.a. | n.a. | N.D. | 7.1 |
| PA11 | PA11-A | n.d. | 30.4 | n.d. | 0.95 | 231 | 3.42 | 1.2 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.8 |
| PA13 | PA13 | n.d. | 2,1 | n.d. | 1.1 | 191 | 32 | 0.66 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.2 |
| PA13A | PE13A | n.d. | 2.7 | n.d. | n.d. | 86 | 21.7 | 0.7 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.2 |
| PA14 | PA14-A | n.d. | 1,5 | 0,8 | 13,8 | 126 | 13,8 | 1,12 | n.d. | n.d. | n.d. | 1,9 |
| | PA14-B | n.d. | n.d. | 0,46 | n.d. | 114 | 12,4 | 0,95 | n.d. | n.d. | n.d. | 2,8 |
| | PA14-C | n.d. | 52,0 | n.d. | n.d. | n.a. | 21,8 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 5,6 |
| | PA14-D | n.d. | 83,6 | n.d. | 31,7 | n.a. | 24,9 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 6,8 |
| PA15 | PA15 | n.d. | 10,4 | 0,27 | 12,9 | 97 | 15,1 | 0,76 | n.d. | n.d. | n.d. | 3,2 |
| PA16 | PA16-A | n.d. | 47.1 | 0.59 | 0.4 | 243 | 12.5 | 1.4 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.6 |
| PA17 | PA17 | n.a. | n.d. | n.d. | 20,3 | n.a. | 38,7 | n.d. | n.a. | n.a. | n.d. | 1,2 |
| PA18 | PA18 | n.a. | n.d. | n.d. | 29,5 | n.a. | 47,6 | n.d. | n.a. | n.a. | n.d. | 1,0 |
| PA19 | PA19 | n.a. | 48,3 | n.d. | n.d. | n.a. | 55,9 | 0,12 | n.a. | n.a. | n.d. | 1,3 |
| PA20 | PA20 | n.a. | n.d. | n.d. | n.d. | n.a. | 49,4 | 0,21 | n.a. | n.a. | n.d. | 1,2 |
| PA21 | PA21 | n.a. | 152 | n.d. | n.d. | n.a. | 45,9 | n.d. | n.a. | n.a. | n.d. | 1,0 |
| PA22 | PA22 | n.d. | 2.4 | n.d. | n.d. | 164 | 79.4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 1.5 |
| PA26 | PA26 | n.d. | 3.2 | n.d. | n.d. | 110 | 59.2 | 1.3 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.2 |
| PA27 | PA27 | n.d. | 52 | 0.51 | 87.5 | 74 | 89.3 | 1.04 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.5 |
| PA28 | PA28 | n.d. | 63 | n.d. | 29.5 | 51 | 24.3 | 1.41 | n.d. | n.d. | n.d. | 1.5 |
| Intervenção (CETESB) | | 50 | 700 | 40 | 1200 | n.a. | 1000 | 25 | n.a. | 100 | n.a. | |
| Alerta (CETESB) | | 15 | 150 | 3 | 100 | n.a. | 75 | 0.5 | n.a. | 2 | n.a. | |
| Valor mínimo para resíduos Classe I | | 1000 | n.e. | n.e. | 100 | n.e. | 100 | 100 | 100 | n.e. | n.e. | |

Tabela 6.2. Valores de referência para TPH e metais em sedimentos de áreas industriais propostos pela Norma Holandesa (STI) e teores máximos no Borreiro.

| Composto | Valores de Referência (mg/kg) | | | Maior teor no Borreiro (mg/kg) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------|-------------|--------------------------------|
| | S | T | I | |
| TPH | 50 | 2525 | 5000 | 13.990 (4) |
| Cr | 100 | 240 | 380 | 98 |
| Pb | 85 | 308 | 530 | 640 (1) |
| Cd | 0,8 | 6,4 | 12 | 1,6 |
| Hg | 0,3 | 5,2 | 10 | 21 (2) |
| Ba | 200 | 413 | 625 | 180 |
| Medidas necessárias | Nenhuma | Monitoramento | Intervenção | |
| <i>Target value (S)</i> - representa a concentração máxima de áreas sem contaminação ou com contaminação insignificante; <i>Further investigation value (T)</i> – representa a concentração a partir da qual a área deve ser monitorada; <i>Intervention value (I)</i> – representa a concentração a partir da qual a área contaminada necessita medidas de intervenção, ou seja, projeto de remediação. | | | | |

Tabela 6.3. Valores de referência para metais em sedimentos de áreas industriais propostos pela CETESB (2001) e teores máximos nas amostras do Borreiro.

| Metal | Valores de referência (mg/kg) | | Teor Máximo no Borreiro (mg/kg) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| | R | I (solo industrial) | |
| Cromo | 40 | 1000 | 98 |
| Chumbo | 17 | 1200 | 640 |
| Cádmio | <0,5 | 40 | 1.6 |
| Mercúrio | 0,05 | 25 | 21 |
| Bário | 75 | 700 | 180 |
| Medidas necessárias | | | |
| Valores de referência de qualidade (R): concentrações de sedimentos considerados “limpos” e que não exigem intervenção; Valores de intervenção (I): concentrações que exigem intervenção pois valores maiores oferecem riscos à saúde pública. | | | |

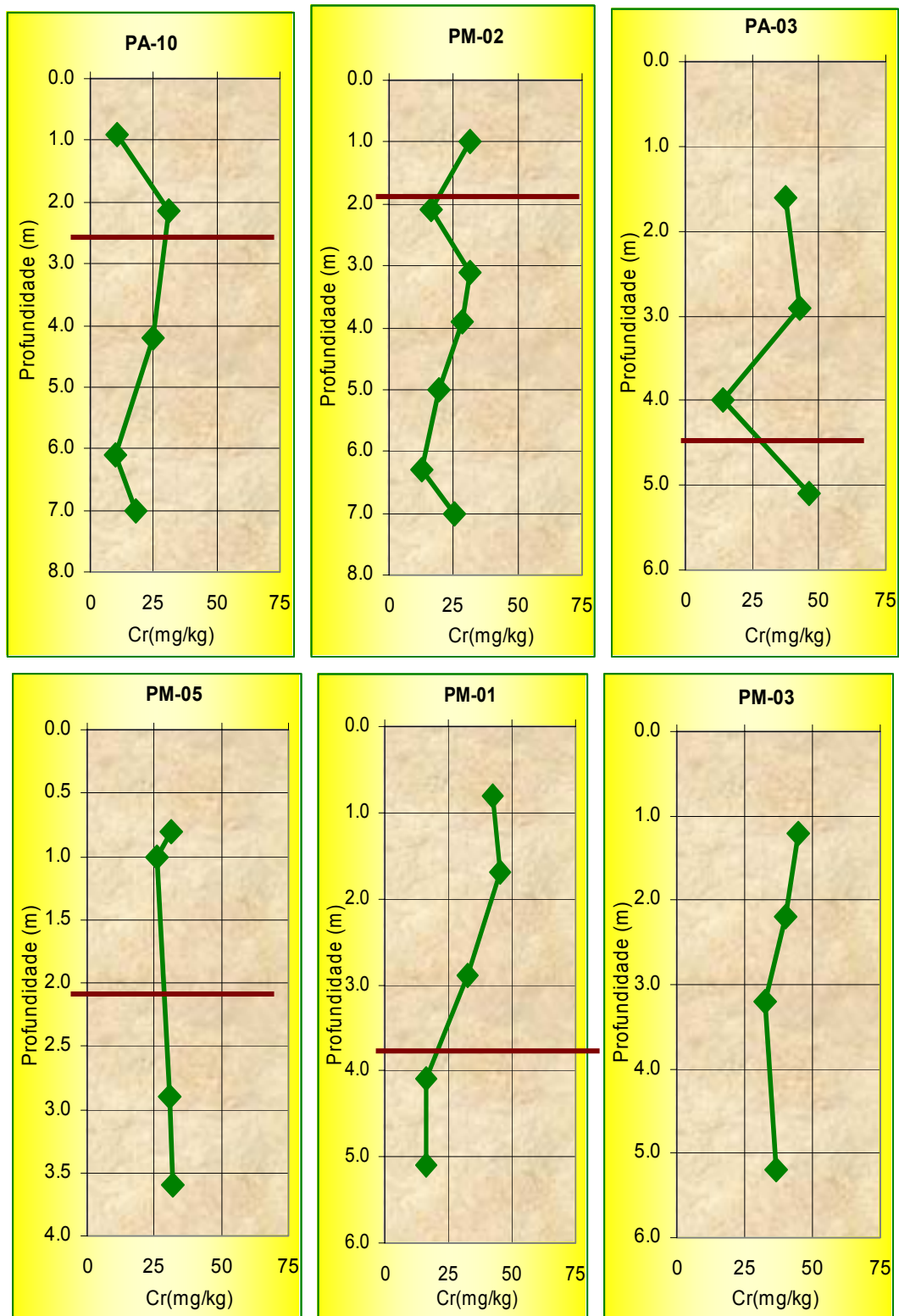
6.1.1.1.Cromo

O teor de cromo na massa bruta dos sedimentos que constituem o Borreiro varia de 2,73 a 98,0 mg/kg, o que representa concentrações muito inferiores aos limites de intervenção definidos pela CETESB e pela Norma Holandesa, que correspondem a 1.000 mg/kg e 380 mg/kg, respectivamente. Aproximadamente 73% das amostras estão contaminadas, apresentando teores de cromo maiores que o *background* da área da REFAP, que é da ordem de 14,0 mg/kg

A distribuição vertical dos teores de cromo não apresenta um comportamento sistemático e regular, crescendo com a profundidade das amostras em algumas sondagens, decrescendo ou permanecendo constante em outras (Fig. 6.1).

A distribuição espacial do cromo no Borreiro mostra apenas dois pontos onde os teores estão no intervalo de alerta definido pela CETESB, os quais coincidem com os locais de forte contaminação de hidrocarbonetos, chumbo e

mercúrio (Fig. 6.2). Também merece atenção a ocorrência de contaminação por cromo fora dos limites do Borreiro, conforme registrado nas amostras PA17 (38,7 mg/kg), PA18 (47,6 mg/kg), PA19 (55,9 mg/kg), PA20 (49,4 mg/kg) e PA21 (45,9 mg/kg).



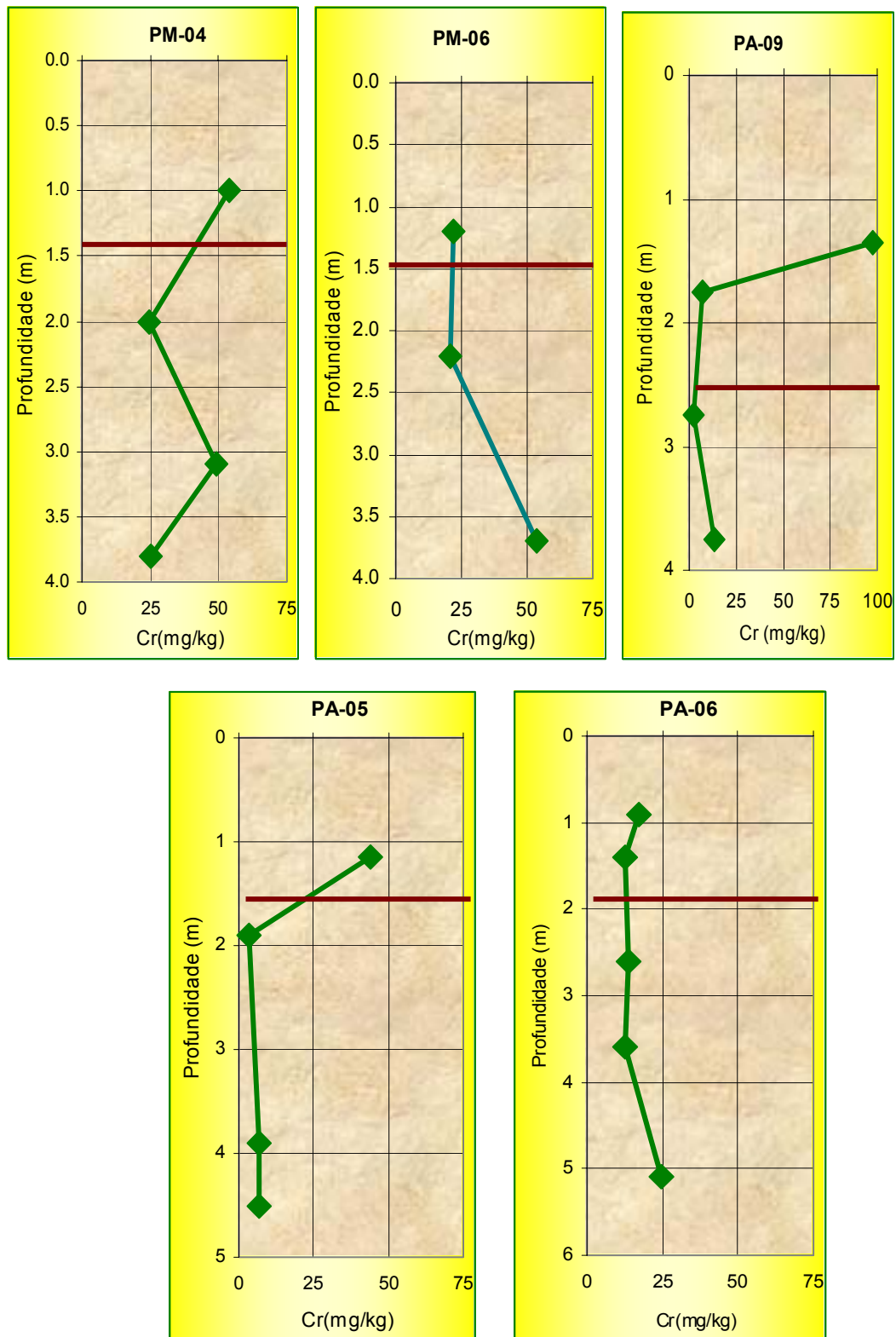


Figura 6.1. Distribuição vertical do conteúdo de Cromo nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada. O valor de alerta para áreas industriais é 75 mg/Kg de Cr (CETESB, 2001). A linha marrom marca a base do Borreiro.

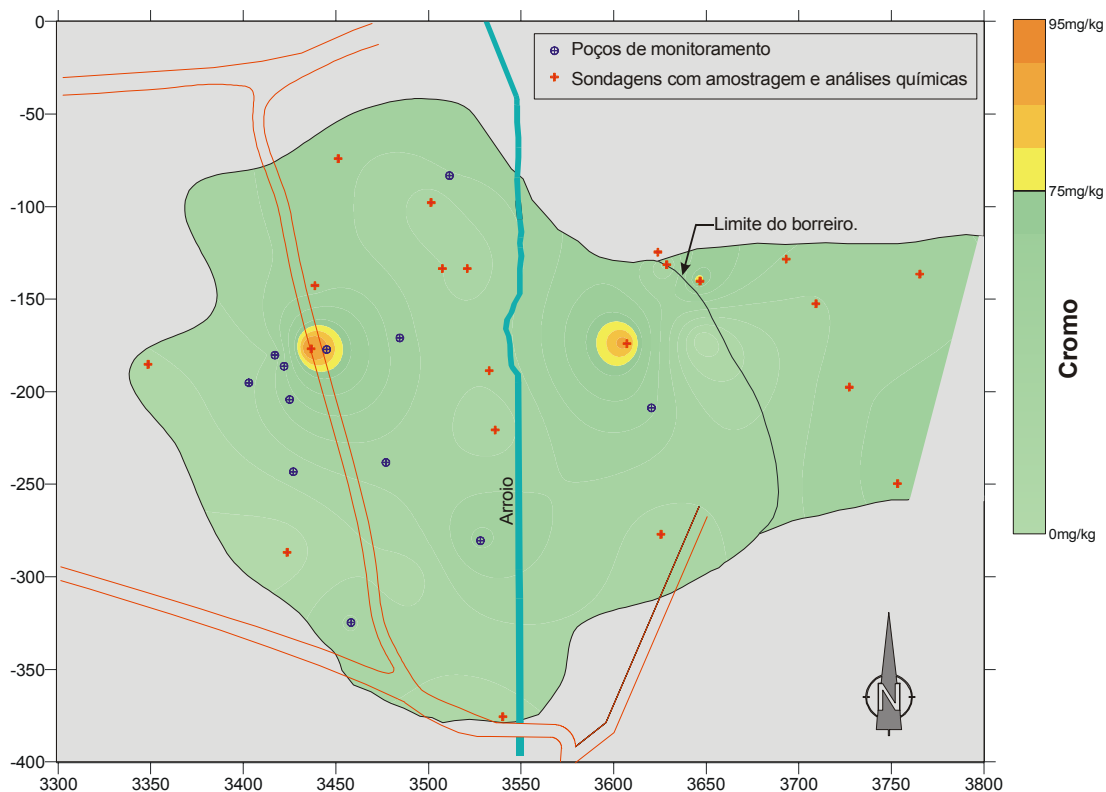


Figura 6.2. Distribuição de cromo nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem. Tons de amarelo: teores maiores que o valor de alerta e menores que o valor de intervenção (CETESB, 2001). *Background* de cromo na área da Refinaria: 14mg/Kg.

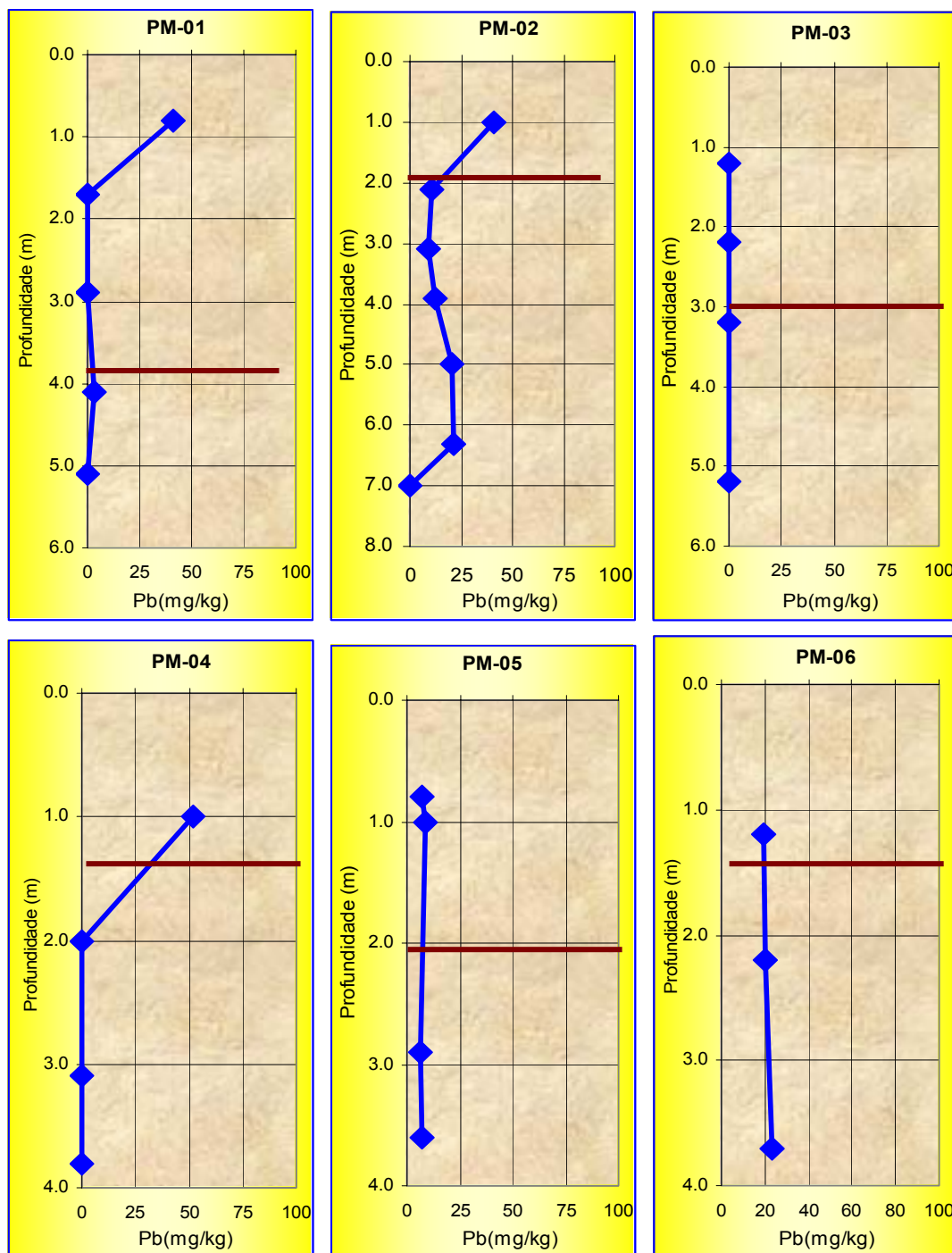
6.1.1.2.Chumbo

O teor de chumbo na massa bruta dos sedimentos que constituem o Borreiro alcança 640 mg/kg na amostra OPM1, enquanto 30% das amostras possuem concentrações menores que o limite de detecção do método analítico - 0,05 mg/kg (Tab. 6.1). Os valores são maiores que o valor de alerta (100 mg/kg) em apenas três amostras e menor que o valor de interferência (1.200 mg/kg) em todas as amostras, considerando-se a proposta da CETESB (2001) para áreas industriais (Tab. 6.2). Em relação à Norma Holandesa (STI), somente a amostra OPM1 registra teor maior que o valor de intervenção (530 mg/kg – Tab. 6.3), ao passo que de acordo com a NBR 10.004 da ABNT, três amostras (OPM1, OPM3 e OPM6) são classificadas como resíduo de Classe I (perigosos).

Aproximadamente 57% das amostras analisadas possuem teores maiores que o *background* da área da REFAP, que é de 6,5 mg/kg. É importante destacar que a contaminação por chumbo encontra-se presente fora da área do Borreiro, conforme registram as amostras PA17 (20,3 mg/kg) e PA18 (29,5 mg/kg).

O chumbo não apresenta no perfil vertical das sondagens um comportamento sistemático e regular, crescendo com a profundidade das amostras em alguns pontos, decrescendo ou permanecendo constante em outros (Fig. 6.3).

A distribuição areal do chumbo no Borreiro mostra setor onde os teores estão no intervalo de alerta definido pela CETESB, os quais coincidem com os locais de forte contaminação de hidrocarbonetos e mercúrio (Fig. 6.4).



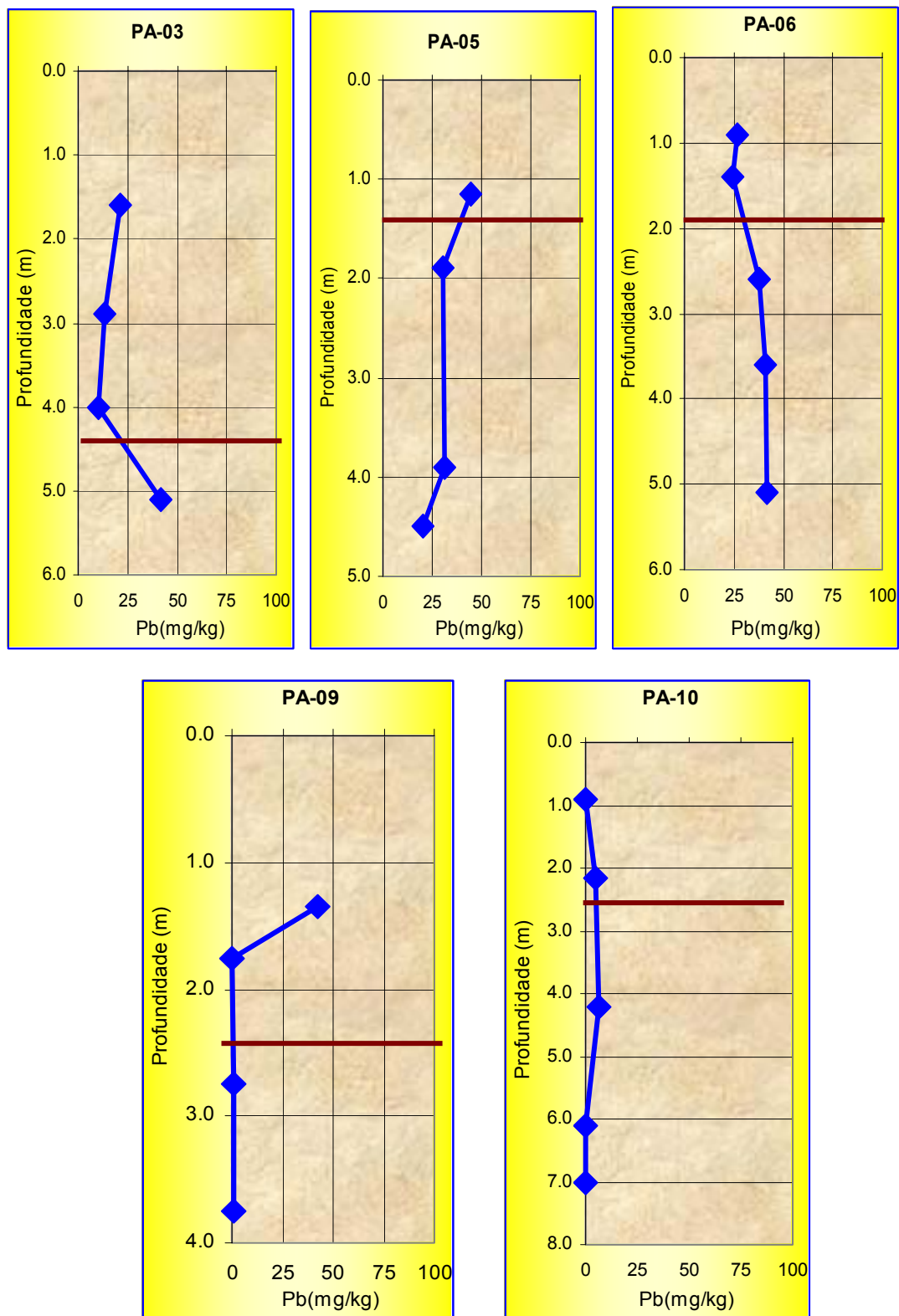


Figura 6.3. Distribuição vertical do conteúdo de Chumbo nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada. O valor de alerta para áreas industriais é 100 mg/Kg de Pb (CETESB, 2001). A linha marrom marca a base do Borreiro.

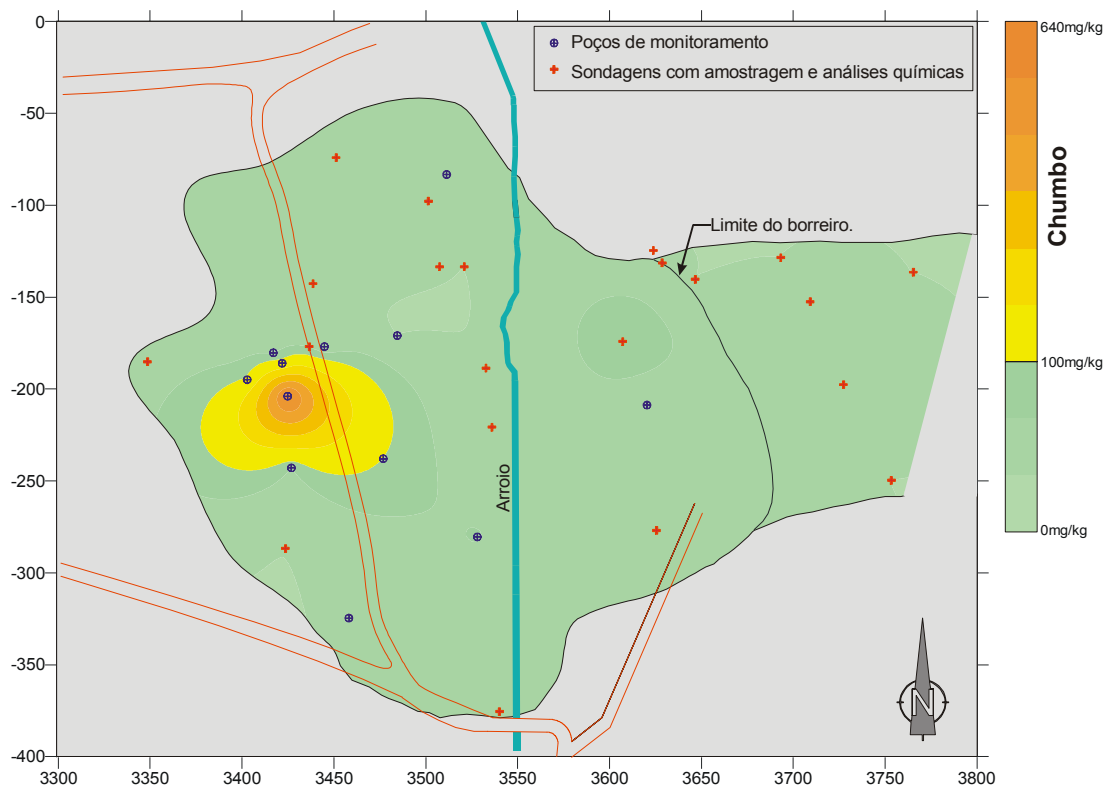


Figura 6.4. Distribuição de chumbo nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem. Tons de verde: teores menores que o valor de alerta. Tons de amarelo: teores maiores que o valor de alerta e menores que o valor de intervenção (CETESB, 2001). *Background* de chumbo na área da Refinaria: 6,5mg/Kg.

6.1.1.3. Mercúrio

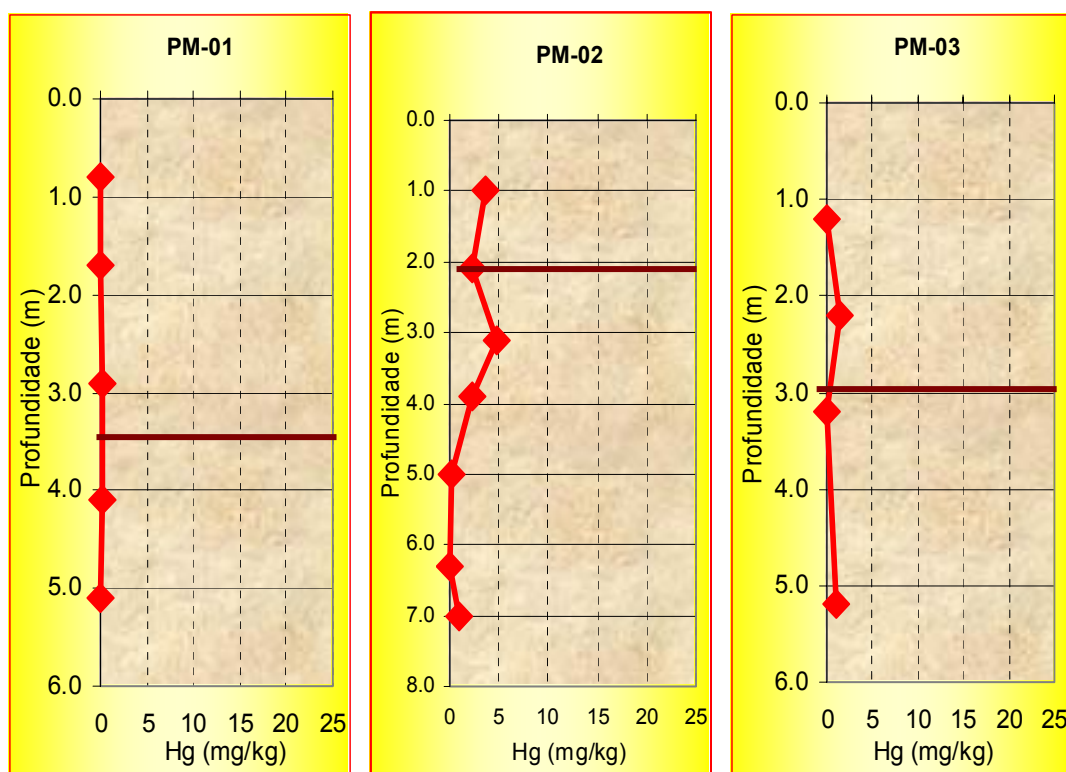
O conteúdo de mercúrio na massa bruta dos sedimentos do Borreiro varia entre 21 mg/kg na amostra PA10 e valores menores que o limite de detecção do método analítico utilizado (0,0005 mg/kg), o que ocorre em 30% das amostras (Tab. 6.1). O teor de mercúrio no Borreiro é maior que o valor de alerta (0,05 mg/kg) em 70% das amostras, não ocorrendo nenhum registro com teor acima do valor de interferência (25 mg/kg) em relação aos valores de referência propostos pela CETESB (2001) para áreas industriais (Tab. 6.2). No tocante à Norma Holandesa (Tab. 6.3), nove amostras (14,5%) possuem teores maiores que o valor de alerta (5,2 mg/kg) e duas, coletadas em profundidades diferentes na mesma sondagem (PA10-C e PA10-D), extrapolam o valor de interferência (10 mg/kg). Conforme critério de classificação de resíduos sólidos (NBR 10.004 da ABNT) todas as amostras são classificadas como resíduo não perigoso, no que diz respeito aos teores de mercúrio.

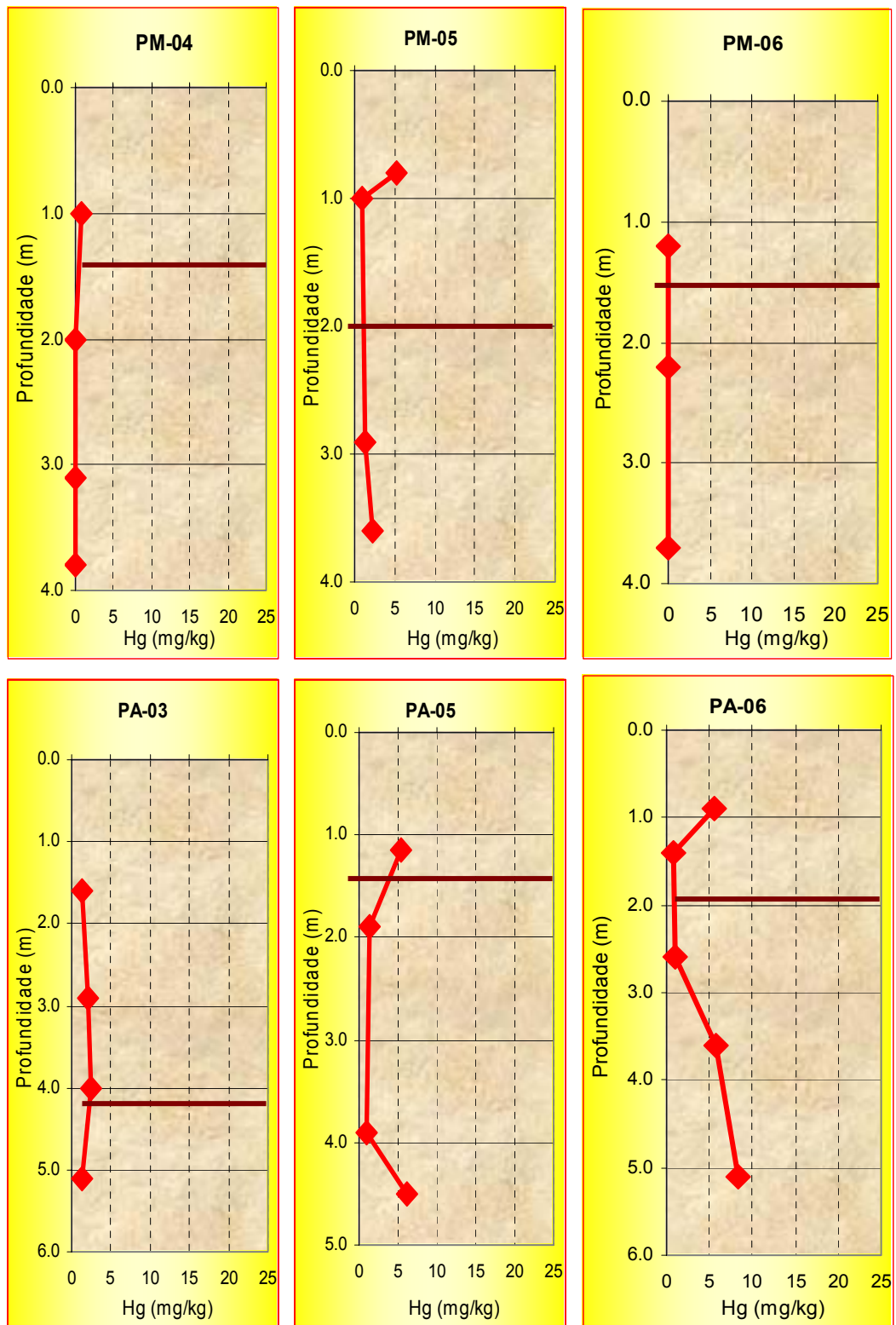
A ocorrência de mercúrio, sob qualquer concentração, caracteriza contaminação antropogênica, pois o teor de *background* na área da REFAP é

próximo ou igual a zero. Assim, aproximadamente 70% das amostras apresentam contaminação com mercúrio, inclusive amostras coletadas em local externo à área do Borreiro (PA19 - 0,12 mg/kg e PA18 - 0,21 mg/kg).

A distribuição vertical dos teores de mercúrio não apresenta um comportamento sistemático e regular, crescendo com a profundidade em algumas sondagens, decrescendo ou permanecendo constante em outras e aparecendo mesmo abaixo da base do Borreiro. (Fig. 6.5)

A distribuição areal do chumbo no Borreiro é caracterizada por uma zona onde os teores estão no intervalo de alerta definido pela CETESB, a qual coincide com o local de forte contaminação de hidrocarbonetos e chumbo (Fig. 6.6). A figura mostra, também, a contaminação em áreas externas e adjacentes ao Borreiro.





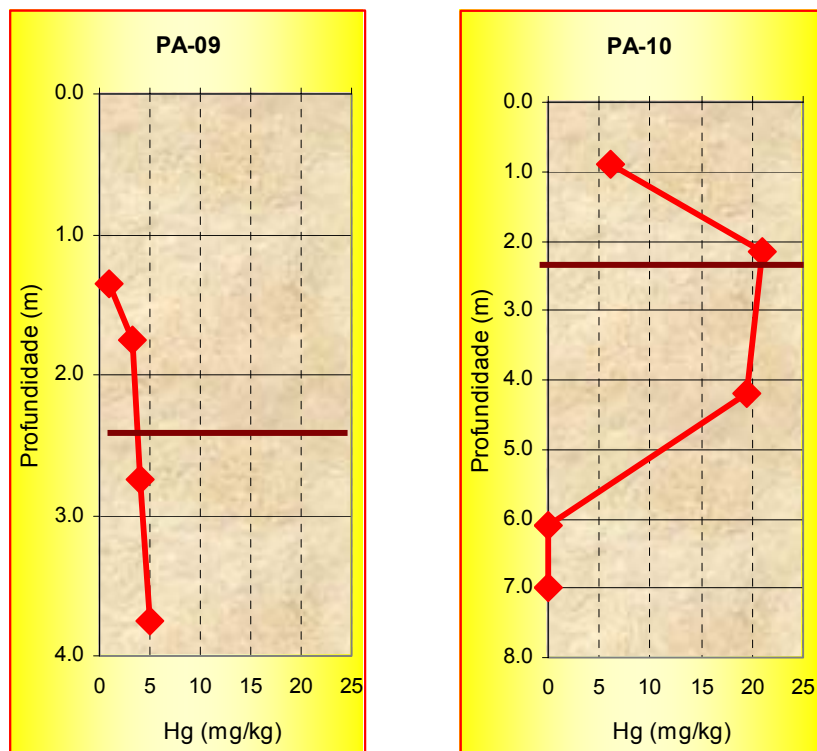


Figura 6.5. Distribuição vertical do conteúdo de mercúrio nas amostras de sedimentos do Borreiro nas sondagens realizadas. O valor de intervenção para áreas industriais é 25 mg/kg e o valor de alerta é de 0,5 mg/kg de Hg (CETESB, 2001).

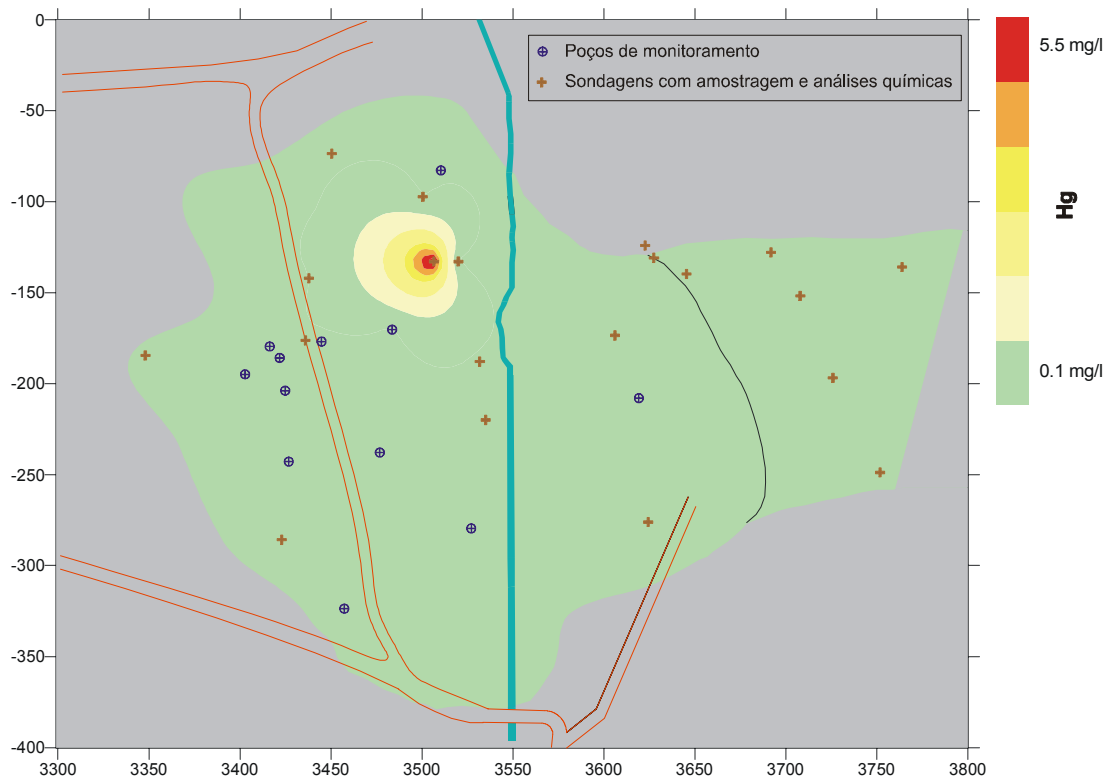


Figura 6.6. Distribuição de mercúrio nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem. Tons verdes: teores menores que o valor de alerta. Tons amarelos: teores maiores que o valor de alerta e menores que o valor de intervenção (CETESB, 2001).

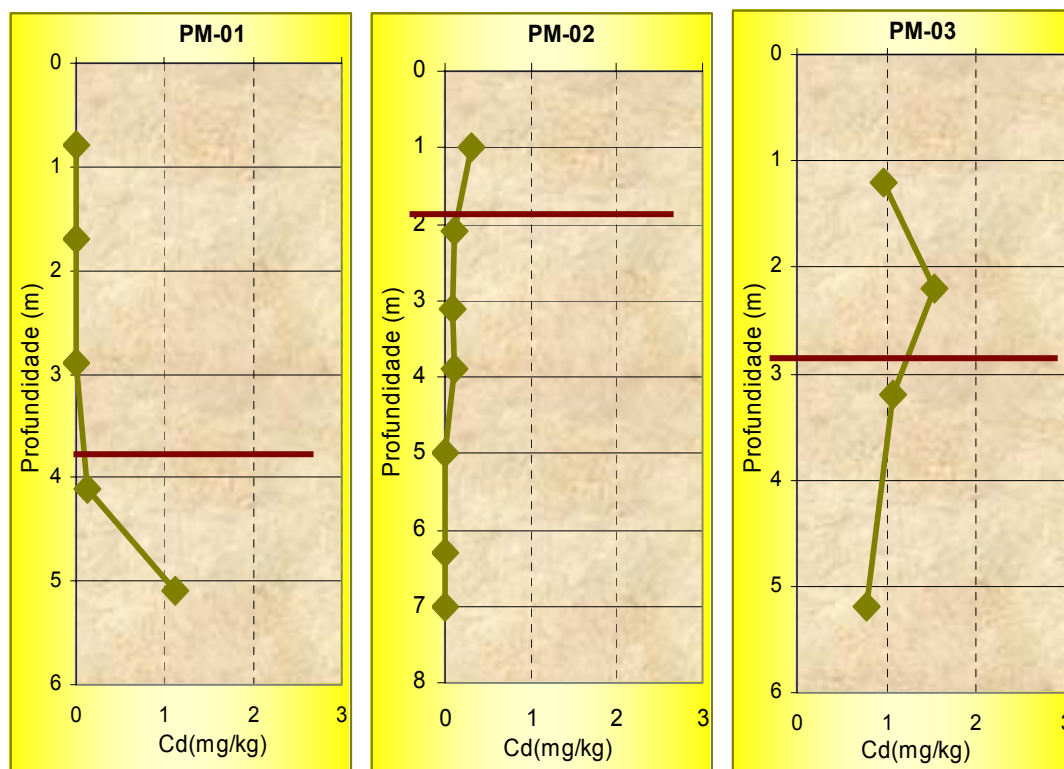
Background de mercúrio na área da Refinaria: 0 mg/Kg.

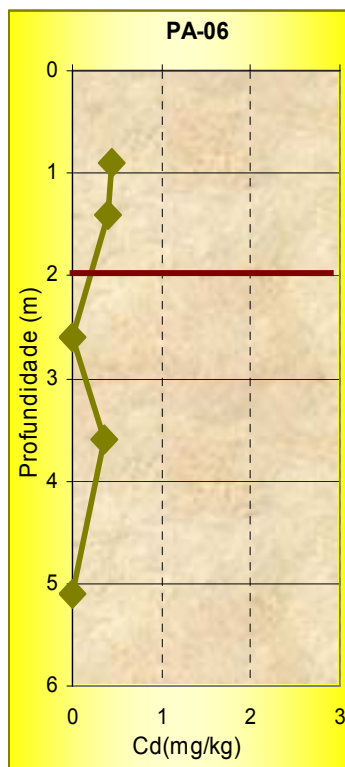
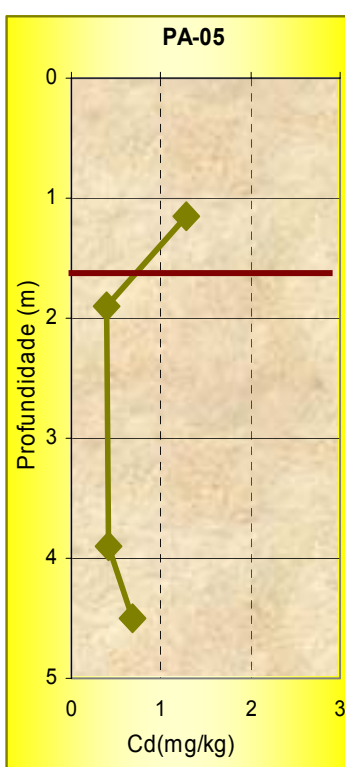
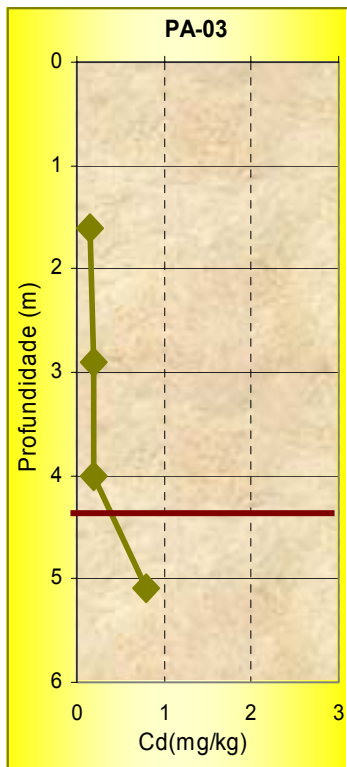
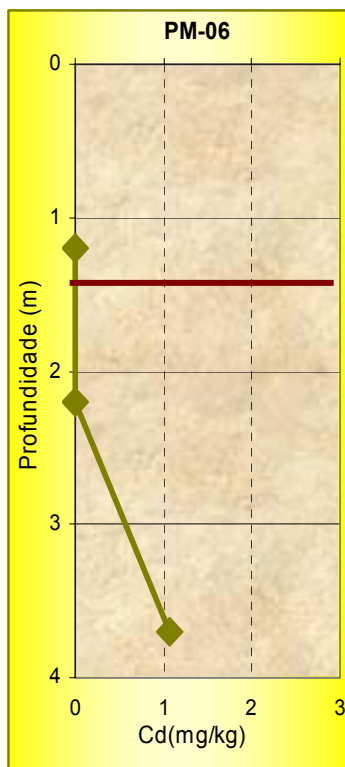
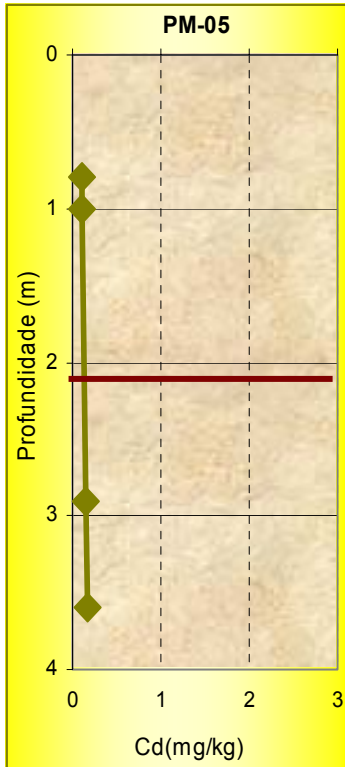
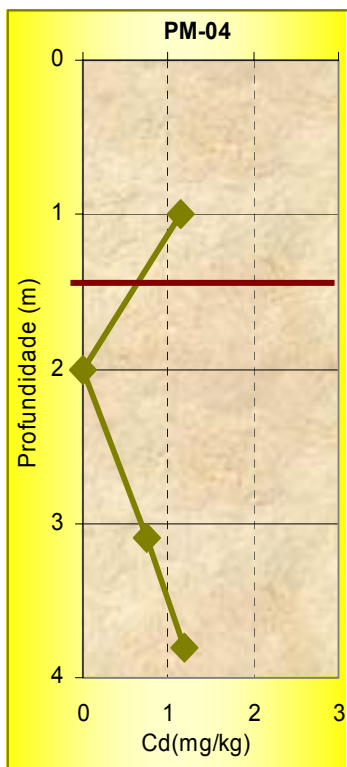
6.1.1.4. Cádmi

O conteúdo de cádmio na massa bruta dos sedimentos do Borreiro situa-se entre valores menores que o limite de detecção do método analítico utilizado (0,002 mg/kg), o que ocorre em 42% das amostras até 1,6 mg/kg (Tab. 6.1). Em todos os casos, os teores são inferiores ao valor de alerta (CETESB, 2001; Norma Holandesa STI). Deve-se destacar que a norma NBR 10.004 da ABNT não utiliza o cádmio como parâmetro de classificação de resíduos sólidos.

As concentrações de cádmio registradas nos sedimentos do Borreiro estão no intervalo do *background* da área da REFAP, refletindo os caracteres naturais sem interferências de processos contaminação antropogênica significativos. Os teores de *background* variam de 0,0 a 2,3 mg/kg de cádmio.

A distribuição vertical dos teores de cádmio é pouco variável e não apresenta um comportamento sistemático e regular, crescendo com a profundidade em algumas sondagens, decrescendo ou permanecendo constante em outras (Fig. 6.7). Da mesma forma como se comporta com marcada homogeneidade ao longo dos perfis de sondagem, o conteúdo de cádmio também apresenta variação areal muito pequena no Borreiro e adjacências (Fig. 6.8), mantendo em todos os pontos teores abaixo dos valores de alerta.





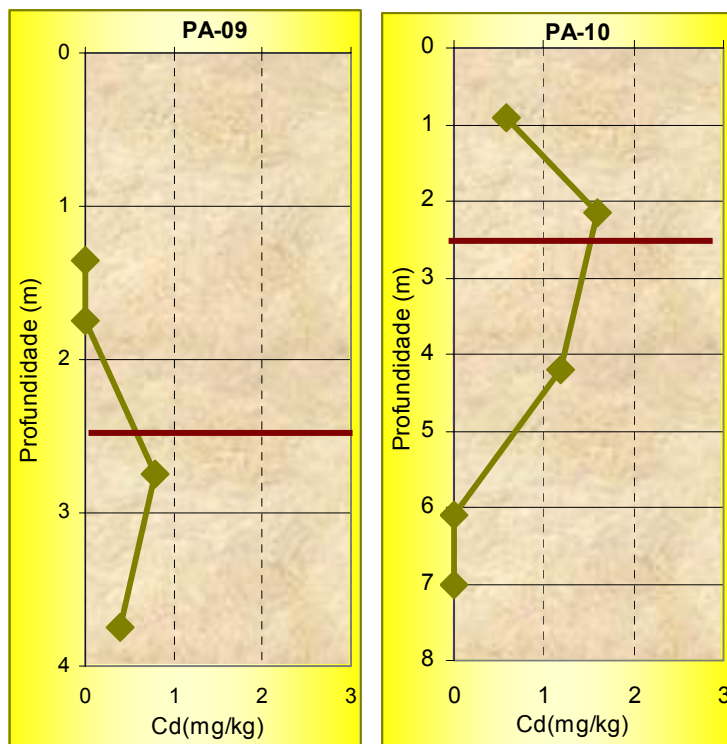


Figura 6.7. Distribuição vertical do conteúdo de Cádmio nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada. O valor de alerta para áreas industriais é 3,0 mg/Kg (CETESB, 2001) e o *background* da área da REFAP alcança um valor da ordem de 2,0 mg/kg de Cd. A linha marrom marca a base do Borreiro.

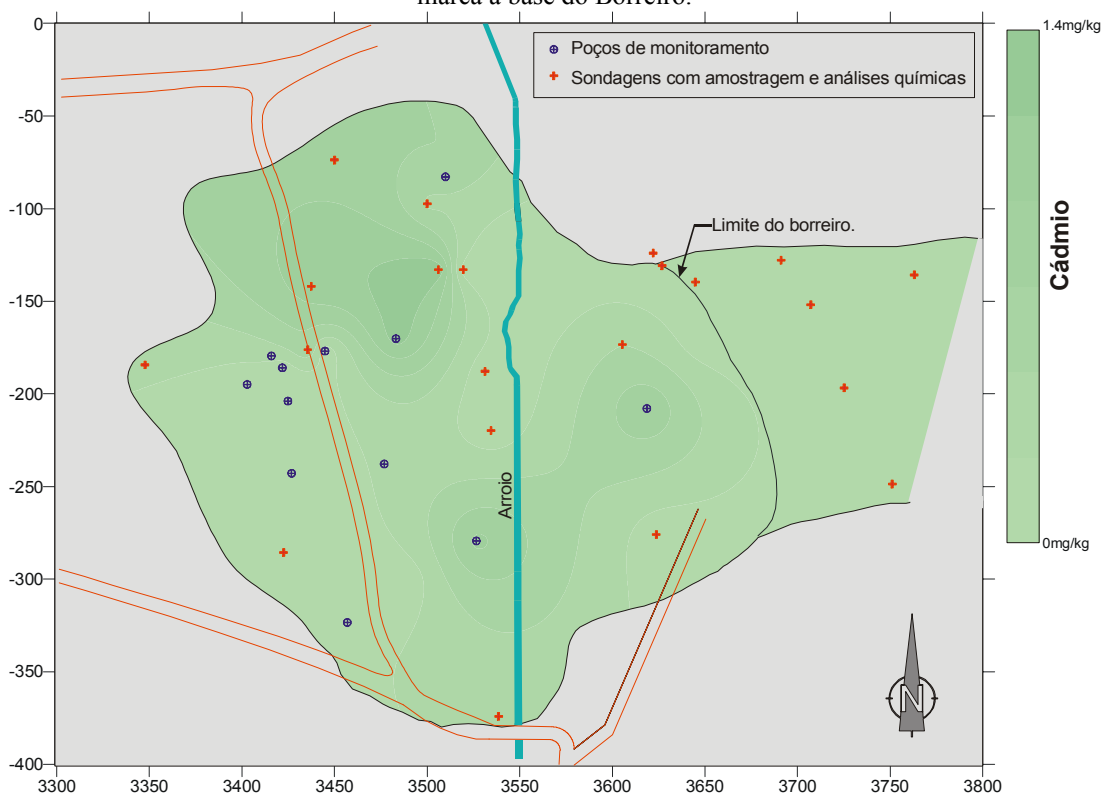


Figura 6.8. Distribuição de cádmio nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem. Todas as amostras apresentam teores menores que o valor de alerta definido pela CETESB (2001).

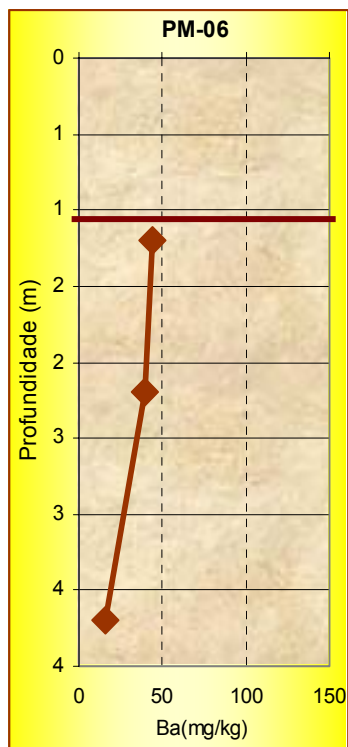
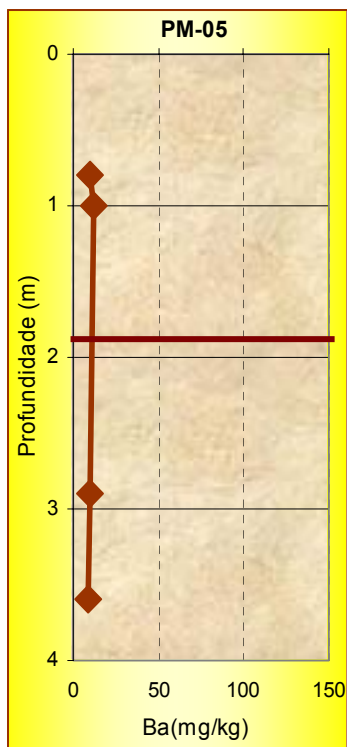
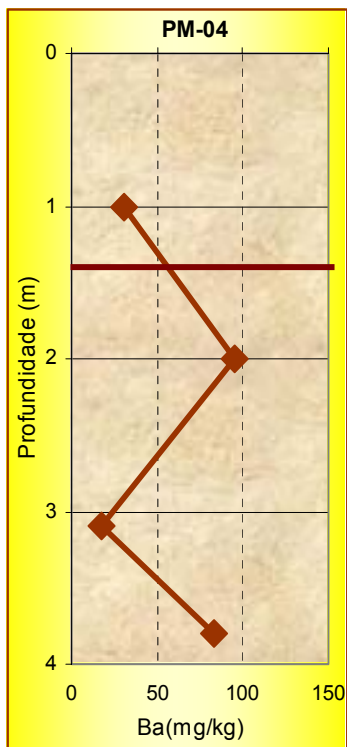
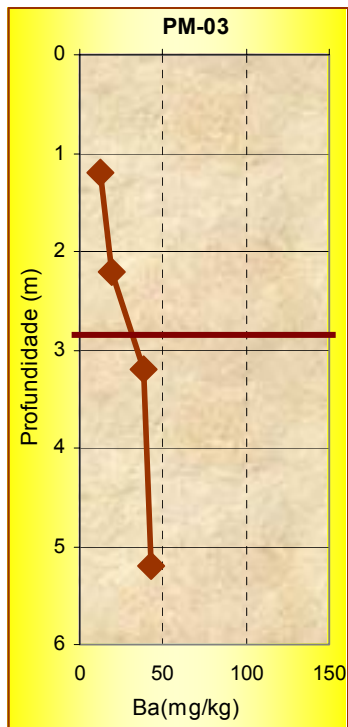
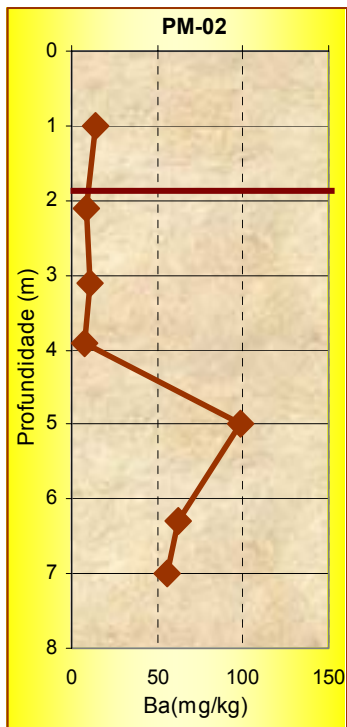
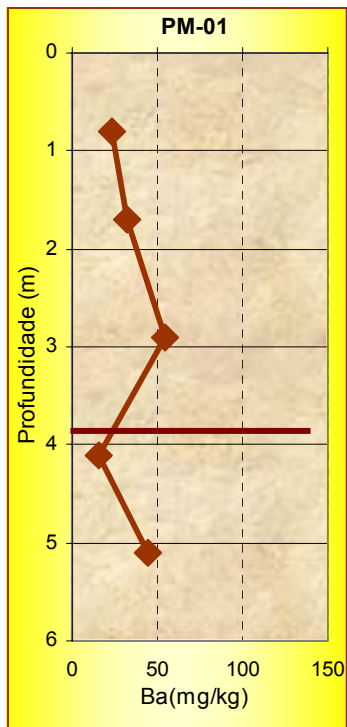
6.1.1.5. Bário

O conteúdo de bário na massa bruta dos sedimentos varia desde valores menores que o limite de detecção do método analítico utilizado (0,002 mg/kg), em 6 % das amostras, até 180 mg/kg (Tab. 6.1). O teor de bário no Borreiro é maior que o valor de alerta (150 mg/kg) em quatro amostras, três da mesma sondagem (PA10-C, PA10-D e PA10-E) e uma (PA21) da área externa ao Borreiro, em nenhum caso registrando-se teor acima do valor de interferência (750 mg/kg) em relação aos valores de referência propostos pela CETESB (2001) para áreas industriais (Tab. 6.2). Quanto ao enquadramento pela Norma Holandesa (STI – Tab 6.3), nenhuma amostra apresenta teor maior que o valor de alerta, ou monitoramento (413 mg/kg). Para caracterização de resíduos sólidos da ABNT (NBR 10.004), o bário da massa bruta não é utilizado como parâmetro de classificação.

A contribuição natural e de processos antropogênicos no conteúdo de bário do Borreiro é de difícil definição, uma vez que os teores de *background* da área da REFAP não são conhecidos.

A distribuição vertical dos teores de bário não apresenta um comportamento sistemático e regular, crescendo com a profundidade em algumas sondagens e decrescendo ou permanecendo constante em outras (Fig. 6.9).

A distribuição areal do bário no Borreiro é marcada por dois pontos com teores acima do limite de alerta definido pela CETESB (150 mg/kg). Um dos pontos corresponde à sondagem PA10, na qual é registrada, também, forte contaminação por mercúrio, e o outro está localizado fora do Borreiro (PA21), a aproximadamente 130 metros da borda leste (Fig. 6.10). A ocorrência deste valor elevado em ponto distante do limite do Borreiro atesta uma provável origem natural do bário detectado, mesmo os mais altos teores. Outra hipótese a ser levantada é a alta mobilidade deste elemento.



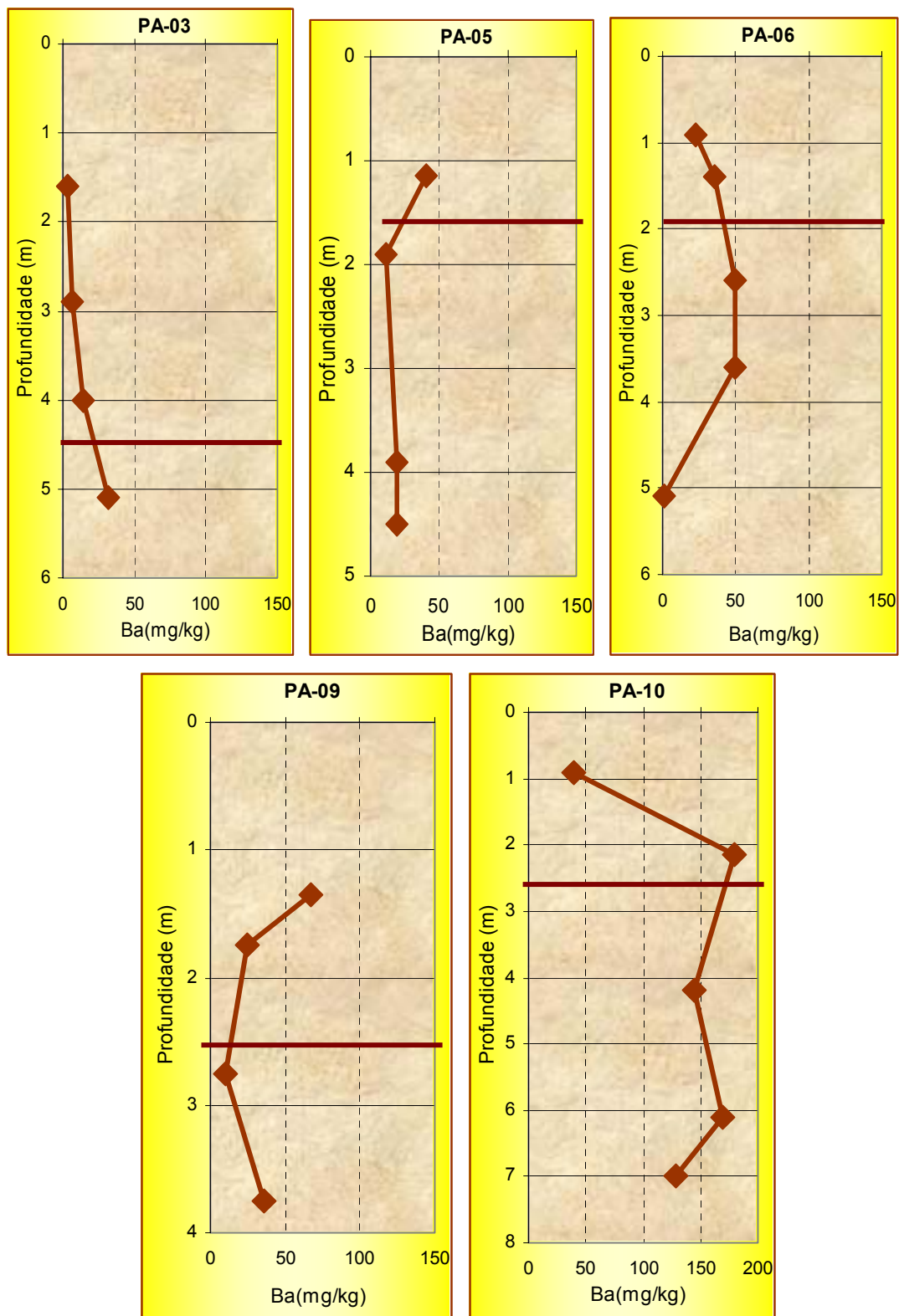


Figura 6.9. Distribuição vertical do conteúdo de Bário nas amostras de sedimentos do Borreiro em cada sondagem realizada. O valor de alerta para áreas industriais é 150 mg/Kg e o de intervenção é 700 mg/kg de Ba (CETESB, 2001). A linha horizontal marrom marca a base do Borreiro.

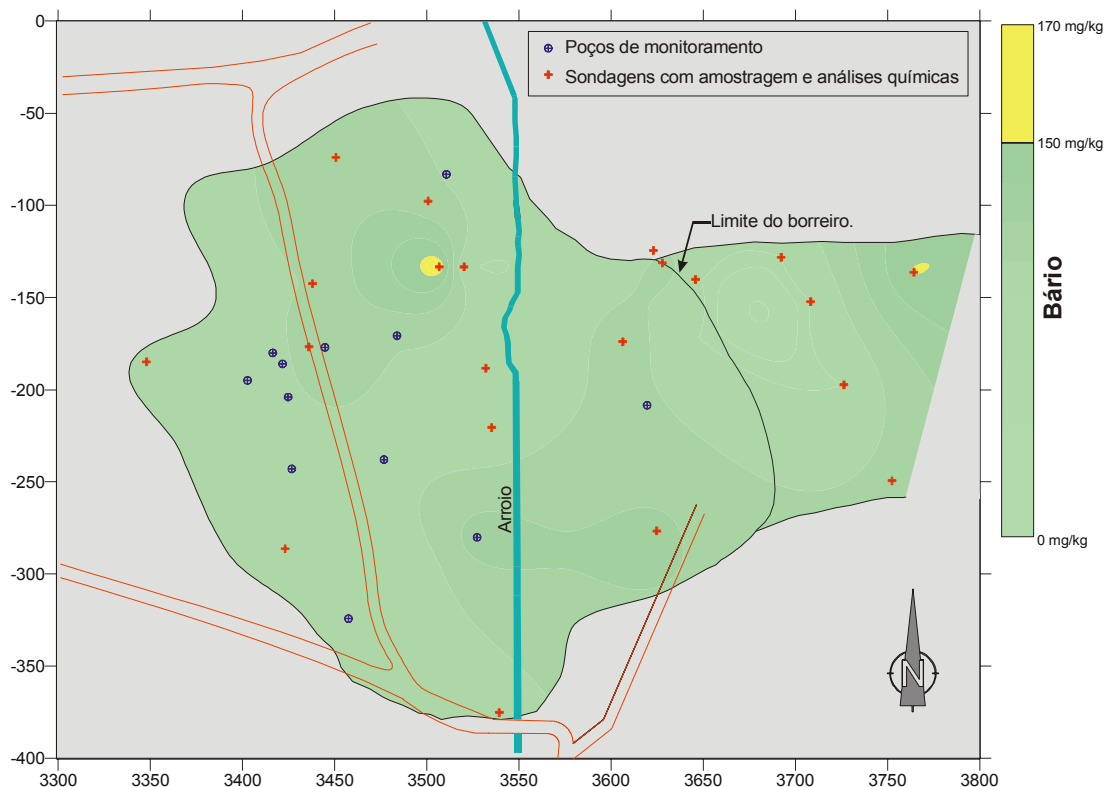


Figura 6.10. Distribuição de Bário no Borreiro, considerando a amostra com maior concentração desse metal em cada sondagem. Duas sondagens apresentaram amostras com teores maiores que o valor de alerta definido pela CETESB (2001), um dos quais localizado fora do Borreiro.

6.1.1.6. Conteúdo de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo nos Sedimentos do Borreiro

Os hidrocarbonetos totais de petróleo são registrados em apenas sete (7) amostras, as quais apresentam teores de TPH entre 6,91 e 13.990,00 mg/kg e se localizam em duas áreas restritas nas porções norte e centro-oeste do Borreiro (Fig. 6.11). Na área situada mais ao sul e a oeste da estrada que corta o Borreiro, são abundantes resíduos de borra com fase livre oleosa aflorantes.

Os teores de TPH registrados nas amostras OPM1 (13.795 mg/kg), OPM6 (12.499 mg/kg), PA5-A (12.141 mg/kg) e PA6-A (13.990 mg/kg) são muito superiores ao limite mínimo de intervenção estabelecido pela Norma Holandesa (STI) para áreas industriais, que é de 5.000 mg/kg.

É importante destacar, contudo, que a forte contaminação dos sedimentos por hidrocarbonetos nestes locais é rasa, não alcançando mais do que 2,0 metros de profundidade. As amostras contaminadas, PA5-A e PA6-A, foram coletadas em profundidades de 1,5 e 1,9 metros, respectivamente, e as demais

amostras, coletadas mais abaixo nas mesmas sondagens (PA5-B, PA5-C, PA5-D, PA6-B, PA6-C, PA6-D e PA6-E), não apresentam contaminação.

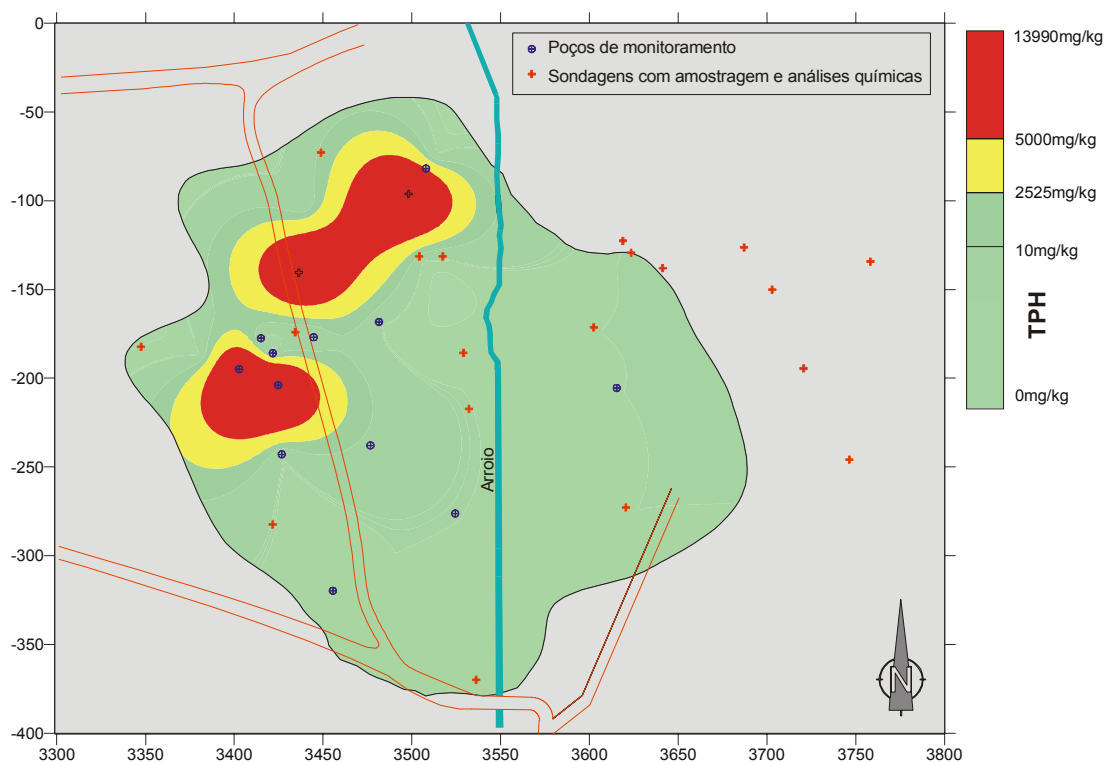


Figura 6.11. Mapa de distribuição de TPH nos sedimentos do Borreiro, considerando a amostra com maior concentração em cada sondagem, mostrando as duas áreas (em vermelho) com teores acima do limite de intervenção estabelecido (5.000 mg/kg).

6.1.2. Conteúdo de contaminantes Extrato do Lixiviado dos Sedimentos da Área do Borreiro – Testes de Lixiviação.

Com o objetivo de classificar os resíduos sólidos da área do Borreiro, em consonância com o disposto na norma técnica da ABNT NBR-10.004, e visando uma avaliação da relação dos contaminantes com os materiais da área foram realizados testes de lixiviação em 54 amostras de sedimentos cujos resultados químico-analíticos constam da tabela 6.4.

Os resultados dos testes de lixiviação apontam ausência virtual de arsênio, prata e selênio no extrato do lixiviado de todas as amostras, apresentando concentrações inferiores aos limites de detecção dos métodos de análise utilizados.

Os demais elementos analisados registram baixo conteúdo no extrato lixiviado, sendo os valores menores que as concentrações mínimas de resíduos tóxicos (perigosos ou Classe I) na ampla maioria das amostras, exceto na PA10-C e

PA10-D que apresentaram excesso de mercúrio com concentrações 6,10 e 5,20 mg/kg no extrato lixiviado, respectivamente.

Tabela 6.4. Conteúdo de metais, arsênio e flúor no extrato de testes de lixiviação em sedimentos da área do Borreiro. n.d.= não detectado; n.a. = não analisado.

| Sondagem | Amostra | Concentrações em mg/l | | | | | | | | | pH Inicial | Profundidade (m) | Classificação NBR-10.004 |
|----------|---------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------------|------------------|--------------------------|
| | | As | Ba | Cd | Pb | Cr | F | Hg | Ag | Se | | | |
| PM01 | PM1-A | n.d. | 4,21 | n.d. | 0,64 | 1,21 | 3,1 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,7 | 0,8 | Não tóxico TL |
| | PM1-B | n.d. | 6,1 | n.d. | n.d. | 1,12 | 0,21 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,8 | 1,7 | Não tóxico TL |
| | PM1-C | n.d. | 3,8 | n.d. | n.d. | 0,94 | 0,1 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,18 | 2,9 | Não tóxico TL |
| | PM1-D | n.d. | 1,24 | 0,08 | 0,1 | 0,71 | 0,24 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,23 | 4,1 | Não tóxico TL |
| | PM1-E | n.d. | 2,76 | 0,12 | n.d. | 0,64 | 0,51 | n.d. | n.d. | n.d. | 7,12 | 5,1 | Não tóxico TL |
| PM02 | PM2-A | n.d. | 3,40 | n.d. | 1,10 | 4,20 | n.d. | 0,06 | n.d. | n.d. | 7,00 | 1,00 | Não tóxico TL |
| | PM2-B | n.d. | 2,20 | n.d. | 0,95 | 2,10 | n.d. | 0,07 | n.d. | n.d. | 6,00 | 2,10 | Não tóxico TL |
| | PM2-C | n.d. | 2,70 | n.d. | 0,80 | 4,46 | n.d. | 0,05 | n.d. | n.d. | 5,90 | 3,10 | Não tóxico TL |
| | PM2-D | n.d. | 1,45 | n.d. | 1,40 | 3,80 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 5,00 | 3,90 | Não tóxico TL |
| PM03 | PM3-A | n.d. | 1 | 0,07 | n.d. | 1,19 | 2,2 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,0 | 1,2 | Não tóxico TL |
| | PM3-B | n.d. | 1,28 | 0,16 | n.d. | 1,21 | 0,7 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,1 | 2,2 | Não tóxico TL |
| | PM3-C | n.d. | 2,45 | 0,07 | n.d. | 0,9 | 0,84 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,21 | 3,2 | Não tóxico TL |
| | PM3-D | n.d. | 10,4 | 0,1 | n.d. | 0,24 | 0,7 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,1 | 5,2 | Não tóxico TL |
| PM04 | PM4-A | n.d. | 8,7 | 0,21 | n.d. | 0,8 | 1,28 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,6 | 1 | Não tóxico TL |
| | PM4-B | n.d. | 21 | n.d. | n.d. | 0,18 | 0,61 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,24 | 2 | Não tóxico TL |
| | PM4-C | n.d. | 6,1 | 0,17 | n.d. | 1,07 | 0,8 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,0 | 3,1 | Não tóxico TL |
| | PM4-D | n.d. | 16,4 | 0,34 | n.d. | 0,61 | 1,37 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,13 | 3,8 | Não tóxico TL |
| PM05 | PM5-B | n.d. | 0,78 | n.d. | 0,96 | 2,06 | n.d. | 0,08 | n.d. | n.d. | 6,70 | 0,80 | Não tóxico TL |
| | PM5-C | n.d. | 2,00 | n.d. | 0,78 | 1,38 | n.d. | 0,07 | n.d. | n.d. | 6,40 | 1,00 | Não tóxico TL |
| | PM5-E | n.d. | 0,90 | n.d. | 1,10 | 2,00 | n.d. | 0,09 | n.d. | n.d. | 6,50 | 2,90 | Não tóxico TL |
| | PM5-F | n.d. | 0,95 | n.d. | 1,48 | 3,10 | n.d. | 0,03 | n.d. | n.d. | 5,40 | 3,60 | Não tóxico TL |
| PM06 | PM6-A | n.d. | 11,7 | n.d. | n.d. | 0,5 | 1,46 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,51 | 1,2 | Não tóxico TL |
| | PM6-B | n.d. | 10 | n.d. | n.d. | 0,12 | 0,94 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,24 | 2,2 | Não tóxico TL |
| | PM6-C | n.d. | 6,21 | 0,21 | 0,21 | 0,43 | 1 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,6 | 3,7 | Não tóxico TL |
| PA03 | PA3-A | n.d. | 0,84 | n.d. | 1,36 | 4,20 | n.d. | 0,03 | n.d. | n.d. | 5,1 | 1,6 | Não tóxico TL |
| | PA3-B | n.d. | 1,20 | n.d. | 1,10 | 4,10 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 6,0 | 2,9 | Não tóxico TL |
| | PA3-C | n.d. | 1,20 | n.d. | 0,95 | 2,10 | n.d. | 0,05 | n.d. | n.d. | 6,0 | 4,0 | Não tóxico TL |
| | PA3-D | n.d. | 4,40 | n.d. | 1,20 | 3,20 | n.d. | 0,04 | n.d. | n.d. | 6,3 | 5,1 | Não tóxico TL |

Tabela 6.4. Continuação.

| Sondagem | Amostra | Concentrações em mg/l. | | | | | | | | | pH Inicial | Profundidade (m) | Classificação NBR-10.004 |
|-------------------------------------------|---------|------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|--------------------------|
| | | As | Ba | Cd | Pb | Cr | F | Hg | Ag | Se | | | |
| PA05 | PA5-A | n.d. | 1,38 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,03 | n.d. | n.d. | 6.10 | 1.20 | Não tóxico TL |
| | PA5-B | n.d. | 0,80 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,03 | n.d. | n.d. | 5.40 | 1.90 | Não tóxico TL |
| | PA5-C | n.d. | 0,95 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,05 | n.d. | n.d. | 4.60 | 3.90 | Não tóxico TL |
| | PA5-D | n.d. | 0,87 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,07 | n.d. | n.d. | 4.90 | 4.50 | Não tóxico TL |
| PA06 | PA6-A | n.d. | 1,10 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,04 | n.d. | n.d. | 5,0 | 0,9 | Não tóxico TL |
| | PA6-B | n.d. | 2,45 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,06 | n.d. | n.d. | 5,2 | 1,4 | Não tóxico TL |
| | PA6-C | n.d. | 2,76 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,08 | n.d. | n.d. | 5,1 | 2,6 | Não tóxico TL |
| | PA6-D | n.d. | 2,81 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,04 | n.d. | n.d. | 5,1 | 3,6 | Não tóxico TL |
| | PA6-E | n.d. | 6,20 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,05 | n.d. | n.d. | 5,1 | 5,1 | Não tóxico TL |
| PA09 | PA9-A | n.d. | 3,10 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0,06 | n.d. | n.d. | 5,1 | 1,35 | Não tóxico TL |
| | PA9-B | n.d. | 2,40 | n.d. | 0,08 | 0,48 | n.d. | 0,04 | n.d. | n.d. | 5,1 | 1,75 | Não tóxico TL |
| | PA9-C | n.d. | 1,70 | n.d. | 0,10 | 0,31 | n.d. | 0,06 | n.d. | n.d. | 6,0 | 2,75 | Não tóxico TL |
| | PA9-D | n.d. | 3,21 | n.d. | 0,12 | 0,80 | n.d. | 0,08 | n.d. | n.d. | 5,0 | 3,75 | Não tóxico TL |
| PA10 | PA10-A | n.d. | 3,70 | n.d. | 0,13 | 0,71 | n.d. | 0,07 | n.d. | n.d. | 5,0 | 0,9 | Não tóxico TL |
| | PA10-C | n.d. | 42,30 | n.d. | 1,21 | 0,86 | n.d. | 6,10 | n.d. | n.d. | 5,2 | 2,15 | Tóxico TL |
| | PA10-D | n.d. | 34,00 | n.d. | 1,12 | 0,74 | n.d. | 5,20 | n.d. | n.d. | 5,4 | 4,20 | Tóxico TL |
| PA11 | PA11-A | n.d. | 4,70 | n.d. | 0,07 | 0,24 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 6,0 | 1,75 | Não tóxico TL |
| PA13 | PA13 | n.d. | 0,48 | n.d. | 0,21 | 1,36 | 0,28 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,36 | 1,2 | Não tóxico TL |
| PA13A | PA13A | n.d. | 0,7 | n.d. | 0 | 0,94 | 0,35 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,0 | 1,2 | Não tóxico TL |
| PA14 | PA14-A | n.d. | 0,094 | 0,005 | 0,082 | 0,028 | n.d. | 0,001 | n.d. | n.d. | 5,4 | 1,90 | Não tóxico TL |
| | PA14-B | n.d. | 0,053 | 0,003 | 0,05 | 0,023 | n.d. | 0,0003 | n.d. | n.d. | 6,04 | 2,8 | Não tóxico TL |
| PA15 | PA15 | n.d. | n.d. | 0,002 | n.d. | n.d. | n.d. | 0,0006 | n.d. | n.d. | 5,9 | 3,2 | Não tóxico TL |
| PA16 | PA16-A | n.d. | 6,21 | n.d. | 0,06 | 0,12 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 5,0 | 1,6 | Não tóxico TL |
| PA26 | PA26 | n.d. | 0,24 | n.d. | n.d. | 2,1 | 1,2 | n.d. | n.d. | n.d. | 5,7 | 1,2 | Não tóxico TL |
| PA22 | PA22 | n.d. | 0,31 | n.d. | n.d. | 3,7 | 1,36 | n.d. | n.d. | n.d. | 6,21 | 1,5 | Não tóxico TL |
| PA28 | PA28 | n.d. | 6,2 | n.d. | 1,2 | 1,21 | 2,7 | n.d. | n.d. | n.d. | 7,54 | 1,5 | Não tóxico TL |
| PA27 | PA27 | n.d. | 4,8 | 0,03 | 2,7 | 3,8 | 3 | n.d. | n.d. | n.d. | 7,12 | 1,5 | Não tóxico TL |
| Valor máximo de resíduo não tóxico | | 5.00 | 100,00 | 0.50 | 5.00 | 5.00 | 150,00 | 0.10 | 5.00 | 1.00 | n.e. | | |

6.1.2.1.Cromo

O cromo apresenta no extrato do lixiviado concentrações variáveis desde valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,02 mg/l), em 18% das amostras, até 4,6 mg/l. Em nenhuma amostra o conteúdo de cromo ultrapassa o valor máximo de resíduos não tóxicos definido pela norma da ABNT NBR 10.004 (Fig 6.12), o que indica ausência nas amostras que possam ser enquadradas como resíduos de Classe I (perigosos).

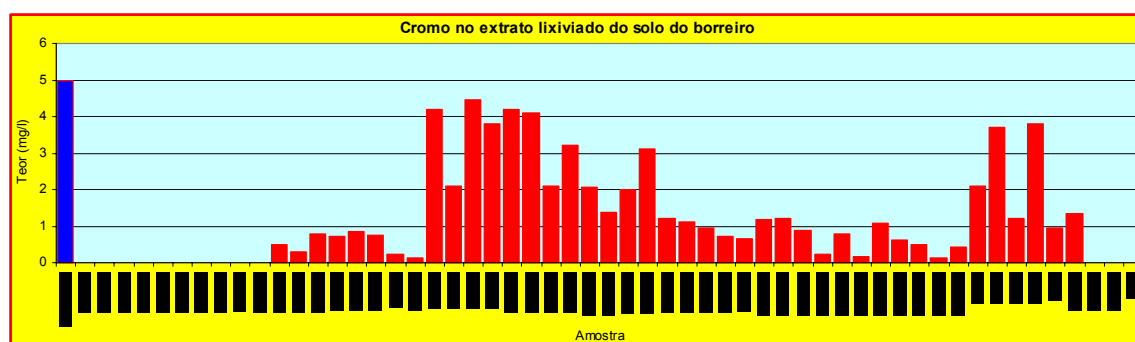


Figura 6.12. Teores de cromo no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos (coluna azul), destacando a inexistência de resíduos tóxicos Classe I em termos deste metal.

O conteúdo de cromo da matéria bruta mostra uma fraca correlação positiva com a composição do extrato do lixiviado (Fig. 6.13), observando-se uma tendência de menor lixiviação em amostras mais argilosas, o que se justifica pela forte adsorção deste metal pelos argilominerais. Este comportamento identifica que a lixiviação de cromo é pouco efetiva, determinando fraca mobilidade geoquímica deste elemento no ambiente e, conseqüentemente, pequena disponibilidade para migração nas águas subterrâneas.

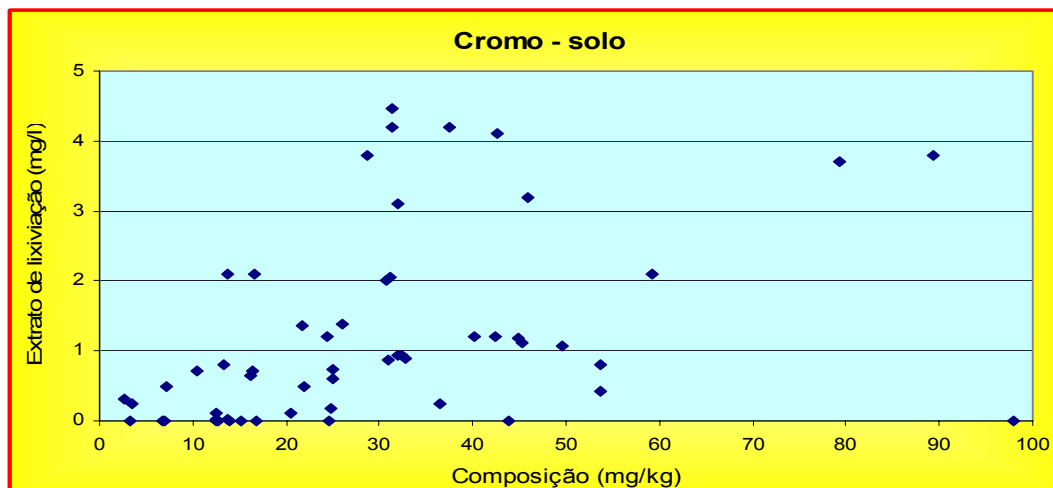


Figura 6.13. Diagrama binário mostrando a fraca correlação do conteúdo de cromo na matéria bruta e no extrato do lixiviado dos sedimentos do Borreiro.

6.1.2.2. Mercúrio

O mercúrio apresenta, no extrato do lixiviado, concentrações variáveis entre 6.1 mg/l (PA10C e D) e valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,0005 mg/l), estas correspondendo a 46 % do conjunto de amostras. Conforme o estabelecido pela norma ABNT NBR-10.004, 54 amostras (~97%) são classificadas como resíduos não tóxicos (não perigosos), registrando teores menores que 0,09 mg/kg de Hg. Somente as amostras PA10-C e PA10-D, com 6,1 e 5,2 mg/kg de Hg, respectivamente, constituem resíduos tóxicos ou perigosos de Classe I (Fig 6.14).



Figura 6.14. Teores de mercúrio no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos (coluna azul). É notável a predominância de amostras com características de resíduos não tóxicos em termos de mercúrio.

Conforme se observa no diagrama binário (Fig. 6.15), as composições da matéria bruta e do extrato lixiviado não possuem correlação. A lixiviação de mercúrio é inexpressiva no Borreiro, mas merece destaque a ocorrência de dois

grupos de amostras distintas pela intensidade de lixiviação. Um dos grupos praticamente não disponibiliza o metal para a solução, enquanto o outro o libera em quantidades pequenas e variáveis, independentemente da concentração na matéria bruta. Esse comportamento revela uma aparente dependência da distribuição de mercúrio com as características físicas das amostras. A lixiviação é menor amostras mais argilosas, o que determina uma fraca mobilidade geoquímica do mercúrio em todo o sistema do Borreiro, isto é, quando compara-se o teor de mercúrio no extrato lixiviado com a granulometria e quantidade de matéria orgânica das amostras, observa-se que as argilas e a matéria orgânica têm papel fundamental na adsorção deste elemento, incorporando-o às suas estruturas e imobilizando-o.

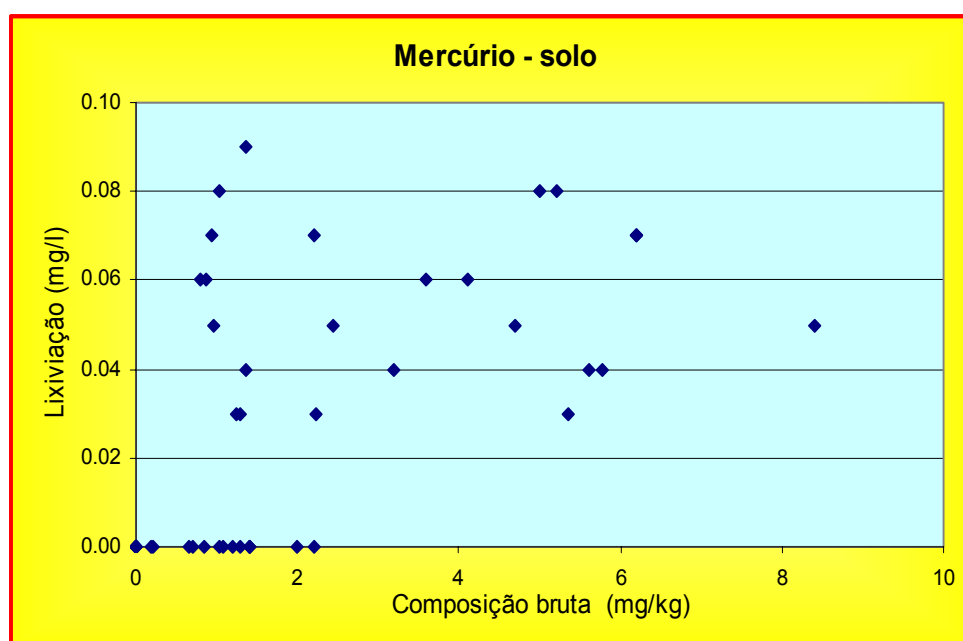


Figura 6.15. Diagrama binário mostrando a ausência de correlações entre o conteúdo de mercúrio na massa bruta e no extrato do lixiviado e os dois grupos de amostras de sedimentos no Borreiro.

6.1.2.3. Chumbo

O chumbo apresenta no extrato do lixiviado concentrações baixas e variáveis, desde valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,05 mg/l), em 48 % das amostras, até 2,7 mg/l (PA27), o que permite classificar todas as amostras de sedimentos do Borreiro como resíduos sólidos não tóxicos (não perigosos) em relação a este metal (NBR-10.004 da ABNT; Fig. 6.16).

O diagrama binário que confronta os teores de chumbo no extrato lixiviado com os da massa bruta (Fig. 6.17) demonstra que não há correlação entre ambos e que a lixiviação é inexpressiva frente aos conteúdos significativamente elevados que os sedimentos apresentam na massa bruta. Contudo, merece destaque a ocorrência de dois grupos de amostras que se distinguem pela intensidade de lixiviação. Um dos grupos praticamente não disponibiliza o metal para a solução enquanto o outro libera em quantidades pequenas variáveis, independentemente do conteúdo na matéria bruta. Esse comportamento revela uma aparente dependência das características físicas das amostras, com lixiviação menor onde é mais expressiva a fração de argilas, e determina uma fraca mobilidade geoquímica do mercúrio em todo o depósito do Borreiro.

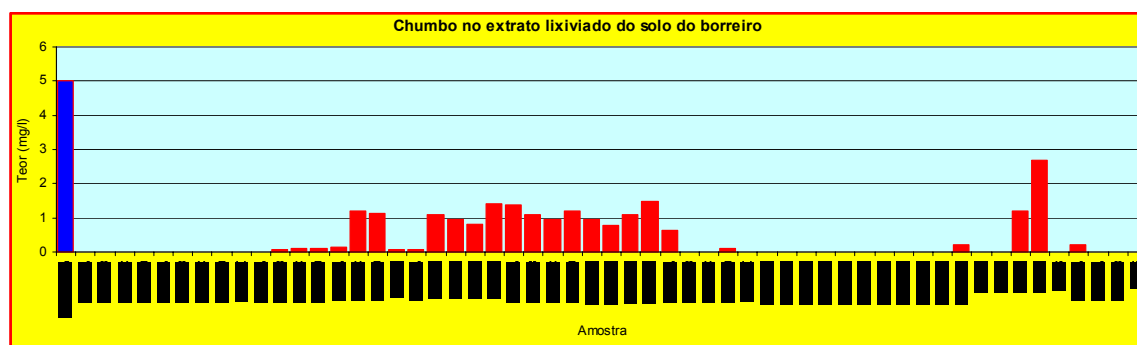


Figura 6.16. Teores de chumbo no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos (coluna azul), destacando-se a ausência de resíduos tóxicos Classe I em termos deste metal.

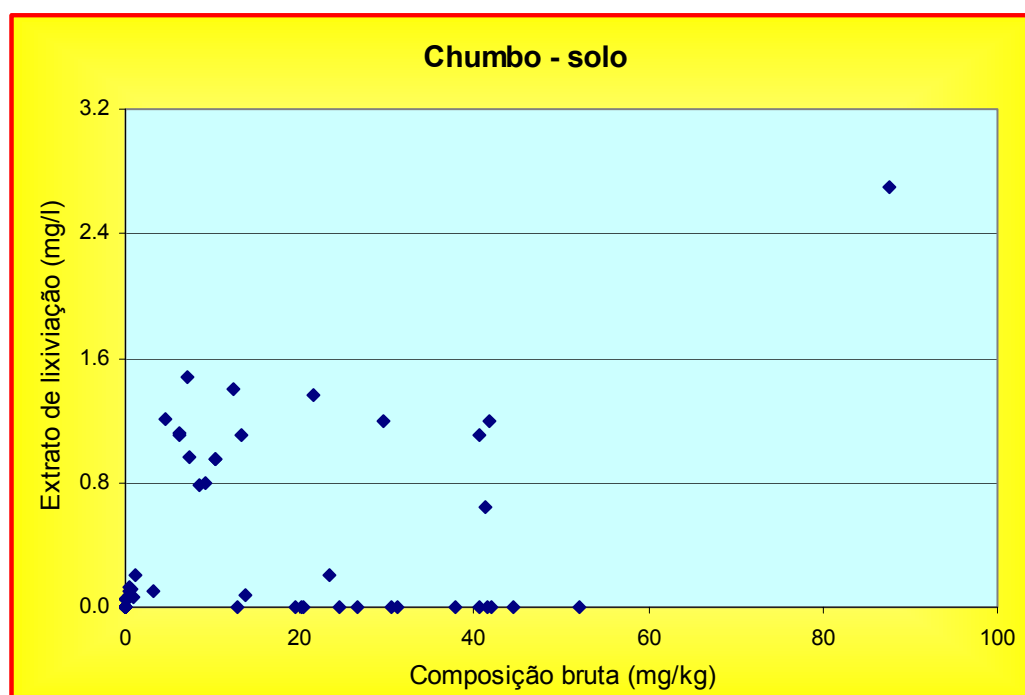


Figura 6.17. Diagrama binário mostrando a falta de correlação entre o conteúdo de chumbo na massa bruta e no extrato do lixiviado, bem como os dois grupos de amostras de sedimentos do Borreiro.

6.1.2.4. Cádmi

O cádmio apresenta concentrações muito baixas no extrato do lixiviado, variáveis desde valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,002 mg/l) em 73 % das amostras até 0,34 mg/l (PM4D). Estes limites permitem classificar todas as amostras de sedimento do Borreiro como resíduo sólido não tóxico (não perigosos), no que diz respeito ao conteúdo deste metal (NBR-10.004 da ABNT; Fig. 6.18).

O diagrama binário que confronta os teores de cádmio no extrato lixiviado com os da massa bruta (Fig. 6.19) demonstra a existência de dois grupos de amostras com comportamentos distintos. Um grupo praticamente não disponibiliza o metal para a solução, enquanto o outro libera pequenas quantidades e mantém uma correlação razoável com o conteúdo na massa bruta das amostras de sedimentos. O comportamento geoquímico do cádmio apresenta dependência das características físicas das amostras, ocorrendo lixiviação no material com maior fração de areia, enquanto em amostras com maior proporção de argila a mobilidade geoquímica do metal é fraca.



Figura 6.18. Teores de cádmio no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos (coluna azul), destacando-se a ausência de amostras representativas de resíduos tóxicos Classe I.

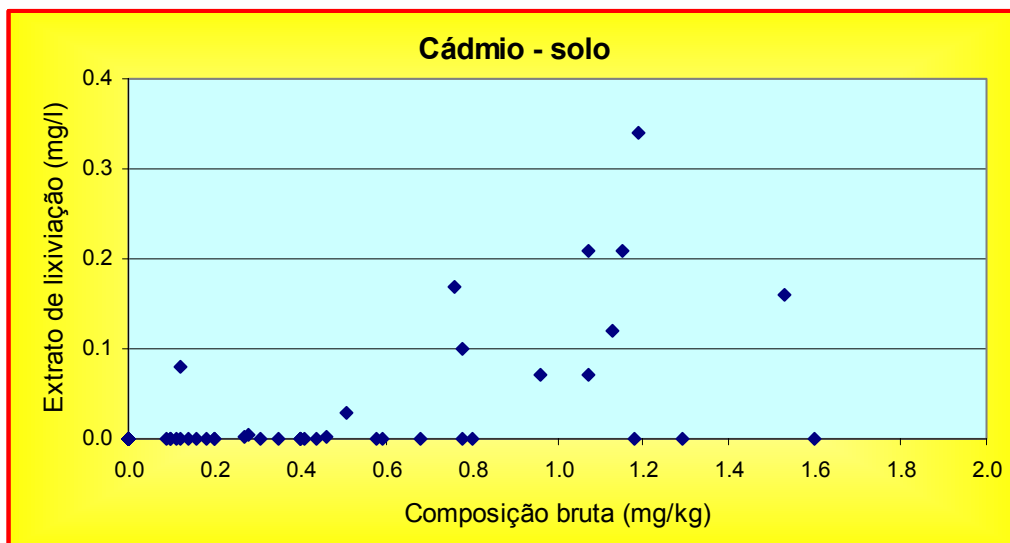


Figura 6.19. Diagrama binário mostrando dois grupos de amostras no Borreiro e a correlação positiva entre o conteúdo de cádmio na massa bruta e no extrato de lixiviação, no grupo em que este processo ocorre.

6.1.2.5. Bário

O bário apresenta concentrações significativas no extrato lixiviado, que variam desde valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,007 mg/l), em uma amostra, até 42,3 mg/l. Este intervalo permite classificar todas as amostras de sedimentos do Borreiro como resíduo sólido não tóxico (não perigosos) para o bário (NBR-10.004 da ABNT; Fig. 6.20).

O diagrama binário composição bruta vs. extrato de lixiviação aponta forte correlação positiva para o bário, independentemente das características das amostras (Fig. 6.21). A intensidade de lixiviação é bastante significativa, com uma razão entre as concentrações no extrato lixiviado (mg/l) e na massa bruta (mg/kg) da ordem de 0,21, o que determina uma mobilidade geoquímica expressiva do metal no Borreiro. Essa mobilidade média a alta diferencia o bário dos demais metais analisados que são, invariavelmente, imóveis e tendem a permanecer retidos por adsorção nas partículas que compõem os materiais que compõem o Borreiro.

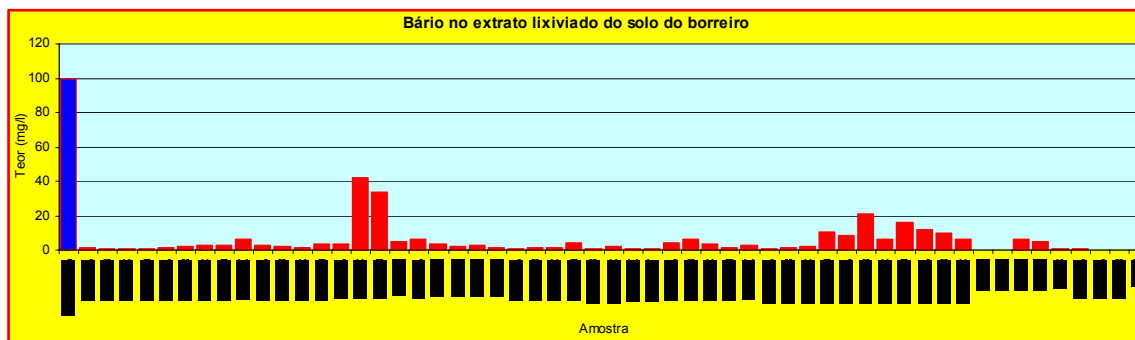


Figura 6.20. Teores de bário no extrato do lixiviado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com o valor máximo de resíduos não tóxicos (coluna azul), destacando-se a ausência de resíduos tóxicos - Classe I.

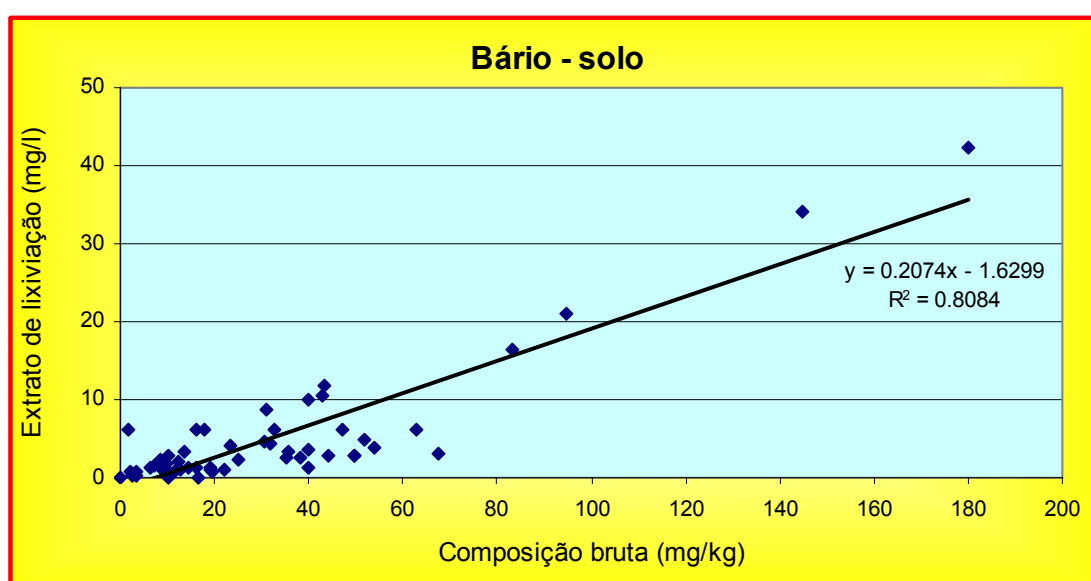


Figura 6.21. Diagrama binário mostrando a boa correlação positiva entre o conteúdo de bário na massa bruta e no extrato de lixiviação dos sedimentos do Borreiro.

6.1.3. Composição química do Extrato de Solubilização dos Sedimentos da Área do Borreiro – Testes de Solubilização.

Os resultados dos testes de solubilização, realizados em 52 amostras de sedimentos, apontaram ausência virtual de arsênio, cianeto, cobre, nitrato, fenóis, prata, selênio e surfactantes, cujas concentrações no extrato solubilizado são menores que os limites de detecção de cada elemento nos métodos analíticos utilizados (Tab. 6.5).

Outros parâmetros, como cloro, flúor, zinco e sulfato estão presentes com teores variáveis no extrato solubilizado, porém inferiores ao valor máximo de resíduos sólidos inertes estabelecido pela norma da ABNT NBR-10.004 (Fig. 6.22).

Os materiais do Borreiro, contudo, comportam-se como resíduos sólidos não inertes para todos os demais parâmetros determinados no teste de solubilização. Merecem destaque o alumínio e o ferro que em 100% e 67% das amostras, respectivamente, enquadram-se nesta categoria de resíduos. Também registram incidência significativa o manganês e o cromo com 37% e 33% das amostras, respectivamente (Fig. 6.23) e em menor escala o chumbo (8 amostras), bário (5 amostras), cádmio (4 amostras) e mercúrio (3 amostras) (Fig. 6.24).

A análise dos parâmetros determinados no teste de solubilização revela que todas as amostras constituem resíduos não inertes, registrando-se, em muitos casos, excesso de elementos no extrato solubilizado (Tab. 6.5).

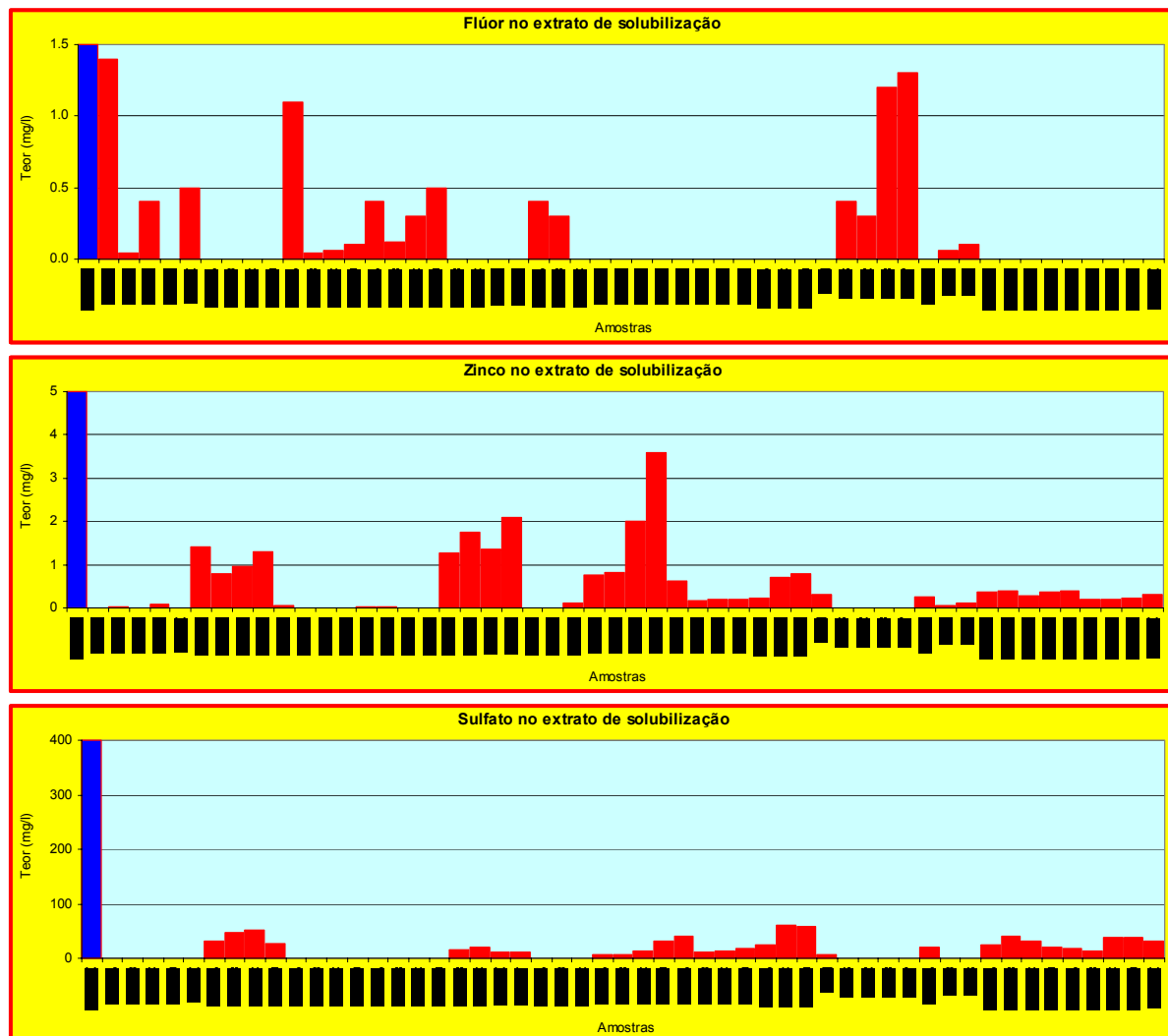


Figura 6.22. Teores de cloro, flúor, zinco e sulfato no extrato solubilizado das amostras de sedimentos do Borreiro em comparação com os valores máximos em resíduos sólidos inertes (coluna azul).

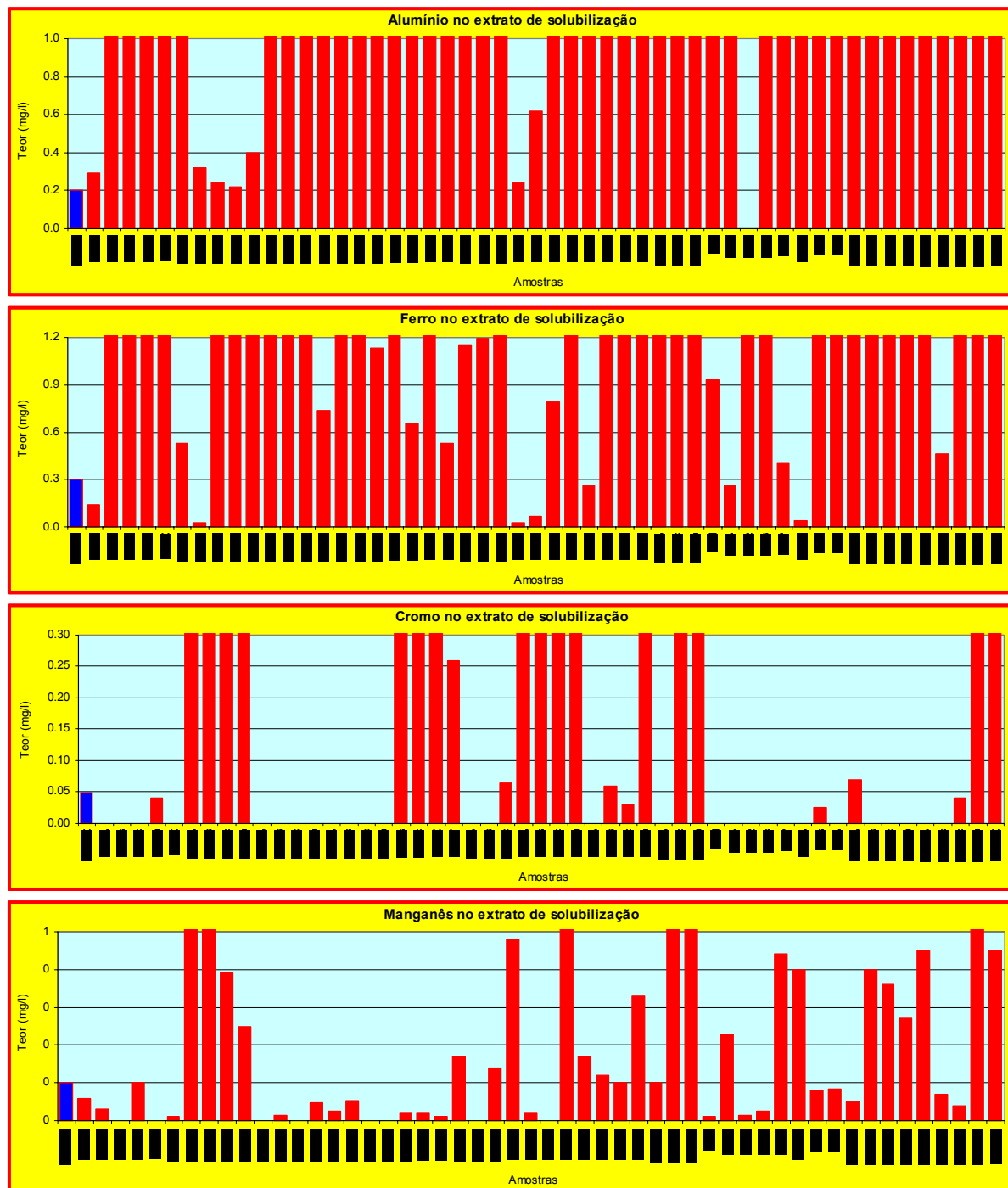


Figura 6.23. Teores de alumínio, ferro, cromo e manganês no extrato solubilizado dos sedimentos do Borreiro em comparação com os valores máximos de resíduos sólidos inertes (coluna azul).

6.1.4. Enquadramento dos Sedimentos do Borreiro na classificação de resíduos sólidos (NBR-10.004 da ABNT)

Considerando os resultados analíticos da composição da massa bruta, dos testes de lixiviação e dos testes de solubilização, apenas duas amostras de materiais de aterro do Borreiro coletadas na mesma sondagem (PA10) são classificadas como resíduos perigosos (Classe I). Todas demais amostras são classificadas como resíduos sólidos inertes não tóxicos (Classe III) e não inertes (Classe II), em particular, pelo conteúdo de alumínio, ferro e manganês que, provavelmente, possui origem natural, sendo constituintes maiores de argilominerais e óxidos metálicos, ambos muito comuns e abundantes na área.

O problema mais evidente, contudo, reside no elevado conteúdo de hidrocarbonetos de petróleo em amostras de quatro sondagens (PA5, PA6, OPM1 e OPM6), que registram teores entre 12.000 e 14.000 mg/kg. Essas sondagens estão concentradas em duas áreas restritas na porção centro oeste e centro norte do Borreiro e marcam a zona mais impactada por resíduos na área.

Os materiais classificados como resíduos perigosos estão inseridos numa área da ordem de 5.000 metros quadrados (Fig. 6.25).

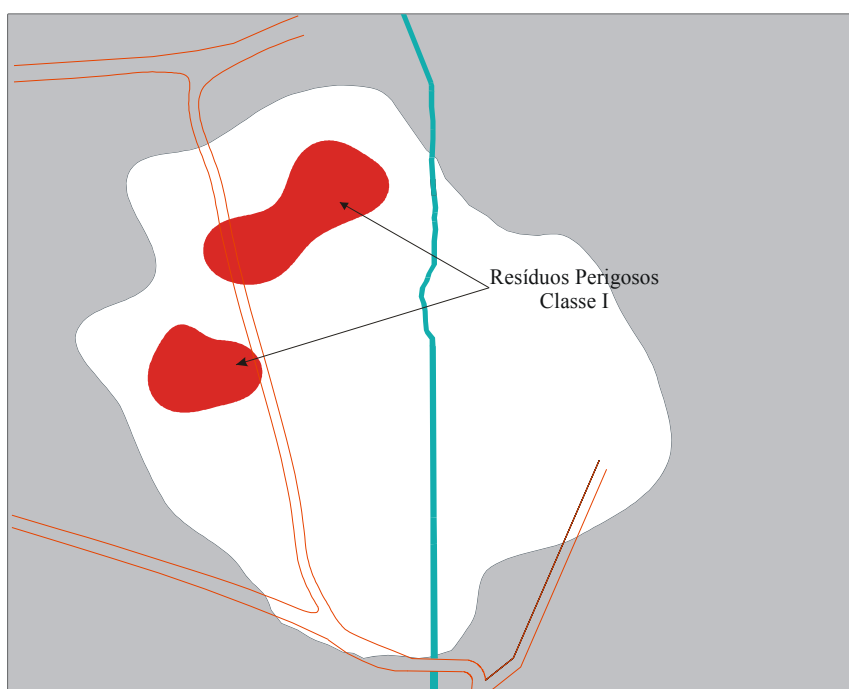


Figura 6.25. Localização das áreas de maior impacto por contaminantes oriundos das disposições de resíduos do refino de petróleo.

6.2 Conteúdo de metais pesados e hidrocarbonetos totais de petróleo nas águas subterrâneas

Os poços de monitoramento foram instalados na área do Borreiro com características construtivas que permitem a captação de águas subterrâneas somente em profundidades maiores que um metro abaixo da base dos resíduos aterrados. Essa arquitetura dos poços garante que a água captada está circulando apenas no sedimento sobre o qual foram depositados os resíduos industriais. Com isso, pode-se determinar a intensidade com que as águas subterrâneas estão sendo afetadas pelos contaminantes ali depositados.

Os resultados químico-analíticos obtidos (Tab. 6.6) acusam que apenas o mercúrio ocorre nas águas subterrâneas sob concentrações maiores que os limites de potabilidade determinados pelo Ministério da Saúde, aparecendo em cinco poços (PM1, PM2, PM3, PM4 e PM5) com teores de até 0,004 mg/l. O cromo é registrado em um poço (PM5), o bário em todos os poços analisados, o cádmio em um poço (PM6) e o chumbo em nenhum poço, todos com teores dentro do intervalo de composições naturais e dos padrões de potabilidade.

Embora o mercúrio registre teores fora dos padrões de potabilidade, deve-se destacar que os níveis de contaminação são baixos.

No caso dos hidrocarbonetos de petróleo, a sua ocorrência como fase dissolvida nas águas subterrâneas é caracterizada por teores baixos e está restrita aos poços OPM02 e OPM06, os quais acusam, também, a presença de fase livre. Esses poços, ao contrário daqueles instalados para o presente estudo, captam águas subterrâneas desde menos de um metro de profundidade, inclusive as águas da própria borra que foi disposta nos locais em que foram construídos. Assim, pode-se dizer que as águas subterrâneas na área do Borreiro não estão contaminadas por hidrocarbonetos, os quais estão contidos nos locais em que foram depositados.

A fraca contaminação das águas subterrâneas da área do Borreiro, mesmo com os sedimentos possuindo teores bastante elevados de metais e hidrocarbonetos, é devida à forte adsorção dos contaminantes nos aterros e sedimentos cenozóicos. Essa elevada capacidade de retenção de contaminantes pelos materiais do Borreiro, e a conseqüente capacidade de proteção das águas

subterrâneas, é confirmada pelos conteúdos insignificantes de metais e outros compostos químicos no extrato do lixiviado obtido nos testes de lixiviação.

A incipiente contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados nas águas subterrâneas e a reduzida presença de compostos químicos no extrato do lixiviado, mesmo nas amostras com conteúdo expressivo na massa bruta, constituem os dados mais significativos e definitivos para a avaliação do risco de contaminação dos aquíferos na área.

A análise comparativa deste conjunto de dados (composição química das águas subterrâneas, da massa bruta das amostras e do extrato do lixiviado) determina um **risco muito baixo de contaminação dos aquíferos locais**, pois os contaminantes estão fortemente imobilizados nos aterros e sua liberação para as águas é quase nula. Com isso, a contaminação registrada no Borreiro tende a permanecer no próprio local, não avançando para áreas adjacentes em níveis significativos.

Tabela 6.6. Conteúdo de metais e hidrocarbonetos de Petróleo nas águas subterrâneas da área do Borreiro. Dados das amostras OPM2, OPM3, OPM6 e OPM8 obtidos em ÔMEGA, 2002. Valores em vermelho são maiores que os limites de potabilidade estabelecidos . n.d. = não detectado; n.a. = não analisado.

| Poço | Concentrações em mg/l | | | | | | |
|------------------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| | As | Hg | Cr | Pb | Ba | Cd | TPH |
| PM1 | n.d. | 0.002 | n.d. | n.d. | 0.23 | n.d. | n.d. |
| PM2 | n.d. | 0.004 | n.d. | n.d. | 0.06 | 0.002 | n.d. |
| PM3 | n.d. | 0.002 | n.d. | n.d. | 0.63 | n.d. | n.d. |
| PM4 | n.d. | 0.003 | n.d. | n.d. | 0.09 | n.d. | n.d. |
| PM5 | n.d. | 0.002 | 0.03 | n.d. | 0.13 | n.d. | n.d. |
| PM6 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 0.49 | 0.002 | n.d. |
| OPM2 | n.a. | n.a. | n.a. | n.d. | n.a. | n.d. | 6.40 |
| OPM3 | n.a. | n.a. | n.a. | n.d. | n.a. | n.d. | n.d. |
| OPM6 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. | 18.3 |
| OPM8 | n.a. | n.a. | n.a. | n.d. | n.a. | n.d. | n.d. |
| Limite de detecção | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,007 | 0,001 | 0,001 |
| Limite de Potabilidade | CETESB | | | | | | Norma Holandesa |
| | 0,01 | 0.001 | 0.30 | 0.01 | 0.70 | 0.005 | 600 |

6.3 Dispersão dos contaminantes orgânicos na área do Borreiro

6.3.1. Fase Livre

Foi detectada fase livre de borra nos poços de monitoramento OPM2 e OPM6. Esses poços têm filtro e pré-filtro desde 30cm profundidade, captando inclusive as águas retidas nos aterros que compõem o Borreiro. As características construtivas dos poços instalados permitem a captação de águas subterrâneas somente um metro abaixo da base do aterro. Essa arquitetura peculiar dos poços garante que a água captada esteja circulando apenas nos sedimentos cenozóicos sobre os quais foram depositados os resíduos industriais. Com isso, pode-se determinar a intensidade com que águas subterrâneas da área e adjacências estão sendo afetadas pelos contaminantes, sem mistura com as águas do próprio Borreiro.

A não detecção de fase livre nos poços instalados permite afirmar que todo o resíduo sob forma de fase livre está retido nas várias camadas de aterro, o que representa um selo protetor do Aquífero Cenozóico tanto para os contaminantes orgânicos como para os metais pesados.

A fase livre detectada nos poços OPM2 e OPM6 é de coloração preta e tem densidade menor que da água, apresentando espessuras de 50 e 60 cm, respectivamente (Foto 6.1).

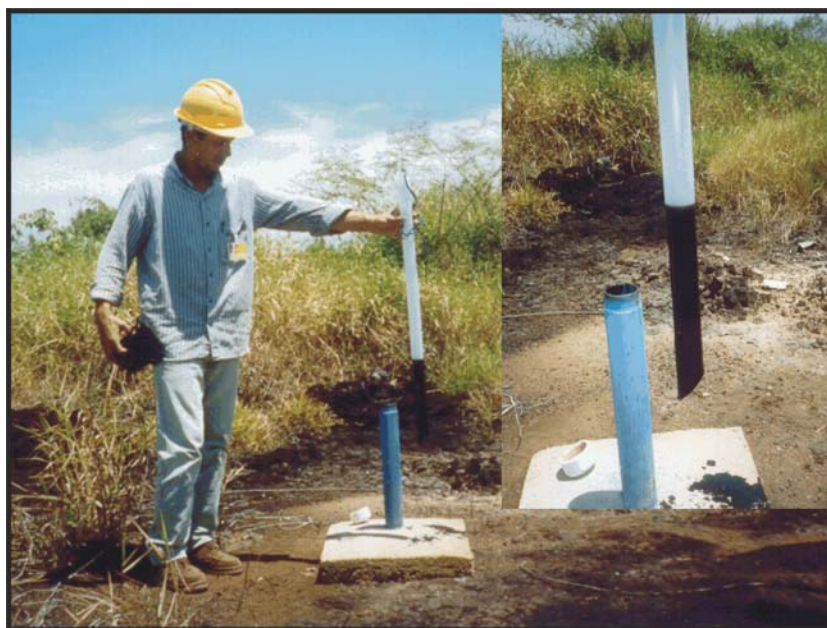


Foto 6.1: Fase livre detectada no poço OPM2.

6.3.2. Fase Dissolvida

No caso de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), a presença como fase dissolvida nas águas subterrâneas é caracterizada por teores baixos e está restrita aos poços OPM02 e OPM06, que acusam, também, presença de fase livre.

A fase dissolvida é pouco desenvolvida nas águas subterrâneas do Aquífero Cenozóico na área do Borreiro, o que pode ser justificado pela pequena mobilidade dos contaminantes a partir das fases livre, adsorvida e residual nas camadas de aterro.

Outro fator importante responsável pelos baixos teores na fase dissolvida é a atenuação natural que age na área desde a parada de disposição de resíduos no Borreiro. A atenuação natural hidrocarbonetos ocorre graças a biodegradação e aos mecanismos de diluição por difusão molecular e dispersão.

A biodegradação é muito favorecida nas camadas de aterro, visto que apresenta alta disponibilidade de oxigênio nos locais mais contaminados que raramente são saturados em água.

6.3.3. Fase Adsorvida

A fase adsorvida constitui a fase de contaminação mais importante e difundida na área do Borreiro, sendo os argilominerais e a matéria orgânica os principais responsáveis pela imobilização dos contaminantes nos aterros e sedimentos cenozóicos.

A fraca contaminação das águas subterrâneas, mesmo em setores que possuem teores elevados de metais e hidrocarbonetos no aterro e nos sedimentos cenozóicos, ocorre devido à forte adsorção dos contaminantes.

Os argilominerais da área da Refinaria foram caracterizados por difratometria de raios-X como sendo dos grupos da caolinita e da esmectita (Nanni, 2003), este último com elevada capacidade de troca de cátions. Abaixo das camadas de aterro são comuns sedimentos cenozóicos predominantemente siltosos com quantidades elevadas de matéria orgânica.

Assim, as características argilosas e orgânicas dos materiais constitutivos do aterro e dos sedimentos cenozóicos conferem propriedades adsorptivas que favorecem à retenção dos contaminantes. Este fato explica os baixos

teores de metais e outros compostos químicos nos extratos lixiviados dos testes de lixiviação, mesmo naqueles que contém elevados teores na massa bruta

A fraca contaminação das águas subterrâneas constitui a comprovação mais evidente desta afirmação e contribui para minimização do risco de contaminação dos aquíferos da área.

6.3.4. Fase Residual

A fase residual na área do Borreiro ocorre de duas maneiras. Uma delas, mais desenvolvida, pode ser observada nas camadas de aterro, a outra mais restrita, ocorre nos sedimentos cenozóicos.

Nas camadas de aterro, a fase residual apresenta-se muito comumente por gotas ou manchas pretas de NAPL com forte odor de óleo dispostas na fração siltico-argilosa. O movimento por advecção da fase livre é contido pela baixa porosidade do meio. Têm-se, assim, limitações à percolação da fase livre no aterro, formando fase residual, que raramente é submetida a condições de saturação em água, premissa básica para o fracionamento para fase dissolvida.

A fase residual também ocorre nos sedimentos cenozóicos, restrita às porções mais arenosas. Isso se deve ao fato de que a percolação do NAPL é contida pelo entupimento dos poros entre os grãos de areia. A fase residual presente nos sedimentos cenozóicos é controlada por períodos de saturação em água que determinam a solubilização dos contaminantes ali presente. A partir daí, são transportados por dispersão hidromecânica e/ou difusão molecular até a adsorção pelos constituintes argilosos e orgânicos do aquífero. Este modelo é exemplificado pela situação verificada no poço PM6, localizado mais à jusante, que possui concentrações extremamente baixas para todos metais e hidrocarbonetos nas águas subterrâneas (exceto para o elemento Cádmio). Isto é, os contaminantes detectados nos poços mais a montante foram quase que totalmente adsorvidos, biodegradados ou diluídos durante o percurso até chegarem ao ponto.

6.3.5. Fase Gasosa

A fase gasosa (VOC's) é relativamente abundante na área do Borreiro, sendo facilmente detectada pelo medidor de voláteis e pelo forte cheiro verificado durante a execução das sondagens.

O desenvolvimento da pluma de contaminação de fase gasosa é justificado e, de certa forma, benéfica, já que propicia atenuação das concentrações de contaminantes presentes na fase livre.

A fase gasosa no Borreiro, proveniente do fracionamento da fase livre, permanece trapeada nas porções de menor permeabilidade do subsolo e, muitas vezes restringe-se às camadas mais superficiais. A migração desta fase para níveis mais superficiais e permeáveis pode propiciar a difusão dos voláteis na atmosfera.

A Tabela 6.7 apresenta os valores de VOC's medidos nos poços de monitoramento da área, destaca-se que o aparelho utilizado elimina a presença do gás metano.

Tabela 6.7: Valores de VOC's nos poços de monitoramento.

| Poço | VOC's |
|------|--------|
| PM1 | 0 |
| PM2 | 0 |
| PM3 | 0 |
| PM4 | 0 |
| PM5 | 0 |
| PM6 | 0 |
| OPM2 | 10.000 |
| OPM6 | 10.000 |

6.4 Dispersão dos metais na área do Borreiro

6.4.1. Metais nas fases livre e residual

Os resíduos de refino de petróleo contém misturas heterogêneas de grande variedade de hidrocarbonetos associados a metais pesados em concentrações variáveis, dependendo da origem da matéria prima.

As fases livre e residual de borra são fontes potenciais de contaminação de metais pesados para as fases adsorvida e dissolvida. O fracionamento dos metais pesados ocorre por solubilização a partir das fases livre e residual e posterior diluição dos contaminantes na fase dissolvida.

Para o fracionamento ocorrer, é necessário que a borra em fase livre e residual seja submetida à saturação em água, mecanismo que ocorre apenas em situações de elevação do nível freático.

6.4.2. Metais e fase adsorvida

Os metais oriundos das disposições de borra são, em grande parte, adsorvidos pelas partículas constituintes dos aterros e dos sedimentos cenozóicos. Salienta-se que a fase adsorvida de metais pesados é mais desenvolvida nos aterros, já que a maior concentração desses contaminantes se dá próximo à superfície, aumentando a tendência de retenção de contaminantes por adsorção.

A adsorção de metais pelos materiais de aterro não descarta a adsorção pelos sedimentos cenozóicos, que incorporam metais pesados, principalmente a partir da fase dissolvida.

6.4.3. Metais e a fase dissolvida

Os resultados químico-analíticos das águas subterrâneas (Tab. 6.6) acusam que apenas o mercúrio ocorre em concentrações expressivas, aparecendo em cinco poços (PM1, PM2, PM3, PM4 e PM5) com teores de até 0,004 mg/l.

O cromo é registrado num único poço (PM5), estando os demais resultados abaixo dos limites de detecção do método analítico utilizado. O bário é presente em todos os poços analisados, o cádmio em um poço (PM6), enquanto o chumbo possui todos os valores inferiores ao limite de detecção. Todos esses elementos encontram-se em teores do intervalo de composições naturais.

A atenuação natural é responsável pelos baixos teores de metais pesados na fase dissolvida, atuando na área desde a interrupção da disposição de resíduos no Borreiro. A atenuação natural dos metais pesados é resultado da diluição por difusão molecular e dispersão dos contaminantes nas águas subterrâneas e, provavelmente absorção pela abundante vegetação que se desenvolve na área. Essa última hipótese (absorção por vegetais) só pode ser comprovada a partir de estudos e análises específicas.

6.5 Atenuação Natural

A atenuação natural vem ocorrendo no Borreiro desde as primeiras disposições de borra. Nas camadas de aterro, onde predominam as condições oxidantes, processos como biodegradação e volatilização são muito comuns e exercem forte influência sobre as concentrações dos compostos orgânicos presentes.

Com a desativação da área do Borreiro como área de disposição de resíduos, os processos que controlam a distribuição dos contaminantes dentro e fora da zona saturada passam a interagir e são influenciados pelas oscilações do nível freático.

Em condições oxidantes e de não saturação em água, próprias de estações secas como o verão, os processos de volatilização, biodegradação e advecção são preponderantes para o controle da distribuição dos contaminantes. Esses processos são minimizados em condições de saturação em água, quando a diluição por dispersão e difusão molecular passa a predominar.

A Figura 6.25 mostra ciclo de elevação e rebaixamento do nível freático. Na Figura 6.25B, os contaminantes são submetidos à saturação em água pela elevação do nível freático, o que propicia dispersão e difusão molecular nas águas subterrâneas, diluindo os contaminantes das fases livre e residual. Nessas condições, as taxas de biodegradação são diminuídas. A Figura 6.25C mostra forte rebaixamento do nível freático, facilitando a adsorção dos metais pesados e componentes orgânicos da borra pelas partículas do aterro e do próprio Aquífero Cenozóico, maximizando os processos de biodegradação pela elevada disponibilidade de oxigênio.

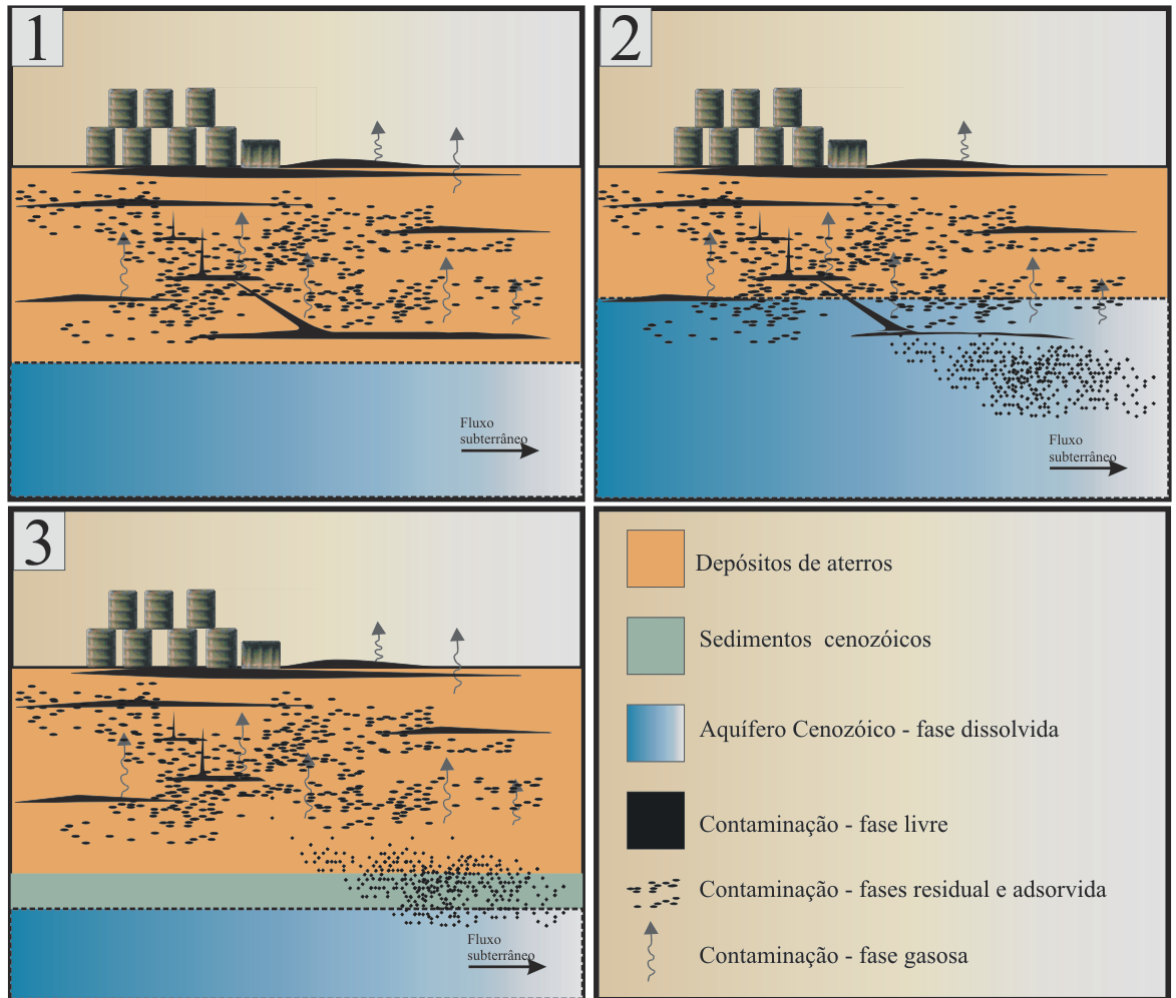


Figura 6.26: Oscilações do nível freático e sua influência na distribuição dos contaminantes.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados obtidos e a análise do comportamento de cada contaminante permitem estabelecer as seguintes considerações:

Sedimentos Cenozóicos e Materiais de Aterro

A composição bruta dos sedimentos quaternários e materiais de aterro do Borreiro registra em todas as amostras arsênio, selênio, prata em teores menores que os limites de detecção dos métodos analíticos utilizados, respectivamente 0,001 mg/Kg, 0,001 mg/Kg, 0,0005 mg/Kg.

O conteúdo de **chromo** na massa bruta do material de aterro e dos sedimentos do substrato varia de 2,73 a 98,0 mg/kg, ocorrendo fraca contaminação em 73% das amostras, cinco das quais fora dos limites do Borreiro, com concentrações maiores que o *background* da área da Refinaria (14 mg/kg). Com relação ao cromo, todas as amostras analisadas enquadram-se como resíduos não perigosos (NBR – 10.004; 100 mg/kg).

O conteúdo de **chumbo** na massa bruta varia entre valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,05 mg/kg) e 640 mg/kg, ocorrendo contaminação em 57% das amostras, nas quais as concentrações são superiores ao *background* da área (6,5 mg/kg). Em duas sondagens (PA17 e PA18) localizadas fora dos limites do Borreiro, também ocorre contaminação por este metal, o que identifica mobilidade do elemento no sistema. Todas amostras registram teores menores que o limite de intervenção definido pela CETESB (1.200 mg/kg), enquanto uma única amostra (OPM1 – 640 mg/kg) excede o limite de intervenção da Norma Holandesa (530 mg/kg). No caso da NBR 10.004 da ABNT, três amostras (OPM1, OPM3 e

OPM6) de material do Borreiro (aterro e resíduos industriais), apresentam mais de 100 mg/kg de chumbo e são classificadas como resíduos de Classe I (perigosos).

As concentrações de **mercúrio** na massa bruta do Borreiro variam entre valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,0005 mg/kg) e 21 mg/kg, em nenhum caso ultrapassando os limite de intervenção (25 mg/kg) proposto pela CETESB (2001). Em relação à Norma Holandesa, entretanto, nove amostras extrapolam o valor de alerta (5,2 mg/kg) e duas (PA10-C e PA10-D) o valor de intervenção (10 mg/kg). Estas últimas correspondem a uma sondagem localizada numa área próxima à disposição de resíduos oleosos em superfície, sendo a amostra PA10-D coletada no substrato cenozóico, abaixo da base do depósito de resíduos, o que identifica a eficiente adsorção deste metal pelos materiais quaternários. Todas as amostras são classificadas como resíduos não perigosos no que se refere ao contaminante mercúrio (ABNT 10.004).

O conteúdo de **cádmio** na massa bruta das amostras do Borreiro varia entre valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,002 mg/kg) a 1,6 mg/kg, sendo inferior aos valores de alerta propostos pela CETESB (2001 - 3,0 mg/kg) e pela Norma Holandesa (6,4 mg/kg). Os teores registrados correspondem aos do *background* da área da Refinaria, sem constituir contaminação.

O conteúdo de **Bário** na massa bruta dos sedimentos do Borreiro varia entre valores menores que o limite de detecção do método analítico (0,002 mg/kg) até 180 mg/kg, sendo menor que o valor de intervenção proposto pela CETESB (2001) em todas as amostras e maior que o valor de alerta (150 mg/kg) em quatro amostras (PA10-C, PA10-D, PA10-E e PA21). Em relação à Norma Holandesa, não há registro de concentrações deste metal superiores ao valor de alerta.

Os **hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH)** ocorrem em sete amostras de aterro e resíduos industriais, das quais quatro (OPM1, OPM2, PM5-A e PM6-A) são localizadas em duas áreas restritas no norte e centro-oeste do Borreiro e possuem teores acima do limite de intervenção definido pela Norma Holandesa (5.000 mg/kg). Estas áreas, também afetadas por forte contaminação de chumbo e mercúrio, exigem medidas de intervenção imediatas. É importante destacar que as amostras PA5-A e PA6-A correspondem aos níveis mais rasos das sondagens PA5 e PA6 e que as amostras mais profundas destas sondagens não registram a ocorrência

de TPH, evidenciando que a contaminação dos resíduos sólidos do Borreiro com hidrocarbonetos restringe-se níveis rasos, em profundidades menores a três metros.

Testes de lixiviação apontam no extrato lixiviado registram baixos teores de metais, o que permite classificar as amostras como resíduos não tóxicos (não perigosos) à exceção das amostras PA10-C e PA10-D que têm excesso de mercúrio e são enquadradas neste ensaio como resíduos perigosos.

As reduzidas concentrações nos extratos lixiviados têm como significado a mobilidade geoquímica baixa dos contaminantes, que tendem a permanecer adsorvidos na fração mineral e orgânica do solo. Além disso, de uma maneira geral a baixa condutividade hidráulica do aquífero determina que **o risco de contaminação dos sedimentos e das águas subterrâneas nas áreas externas ao Borreiro é muito reduzido**, restringindo-se às zonas imediatamente adjacentes aos limites do Borreiro.

Os resultados dos testes de solubilização apontam que os materiais de aterro enquadram-se como resíduos não inertes em relação ao conteúdo de metais, entretanto o alumínio, o ferro e o manganês possuem origem natural, enquanto o chumbo, mercúrio e cromo estão relacionados à contaminação pela borra, concentrando-se nas áreas com contaminação crítica.

Águas Subterrâneas

Os teores de cromo, chumbo cádmio e TPH nas águas subterrâneas do Aquífero Cenozóico são menores que os limites de detecção dos métodos analíticos utilizados na maioria das amostras, enquanto o bário aparece em todas as amostras, porém em valores situados no intervalo de composições naturais de águas subterrâneas. O mercúrio, por outro lado, ocorre em teores expressivos em cinco poços, variando entre 0,002. e 0,004 mg/kg.

Os resultados reafirmam a baixa mobilidade geoquímica dos contaminantes derivados da borra nas águas subterrâneas do Aquífero Cenozóico, o que é confirmado pelos testes de lixiviação. O elemento mercúrio distingui-se dos demais metais, possuindo relativa mobilidade, o que pode ser confirmado pelo registro nas águas subterrâneas do Aquífero Cenozóico e pelos testes de lixiviação.

Os dados químicos da massa bruta das amostras, do extrato do lixiviado e das águas subterrâneas do aquífero sotoposto ao depósito de resíduos do

Borreiro, bem como a predominante baixa condutividade hidráulica dos sedimentos cenozóicos do embasamento, determinam um **risco baixo de contaminação dos aquíferos na área**.

Considerações finais e recomendações

Os levantamentos de campo e os estudos de laboratório apontam dois locais fortemente impactados por hidrocarbonetos e mercúrio na área do borreiro, para os quais recomenda-se a execução de técnicas de **remediação *in situ***, sem remoção de material sólido. A **remediação *in situ*** constitui a medida mais adequada nesta circunstância, pois os contaminantes que exigem intervenção são os hidrocarbonetos que sofrem biodegradação, que pode ser acelerada por diversas técnicas. Também depõe a favor da remediação *in situ* a baixa condutividade hidráulica e a elevada capacidade de adsorção pelos materiais e sedimentos da área, o que determina a retenção dos contaminantes na área de abrangência do Borreiro.

As medidas de remediação a serem adotadas nas áreas impactadas devem compreender, primeiramente a extração inicial da principal fonte de contaminação representada pela fase líquida da borra oleosa, seguida de outras ações visando acelerar os processos de atenuação natural.

Medidas de remediação tais como bombeamento de fase livre, ventilação, biorremediação e outras técnicas de remediação *in situ*, não promovem a extração de metais adsorvidos nos solos. Nesse caso, recomenda-se estudos de fitorremediação com espécies vegetais adaptadas as condições do meio e com capacidade de remoção seletiva de metais por absorção radicular.

Adicionalmente, recomenda-se a realização de estudos experimentais nos materiais constitutivos do embasamento cenozóico do Borreiro com a finalidade de avaliar seu comportamento em contato com soluções que contenham elevados teores de metais.

Também deve ser enfatizado que no tocante às águas subterrâneas, barreiras reativas filtrantes têm sido empregadas em muitos casos com sucesso na contenção da dispersão dos contaminantes da fase dissolvida, devendo ser considerada a conveniência de sua aplicação.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLOWAY, B.J. 1990. **Heavy Metals in Soils**. Glasgow: Escócia. 339p.
2. APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. 1994. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. Rotterdam: Holanda.
3. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 2000. **Strategies for Characterizing Subsurface Releases of Gasoline Containing MTBE**. Relatory and Scientific Affairs (Publication nº 4699).
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos Sólidos. NBR 10.004**. 1987. 48p.
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Construção De Poços de Monitoramento e Amostragem. NBR 13.895**. 1987. 21p.
6. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização De Resíduos. NBR 10.006**. 1987. 2p.
7. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de Resíduos. NBR 10.005**. 1987. 7p.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostragem De Resíduos. NBR 10.007**. 1987. 14p.
9. ATMADJA J.; BAGTZOGLU, A. C. 2001. **State of the Art Report on Mathematical Methods for Groundwater Pollution Source Identification**, Disponível em: <http://www.idealibrary.com>.
10. BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. 1994. **Ground Water Contamination: transport and remediation**.

11. BELLIENI, G; COMIM-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPTRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A. & STOLFA, D. 1984. **High and Low TiO₂ Flood Basalts From the Parana Plateau (Brazil): Petrology and Geochemical Aspects Bearing on Their Mantle Origin.** Neues Jarbuch Miner. Abh., v.150, p.273 – 306.
12. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2001. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>.
13. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 1987. **Guia de Coleta e Preservação de Amostras São Paulo.**
14. DABROWSKI, A. 2001. **Adsorption – From Theory to Practice.** October, 2001 (Advances in Colloid and Interface Science Volume 93) Pages 135-224. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em Junho de 2002.
15. DAY, M.J.; REINKE, R. F.; THOMSON, J. A. M. 2001. **Fate and Transport of Fuel Components Below Slightly Leaking Underground Storage Tanks.** Disponível em: <http://www.idealibrary.com>. Acesso em Junho de 2002.
16. DELANEY, P.J. & GOÑI, J. 1963. **Correlação Preliminar entre as Formações Gonduânicas do Uruguai e Rio Grande do Sul.** Boletim Paranaense de Geografia, Curitiba, v.8/9. P 1 – 21.
17. DEUTSCH, W.J. 1997. **Groundwater Geochemistry Fundamentals and Applications to Contamination.** E.U.A. 221p.
18. ERLANK, A.J.; MARSH, J.S.; DUNCAN, A.R.; MILLER, R.McG; HAUKESWORTH, C.J.; BETTON, P.J. & REX, D.C. 1984. **Geochemistry and Petrogenesis of the Etendeka Volcanic Rocks from SWA/Namibia.** Special publication of Geological Society of South Africa, v.13, p. 195 – 245.
19. FEITOSA, F.A.C.; M. FILHO, J. 1997. **Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações.** Fortaleza: CPRM. 412p.
20. FIGEIREDO FILHO, P.M. 1972. **Faciologia do Grupo passa Dois no Rio Grande do Sul.** Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v.2 (4) p. 216 – 235.

21. FUNDAÇÃO DE AMPARO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. 2002. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados das águas subterrâneas e instalação de poços de monitoramento na REFAP S.A.** Relatório Técnico.
22. FUNDAÇÃO DE AMPARO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. 2001. **Diagnóstico da Contaminação na Área do TAC, adjacências da BAE e Cursos de Água do Borreiro.** Relatório Técnico.
23. FUNDAÇÃO DE AMPARO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. 2002. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados no solo e água subterrânea na área do borreiro da Refinaria Alberto Pasqualini - REFAP, Canoas, RS.** Relatório Técnico.
24. GAMERMANN, N. 1979. **Contribution a l'Etude de la diagenese des gres: couleur rouge, argiles authigenes et induration. Formations d'Estrada Nova, de Rosário do Sul et de Botucatu (Bresil) et Bunsandstein des Vosges (France).**
25. GAMERMANN, N. 1973. **Formação Rosário do Sul.** Pesquisas, v.2, p. 5 – 36.
26. GORDON JR., M. 1947. **Classificação das Formações Gonduânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.** Departamento Nacional da Produção Mineral, Divisão de Geologia e Mineralogia. *Notas Preliminares e Estudos.* Rio de Janeiro, nº 38, P 1 - 20
27. HOLZ, M. & DE ROS, L.F. 2000. **Geologia do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre: IGEO - UFRGS.
28. HOLZ, M & CARLUCCI, R. 2000. **Litoestratigrafia, Estratigrafia de Seqüências e Evolução Paleofisiográfica da Zona de borda da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul durante o Eo-Permiano.**
29. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2000. **Base de informações municipais.**
30. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 1996. **Tendências demográficas: uma análise a partir dos resultados do censo demográfico de 1991.**

31. LAVINA, E.L. **Geologia Sedimentar e Paleogeográfica do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano – Scitiano) da Bacia do Paraná**. 1991. Tese de Doutorado em Geociências. Porto Alegre: UFRGS, 1991. 336pg.
32. MALAVOLTA, E. **Micronutrientes e Metais Pesados: Mitos, Mistificação e Fatos**. 1994. São Paulo, Produquímica. 140p.
33. MENEZES, J.R.C. **Estratigrafia de Seqüências em Dados de Sondagem: Aplicação ao Permiano da Bacia do Paraná na Região de Candiota (RS)**. Dissertação de Mestrado em Geociências. Porto Alegre, UFRGS, 1994. 124p.
34. MONTGOMERY, J.H. **Groundwater Chemical Desk Reference**. 1991. Chelsea, E.U.A. 2vol. II.
35. NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. **Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview**. 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em Maio de 2002.
36. NANNI, A.S. 2003. **Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos e metais na área da refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS**. Dissertação de Mestrado em Geociências. Porto Alegre: UFRGS, 110p.
37. OLIVEIRA, E. 1992. **Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo**. Dissertação de Mestrado em Geociências. São Paulo:USP, 112p.
38. ÔMEGA ENGENHARIA AMBIENTAL. 2002. **Estudo para Remediação de Área Contaminada – Borreiro. (Diagnóstico da Situação)**. Relatório Técnico.
39. PEREIRA, M.A.C. 2000. **Alteração da Espessurada Fase Livre da Gasolina Sob Ação Co-Solvente do Etanol**. Dissertação de Mestrado em Geociências, São Paulo:USP, 85p.
40. PHILLIP, R. P. 1998. **A Evolução Geológica e Tectônica do Batólito Pelotas, Rio Grande do Sul**. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
41. PICCOLI, A.E.M, LOPES, R.da C & CAMOZZATO, E. 1986 **Análise Paleoambiental das Jazidas de Carvão do Estado do Rio Grande do Sul**. Acta Geológica Leopoldensia, n° 22, vol.X, p 35 – 54.

42. PICCOLI, A.E.M. 1989. **Relações Estratigráficas entre as Fácies Budó e Suspiro (Grupo Itararé) nas Folhas de Vila Nova Lagoa de Meia Lua e Suspiro, RS.** *Pesquisas*, Porto Alegre, 22: 45-51.
43. RYBICKA, E.H.; CALMANO, W., BREEGER. 1995. **A. Heavy Metals Sorption Desorption On Competing Clay Minerals; An Experimental Study.** *Applied Clay Science*.vol.9,p.369–381.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em Maio de 2002.
44. ROISENBERG, C. 2003. **Hidrogeoquímica do Sistema Aquífero Fraturado Pré-Cambriano e Qualidade das Águas Subterrâneas do Município de Porto Alegre, RS 2001** Dissertação de Mestrado em Geociências. Porto Alegre: UFRGS, 120p.
45. ROISENBERG, A; VIERO, A. P. 2000. **O Vulcanismo Mesozóico da Bacia do Paraná no Rio Grande do Sul.** In: HOLZ, M. & DE ROS, L.F. (ed.). *Geologia do Rio Grande do Sul*.
46. SADIQ, A.; ALAM, I. 1994. **Metal Concentrations In a Shallow Groundwater Aquifer Underneath Petrochemical Complex.** Disponível em: www.sciencedirect.com Acesso em Julho de 2002.
47. SCNEIDER, R.L.; MÜHLHMANN, H.; TOMASI, R.A.; DAEMON, R.F.; NOGUEIRA, A.A. 1974. **Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná.** In: Congresso Brasileiro de Geologia, 25 Anais, Porto Alegre, SBG, Porto Alegre, v.1, p.41 – 65.
48. SPOSITO, G. 1989. **The Chemistry of Soils.** California – E.U.A. 277p.
49. SOLIANI JR., E. 1986. **Os Dados Geocronológicos do Escudo Sul-Rio-Grandense e Suas Implicações de Ordem Geotectônica.** Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
50. SCHWILLE, F. 1988. **Dense Chlorinated Solvent in Porous and Fractured Media.** Chelsea – Mineapollis – E.U.A.
51. STIGTER, J.B., HAAN, H.P.M. de., GUICHERIT, R., DEKKERS, C.P.A., DAANE, M.L. 1999. **Determination Of Cadmium, Zinc, Copper, Chromium And Arsenic In Crude Oil Cargoes.** *Environmental Pollution*.
52. TERMOGAS TECH. 2003. **Manual de Operação Série Innova.** São Paulo, Brasil.

53. TOMAZELLI, L.J.; VILLWOCK, J.A. 2000. **O Cenozóico no Rio Grande do Sul: Geologia da Planície Costeira**. In: HOLZ, M. & DE ROS, L.F. (ed.). Geologia do Rio Grande do Sul. 2000. Porto Alegre, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
54. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. 1998. **Diagnóstico do Lençol Freático da Refinaria Alberto Pasqualini - REFAP**. Relatório Técnico.
55. WATERLOO HYDROGEOLOGIC. 2002. **AquiferTest Pro User's Manual**. Ontario, Canadá.
56. WHITE, I.C. 1908. **Relatório sobre as Coal Measures e Rochas Associadas do Sul do Brasil**. Rio de Janeiro. Com. Est. Minas de Carvão de Pedra do Brasil.
57. YU, S.C.T, ENV, D. 1994. **Transport and Fate of Chlorinated Hydrocarbons in the Vadose Zone – A Literature Review with Discussions on Regulatory Implications**. Journal of Soil Contamination. California. E.U.A.

9. ANEXOS

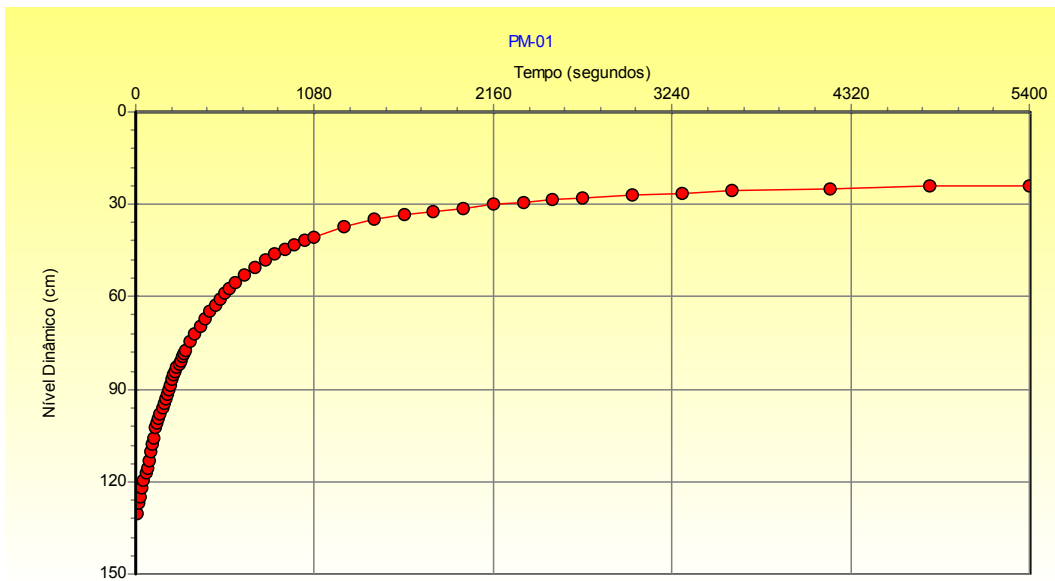
Anexo A: Ensaio de Rebaixamento

Anexo B: CD ROM - Versão Digital da Dissertação

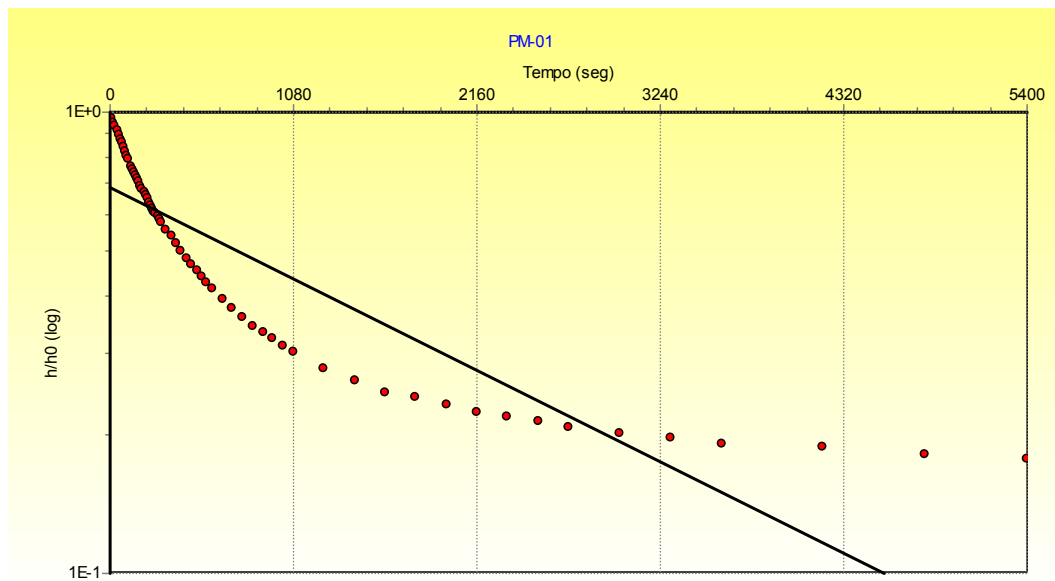
| Ponto | Método | Condutividade Hidráulica (K: cm/seg) | Vel. Máxima de Fluxo (m/dia) | Vel. Máxima de Fluxo (cm/dia) |
|-------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM1 | Bouwer & Rice | $4,14 \times 10^{-5}$ | 0,0047 | 0,47 |
| | Hvorsley | $4,39 \times 10^{-5}$ | 0,005 | 0,50 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 0 | 325 | 65 |
| 10 | 337 | 53 |
| 20 | 347 | 43 |
| 30 | 356 | 34 |
| 40 | 362 | 28 |
| 50 | 366,5 | 23,5 |
| 60 | 371 | 19 |
| 70 | 375,5 | 14,5 |
| 80 | 378 | 12 |
| 90 | 380 | 10 |
| 100 | 381,5 | 8,5 |
| 110 | 382 | 8 |
| 120 | 382,8 | 7,2 |
| 130 | 383,6 | 6,4 |
| 140 | 383,8 | 6,2 |
| 150 | 384 | 6 |
| 160 | 384,6 | 5,4 |
| 170 | 385 | 5 |
| 180 | 385,4 | 4,6 |
| 190 | 385,8 | 4,2 |
| 200 | 386,1 | 3,9 |
| 210 | 386,3 | 3,7 |
| 220 | 386,5 | 3,5 |
| 230 | 386,6 | 3,4 |
| 240 | 386,9 | 3,1 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 250 | 387,1 | 2,9 |
| 260 | 387,2 | 2,8 |
| 270 | 387,5 | 2,5 |
| 280 | 387,6 | 2,4 |
| 290 | 387,7 | 2,3 |
| 300 | 387,8 | 2,2 |
| 310 | 387,9 | 2,1 |
| 320 | 388 | 2 |
| 330 | 388,1 | 1,9 |
| 340 | 388,3 | 1,7 |
| 350 | 388,4 | 1,6 |
| 360 | 388,4 | 1,6 |
| 390 | 388,9 | 1,1 |
| 420 | 389 | 1 |
| 450 | 389,2 | 0,8 |
| 480 | 389,3 | 0,7 |
| 510 | 389,4 | 0,6 |
| 540 | 389,5 | 0,5 |
| 570 | 389,6 | 0,4 |
| 600 | 389,7 | 0,3 |
| 630 | 389,75 | 0,25 |
| 660 | 389,8 | 0,2 |
| 690 | 389,8 | 0,2 |
| 720 | 389,8 | 0,2 |
| 780 | 390 | 0 |



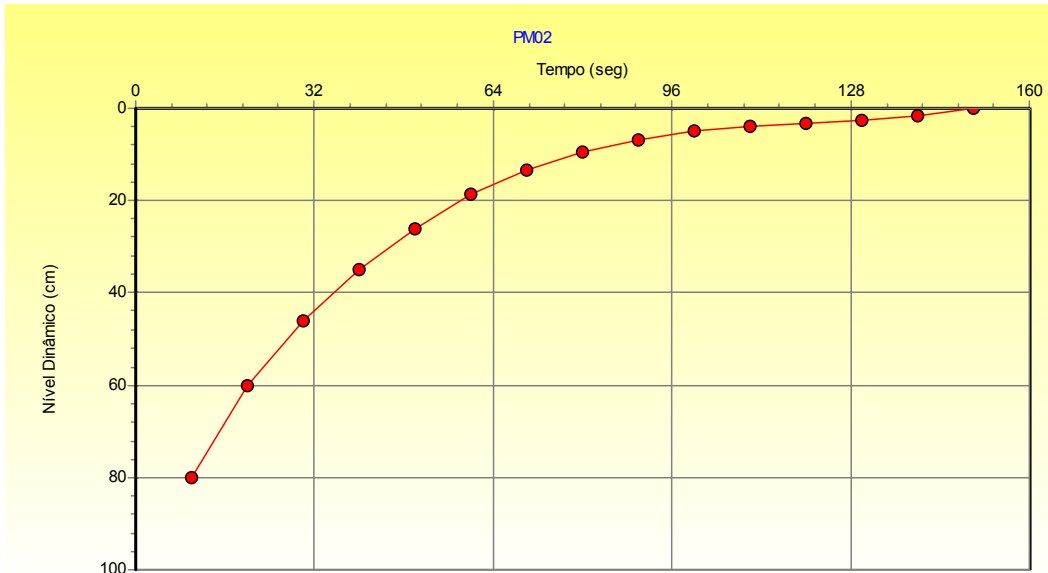
Variação do nível dinâmico versus tempo (escala linear).



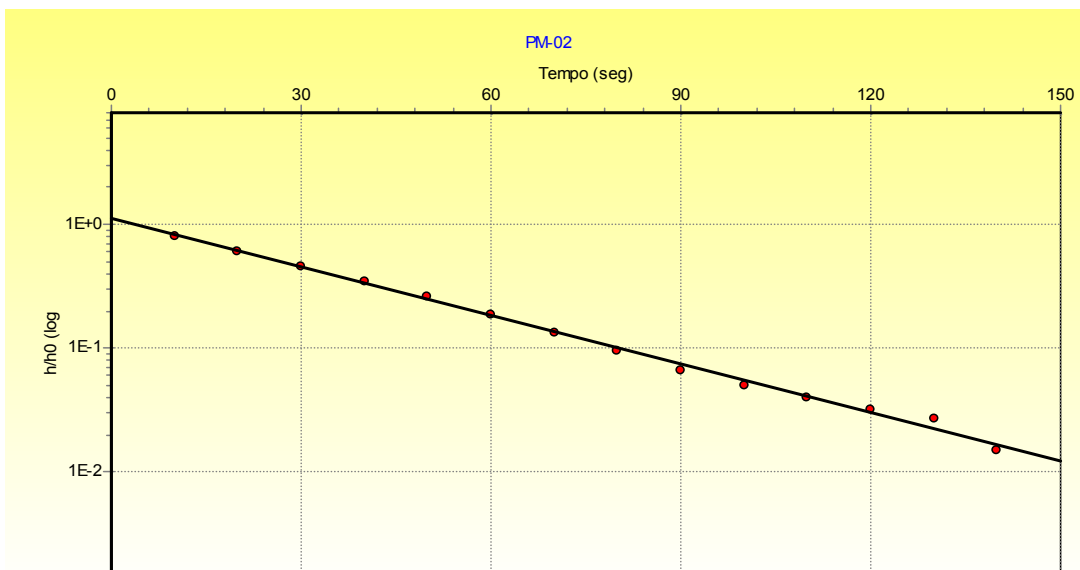
Recuperação do poço (em escala logarítmica) versus tempo (escala linear).

| Ponto | Método | Condutividade Hidráulica (K: cm/seg) | Vel. Máxima de Fluxo (m/dia) | Vel. Máxima de Fluxo (cm/dia) |
|-------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM2 | Bouwer & Rice | $3,10 \times 10^{-3}$ | 0,37 | 37 |
| | Hvorsley | $2,95 \times 10^{-3}$ | 0,34 | 34 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 0 | 175 | 100 |
| 10 | 195 | 80 |
| 20 | 215 | 60 |
| 30 | 229 | 46 |
| 40 | 240 | 35 |
| 50 | 249 | 26 |
| 60 | 256,5 | 18,5 |
| 70 | 261,7 | 13,3 |
| 80 | 265,5 | 9,5 |
| 90 | 268,3 | 6,7 |
| 100 | 270 | 5 |
| 110 | 271 | 4 |
| 120 | 271,8 | 3,2 |
| 130 | 272,3 | 2,7 |
| 140 | 273,5 | 1,5 |
| 150 | 275 | 0 |



Varição do nível dinâmico versus tempo (escala linear).

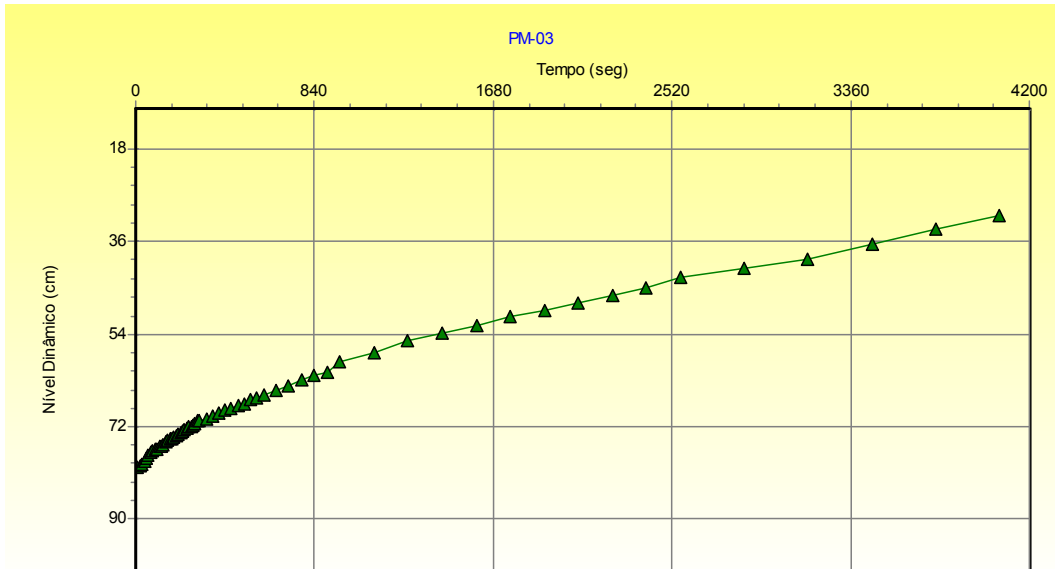


Recuperação do poço (em escala logarítmica) versus tempo (escala linear).

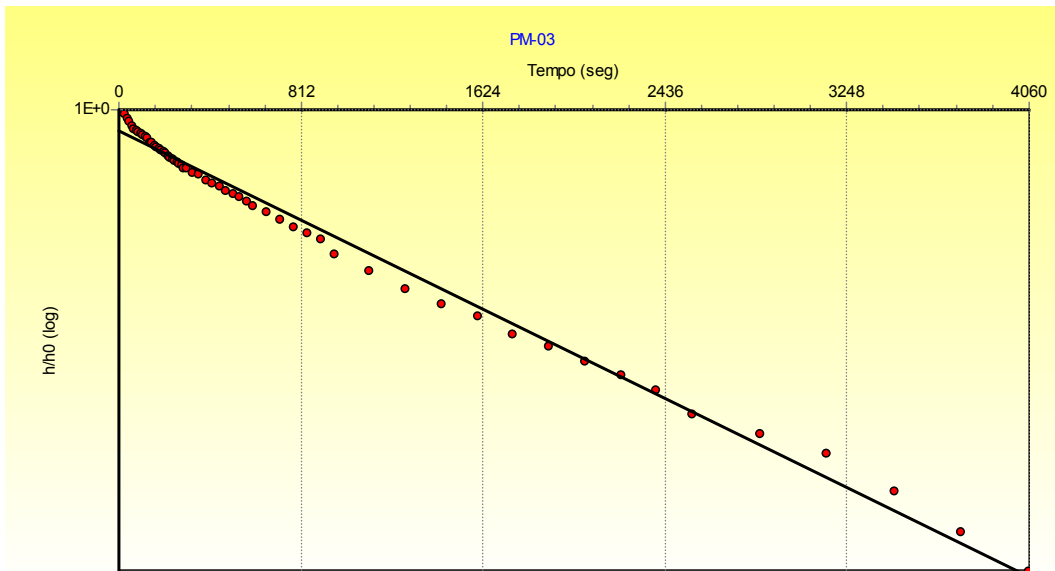
| Ponto | Método | Condutividade Hidráulica (K: cm/seg) | Vel. Máxima de Fluxo (m/dia) | Vel. Máxima de Fluxo (cm/dia) |
|-------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM3 | Bouwer & Rice | $2,32 \times 10^{-5}$ | 0,0027 | 0,27 |
| | Hvorsley | $2,21 \times 10^{-5}$ | 0,0025 | 0,25 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 0 | 29,8 | 80,2 |
| 10 | 30 | 80 |
| 20 | 30,2 | 79,8 |
| 30 | 30,6 | 79,4 |
| 40 | 31,2 | 78,8 |
| 50 | 31,7 | 78,3 |
| 60 | 32,5 | 77,5 |
| 70 | 33 | 77 |
| 80 | 33,1 | 76,9 |
| 90 | 33,5 | 76,5 |
| 100 | 33,6 | 76,4 |
| 110 | 34 | 76 |
| 120 | 34,2 | 75,8 |
| 130 | 34,5 | 75,5 |
| 140 | 35 | 75 |
| 150 | 35,2 | 74,8 |
| 160 | 35,5 | 74,5 |
| 170 | 35,7 | 74,3 |
| 180 | 36 | 74 |
| 190 | 36,2 | 73,8 |
| 200 | 36,4 | 73,6 |
| 210 | 36,7 | 73,3 |
| 220 | 37,1 | 72,9 |
| 230 | 37,3 | 72,7 |
| 240 | 37,6 | 72,4 |
| 250 | 37,8 | 72,2 |
| 260 | 38 | 72 |
| 270 | 38,2 | 71,8 |
| 280 | 38,5 | 71,5 |
| 290 | 39 | 71 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 330 | 39,5 | 70,5 |
| 360 | 39,9 | 70,1 |
| 390 | 40,6 | 69,4 |
| 420 | 41,1 | 68,9 |
| 450 | 41,6 | 68,4 |
| 480 | 42,1 | 67,9 |
| 510 | 42,5 | 67,5 |
| 540 | 43,1 | 66,9 |
| 570 | 43,6 | 66,4 |
| 600 | 44,2 | 65,8 |
| 660 | 45,1 | 64,9 |
| 720 | 46 | 64 |
| 780 | 47 | 63 |
| 840 | 47,8 | 62,2 |
| 900 | 48,5 | 61,5 |
| 960 | 50,5 | 59,5 |
| 1120 | 52,5 | 57,5 |
| 1280 | 54,6 | 55,4 |
| 1440 | 56,2 | 53,8 |
| 1600 | 57,6 | 52,4 |
| 1760 | 59,5 | 50,5 |
| 1920 | 60,7 | 49,3 |
| 2080 | 62,2 | 47,8 |
| 2240 | 63,6 | 46,4 |
| 2400 | 65 | 45 |
| 2560 | 67,1 | 42,9 |
| 2860 | 68,9 | 41,1 |
| 3160 | 70,5 | 39,5 |
| 3460 | 73,4 | 36,6 |
| 3760 | 76,4 | 33,6 |



Variação do nível dinâmico versus tempo (escala linear).

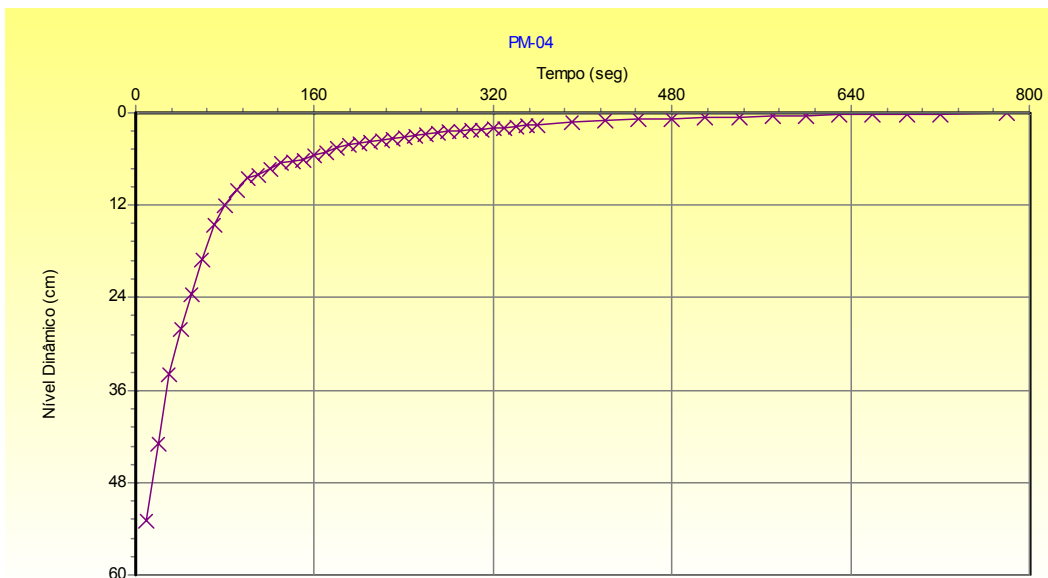


Recuperação do poço (em escala logarítmica) versus tempo (escala linear).

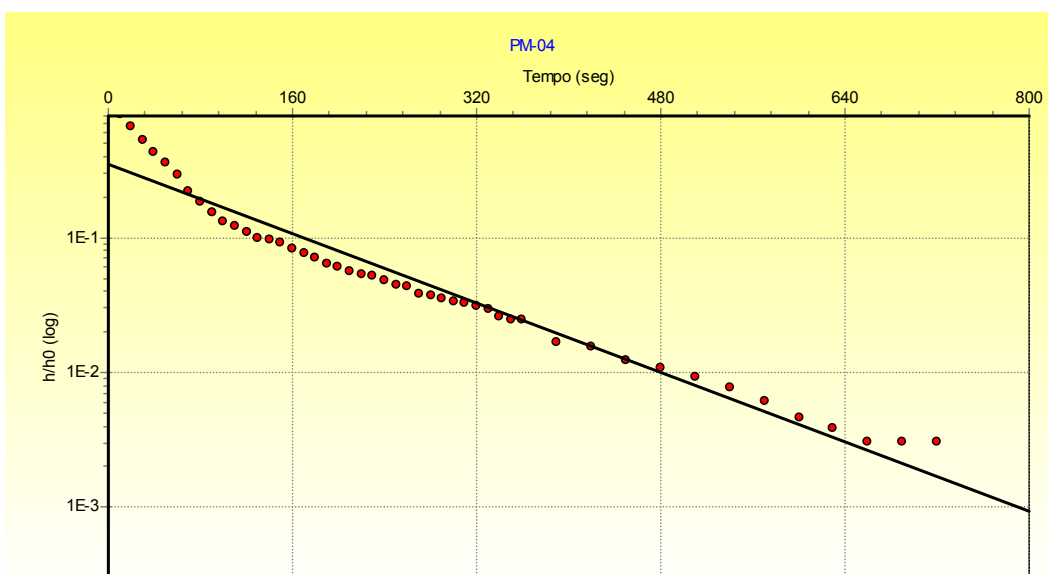
| Ponto | Método | Condutividade Hidráulica (K: cm/seg) | Vel. Máxima de Fluxo (m/dia) | Vel. Máxima de Fluxo (cm/dia) |
|-------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM4 | Bouwer & Rice | $5,46 \times 10^{-4}$ | 0,062 | 6,2 |
| | Hvorsley | $7,27 \times 10^{-4}$ | 0,083 | 8,3 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 0 | 325 | 65 |
| 10 | 337 | 53 |
| 20 | 347 | 43 |
| 30 | 356 | 34 |
| 40 | 362 | 28 |
| 50 | 366,5 | 23,5 |
| 60 | 371 | 19 |
| 70 | 375,5 | 14,5 |
| 80 | 378 | 12 |
| 90 | 380 | 10 |
| 100 | 381,5 | 8,5 |
| 110 | 382 | 8 |
| 120 | 382,8 | 7,2 |
| 130 | 383,6 | 6,4 |
| 140 | 383,8 | 6,2 |
| 150 | 384 | 6 |
| 160 | 384,6 | 5,4 |
| 170 | 385 | 5 |
| 180 | 385,4 | 4,6 |
| 190 | 385,8 | 4,2 |
| 200 | 386,1 | 3,9 |
| 210 | 386,3 | 3,7 |
| 220 | 386,5 | 3,5 |
| 230 | 386,6 | 3,4 |
| 240 | 386,9 | 3,1 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 250 | 387,1 | 2,9 |
| 260 | 387,2 | 2,8 |
| 270 | 387,5 | 2,5 |
| 280 | 387,6 | 2,4 |
| 290 | 387,7 | 2,3 |
| 300 | 387,8 | 2,2 |
| 310 | 387,9 | 2,1 |
| 320 | 388 | 2 |
| 330 | 388,1 | 1,9 |
| 340 | 388,3 | 1,7 |
| 350 | 388,4 | 1,6 |
| 360 | 388,4 | 1,6 |
| 390 | 388,9 | 1,1 |
| 420 | 389 | 1 |
| 450 | 389,2 | 0,8 |
| 480 | 389,3 | 0,7 |
| 510 | 389,4 | 0,6 |
| 540 | 389,5 | 0,5 |
| 570 | 389,6 | 0,4 |
| 600 | 389,7 | 0,3 |
| 630 | 389,75 | 0,25 |
| 660 | 389,8 | 0,2 |
| 690 | 389,8 | 0,2 |
| 720 | 389,8 | 0,2 |
| 780 | 390 | 0 |



Variação do nível dinâmico versus tempo (escala linear).

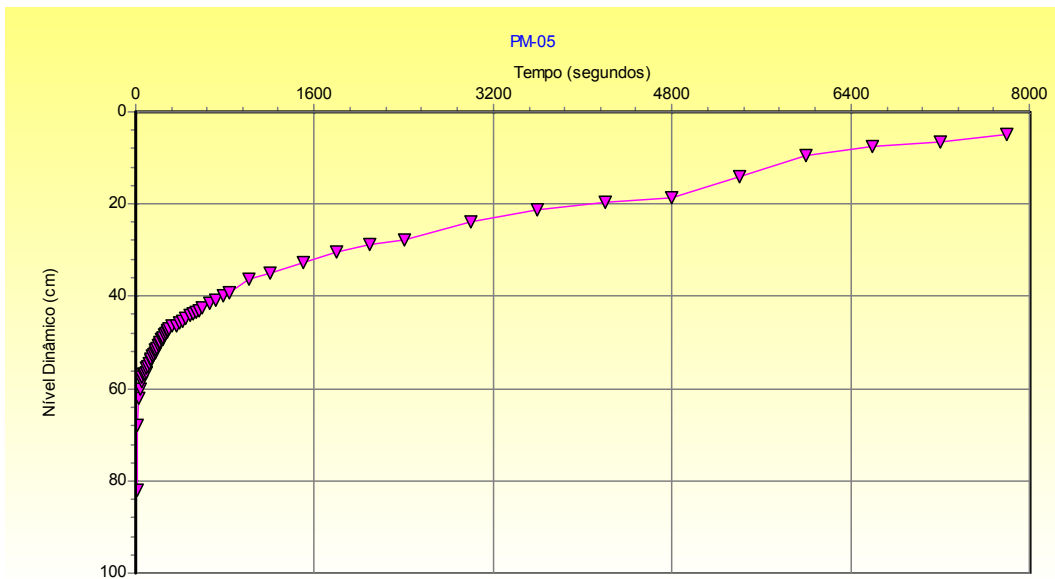


Recuperação do poço (em escala logarítmica) versus tempo (escala linear).

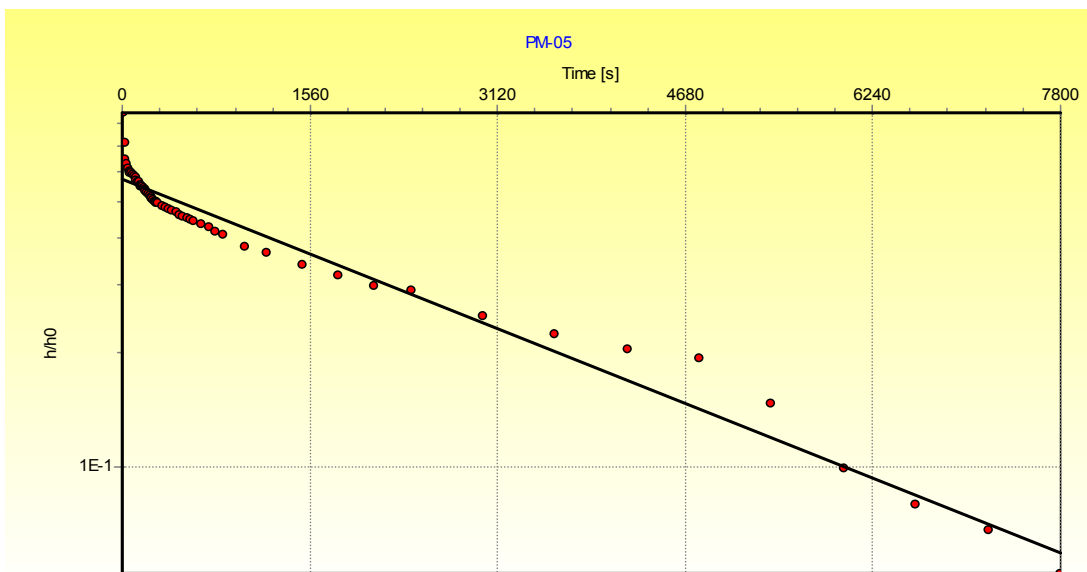
| Ponto | Método | Condutividade Hidráulica (K: cm/seg) | Vel. Máxima de Fluxo (m/dia) | Vel. Máxima de Fluxo (cm/dia) |
|-------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM5 | Bouwer & Rice | $2,3 \times 10^{-5}$ | 0,0026 | 0,26 |
| | Hvorsley | $2,85 \times 10^{-5}$ | 0,0032 | 0,32 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 0 | 234 | 96 |
| 10 | 248 | 82 |
| 20 | 262 | 68 |
| 30 | 268 | 62 |
| 40 | 270 | 60 |
| 50 | 271,5 | 58,5 |
| 60 | 272,5 | 57,5 |
| 70 | 273 | 57 |
| 80 | 273,3 | 56,7 |
| 90 | 273,6 | 56,4 |
| 100 | 274,3 | 55,7 |
| 110 | 274,8 | 55,2 |
| 120 | 275,5 | 54,5 |
| 130 | 276 | 54 |
| 140 | 276,3 | 53,7 |
| 150 | 277 | 53 |
| 160 | 277,5 | 52,5 |
| 170 | 277,8 | 52,2 |
| 180 | 278,3 | 51,7 |
| 190 | 278,7 | 51,3 |
| 200 | 279,2 | 50,8 |
| 210 | 279,7 | 50,3 |
| 220 | 280 | 50 |
| 230 | 280,5 | 49,5 |
| 240 | 280,7 | 49,3 |
| 250 | 281,1 | 48,9 |
| 260 | 281,6 | 48,4 |
| 270 | 282 | 48 |
| 280 | 282,2 | 47,8 |
| 290 | 282,6 | 47,4 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|
| 300 | 282,8 | 47,2 |
| 330 | 283,5 | 46,5 |
| 360 | 283,7 | 46,3 |
| 390 | 284,2 | 45,8 |
| 420 | 284,7 | 45,3 |
| 450 | 285,3 | 44,7 |
| 480 | 286 | 44 |
| 510 | 286,2 | 43,8 |
| 540 | 286,6 | 43,4 |
| 570 | 287 | 43 |
| 600 | 287,4 | 42,6 |
| 660 | 288,4 | 41,6 |
| 720 | 289,1 | 40,9 |
| 780 | 290,1 | 39,9 |
| 840 | 290,9 | 39,1 |
| 1020 | 293,6 | 36,4 |
| 1200 | 294,9 | 35,1 |
| 1500 | 297,3 | 32,7 |
| 1800 | 299,5 | 30,5 |
| 2100 | 301,4 | 28,6 |
| 2400 | 302,1 | 27,9 |
| 3000 | 306,2 | 23,8 |
| 3600 | 308,7 | 21,3 |
| 4200 | 310,5 | 19,5 |
| 4800 | 311,5 | 18,5 |
| 5400 | 316 | 14 |
| 6000 | 320,5 | 9,5 |
| 6600 | 322,4 | 7,6 |
| 7200 | 323,5 | 6,5 |
| 7800 | 325 | 5 |



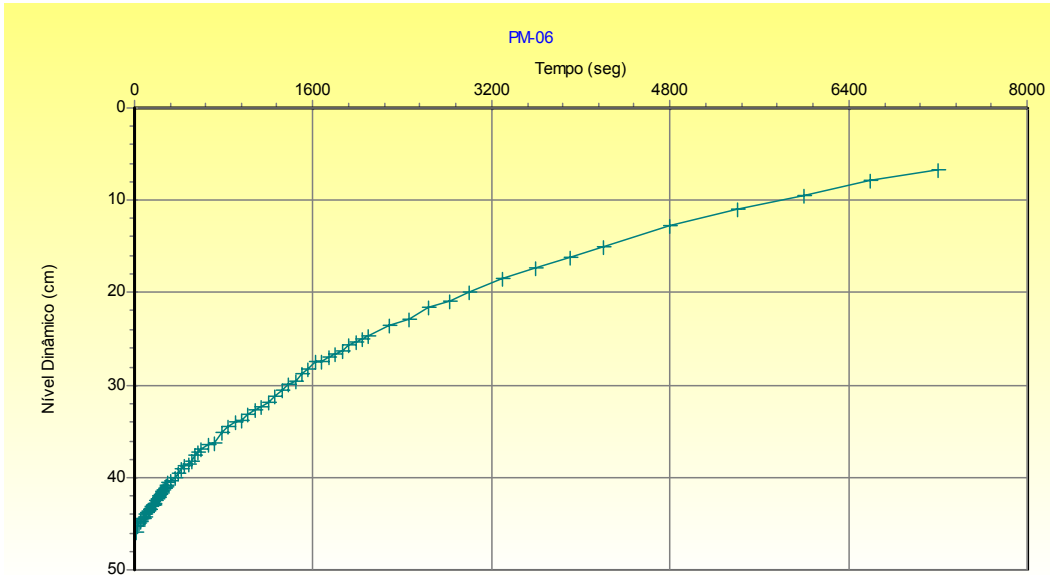
Variação do nível dinâmico versus tempo (escala linear).



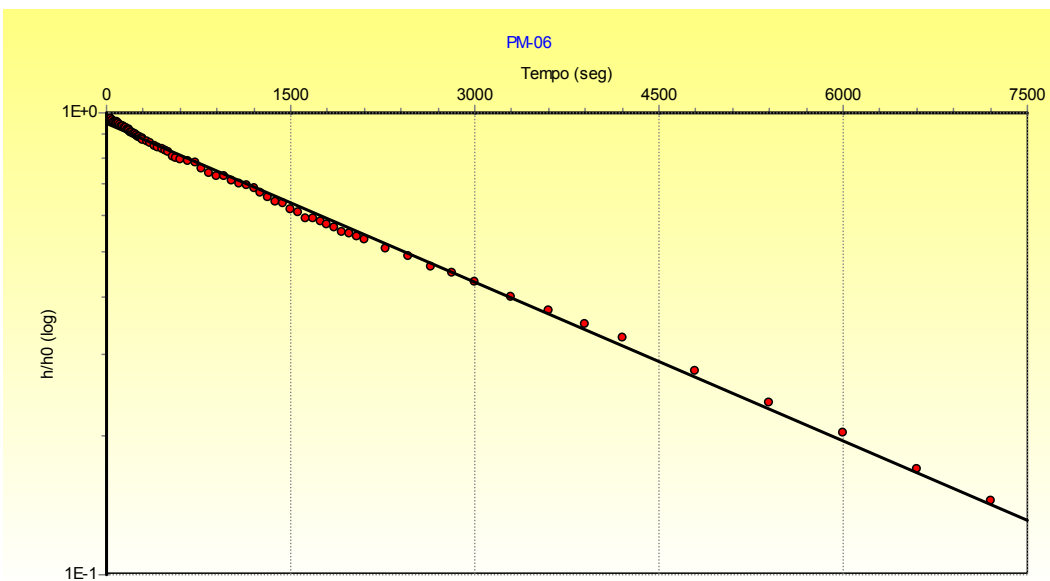
Recuperação do poço (em escala logarítmica) versus tempo (escala linear).

| Ponto | Método | Condutividade Hidráulica (K: cm/seg) | Vel. Máxima de Fluxo (m/dia) | Vel. Máxima de Fluxo (cm/dia) |
|-------|---------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| PM6 | Bouwer & Rice | $2,55 \times 10^{-5}$ | 0,0029 | 0,29 |
| | Hvorsley | $2,58 \times 10^{-5}$ | 0,003 | 0,30 |

| Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) | Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) | Tempo (segundos) | NA (cm) | Δh (cm) |
|------------------|---------|-----------------|------------------|---------|-----------------|------------------|---------|-----------------|
| 0 | 16,5 | 46,5 | 200 | 20,7 | 42,3 | 600 | 26,1 | 36,9 |
| 10 | 17,1 | 45,9 | 210 | 20,9 | 42,1 | 660 | 26,5 | 36,5 |
| 20 | 17,7 | 45,3 | 220 | 21 | 42 | 720 | 26,8 | 36,2 |
| 30 | 17,8 | 45,2 | 230 | 21,2 | 41,8 | 780 | 27,8 | 35,2 |
| 40 | 18 | 45 | 240 | 21,4 | 41,6 | 840 | 28,5 | 34,5 |
| 50 | 18,3 | 44,7 | 250 | 21,5 | 41,5 | 900 | 29 | 34 |
| 60 | 18,4 | 44,6 | 260 | 21,7 | 41,3 | 960 | 29,2 | 33,8 |
| 70 | 18,5 | 44,5 | 270 | 21,8 | 41,2 | 1020 | 29,8 | 33,2 |
| 80 | 18,6 | 44,4 | 280 | 22 | 41 | 1080 | 30,3 | 32,7 |
| 90 | 18,8 | 44,2 | 290 | 22,2 | 40,8 | 1140 | 30,6 | 32,4 |
| 100 | 19 | 44 | 300 | 22,4 | 40,6 | 1200 | 31,1 | 31,9 |
| 110 | 19,2 | 43,8 | 330 | 22,7 | 40,3 | 1260 | 31,8 | 31,2 |
| 120 | 19,4 | 43,6 | 360 | 23 | 40 | 1320 | 32,5 | 30,5 |
| 130 | 19,5 | 43,5 | 390 | 23,5 | 39,5 | 1380 | 33,1 | 29,9 |
| 140 | 19,6 | 43,4 | 420 | 23,9 | 39,1 | 1440 | 33,5 | 29,5 |
| 150 | 19,8 | 43,2 | 450 | 24,2 | 38,8 | 1500 | 34,2 | 28,8 |
| 160 | 20 | 43 | 480 | 24,5 | 38,5 | 1560 | 34,8 | 28,2 |
| 170 | 20,1 | 42,9 | 510 | 24,8 | 38,2 | 1620 | 35,5 | 27,5 |
| 180 | 20,2 | 42,8 | 540 | 25,5 | 37,5 | 1680 | 35,6 | 27,4 |
| 190 | 20,5 | 42,5 | 570 | 25,8 | 37,2 | 1740 | 36 | 27 |



Variação do nível dinâmico versus tempo (escala linear).



Recuperação do poço (em escala logarítmica) versus tempo (escala linear).

