



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

MÁRCIO ROBERTO SCHNEIDER

**INTEMPERISMO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM AQUÍFEROS
IMPACTADOS POR DERRAMAMENTOS DE GASOLINA E ÁLCOOL E
A INFLUÊNCIA SOBRE O RISCO À SAÚDE HUMANA**

Tese Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental como Requisito para
Obtenção do Título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henry X. Corseuil

Florianópolis, junho de 2005

Folha de Avaliação

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado graças ao apoio de várias pessoas e instituições. Gostaria de expressar meus especiais agradecimentos:

Ao meu orientador Prof. Henry X. Corseuil, grande exemplo de seriedade e de dedicação à pesquisa científica, pela valiosa e indispensável orientação, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas que me apoiaram incondicionalmente: Cristiana Michels, Marilda Fernandes, Deise Paludo, Helen Simone Chiaranda, Leandra Fatorelli, Ana Hilda Romero Costa, Cristina Cardoso Nunes, Sílvia Pedroso Melegari, Aline Matulja, Nara Alonso Salles, Júlia Vaz Lorenzetti, Mariana Moller de Limas, Marcela de Oliveira, Gerly Mattos Sanchez, Mário do Rosário, Alexandre Daniel Scheidt, Prof. José Carlos de Oliveira, Carlos José de Amorim Júnior, Orlei Damásio Silveira e Marcos Felipe Wendt.

Ao CNPq pela concessão da bolsa nos primeiros dois anos de doutorado e ao CENPES/PETROBRAS pelo financiamento do projeto “Atenuação Natural Monitorada de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina”.

Ao meu pai, meus irmãos e a minha esposa que sempre me incentivaram no cumprimento de minhas metas.

A Deus por se fazer presente em todos os momentos de minha vida.

RESUMO

Os derramamentos acidentais de petróleo e de derivados, como no caso de vazamento de gasolina em postos de serviços automotivos, são causas freqüentes da contaminação de aquíferos que, em muitos casos, são as principais fontes de abastecimento de águas de centros urbanos. A gasolina liberada no ambiente subterrâneo pode persistir no aquífero como fase pura (residual ou móvel) e como fase dissolvida. Em contato com a água subterrânea, a gasolina pura pode se solubilizar e transferir para água alguns compostos orgânicos de elevada toxicidade à saúde humana, dentre eles o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Apesar da dificuldade de remoção do produto derramado na área impactada, as fontes de contaminação estão sujeitas a um conjunto de processos naturais que reduzem a persistência, a mobilidade, a massa e a toxicidade dos contaminantes no aquífero, denominado intemperismo. Estes processos foram investigados através do monitoramento de um experimento controlado com a liberação de gasolina comercial brasileira (24% de etanol), no qual foi observado que em 5,7 anos de monitoramento a massa de benzeno, um dos compostos mais perigosos presentes na gasolina, foi reduzida em 99% da massa inicialmente presente na fonte de contaminação. Mesmo havendo uma remoção significativa da massa de contaminantes da fonte pela intemperização, a extensão das plumas não foi reduzida na mesma proporção. Desta forma, conclui-se que a redução da massa na fonte não implica necessariamente na redução do risco da área impactada, principalmente para receptores afastados da fonte de contaminação. Foi também demonstrado que a presença de etanol na fonte de contaminação teve um papel positivo na intemperização da fonte. Após a completa biodegradação do etanol, a biomassa remanescente acelerou em até duas ordens de grandeza a cinética de intemperização da fonte de contaminação. Através deste estudo, concluiu-se que a aplicação de recursos financeiros para remediação de fontes de contaminação de aquíferos impactados poderá não trazer uma resposta efetiva para redução do risco à saúde humana. Pondera-se que, ao invés de aplicar recursos na remediação da fonte, seja mais apropriado o monitoramento das áreas impactadas para avaliação do comportamento das plumas de contaminação através da quantificação do fluxo de massa de contaminantes à jusante da fonte.

ABSTRACT

Accidental petroleum spills, such as gasoline leakage at gas stations, are frequent causes of aquifer contamination. Aquifers are, in many cases, the main source of drinking water supply for urban areas. When released in the environment, gasoline can persist in aquifers as a pure phase (residual or mobile) and as a dissolved phase. In contact with groundwater, gasoline can solubilize and transfer some highly toxic organic compounds into water such as benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes. Despite the difficulty of removing the spilled product from the impacted area, the contamination sources are subject to a series of natural processes which reduce the contaminant persistence, mobility, mass and toxicity in aquifers. These processes are known as weathering. Through the monitoring of a controlled experiment with Brazilian commercial gasoline (24% ethanol), it was observed that, in 5.7 years, benzene, which is one of the most hazardous chemicals in gasoline, was reduced to 99% of its initial released mass. Even with a significant contaminant mass reduction in the source, the plume length was not reduced proportionally through weathering. Therefore, it can be concluded that the source mass reduction does not necessarily implicate in the risk reduction of the impacted area, mainly for receptors located away from the contamination source. The presence of ethanol in the contamination source had a positive role in the source weathering. After the complete biodegradation of ethanol, the remaining biomass accelerated the kinetics of the contamination source weathering by two orders of magnitude. With this study, it is concluded that the application of financial resources for remediating contamination sources of aquifers might not produce an effective response for reducing the human health risks. Instead of applying resources to source remediation, the monitoring of impacted areas might be more appropriate for assessing the contamination plume behavior by quantifying the contaminant mass flux downgradient to the source.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 Caracterização dos contaminantes.....	11
2.1.1 Hidrocarbonetos do petróleo	11
2.1.2 Gasolina comercial brasileira	14
2.2 Distribuição dos hidrocarbonetos do petróleo na subsuperfície.....	17
2.3 Transporte e transformação de contaminantes em fase dissolvida.....	19
2.3.1 Advecção	21
2.3.2 Dispersão hidrodinâmica	21
2.3.3 Sorção e retardo	24
2.3.4 Biodegradação	25
2.4 Interferência do etanol no comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo em aquíferos.....	27
2.4.1 Efeito co-solvência	29
2.4.2 Redução da sorção dos hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos.....	31
2.4.3 Interferência na migração dos hidrocarbonetos na zona não saturada	32
2.4.4 Limitação da biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo	33
2.5 Mecanismos de intemperização de fontes de contaminação	35
2.5.1 Dissolução	36
2.5.2 Biodegradação	42
2.5.3 Volatilização.....	43
2.5.4 Outros fatores que influenciam o intemperismo	44
2.5.5 Estudos realizados sobre o intemperismo de fontes de contaminação.....	45
2.6 Aspectos fundamentais da avaliação de risco de áreas impactadas.....	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	50

3.1.	Experimento controlado com liberação de gasolina.....	50
3.1.1	Fonte de contaminação	52
3.1.2	Caracterização geológica e do relevo	53
3.1.3	Caracterização hidrogeológica	54
3.1.4	Caracterização geoquímica e hidroquímica.....	57
3.1.5	Monitoramento	58
3.1.6	Procedimentos analíticos	60
3.1.7	Determinação do fluxo de massa de contaminantes da fonte.....	61
3.1.8	Determinação da cinética de intemperização dos compostos BTEX da fonte	65
3.1.9	Tratamento estatístico dos dados.....	67
3.1.10	Avaliação da eficiência do método do fluxo de massa.....	69
3.1.11	Avaliação da associação entre o intemperismo e o comprimento das plumas	70
3.1.12	Simulações da pluma de contaminação com o modelo matemático SCBR	71
3.2.	Outros casos de ocorrência de intemperização de fontes de contaminação	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1	Fluxo de massa de contaminantes da fonte	79
4.2	Determinação da cinética de intemperização dos compostos BTEX	83
4.2.1.	Tratamento estatístico dos dados medidos	84
4.2.2.	Ajuste do modelo de dissolução em presença de etanol.....	88
4.2.3.	Ajuste do modelo de dissolução após a completa intemperização do etanol	97
4.3	Determinação da cinética de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da região da fonte.....	106
4.4	Modelo conceitual de intemperização da fonte em presença de etanol.....	110
4.5	Avaliação da eficiência do método do fluxo de massa.....	112
4.6	Associação entre o intemperismo, o comprimento das plumas e o risco	114
4.7	Simulações da pluma de contaminação com o modelo matemático SCBR	118
4.8	Outros casos de ocorrência de intemperização de fontes de contaminação	124
5	CONCLUSÕES.....	129
6	RECOMENDAÇÕES.....	134
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
	APÊNDICE A – Tabelas e perfis do fluxo de massa de BTEX, etanol e do traçador brometo. .	150

APÊNDICE B – Plumas de compostos BTEX, etanol e brometo de potássio na área experimental da Ressacada.....	161
APÊNDICE C - Parâmetros de entrada para a simulação do risco de exposição ao asfalto.	166
APÊNDICE D – Conceitos básicos e definições sobre o risco à saúde humana.....	168
ANEXO – Laudos das análises de asfalto	176

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Fontes antrópicas de contaminação do solo e das águas subterrâneas.	3
FIGURA 2.1 – Relação estrutural dos hidrocarbonetos do petróleo.	12
FIGURA 2.2 – Percentual em peso de compostos BTEX presentes na gasolina brasileira contendo 22% de etanol, conforme análises realizadas pelo CENPES / PETROBRAS em 1997. Os resultados analíticos foram citados por FERNANDES (1997) e PENNER (2000).	16
FIGURA 2.3 – Representação esquemática de um derramamento de hidrocarbonetos do petróleo e a migração dos contaminantes no aquífero.	18
FIGURA 2.4 – Variação da concentração de contaminantes em função de um fluxo unidimensional em pistão associado aos mecanismos de advecção, dispersão sorção e biodegradação. Os casos “A” e “B” ilustram a liberação de contaminantes em uma fonte em pulso e em uma fonte contínua, respectivamente.	20
FIGURA 2.5 - Processos físicos que causam a dispersão mecânica.	22
FIGURA 2.6 – Ocorrência do etanol em derramamentos subsuperficiais. Cenário 1: derramamento de gasolina comercial brasileira (20 a 25% \pm 1% de etanol). Cenário 2: dois tanques vazando simultaneamente diesel (ou combustível) e etanol hidratado.	29
FIGURA 2.7 – Distribuição da gasolina com 10% de etanol na zona não saturada. Na foto “A” a gasolina se espalha enquanto o etanol se transfere para a água do solo. Na foto “B” o etanol tem dificuldade de espalhar em função da capilaridade, já a gasolina migra e rebaixa a franja capilar. A foto “C” mostra a pequena quantidade de gasolina na zona vadosa, enquanto o etanol permanece com baixa mobilidade. A foto “D” ilustra a contínua redução da quantidade de gasolina na zona não saturada e a permanência do etanol.	33
FIGURA 2.8 – Influência do etanol sobre o transporte e transformação de plumas de hidrocarbonetos de petróleo e a presença de pontos de exposição.	35
FIGURA 2.9 – Representação do domínio da equação 2.17.	39
FIGURA 2.10 – Representação esquemática da fonte de contaminação.	40
FIGURA 2.11 – Modelo conceitual de exposição.	48

FIGURA 2.12 – Principais rotas de exposição resultantes da contaminação do solo e das águas subterrâneas.	49
FIGURA 3.1 – Localização da área experimental com liberação controlada de gasolina - Fazenda Ressacada.	51
FIGURA 3.2 – Representação esquemática da área experimental.	52
FIGURA 3.3 - Variações na direção do fluxo da água subterrânea no período de junho/1998 a outubro/1999.	55
FIGURA 3.4 – Precipitação mensal na Fazenda Ressacada. Dados obtidos na estação meteorológica do Aeroporto Hercílio Luz no período de novembro/1998 a dezembro/2004.	56
FIGURA 3.5 – Equipamentos de campo utilizados na coleta das amostras.	59
FIGURA 3.6 – Cromatograma de uma amostra de água subterrânea contaminada com gasolina. Os compostos analisados foram: etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno e trimetilbenzeno, isômeros 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB.	61
FIGURA 3.7 – Representação esquemática da seção transversal para o cálculo do fluxo de massa da fonte.	62
FIGURA 3.8 – Esquema do posicionamento dos pontos de amostragem em planta e da seção transversal.	64
FIGURA 3.9 – Análise de tendência pelo método estatístico Mann-Kendall.	68
FIGURA 3.10 – Exemplo de simulação com o modelo matemático SCBR.	72
FIGURA 3.11 – Cromatograma de uma gasolina fresca e de uma gasolina intemperizada.	77
FIGURA 4.1 – Fluxo de massa de compostos BTEX e etanol na região da fonte. Obs.: A brusca diminuição no fluxo de massa para os compostos BTEX na 7ª coleta (531 dias) não pode ser explicada com as informações disponíveis.	80
FIGURA 4.2 – Influência do etanol na variação do fluxo de massa de BTEX total.	82
FIGURA 4.3 – Análise de tendência de aumento do fluxo de massa de compostos BTEX em presença de etanol.	85
FIGURA 4.4 – Análise de tendência de diminuição do fluxo de massa de compostos BTEX após a intemperização do etanol.	85
FIGURA 4.5 – Distribuição de freqüências log-normal das concentrações de compostos BTEX.	87

- FIGURA 4.6 – Gráficos De Probabilidade Normal: Valores De Concentração Dos Compostos BTEX Versus Valor Normal Esperado. Estes Gráficos Indicam Que Os Dados Não Apresentam Distribuição Normal. 87
- FIGURA 4.7 – Gráficos de probabilidade normal: valores do logaritmo natural da concentração dos compostos BTEX versus valor normal esperado. Estes gráficos indicam que, após a aplicação da transformação logarítmica, os dados apresentaram distribuição normal. 88
- FIGURA 4.8 – Ajuste do Modelo de Caixa aos dados da massa remanescente de compostos BTEX enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação (entre 0 e 2 anos). A linha central representa a função ajustada e as linhas externas tracejadas definem a faixa de predição do modelo com 95% de confiança. 91
- FIGURA 4.9 – Ajuste do Modelo de Caixa aos dados da massa remanescente de compostos BTEX (não logaritmizados) enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação (entre 0 e 2 anos). O modelo de difusão de Hunt serviu de referência. 96
- FIGURA 4.10 – Ajuste do Modelo de Caixa aos dados de fluxo de massa dos compostos BTEX após o etanol ter sido exaurido da fonte de contaminação, no período de 2,0 a 5,7 anos. A linha central representa a função ajustada e as linhas externas tracejadas definem a faixa de predição do modelo com 95% de confiança. 99
- FIGURA 4.11 – Dados de coeficientes de decaimento de massa por dissolução dos compostos BTEX na região da fonte de contaminação. 101
- FIGURA 4.12 – Associação entre o coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução (K_f) e o a hidrofobicidade ($\log K_{ow}$) dos compostos: benzeno (B), tolueno(T), etilbenzeno (E) e Xilenos (X). 102
- FIGURA 4.13 – Gráficos da intemperização dos compostos BTEX presentes na fonte de contaminação a partir de um derramamento controlado de 100 L de gasolina (24% etanol). Em 5,7 anos após o derramamento, a massa intemperizada de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos da fonte foi de 99, 97, 76 e 80% respectivamente. 103
- FIGURA 4.14 – Simulação da intemperização dos compostos BTEX na fonte com o Modelo de Caixa considerando a interferência do etanol. A linha pontilhada representa o

- decaimento da massa de BTEX durante a presença de etanol na fonte, e a linha contínua representa o decaimento de massa após o desaparecimento do etanol na fonte. Os pontos representam os dados da massa remanescente de compostos BTEX na fonte durante a permanência do etanol..... 105
- FIGURA 4.15 – Mapa das máximas concentrações detectadas na área experimental da Ressacada no 13º monitoramento, realizado em agosto de 2004. A concentração de benzeno na pluma é maior que a concentração na fonte, indicando que o benzeno está intemperizado na fonte. 106
- FIGURA 4.16 - Modelo conceitual da variação do fluxo de massa (A) e da intemperização (B) dos hidrocarbonetos do petróleo influenciado pela presença do etanol na fonte de contaminação. Modelo válido para derramamentos de gasolina comercial brasileira (24% de etanol) em pulso. 111
- FIGURA 4.17 – Variação do fluxo de massa do traçador brometo na fonte de contaminação da área experimental da Ressacada em 2079 dias de monitoramento..... 112
- FIGURA 4.18 – Variação temporal da massa remanescente de compostos BTEX na fonte de contaminação e do comprimento das plumas de contaminação..... 115
- FIGURA 4.19 – Variação temporal do fluxo de massa de compostos BTEX e do comprimento das plumas de contaminação. 116
- FIGURA 4.20 – Variação do comprimento das plumas de compostos BTEX ao longo de 5,7 anos de monitoramento..... 117
- FIGURA 4.21 – Associação entre o coeficiente de sorção (K_{oc}) dos compostos BTEX e o comprimento das plumas..... 118
- FIGURA 4.22 – Calibração das plumas de benzeno (A) e de etanol (B) com o modelo SCBR. A calibração foi realizada variando o tempo de meia vida em função do comprimento das plumas..... 120
- FIGURA 4.23 – Resultados da simulação do comprimento da pluma de benzeno sem etanol (A) e com etanol (B) com o modelo SCBR. A diferença entre o comprimento da pluma A e da pluma B foi de 10%. 121
- FIGURA 4.24 – Variação da concentração de contaminantes na distância em função do derramamento de 100 e 500 L de gasolina sem etanol. À 25 m da fonte a concentração foi igual para os dois cenários, ou seja, $\cong 5 \mu\text{g L}^{-1}$ 122

FIGURA 4.25 – Comprimento da pluma em função do aumento da velocidade de fluxo.	123
FIGURA 4.26 – Resultados do cálculo do risco carcinogênico do asfalto fresco com o software Risc 4.	127

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Características físico-químicas que interferem na mobilidade dos compostos BTEX.....	14
TABELA 2.2 – Propriedades físico-químicas da gasolina.....	15
TABELA 2.3 - Valores de solubilidade e K_{oc} para os compostos BTEX.....	25
TABELA 2.4 – Processos envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica.....	26
TABELA 2.5 – Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais.....	28
TABELA 2.6 – Propriedades físico-químicas do etanol.....	31
TABELA 3.1 – Massa inicial de compostos BTEX presentes na fonte no início do derramamento e as máximas concentrações determinadas através da Lei de Raoult.....	53
TABELA 3.2 - Resultados da caracterização do solo saturado.....	57
TABELA 3.3 – Caracterização da água subterrânea.....	58
TABELA 3.4 – Distribuição das campanhas de coletas ao longo de 5 anos de estudo.....	59
TABELA 3.5 - Percentagem de recuperação do “fortificado” obtido para análises dos compostos BTEX e do etanol no CG – HP-5890.....	61
TABELA 3.6 – Dados de entrada utilizados nos modelos de dissolução.....	66
TABELA 4.1 – Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol a partir do monitoramento de concentrações na água subterrânea na região da fonte de contaminação.....	79
TABELA 4.2 – Fluxo de massa acumulado e variação da massa remanescente de contaminantes na fonte ao longo do tempo, em presença de etanol.....	89
TABELA 4.3 – Resultados do ajuste do Modelo de Caixa no período de 0 a 2 anos.....	90
TABELA 4.4 – Comparação entre os coeficientes de dissolução, determinados através do ajuste do Modelo de Caixa, e os calculados analiticamente através da equação 2.27...	92
TABELA 4.5 – Massa de BTEX intemperizada na região da fonte, determinada através do Modelo de Caixa para o período entre 0 e 2,7 anos.....	94
TABELA 4.6 – Resultados do ajuste do Modelo de Caixa no período de 2,7 a 5,7 anos.....	98
TABELA 4.7 – Parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da fonte (λ_f).....	109

TABELA 4.8 – Resultados da integração do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo. Correção efetuada para o etanol e brometo em função da recuperação do traçador brometo.....	114
TABELA 4.9 – Resultados do monitoramento do solo e da água subterrânea em sete áreas que operam o armazenamento de combustíveis e possuem histórico de derramamentos.....	125
TABELA 4.10 – Resultados das análises de asfalto e limites de intervenção para solo contaminado.	126

1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo e a contaminação dos solos e águas subterrâneas

As atividades relacionadas aos diversos seguimentos da indústria do petróleo como a exploração, o refino, o armazenamento e o transporte são responsáveis pela liberação de um grande número de compostos tóxicos no meio ambiente. No Brasil, a exploração e a produção de petróleo são realizadas em bacias terrestres e marítimas. Em função da grande dimensão geográfica do país, os campos petrolíferos não são necessariamente próximos dos terminais e refinarias. Desta forma, tornou-se necessária a criação de uma ampla rede de dutos de distribuição e transporte de petróleo e derivados, além da utilização de embarcações, trens e caminhões, aumentando o número de locais sujeitos a derramamentos. O rompimento de tubovias, que transportam dezenas de metros cúbicos de petróleo por dia, acidentes com caminhões tanque, vagões, embarcações e o vazamento em tanques de armazenamento em refinarias, terminais, bases e postos de serviço automotivos podem liberar no meio ambiente quantidades significativas de petróleo e de derivados como a gasolina com etanol, a gasolina pura, a querosene, o óleo diesel, dentre outros (PEDROZO et al., 2002). Estas ocorrências podem causar impactos ambientais graves, tanto pela magnitude como pela dificuldade de recuperação dos ecossistemas, contaminando o solo, as águas subterrâneas, os corpos hídricos superficiais e o ar atmosférico.

O problema da contaminação e degradação dos solos por atividades antrópicas atinge cerca de 20 milhões de km² em todo o mundo. A Agência Ambiental Européia reporta a existência de 300.000 áreas impactadas por compostos químicos perigosos e uma estimativa de 1,5 milhões de locais com potencial de contaminação (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2004). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental Americana, através do Programa Federal UST (*Underground Storage Tank*), possui um cadastro de mais de 698.000 tanques de armazenamento subterrâneos ativos, na grande maioria, de petróleo e derivados (USEPA, 2004). No período de 1992 a 1994, foram confirmados mais de 447.000 derramamentos e mais de 317.200 remediações efetuadas, sendo que 129.800 locais ainda devem ser remediados

(USEPA, 2004a). Os hidrocarbonetos do petróleo também são responsáveis por 60% das áreas impactadas do Canadá (CCME, 2001).

No Brasil, a DEFENSORIA DA ÁGUA (2004), que integra instituições como o Ministério Público Federal, a Conferência Nacional dos Bispos do Brasil e a UFRJ, apresentou graves denúncias sobre a situação dos recursos no país, ressaltando os problemas relacionados à exploração e à contaminação das águas subterrâneas. Em 17 de março de 2005, a Defensoria da Água entregou à Organização das Nações Unidas um relatório com estimativas sobre a situação das águas no Brasil no período de 2003 a 2004. Em relação às águas subterrâneas, este relatório apresenta graves denúncias sobre a cobiça internacional pelos aquíferos do Brasil, citando o Banco Mundial e o Banco Interamericano de Desenvolvimento como os principais instrumentos utilizados pelos países ricos, através de acordos de “cooperação”, para obtenção de informações estratégicas sobre recursos hídricos. Estas informações são utilizadas para embasar a tomada de decisão de grandes grupos econômicos (ex.: a Nestlé e a Coca-Cola) que vêm comprando terras localizadas sobre as principais fontes de água. O relatório também aponta a existência de mais de 20 mil áreas contaminadas com populações expostas a riscos de saúde, bem como a existência de 15.237 que estão sendo mapeadas pela Secretaria de Vigilância em Saúde, a partir de um acordo com a UNESCO.

De todo país, a Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) é o único órgão de controle ambiental que dispõe de informações detalhadas sobre áreas impactadas, como resultado da aplicação de um programa efetivo de cadastramento. Levantamentos disponibilizados pela CETESB (2004) indicam a existência de 1.336 áreas impactadas no estado de São Paulo. Os principais grupos de contaminantes identificados nestas áreas foram combustíveis líquidos, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), metais e solventes halogenados. Dentre os empreendimentos que se destacaram como responsáveis pelos impactos estão os postos de combustíveis e as indústrias, representando 69 e 18% dos casos, respectivamente. A Figura 1.1 ilustra alguns cenários típicos da contaminação do solo e das águas subterrâneas por diversas fontes de origem antrópica.

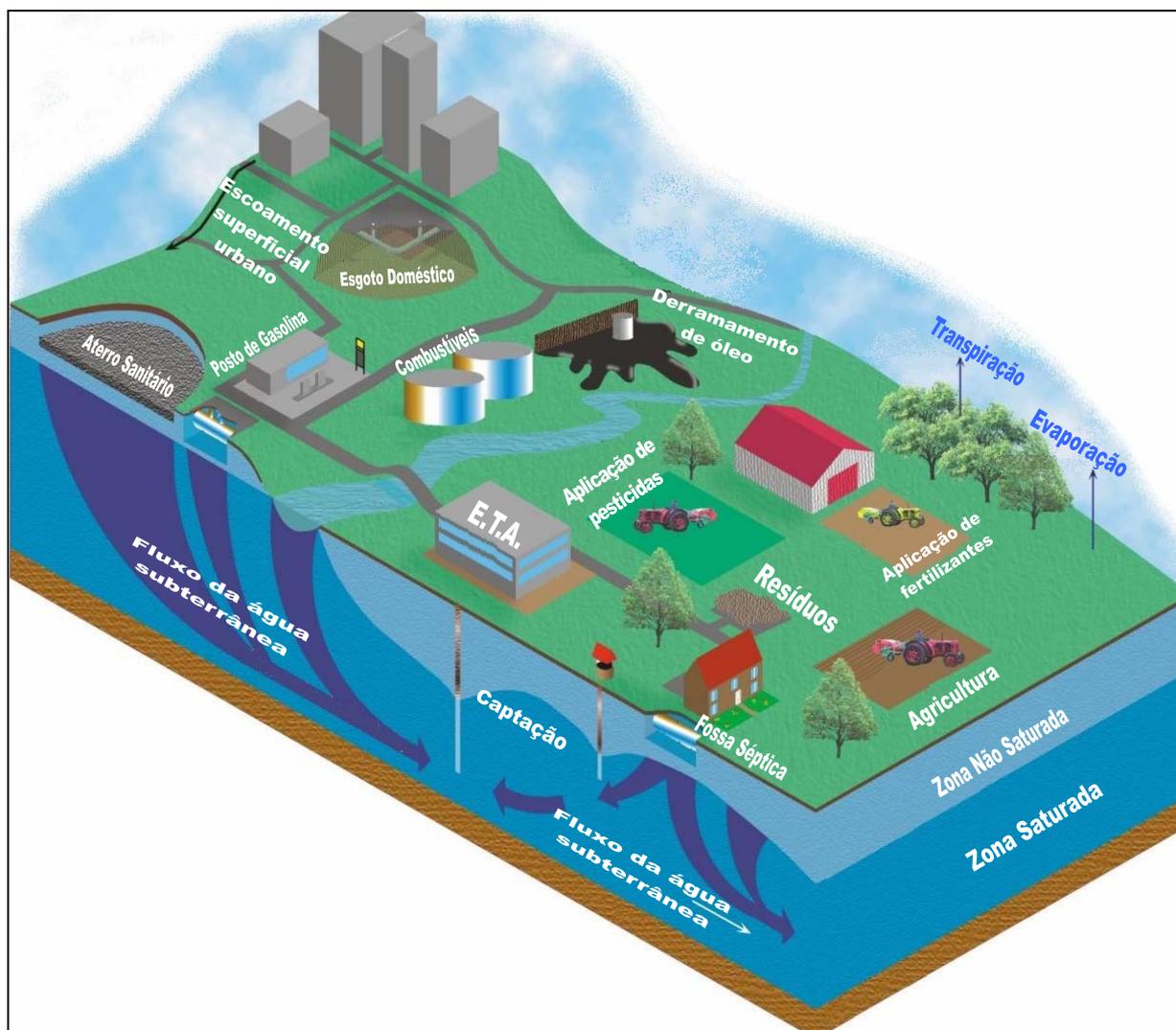


FIGURA 1.1 – Fontes antrópicas de contaminação do solo e das águas subterrâneas.

Apesar da restrição de informações do cenário nacional sobre a real magnitude do problema da contaminação dos solos e águas subterrâneas, estima-se que há um número muito mais elevado de locais impactados, principalmente devido ao grande número de áreas onde são realizadas atividades de exploração, produção e distribuição e armazenamento de petróleo e derivados. Os dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e Gás Natural - 2004, disponibilizado pela ANP (2004), dão um indicativo do perigo potencial. No Brasil existem 9.209 poços de produção de petróleo e de gás natural, dos quais 8.439 encontram-se em terra, apesar de 83% do petróleo produzido ser obtido através de campos marítimos. As 13 refinarias nacionais têm capacidade de refino efetiva de $324.600 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ e capacidade de armazenamento total de aproximadamente 10 milhões de metros cúbicos. Para viabilizar a movimentação de petróleo,

seus derivados e álcool etílico no território nacional, existem 45 terminais aquaviários, 24 terminais terrestres e 9 centros coletores de álcool. A capacidade total de armazenamento destes terminais é de 10,6 milhões de metros cúbicos distribuída em 1.147 tanques. A infra-estrutura dutoviária nacional é composta de 420 dutos destinados à movimentação de petróleo, derivados, gás natural e outros produtos, totalizando 15,1 mil quilômetros de extensão. A infra-estrutura de distribuição de combustíveis é composta por 458 bases e 31.434 postos de abastecimento, dos quais 32% são de bandeira branca (pode ser abastecido por qualquer distribuidora) e 17% são da PETROBRAS DISTRIBUIDORA. A produção de petróleo no Brasil é de mais de 1,5 milhões de barris por dia, sendo que o incremento na produção, em relação aos últimos 10 anos, foi superior a 200%. As vendas nacionais pelas distribuidoras de combustíveis no país no ano de 2003 movimentaram volumes de diesel, gasolina tipo C (gasolina comum com adição de álcool etílico anidro) e álcool (anidro e hidratado) iguais a 36, 21 e 3 milhões de metros cúbicos, respectivamente.

Águas subterrâneas no abastecimento público

A escassez de recursos hídricos associada ao crescimento populacional e à poluição ambiental são motivos de grande preocupação por parte da comunidade internacional. Esta situação é reconhecida pela Organização das Nações Unidas como a “Crise Mundial da Água” (UNITED NATIONS, 2003a). Esta preocupação motivou a ONU a definir o período de 2005 a 2015 como o “Decênio Internacional para a Ação – Água Fonte de Vida”, com objetivo de estimular a execução de programas e projetos relacionados com a preservação de recursos hídricos (UNITED NATIONS, 2005). A importância das águas subterrâneas como uma das principais fontes de suprimento de água potável justifica a preocupação com a preservação dos aquíferos e a busca de alternativas para minimização de impactos causados por empreendimentos potencialmente poluidores, como a indústria do petróleo. Segundo dados do Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas (MORRIS, 2003), na Europa os sistemas de abastecimento de água, dependem em 75% da água subterrânea. Em países como a Dinamarca, Suécia, Bélgica, Alemanha e Áustria, as captações subterrâneas representam 90% das fontes de abastecimento. A água subterrânea abastece 100% dos núcleos urbanos da Argélia, 58% do Irã e 50% dos Estados Unidos. Entre 1,5 e 2,7 bilhões de pessoas no mundo são servidas pelas águas subterrâneas.

Apesar do Brasil ser um país privilegiado com imensos sistemas hídricos superficiais como os da Bacia Amazônica, grande parte da água de abastecimento é proveniente de

mananciais subterrâneos. Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, em 62% dos municípios brasileiros as captações de água de abastecimento são subterrâneas (BIO, 2002). No caso do Estado de São Paulo, 71,6% dos municípios são abastecidos por aquíferos total ou parcialmente (CESTESB, 1997). Atualmente, considerando o aumento do número de poços outorgados pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica de São Paulo (DAEE), a CETESB estima que essa porcentagem de uso seja muito maior.

A principal reserva estratégica de água doce da América do Sul e um dos maiores sistemas aquíferos do mundo é o aquífero Guarani. Esta reserva possui um potencial explotável de 40 quilômetros cúbicos por anos. No Estado de São Paulo, o Guarani é explorado por mais de 1.000 poços e ocorre numa faixa no sentido sudoeste-nordeste. Sua área de recarga ocupa cerca de 17.000 Km² onde se encontra a maior parte dos poços. Esta área é a mais vulnerável e deveria ser objeto de programas de planejamento e gestão ambiental permanentes para se evitar a contaminação da água subterrânea e os impactos da sobreexploração do aquífero (SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2004). O problema da sobreexploração do aquífero Guarani pode ser observado no município de Ribeirão Preto (SP), que é uma das localidades onde o aquífero chega mais perto da superfície. Há 50 anos, para se conseguir água não era necessário cavar mais de 35 metros. Hoje, é necessária que a perfuração seja de no mínimo 75 metros, o que é um sinal de alerta, pois o nível do aquífero está rebaixando em função do excesso de poços perfurados, que são mais de 400 (ABAS, 2005).

Importância da avaliação de risco de áreas impactadas

A remediação de solos e águas subterrâneas impactadas por derramamentos de petróleo e derivados é uma atividade que, geralmente, envolve altos custos e longos períodos de tempo. Em média o custo de remediação de um posto de serviço automotivo nos EUA é da ordem de 100 mil dólares. Este custo pode elevar-se a 250 mil dólares no caso de contaminação da água subterrânea (CATALDO e MOYER, 2001). Na Europa, alguns países mantêm fundos para recuperação de áreas impactadas, onde os custos de remediação de uma área variam de 2 a 35 Euros per capita (EEA, 2003). Conforme apresentado no Seminário sobre Remediação *In situ* realizado pelo Instituto Ekos Brasil em 2004, o custo de remediação de uma área contaminada em uma região central de uma cidade custa em média 20% do valor do terreno recuperado.

Devido aos altos custos envolvidos no processo de recuperação de uma área impactada, a tomada de decisão sobre as metas de remediação geralmente é baseada nos resultados obtidos em

Avaliações de Riscos a Saúde Humana e ao Meio Ambiente. Dentro de um processo decisório, a avaliação de riscos fornece o embasamento científico necessário para tomada de decisões que priorizem as áreas a serem remediadas em função do risco admissível para o local. De acordo com esta abordagem, os recursos financeiros disponíveis podem ser utilizados em função do risco que cada área representa à saúde pública e ao meio ambiente. Trata-se de um instrumento de gestão ambiental utilizado para definição do perigo potencial para saúde humana e para o meio ambiente, antes mesmo da ocorrência de derramamentos, auxiliando a definição de planos de emergência e contingência (PEDROZO et al., 2002). Com exceção do Estado de São Paulo, que possui uma proposta de metodologia de avaliação de risco em caráter preliminar, no Brasil não há metodologias regulamentadas. Desta forma, os órgãos de controle ambiental têm aceitado e recomendado avaliação de riscos baseadas nas metodologias de outros países como Estados Unidos, Canadá, Alemanha e Holanda. Uma das principais referências metodológicas utilizadas no Brasil para derramamentos de petróleo e derivados é a norma americana ASTM E1739-95 (*Standard Guide for Risk-based Corrective Action for Petroleum Releases*), também conhecida como metodologia RBCA (Ação Corretiva Baseada no Risco). Segundo esta metodologia, o risco é definido como sendo a probabilidade de um indivíduo em uma população sofrer efeitos adversos em função da exposição aos contaminantes, considerando as principais vias de exposição, ou seja, o contato dérmico, a ingestão ou a inalação de vapores e poeira.

Intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo e a avaliação de risco

Para a avaliação do risco de uma área impactada por derramamentos de petróleo e derivados, são necessárias informações sobre a distribuição espacial e temporal dos contaminantes no solo e nas águas subterrâneas, dados sobre os níveis de exposição dos receptores potenciais e informações da toxicidade dos compostos químicos de interesse (USEPA, 1989; ASTM, 1995). A determinação das concentrações dos contaminantes é efetuada através de investigações ambientais que envolvem análises químicas do solo e da água subterrânea (AFCEE, 1998; CETESB, 2001). Em geral, a investigação ambiental é realizada de forma a detectar os compostos de maior toxicidade e mobilidade no meio ambiente. No caso de impactos ocasionados por derramamentos de gasolina e óleo diesel, os principais compostos investigados são os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e os compostos semivoláteis, conhecidos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (POTTER et al., 1998). Considerando que a quantificação do risco depende dos valores

de concentração dos hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos, qualquer variação na composição química do combustível derramado pode alterar os resultados da avaliação de risco.

Alguns estudos como os de DOUGLAS et al. (1996), ALVAREZ et al. (1996), KAMPBELL et al. (2000) e AFCEE (2003) têm demonstrado que a composição de combustíveis como a gasolina, presentes no solo e na água subterrânea de áreas impactadas, pode variar ao longo do tempo. Isto pode ocorrer porque os hidrocarbonetos do petróleo podem estar sujeitos a um conjunto de processos naturais combinados que reduzem a persistência, a mobilidade e a massa dos contaminantes no meio ambiente. Este conjunto de processos inclui a dissolução, a biodegradação e a volatilização, e recebe a denominação de intemperismo ou atenuação natural. A avaliação da intemperização de hidrocarbonetos do petróleo presentes em fontes de contaminação é de grande importância para a avaliação de risco de áreas impactadas e na tomada de decisão sobre a adoção de medidas de remediação. Sabe-se que a formação de plumas de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos em águas subterrâneas está associada à dissolução de compostos químicos a partir do produto derramado, como a gasolina, o óleo diesel, o petróleo, etc. A extinção da massa de hidrocarbonetos do petróleo na fonte pelo intemperismo natural, ou mesmo devido à utilização de processos de remediação ativa, implica na redução do fluxo de massa de contaminantes da fonte para a fase dissolvida, reduzindo a concentração e a extensão das plumas de contaminação (API, 2003). A ocorrência do intemperismo da fonte pode influenciar diretamente os resultados da avaliação de risco, considerando que o cálculo do risco carcinogênico e o índice de perigo para compostos não carcinogênicos dissolvidos nas águas subterrâneas dependem da distribuição espacial dos contaminantes.

Uma questão que tem grande influência na variação da concentração dos hidrocarbonetos do petróleo no aquífero é a presença de etanol na gasolina comercial brasileira. Alguns estudos (CORSEUIL e FERNANDES, 1999; POWERS et al., 2001 e CORSEUIL et al. 2004) têm demonstrado que a presença do etanol em derramamentos subsuperficiais pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo através do efeito co-solvência. Além disso, o etanol quando está presente no aquífero junto com as plumas de hidrocarbonetos do petróleo, torna-se o substrato preferencial inibindo a biodegradação dos compostos BTEX (CORSEUIL et al. 1998). Estes estudos concluíram que maiores concentrações de hidrocarbonetos poderão ser transferidas à água subterrânea devido ao efeito co-solvência, e maiores extensões de plumas de

hidrocarbonetos poderão ser encontradas em função do etanol ser biodegradado preferencialmente. Em consequência disto poderá haver incremento no risco associado à área impactada. Contudo, até o momento não foi realizado nenhum estudo sobre os efeitos do etanol sobre a intemperização da fonte de contaminação.

A inclusão do etanol na matriz energética brasileira iniciou na década de 70 com o programa Proálcool, sendo efetivada a substituição da gasolina pelo etanol em meio à crise dos preços do petróleo. Desde então, o etanol proveniente da cana-de-açúcar é usado como combustível no País na forma de etanol hidratado em carros a álcool, álcool anidro em carros à gasolina, ou em misturas de qualquer fração em carros flexíveis (bi-combustíveis). A adição de etanol na gasolina aumenta a octanagem da mistura e melhora a eficiência da combustão, minimiza a demanda interna de gasolina no país e reduz as emissões de gases do efeito estufa (MCT, 2002). Atualmente o Brasil é o maior produtor de etanol do mundo e também é o primeiro país a autorizar o voo de um avião cujo combustível é etanol anidro. O avião Ipanema, para utilização na agricultura, começou a ser produzido em 2004 pela NEIVA, indústria subsidiária da Embraer. O Governo Federal, através do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool, tem determinado a adição de etanol anidro na gasolina comercial brasileira para veículos automotores em proporções que variam de 20 a 25% ($\pm 1\%$) em volume (BRASIL, 2003). Em outros países, como o Canadá e Estados Unidos, o etanol tem sido adicionado à gasolina em menores proporções. Em alguns estados americanos o etanol tem sido usado em proporções que variam de 5 a 85% (AMERICAN COALITION FOR ETHANOL, 2004). O Japão regulamentou a adição de 3% de etanol na gasolina no ano de 2003. A Austrália pretende, de forma não obrigatória, permitir a adição de 2 a 10% de álcool na gasolina. Outros países como a China, a Índia e a Tailândia, estão estudando a alternativa de utilização deste combustível, o que indica uma forte tendência de produção deste combustível para atender a demanda mundial.

Motivação

Este trabalho foi motivado pela ausência de informações em escala de campo relacionadas a intemperização de fontes de contaminação em áreas impactadas por derramamentos de gasolina e etanol, e a influencia da intemperização das fontes sobre o risco aos receptores humanos e ecológicos. O conhecimento da taxa de intemperização da concentração dos contaminantes na fonte é uma informação importante para a quantificação do risco através de simulações matemáticas e para a definição de estratégias de recuperação das áreas impactadas. Considerando

a crescente demanda interna de etanol e a incorporação deste combustível na matriz energética internacional, juntamente com os derivados de petróleo, torna-se de fundamental importância a realização contínua de pesquisas científicas que investiguem os aspectos positivos e negativos da utilização deste combustível.

Este trabalho é parte integrante dos estudos que vem sendo desenvolvidos em parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A., há mais de 10 anos, onde são investigados os efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais por derivados de petróleo. Os dados deste estudo foram obtidos através de monitoramentos de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira (24% de etanol) realizado na área experimental da Fazenda Ressacada em Florianópolis - SC, durante o período de dezembro de 1998 a agosto de 2004, onde ainda estão sendo realizados monitoramentos através de um novo convênio firmado com a PETROBRAS.

Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar como a intemperização dos compostos BTEX na fonte de contaminação em derramamentos de hidrocarbonetos do petróleo pode influenciar o risco à saúde de receptores humanos expostos à água subterrânea contaminada, principalmente nos casos de contaminação por gasolina comercial brasileira que contém 24% etanol.

Os objetivos específicos foram:

- a) Avaliação da ocorrência intemperização dos compostos BTEX da gasolina (24% etanol) na região da fonte através da determinação do fluxo de massa de contaminantes num período de monitoramento de 5,7 anos;
- b) Determinação da influência do etanol presente na gasolina brasileira sobre a cinética de intemperização dos compostos BTEX da fonte;
- c) Determinação da associação entre a persistência dos compostos BTEX na fonte de contaminação e a extensão de plumas de contaminação;
- d) Realização de simulações matemáticas (Modelo SCBR - Solução Corretiva Baseado no Risco) com as informações do experimento controlado da Ressacada para determinação

da influência da remoção da massa da fonte e da presença do etanol na variação do comprimento da pluma em presença de etanol.

- e) Avaliação da ocorrência da intemperização em áreas impactadas, com histórico de derramamentos de combustíveis, e determinação da intemperização do asfalto utilizado na pavimentação de estradas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caracterização dos contaminantes

Em uma área impactada por derramamentos de petróleo e derivados, o tipo de composto químico tóxico liberado para o meio ambiente (solo, água subterrânea, água superficial ou ar) está relacionado à composição dos produtos que originaram a contaminação. O petróleo é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, sendo que os hidrocarbonetos podem representar mais de 90% de sua composição (ZILIO e PINTO, 2002). A gasolina é um subproduto do petróleo obtido através de destilação em refinarias. Sua composição inclui uma variedade de hidrocarbonetos, como parafinas, olefinas, cicloparafinas e aromáticos, podendo variar de acordo com o método de extração, com a composição do petróleo e com os tipos de aditivos inseridos. Do ponto de vista ambiental, os hidrocarbonetos aromáticos são os compostos orgânicos mais importantes na investigação e avaliação de risco de áreas impactadas por derramamentos de petróleo e derivados (AFCEE, 1994; ASTM, 1995; EPA, 2002)

2.1.1 Hidrocarbonetos do petróleo

Os hidrocarbonetos são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em vários tipos de configurações estruturais, basicamente divididos em dois grupos, os alifáticos e os aromáticos. Na classificação estrutural dos alifáticos existem quatro classes denominadas alcanos, alquenos, alquinos e cicloalcanos. Os aromáticos são divididos em monoaromáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (POTTER e SIMMONS, 1998). A Figura 2.1 representa a relação estrutural dos hidrocarbonetos presentes no petróleo.

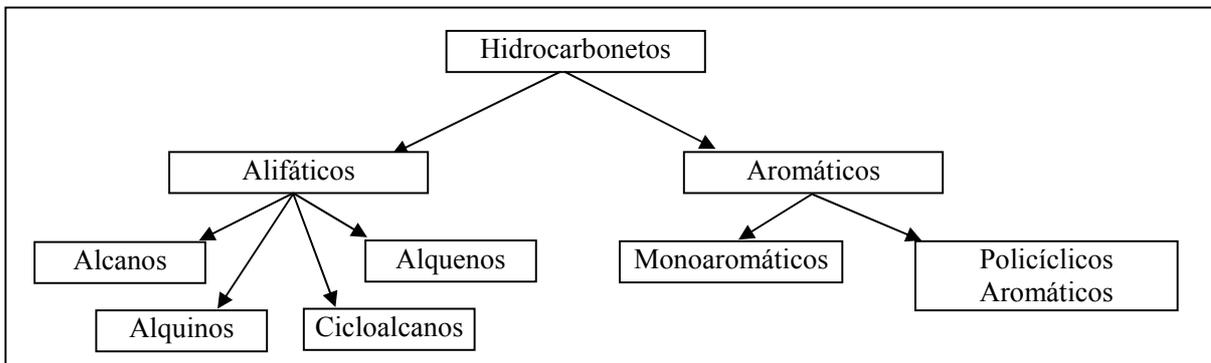


FIGURA 2.1 – Relação estrutural dos hidrocarbonetos do petróleo.

FONTE: Adaptado de POTTER e SIMMONS (1998).

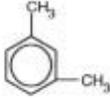
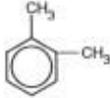
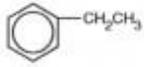
No contexto da contaminação ambiental, o conjunto de hidrocarbonetos presentes em uma amostra de petróleo ou de seus derivados costuma receber a denominação técnica de Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (TPH - *Total Petroleum Hydrocarbons*). Os TPH são definidos como a soma dos compostos alifáticos e aromáticos (WEISMAN, 1998; XIE et al., 1999). Na investigação ambiental o parâmetro TPH tem grande importância como indicador de poluição ambiental por derramamentos de petróleo e derivados. No entanto, a tomada de decisão sobre a remediação de locais contaminados não deve ser realizada somente através de análises de TPH, o que poderia acarretar na superestimação do risco da contaminação e aumento dos custos de remediação, sem melhoria efetiva da qualidade ambiental (AFCEE, 1994; WEISMAN, 1998; ASTM, 1995). Isto é justificado por que os TPH constituem várias classes de compostos de composição físico-química e concentração muito variada, incluindo a presença de hidrocarbonetos inertes e de baixa mobilidade no meio ambiente. Desta forma, a USEPA (2003c) recomenda que a avaliação de risco seja realizada em relação a cada hidrocarboneto individualmente, considerando as características específicas de cada contaminante, como a toxicidade e a mobilidade.

A avaliação de riscos toxicológicos tem sido realizada através do monitoramento de compostos de maior mobilidade e de maior toxicidade no meio ambiente. Dentre estes, estão os do grupo BTEX, representado pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os isômeros xilenos (isômeros *orto*, *para* e *meta*), e 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH - *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Nos Estados Unidos, o *TPH Criteria Work Group*, orienta que o monitoramento de hidrocarbonetos para avaliação de risco seja realizado considerando a presença

de compostos cancerígenos e não cancerígenos, sendo que para os hidrocarbonetos não cancerígenos podem ser monitorados por grupos ou frações de compostos com características de toxicidade e mobilidade semelhantes (VORHEES et al., 1999).

A mobilidade dos hidrocarbonetos do petróleo no solo, na água e no ar é definida em função das suas características físico-químicas como o peso molecular, a solubilidade, a polaridade, a densidade e os coeficientes de distribuição (SCHWARZENBACH, 1993). O peso molecular afeta a densidade e a solubilidade do composto orgânico em água. A solubilidade, definida como sendo a máxima concentração de um composto químico em água considerando a influência da temperatura, tem grande importância na distribuição dos contaminantes para água subterrânea. A polaridade está associada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, o que influencia na distribuição dos contaminantes para a água. Os BTEX são compostos apolares e, portanto, hidrofóbicos. A densidade relativa é a relação entre a densidade do composto e a densidade da água. A densidade relativa influencia a flotação dos compostos químicos. O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é a relação entre a concentração de um composto orgânico dissolvido em um sistema de duas fases (octanol e água) em equilíbrio. O K_{ow} também é uma medida da hidrofobicidade, pois quanto maior o K_{ow} mais apolar é o composto. A pressão de vapor é a pressão parcial de um gás em equilíbrio em relação a um composto em estado sólido ou líquido. Quanto maior a pressão de vapor, maior será o potencial de evaporação de um composto químico. A constante da Lei de Henry é uma propriedade que expressa o particionamento de um composto químico entre o ar e a água. Altos valores da constante de Henry indicam a tendência do composto particionar para o ar. A Tabela 2.1 apresenta a lista dos principais propriedades que interferem na mobilidade dos composto BTEX no meio ambiente.

TABELA 2.1 – Características físico-químicas que interferem na mobilidade dos compostos BTEX.

Características	Benzeno	Tolueno	<i>m</i> -Xileno	<i>o</i> -Xileno	<i>p</i> -Xileno	Etilbenzeno
Estrutura química						
Fórmula	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Peso molecular [g/mole] (a)	78,1	92,4	106,16	106,2	106,2	106,2
Solubilidade em água a 25°C [mg.L ⁻¹] (b)	1750	515	158	175	198	152
Pressão de vapor a 20° C [mm Hg] (c)	95,2	28,4	8,0-	6,6	7,0	9,5
Densidade relativa a 20° C (d)	0,8765	0,8669	0,8642	0,8802	0,8610	0,8670
Coefficiente de partição octanol-água a 20° C [log Kow] (e)	2,13	2,69	3,20	2,77	3,15	3,15
Constante de Henry a 25° C [atm m ³ mole ⁻¹] (c)	2,29E-03	6,25E-03	5,2E-03	5,27E-03	5,2E-03	7,69E-03
Polaridade (f)	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar	Apolar

FONTE: (a) VERSCHUEREM, 1983; (b) ASTM, 1994; (c) USEPA, 1989; (d) HOWARD, 1990; (e) LYMAN, 1992; (f) SCHWARZENBACH, 1993.

2.1.2 Gasolina comercial brasileira

A formulação da gasolina básica (sem oxigenados) pode demandar a utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como a nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), a nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), a nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), a nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), dentre outras (PETROBRAS, 2004). Dados fornecidos pela PETROBRAS (1997) sobre a caracterização da gasolina indicaram a presença de etanol em concentração de 22% em volume e o percentual em peso dos compostos BTEX de 11,4%. Também a partir de informações da PETROBRAS do ano

de 1997, PENNER (2000) cita um percentual em peso de aromáticos igual a 19,6% sendo que deste valor o percentual de BTEX na gasolina (22% de etanol) foi de 11,0%. Destaca-se que os resultados analíticos obtidos da caracterização da gasolina podem variar de amostra para amostra, considerando a possibilidade de volatilização de alguns compostos, a técnica analítica empregada, a origem da amostra e a fração de etanol presente. A Tabela 2.2 apresenta as propriedades físico-químicas da gasolina pura e do etanol. A Figura 2.2 ilustra a distribuição da composição da gasolina comercializada no Brasil em 1997.

TABELA 2.2 – Propriedades físico-químicas da gasolina.

Propriedades	Etanol	Gasolina
Fórmula	C ₂ H ₅ OH	C ₄ a C ₁₂
Peso molecular (g mol ⁻¹)	46,07	100,0 a 105,0
Densidade relativa a 20/24°C (g mL ⁻¹)	0,79	0,72 a 0,78
Viscosidade cinemática a 20°C (centipoise)	1,19	0,37 a 0,44
Pressão de vapor (mm Hg)	118,9	413,0 a 775,0
Ponto de fâisca (°C)	12,78	-42,78

Fonte: Adaptado de API (1993).

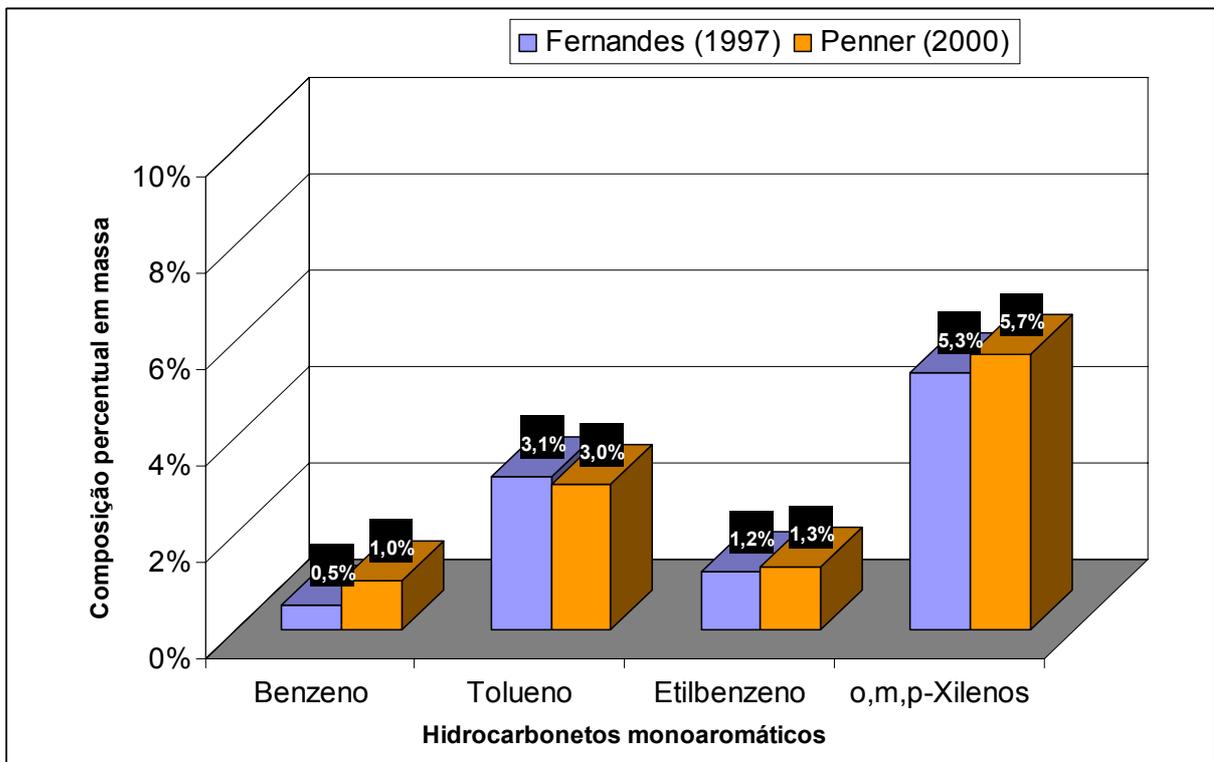


FIGURA 2.2 – Percentual em peso de compostos BTEX presentes na gasolina brasileira contendo 22% de etanol, conforme análises realizadas pelo CENPES / PETROBRAS em 1997. Os resultados analíticos foram citados por FERNANDES (1997) e PENNER (2000).

Historicamente, combustíveis como a gasolina e o óleo diesel têm recebido a adição de substâncias detergentes, dispersantes, antioxidantes, anticongelantes e oxigenantes que podem ter importância ambiental significativa. Dentre os aditivos mais comumente utilizados na gasolina brasileira a partir da década de 30 estão o chumbo tetra-etila, o etanol, o MTBE (éter metil-terc-butílico) e o metanol. O chumbo tetra-etila era utilizado em mistura com a gasolina como antidetonante, com o objetivo de aumentar a capacidade da gasolina em suportar a compressão sem explodir espontaneamente, aumentando o percentual de isoctano na mistura, ou seja, sua octanagem. Em função dos graves problemas causados à saúde humana e ao meio ambiente, o chumbo tetra-etila foi substituído alternativamente pelo etanol. O Brasil foi um dos países pioneiros a proibir a utilização do chumbo como aditivo para a gasolina, sendo totalmente banido a partir de 1992 (ANP, 2003). O uso do etanol na gasolina iniciou em 1931, em uma proporção de 5% em volume como um aditivo antidetonante. Desde então, este percentual tem se elevado a concentrações que variam de 20 a 25% ($\pm 1\%$) em volume (BRASIL, 2003), sendo também

utilizado como combustível puro na forma de etanol hidratado a 95,5°GL (MCT, 2002), ou em automóveis bi-combustíveis. No entanto, na década de oitenta ocorreram crises no abastecimento do etanol e assim surgiram portarias permitindo o uso de outros aditivos em algumas regiões. Isto propiciou o uso do MTBE no Rio Grande do Sul (GROSJEAN et al., 1998) e a utilização do metanol em 1989 na gasolina brasileira (SANTOS et al., 2000). Com a regularização do abastecimento e a obrigatoriedade da adição do etanol na gasolina, o uso do MTBE e do metanol foram limitados. Atualmente, o MTBE é produzido em refinarias nacionais com a finalidade de exportação.

2.2 Distribuição dos hidrocarbonetos do petróleo na subsuperfície

A contaminação dos aquíferos por derramamentos de petróleo e derivados pode ser representada através do modelo conceitual ilustrado na Figura 2.3. Neste modelo é apresentado o caso de rompimento de um duto e a liberação de combustível. Durante o derramamento, a maior parte do combustível (ex.: gasolina, óleo diesel, diesel marítimo, óleo de ciclo leve – *LCO*, querosene, etc.) escoou ou se acumula na superfície do terreno, uma fração menor é transferida para atmosfera, o restante se infiltra através do solo podendo alcançar as águas subterrâneas. No caso de um derramamento de gasolina, os compostos imiscíveis de densidade relativa menor que a água tenderão a flutuar no topo do lençol freático, e devido à baixa solubilidade, permanecerão como uma fase denominada LNAPL. O LNAPL é denominado líquido leve de fase não aquosa (*light nonaqueous-phase liquid*), também chamado de fase livre, LNAPL móvel, LNAPL não residual ou produto puro (MERCER e COHEN, 1990). A migração, a distribuição e a persistência do LNAPL na subsuperfície são governadas por fatores como o volume e a área derramada, a taxa de liberação dos contaminantes, a litologia local, a permeabilidade do solo, a porosidade, a pressão do fluido acima e abaixo do nível d'água e flutuações do nível d'água no aquífero (MERCER e COHEN, 1990; PFANNKUCH, 1984). Na zona não saturada do solo (zona vadosa) o movimento do LNAPL é controlado inicialmente pela densidade e viscosidade do contaminante que se move verticalmente em direção ao nível freático sob força da gravidade (HUNT et al., 1988 e NEWELL et al., 1995). A partir da superfície do solo o LNAPL migra pela zona não saturada do solo, percorrendo caminhos preferenciais, preenchendo fraturas e os espaços intersticiais menores, podendo atingir a água subterrânea. Heterogeneidades subsuperficiais podem causar o espalhamento lateral e a retenção do produto puro em lentes

durante a migração. Forças interfaciais (ex.: tensão superficial entre o solo-ar e solo-água e o LNAPL) e as forças capilares podem gerar massas residuais de LNAPL que ficam retidas nos poros do solo por longos períodos, da ordem de décadas ou séculos (POWERS et al., 1991; SEAGREN et al., 1993). Desta forma, as massas residuais podem se tornar fontes de contaminação da água subterrânea por longos períodos via infiltração por lixiviação (SEAGREN et al., 1993).

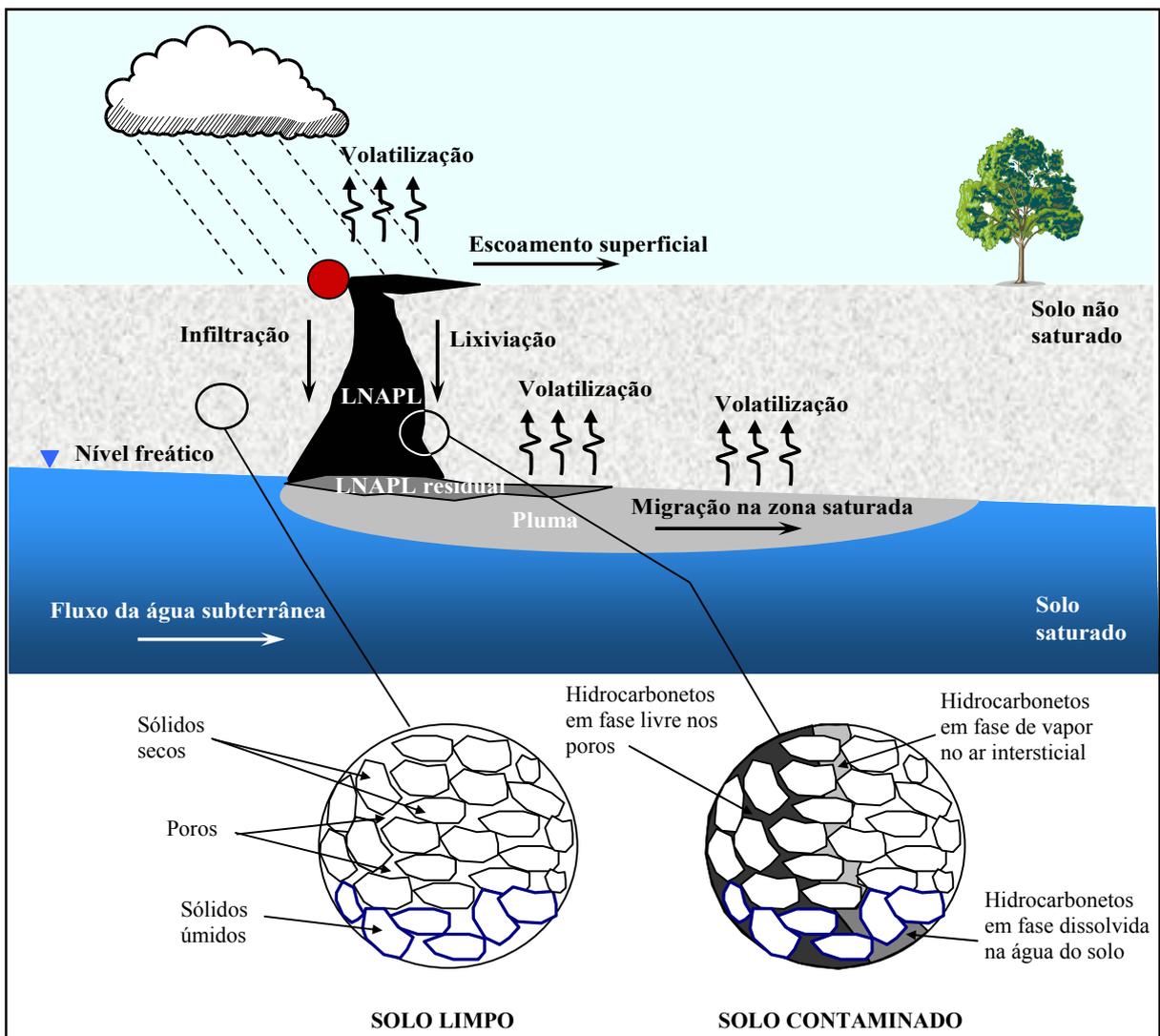


FIGURA 2.3 – Representação esquemática de um derramamento de hidrocarbonetos do petróleo e a migração dos contaminantes no aquífero.

FONTE: Adaptado de BEDIANT (1994).

Se o LNAPL for liberado em profundidade ou em volume suficiente para alcançar a água subterrânea, a fração de LNAPL móvel se espalhará lateralmente formando uma poça flutuante

na região da franja capilar, acima do nível d'água. (VOUDRIAS et al., 1994). Com as flutuações sazonais do nível freático devido à recarga pela chuva, ou em função de bombeamentos locais, poderá ocorrer um espalhamento vertical com dimensão da variação do nível freático (VOUDRIAS et al., 1994). A Natureza imiscível do LNAPL pode causar a presença de glóbulos de produto puro que ficam retidas na zona saturada do solo, podendo ser remobilizadas com a elevação do nível d'água no aquífero (YANG et al., 1995).

A fração residual do LNAPL é um importante elemento a ser considerado na remediação dos aquíferos. Dependendo do tipo de solo e do tipo de contaminantes pode haver uma grande variação na saturação do solo por LNAPL, mas geralmente ocorre na faixa de 40 a 50% (HUNTLEY et al., 1994 e SAUCK, 2000). KUEPER et al. (1989) observou variações na saturação do solo por LNAPL entre 1 e 38%. A recuperação do LNAPL no solo apresenta grandes dificuldades, sendo que na maioria dos casos, apenas 25 a 35% do produto livre é recuperado das fontes de contaminação através dos métodos convencionais de recuperação, sendo que o restante fica retido no meio poroso (FARR et al., 1996). Em locais onde maiores eficiências são alcançadas, ainda resta um percentual de produto denominado LNAPL residual. O fluxo contínuo da água subterrânea sobre a fase livre e a precipitação atmosférica faz com que haja uma transferência de massa de hidrocarbonetos de maior solubilidade para a água, formando uma pluma de contaminantes, denominada fase dissolvida (BEDIENT, 1994; WIEDEMEIER et al., 1999).

A análise de mais de uma centena de áreas contaminadas no estado americano do Texas revelou que as fontes de contaminação apresentavam em média área de 630 m². A espessura do solo afetado era igual a 3,5 m, a profundidade da contaminação de 1,5 m, espessura de LNAPL de 0,5 m e a espessura da água subterrânea afetada igual a 3,5 m (MACE et al., 1997). No caso do Brasil, poucas informações foram encontradas sobre o número de áreas impactadas e nenhum dado a respeito das características das fontes de contaminação.

2.3 Transporte e transformação de contaminantes em fase dissolvida

Enquanto ocorre a dissolução dos hidrocarbonetos do petróleo mais solúveis presentes na fonte de contaminação, há a formação de uma pluma de compostos dissolvidos. A variação espacial e temporal da concentração dos contaminantes em plumas de contaminação é função dos mecanismos de transporte (advecção, dispersão e sorção) e transformação (biodegradação). A

FIGURA 2.4 ilustra como os mecanismos de transporte e transformação influenciam a concentração dos contaminantes dissolvidos considerando a liberação de hidrocarbonetos do petróleo em pulso (Caso “A”) e continuamente (Caso “B”), sem a presença de etanol. O caso “A” representa o caso da remoção completa da fonte de contaminação, permanecendo a pluma de compostos dissolvidos. O caso “B” representa o cenário de uma liberação contínua de hidrocarbonetos do petróleo, fornecendo um aporte contínuo de contaminantes para a formação de uma pluma. A influência da presença do etanol sobre os mecanismos de transporte e transformação dos hidrocarbonetos do petróleo é discutida no item 2.4.

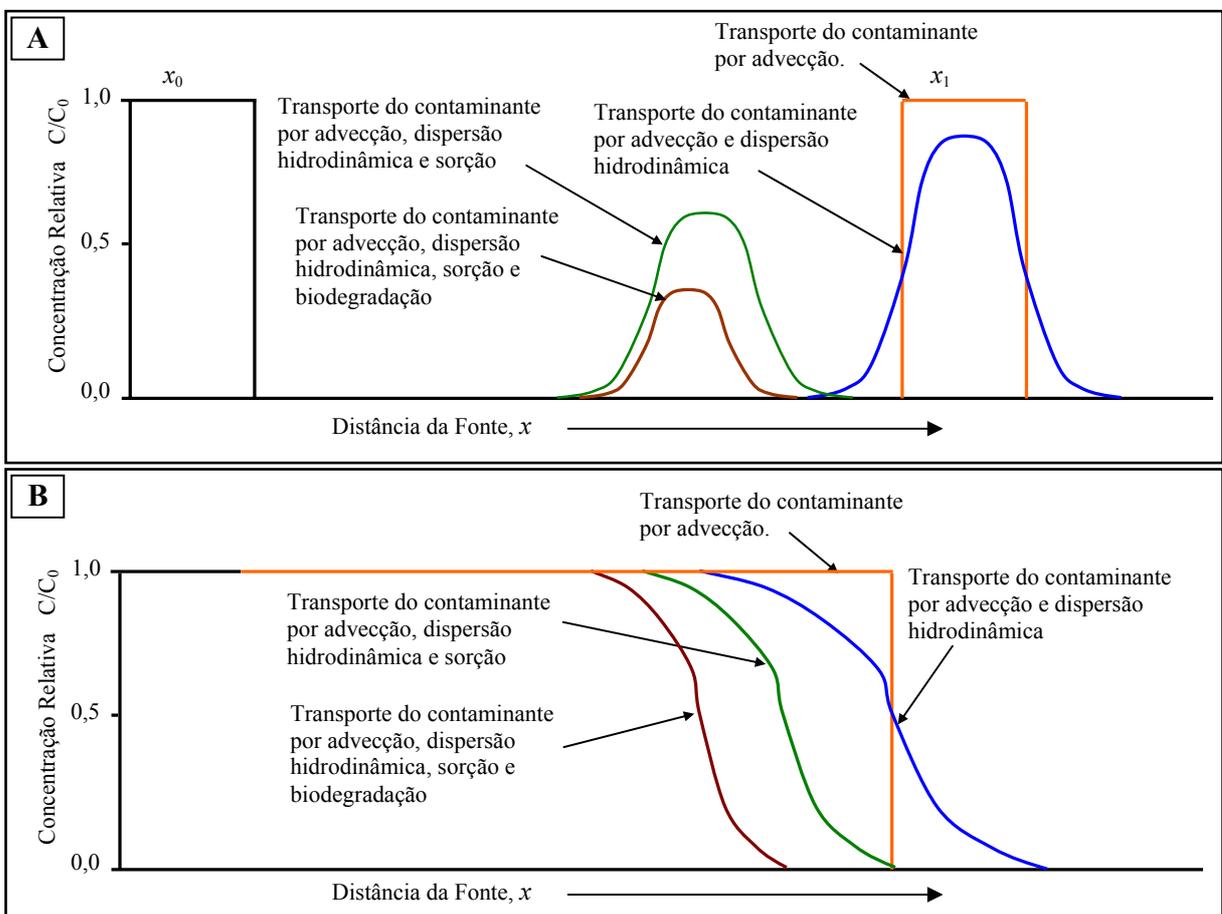


FIGURA 2.4 – Variação da concentração de contaminantes em função de um fluxo unidimensional em pistão associado aos mecanismos de advecção, dispersão sorção e biodegradação. Os casos “A” e “B” ilustram a liberação de contaminantes em uma fonte em pulso e em uma fonte contínua, respectivamente.

FONTE: Adaptado de WIEDEMEIER et al. (1999).

2.3.1. Advecção

A advecção é um dos mecanismos de maior influência na migração de contaminantes (MACKAY et al., 1985). Através da advecção o soluto (contaminante dissolvido) é transportado com o fluxo da água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso, conforme representado pela equação 2.1. Este transporte depende das propriedades do aquífero tais como: porosidade efetiva (η_e), gradiente hidráulico (dh/dL) e da condutividade hidráulica (K) (BEDIENT et al., 1994).

$$v_x = \frac{K}{\eta_e} \cdot \frac{dh}{dL} \quad (2.1)$$

A equação unidimensional que representa a variação da concentração do soluto em função do tempo considerando o transporte advectivo é descrita por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

onde C concentração do contaminante, t é o tempo, v_x é a velocidade da água subterrânea e x é a distância ao longo do caminho de fluxo.

2.3.2. Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é outro importante mecanismo de transporte dos compostos dissolvidos, pois resulta no espalhamento vertical, transversal e longitudinal da pluma de contaminantes em função da dispersão mecânica e da difusão molecular (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998).

A dispersão mecânica pode ser expressa matematicamente pelo produto da dispersividade longitudinal (α_x) pela velocidade da água subterrânea (v_x):

$$\text{Dispersão Mecânica} = \alpha_x \cdot v_x \quad (2.3)$$

Este mecanismo é definido como a mistura ocasionada pelas variações locais da velocidade no meio poroso (solo saturado), que é influenciado basicamente por três processos (WIEDEMEIER et al., 1995). O primeiro processo é a variação da velocidade do fluxo através dos poros de vários tamanhos (Figura 2.5-A). À medida que a água subterrânea passa através de um meio poroso, flui mais lentamente através de poros grandes do que através de poros

pequenos. A segunda causa da dispersão hidrodinâmica é a tortuosidade ou o comprimento do caminho do fluxo (Figura 2.5-B). À medida que a água subterrânea flui através de um meio poroso, parte dela flui por rotas menos tortuosas (mais curtas), enquanto outra parte passa por rotas mais tortuosas (mais longas). Quanto mais longa for uma rota de fluxo, mais baixa será a velocidade linear média da água subterrânea e do contaminante dissolvido. O terceiro processo é a fricção variável dentro de um poro individual (Figura 2.5-C).

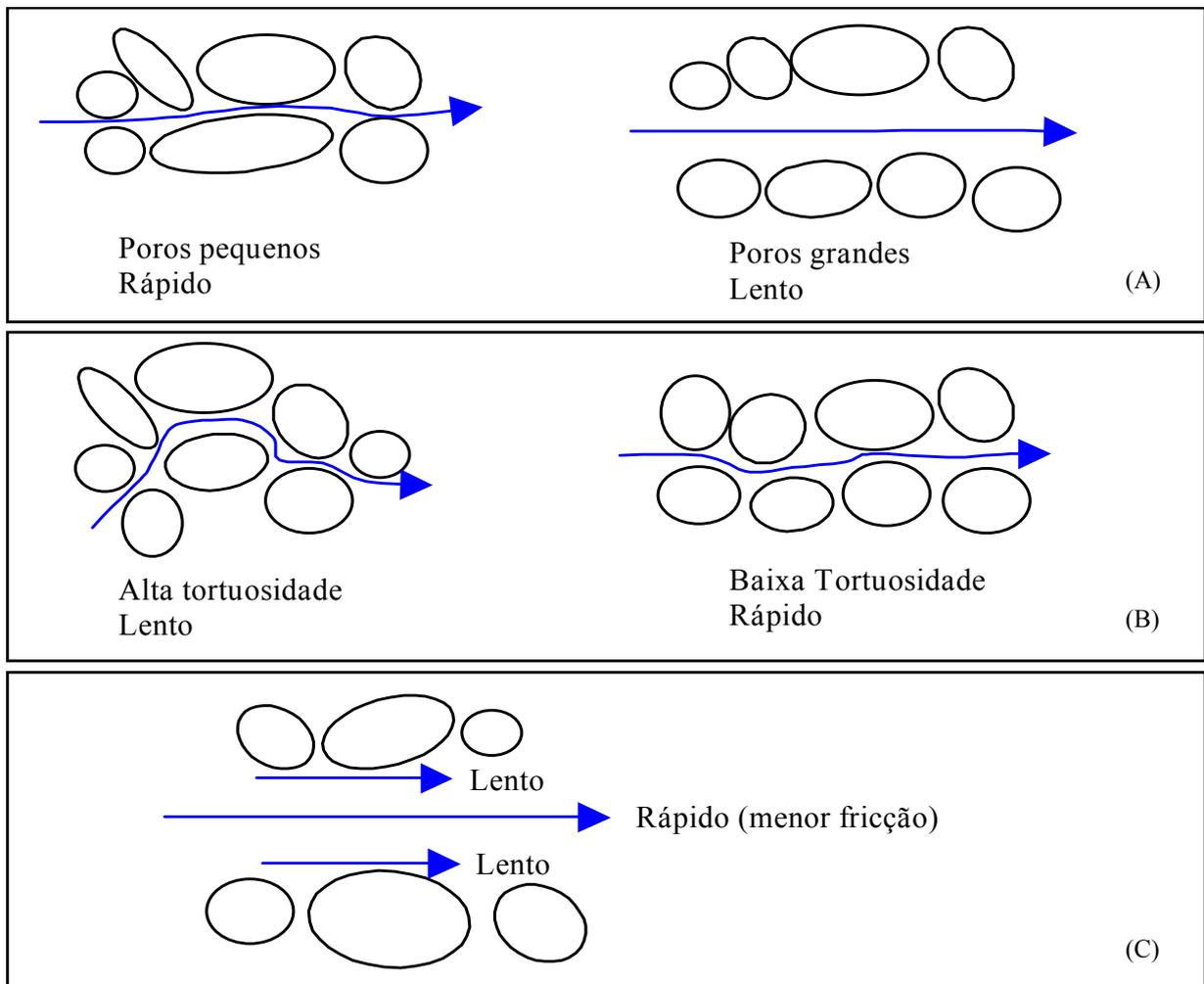


FIGURA 2.5 - Processos físicos que causam a dispersão mecânica.
 FONTE – Adaptado de WEIDEMEIER et al. (1995).

A difusão é o processo molecular de transporte de massa em que o soluto move-se de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração. Este processo resulta do movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido

(SCHNOOR, 1996). A difusão molecular de um soluto na água subterrânea, é descrita pela Lei de Fick. A 1ª. Lei de Fick é aplicável para o fluxo difusivo de um contaminante em condições de estado estacionário e fluxo unidimensional, representado por:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.4)$$

onde F é o fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo, D é o coeficiente de difusão, C é a concentração de soluto e dC/dx é o gradiente de concentração do soluto. O sinal negativo da equação indica que o movimento é de uma alta concentração para uma baixa concentração. Os valores de D variam em função dos eletrólitos presentes na água. Para uma maior quantidade de cátions e ânions na água, D varia na faixa de 1×10^{-9} até 2×10^{-9} m²/s (FETTER, 1994). Quando a dimensão temporal torna-se importante na avaliação do processo difusivo, a 2ª. Lei de Fick deve ser aplicada:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

Onde $\partial C/\partial t$ é a variação da concentração com o tempo.

Para um fluxo unidimensional a dispersão hidrodinâmica (dispersão mecânica + difusão molecular) pode ser representada por

$$D_x = \alpha_x v_x + D^* \quad (2.6)$$

onde D_x é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal (direção x), α_x é a dispersividade longitudinal, v_x é a velocidade média da água subterrânea e D^* é a difusão molecular efetiva. O parâmetro α_x está associado com a escala dos experimentos ou distância percorrida de um contaminante, geralmente é assumida como uma constante em muitos modelos, o que pode introduzir erros significativos nas simulações.

Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica são de difícil determinação, principalmente devido à heterogeneidade do solo. Os valores de dispersividade (α) podem variar de 2 a 3 ordens de grandeza para um dado valor de comprimento de pluma (GELHAR et al., 1992). O método mais preciso para a determinação da dispersão consiste na injeção e monitoramento de um traçador conservativo como, por exemplo, o brometo de potássio, o cloreto de sódio ou o trítio (SCHNOOR, 1996). Na maioria das vezes, a dispersividade é determinada através de fórmulas

empíricas. NEWELL et al. (1996) também relaciona a dispersividade longitudinal com o comprimento da pluma (L_p) (em pés):

$$\alpha_x = 3,28 \cdot 0,83 \left[\log_{10} \left(\frac{L_p}{3,28} \right) \right]^{2,414} \quad (2.7)$$

Em modelos matemáticos tridimensionais a dispersividade é avaliada na direção longitudinal, ao longo da direção de fluxo da água subterrânea, transversalmente e verticalmente. A dispersividade transversal (α_y) e a vertical (α_z) são representadas pelas equações 2.8 e 2.9, respectivamente (NEWELL et al., 1996).

$$\alpha_y = 0,10 \cdot \alpha_x \quad (2.8)$$

$$\alpha_z \cong 1 \times 10^{-99} \text{ pés (muito pequeno)} \quad (2.9)$$

A ASTM (1995) propõe que as dispersividades transversal e vertical sejam calculadas pelas equações 2.10 e 2.11, respectivamente.

$$\alpha_y = 0,33 \cdot \alpha_x \quad (2.10)$$

$$\alpha_z \cong 0,05 \cdot \alpha_x \quad (2.11)$$

2.3.3. Sorção e retardo

A sorção de contaminantes dissolvidos é um fenômeno complexo que sofre influência de vários fatores. Por causa da sua estrutura molecular menos polar, os hidrocarbonetos geralmente apresentam sorção pelo processo de ligações hidrofóbicas. Isto é, quando as superfícies da matriz do aquífero são menos polares do que a molécula da água, como na maioria dos casos, há uma forte tendência, por parte das moléculas do contaminante menos polar, em se distribuírem da água subterrânea para a fração orgânica do solo (WEBER Jr et al., 1991). Os minerais de argila são os componentes que têm maior influência no processo de sorção de compostos inorgânicos dentro de um aquífero. No caso dos hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos é a fração orgânica do solo que tende a controlar a sorção. Desta forma, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo no deslocamento dos hidrocarbonetos do petróleo. Além disso, quanto mais hidrofóbico for o composto, maior será o efeito da sorção (SCHWARZENBACH et al, 1993).

O principal efeito da sorção no transporte dos contaminantes com a água subterrânea é o retardo em relação à velocidade média intersticial (fluxo advectivo), impedindo a migração dos contaminantes. Na equação do transporte, a sorção é representada através do coeficiente de retardo (R):

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e} \quad (2.12)$$

onde ρ_b é a densidade aparente do aquífero, K_d é o coeficiente de distribuição ($K_d = C_d/C_i^n$) e η_e é a porosidade efetiva. O K_d pode ser também determinado pelo produto do coeficiente de sorção (K_{oc}) e pela fração de carbono orgânico (f_{oc}) presente no aquífero:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (2.13)$$

O coeficiente de sorção (K_{oc}) pode ser determinado em ensaios de laboratório ou encontrado em tabelas para os compostos orgânicos de interesse. A Tabela 2.3 apresenta alguns valores de K_{oc} e respectiva solubilidade em água para os compostos BTEX.

TABELA 2.3 - Valores de solubilidade e K_{oc} para os compostos BTEX

Compostos	Solubilidade (mg L ⁻¹)	K_{oc} (L kg ⁻¹)	Referências
benzeno	1.780	58,88	ASTM, 1995
tolueno	537	110,0	LYMAN et al., 1992
etilbenzeno	167	158,5	KNOX et al., 1993
xilenos	152	128,8	LYMAN et al., 1992

2.3.4. Biodegradação

Vários estudos têm mostrado que o decaimento das concentrações dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea é devido principalmente ao processo de biodegradação (CHIANG et al., 1989; CHAPPELLE, 1993; ALEXANDER, 1994; BORDEN et al., 1994; RIFAI et al., 1995; YOUNG e GERNIGLIA, 1995; CORSEUIL et al. 1998; WIEDEMEIER, 1999). O termo biodegradação é freqüentemente utilizado para descrever uma variedade de processos biológicos onde os microorganismos transformam os contaminantes orgânicos em produtos metabólicos. A biodegradação de compostos BTEX pode ser representada por reações de

oxidação e redução através de microorganismos ou na presença de receptores de elétrons e nutrientes, transformando-os em dióxido de carbono e água. Estas transformações dependem das características hidroquímicas, geoquímicas, da população microbiana e das propriedades dos contaminantes (CHAPELLE, 1993).

Os compostos BTEX são biodegradáveis em condições aeróbias e anaeróbias, dependendo da disponibilidade de receptores de elétrons (Tabela. 2.4) (ALEXANDER, 1994 e WIEDEMEIER, 1995). Geralmente, os compostos encontrados na subsuperfície, que podem receber elétrons são o oxigênio, o nitrato, o ferro (III), o sulfato e o dióxido de carbono. O processo de metabolização de compostos orgânicos que utilizam o oxigênio como receptor final de elétrons é chamado de respiração aeróbia. Os produtos da respiração aeróbia são o dióxido de carbono, a água e o crescimento da biomassa celular. Na ausência de oxigênio, o processo chama-se respiração anaeróbia. Os subprodutos da respiração anaeróbia são: nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico, ferro ferroso e metano, dependendo do receptor de elétrons utilizado (CHAPELLE, 1993).

TABELA 2.4 – Processos envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica

Processo	Receptor de Elétrons	Produtos Metabólicos
Respiração Aeróbia	O ₂	CO ₂ e H ₂ O
Desnitrificação	NO ₃ ⁻	CO ₂ e N ₂
Redução de Ferro	Fe ³⁺	CO ₂ e Fe ²⁺
Redução de Sulfato	SO ₄ ²⁻	CO ₂ e H ₂ S
Metanogênese	CO ₂	CO ₂ e CH ₄

FONTE: Adaptado de BORDEN (1994) e WIEDEMEIER et al. (1995)

Em resumo, para que a biodegradação ocorra são necessários os seguintes requisitos básicos:

- a) A presença de microorganismos capacitados a degradar.
- b) Fonte de energia.
- c) Fonte de carbono.
- d) Presença de receptores de elétrons (O₂, NO₃⁻, Fe³⁺, SO₄²⁻, CO₂).
- e) Macro e micronutrientes (nitrogênio, fósforo, cálcio, etc.).

- f) Condições ambientais aceitáveis que não inibam o crescimento microbiano (temperatura, pH, salinidade, etc.).

Os álcoois de cadeias curtas, como o etanol adicionado à gasolina brasileira, podem ser mais facilmente degradados sob condições aeróbias e anaeróbias que os hidrocarbonetos do petróleo (CHAPELLE, 1993). O etanol pode ser oxidado a CO_2 e H_2O por microorganismos via ciclo de Krebs. Nesse processo, o etanol é primeiramente catalisado pela enzima *álcool hidrogenase*, formando o acetaldeído. O acetaldeído é oxidado pela enzima *acetaldeído desidrogenase* a ácido acético, e este ácido, por sua vez, formará a acetil coenzima A. A acetil coenzima A é um intermediário intracelular de curta duração que entra no ciclo dos ácidos tricarbóxicos (ciclo de Krebs), onde é completamente oxidado a CO_2 , gerando energia e metabólitos preliminares necessários para o crescimento e biomassa celular (POWERS et al., 2001). Os principais metabólitos e produtos finais da biodegradação do etanol são:

- Processo aeróbio: acetaldeído, acetato, acetil-CoA, dióxido de carbono;
- Processo aneróbio: acetaldeído, acetato, ácido butírico, ácido propiônico, hidrogênio gasoso, n-propanol, acetona, dióxido de carbono e metano.

Pesquisas feitas em laboratório comprovam a rápida degradação aeróbia do etanol. CORSEUIL et al. (1998) avaliaram a biodegradação aeróbia do etanol em experimentos conduzidos em laboratório com microcosmos e mostraram que o tempo necessário para degradar $80 - 100 \text{ mg L}^{-1}$ de etanol foi de aproximadamente 5 dias. No entanto, foi observado por (CORSEUIL et al., 2002), em experimentos de campo, que o tempo necessário para a metabolização do etanol pode ser de duas a três ordens de grandeza maior. CORSEUIL et al. (1998) observou que concentrações maiores que $100.000 \text{ mg L}^{-1}$ podem ser tóxicas para muitos microorganismos, inibindo a biodegradação.

2.4 Interferência do etanol no comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo em aquíferos

O etanol tem sido utilizado no Brasil como combustível para motores de ciclo Otto, tanto na forma de etanol hidratado a 95,5° GL, como em mistura com a gasolina na forma de etanol anidro a 99,6° GL. Apesar dos benefícios da utilização do etanol como combustível de fonte renovável e a redução das emissões de gases do efeito estufa como o CO_2 (MOREIRA e

GOLDEMBERG, 1999), este oxigenado têm sido reportado em diversos trabalhos por influenciar as contaminações subsuperficiais. A Tabela 2.5 resume os principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais e a Figura 2.6 apresentam dois exemplos de cenários nos quais o etanol pode estar presente no ambiente subterrâneo. A descrição destes efeitos é apresentada nos itens a seguir.

TABELA 2.5 – Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais.

Efeitos	Conseqüências
Co-solvência	Aumento da concentração de hidrocarbonetos tóxicos na água subterrânea
Redução da sorção dos hidrocarbonetos do petróleo na fase dissolvida	Diminuição do retardo e incremento na taxa de transporte dos hidrocarbonetos com a água subterrânea.
Redução da tensão interfacial ¹ LNAPL-água e da força capilar	Alteração da distribuição do LNAPL na zona não saturada. Diminuição da espessura do LNAPL na franja capilar e aumento do espalhamento horizontal.
Limitação da biodegradação	Degradação preferencial do etanol em relação aos hidrocarbonetos e aumento da extensão das plumas de contaminação.

¹ A tenção interfacial é definida como a força de atração entre as moléculas na interface composto orgânico – água.

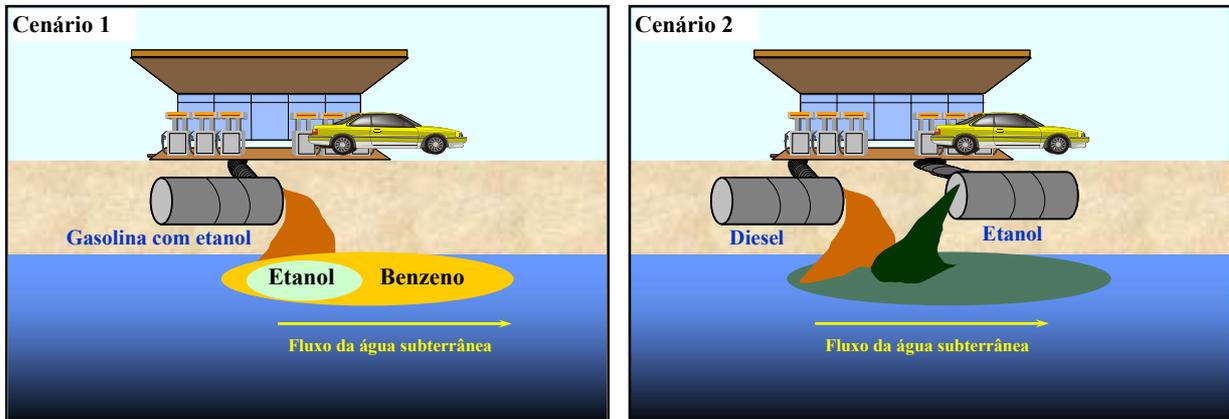


FIGURA 2.6 – Ocorrência do etanol em derramamentos subsuperficiais. Cenário 1: derramamento de gasolina comercial brasileira (20 a 25% \pm 1% de etanol). Cenário 2: dois tanques vazando simultaneamente diesel (ou combustível) e etanol hidratado.

2.4.1. Efeito co-solvência

Em função de suas características físico-químicas (Tabela 2.6), principalmente por ser um composto hidrofílico, o etanol pode interferir na solubilidade dos compostos orgânicos em sistemas subsuperficiais, através do efeito co-solvência (GROVES, 1988; EL-ZOOBI et al., 1990; PINAL et al., 1990; CLINE et al., 1991; CORSEUIL, et al. 1999; POWERS et al., 2001). Na fase aquosa, o etanol reduz a polaridade, causando a redução do coeficiente de atividade e permitindo, assim, aumentar a concentração aquosa destes composto no aquífero (GROVES, 1988). O maior interesse nesse efeito, é atribuído aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), especialmente ao benzeno, que é um composto carcinogênico e de maior mobilidade na água. CORSEUIL e FERNANDES (1999) avaliaram o efeito da solubilidade dos compostos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) na água em equilíbrio com a gasolina comercial brasileira que continha 22% de etanol. Os resultados desse experimento mostraram um aumento na concentração aquosa dos BTX com o aumento da fração de co-solvente. Foi observado que a solubilidade do benzeno, tolueno e xilenos aumentou em 67%, 89% e 90%, respectivamente. O efeito co-solvência foi maior para o composto mais hidrofóbico, o xileno, seguido pelo tolueno e pelo benzeno. Tais resultados indicam que um percentual alto de etanol pode aumentar potencialmente a solubilidade dos solutos BTEX no aquífero, quando ocorrer um derramamento de gasolina em tanques de depósitos subterrâneos.

A co-solvência é geralmente modelada com base em uma equação log-linear, onde o aumento da concentração do co-solvente (etanol) resulta um aumento logaritmo na solubilidade do composto orgânico hidrofóbico (CLINE et al., 1991; LI e YALKOWSKY, 1998):

$$\log S_m = \log S_w + \sigma f \quad (2.14)$$

onde: S_m = solubilidade do soluto na mistura co-solvente-água;

S_w = solubilidade do composto orgânico hidrofóbico na água pura;

f = fração em volume do co-solvente;

σ = é a medida da capacidade relativa do co-solvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de co-solvência).

$$\sigma = a \log k_{ow} + b \quad (2.15)$$

onde: a e b = constantes empíricas que dependem da classe do composto aromático;

K_{ow} = coeficiente de partição octanol-água.

A partir de experimentos de co-solvência em laboratório, CORSEUIL et al. (2004) obtiveram a expressão da energia de co-solvência para determinação da solubilidade de BTEX e PAH na mistura co-solvente-água: $\sigma = 0,76(\pm 0,12)\log K_{ow} - 0,83(\pm 0,44)$. Os pesquisadores chegaram a conclusão que para ocorrer um aumento significativo da solubilidade dos contaminantes no ambiente subterrâneo é necessário que a concentração de etanol seja superior a 10%.

TABELA 2.6 – Propriedades físico-químicas do etanol.

Propriedades Físico-Químicas	Etanol
Peso molecular [g/mole]	46
% Oxigênio	34,7
% Carbono	52,1
% Hidrogênio	13,1
Ponto de fervura ($^{\circ}\text{C}$)	78,5
Solubilidade aquosa [mg L^{-1}]	Infinita
Pressão de Vapor [mm Hg] (a 25°C)	49 - 56,5
[kpa] (a 100°F)	17
Log K_{oc}	1,21; 0,2
Log K_{ow}	-0,16; -0,31
Calor de vaporização [kJ/kg]	900
Constante da Lei do Henry [$\text{atm m}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	$6,17 \times 10^{-6}$
	$5,13 \times 10^{-6}$
	$6,29 \times 10^{-6}$
Constante da Lei de Henry [adimensional]	$2,10 \times 10^{-4}$
	$2,52 \times 10^{-4}$
	$2,57 \times 10^{-4}$

FONTE: AMI (1998)

2.4.2. Redução da sorção dos hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos

A sorção dos contaminantes orgânicos pode ser reduzida na presença do etanol ou de outros co-solventes devido à redução da polaridade da fase aquosa, em processo similar ao efeito co-solvência (KIMBLE e CHIN, 1994). Assim o retardo dos compostos BTEX é reduzido na presença do etanol e a taxa de transporte desses compostos com a água subterrânea pode ser aumentada. Em um estudo de modelagem unidimensional para comparar a concentração dos BTEX ao longo da pluma num derramamento de gasolina M85 (que contém 85% de metanol e 15% de gasolina), RIXEY (1994) observou que quando um co-solvente foi incorporado no modelo, os resultados indicaram um aumento na mobilidade dos compostos BTEX através do meio poroso. Nesse estudo, foi assumida a adição instantânea do metanol e dos BTEX na fase aquosa, e foram observados picos discretos das concentrações desses compostos ao longo da pluma. O efeito foi mais pronunciado para o benzeno do que para os demais compostos BTEX –

porque o benzeno sofre menos retardo em relação aos demais e, então, move-se através do meio poroso com quase a mesma velocidade do metanol.

2.4.3. Interferência na migração dos hidrocarbonetos na zona não saturada

Na zona não saturada do solo, as características hidrofílicas do etanol presente na gasolina podem reduzir a tensão superficial do LNAPL e as tensões interfaciais LNAPL-água, alterando a natureza do fenômeno da capilaridade, afetando a infiltração e a distribuição dos LNAPL no ambiente subterrâneo (POWERS e McDOWELL, 2001). A redução na força capilar associada com as variações nas tensões interfaciais e superficiais pode causar a redução da espessura franja capilar, afetando a distribuição dos contaminantes na zona não saturada. Desta forma, o LNAPL poderá ter redução na espessura e aumento da área de distribuição. Estudos de laboratório realizado por POWERS e HEERMANN (1999) com a gasolina californiana C2 demonstraram que a tensão interfacial reduziu de 26,3 dina/cm sem etanol para 7 dina/cm com 50% do etanol, ou seja, houve redução de 75%.

Em um experimento de laboratório POWERS e McDOWELL (2001) simularam o derramamento de etanol (10% em volume) sobre a zona não saturada inicialmente contaminada por gasolina. Os resultados revelaram que a gasolina possui um comportamento distinto do etanol em relação à distribuição na zona não saturada do solo. Conforme ilustrado na Figura 2.7, o etanol rapidamente se distribuiu para a água intersticial presente na zona vadosa, ficando retido devido à força capilar. Enquanto isso, a gasolina continuou a migrar até encontrar a franja capilar, onde começou a se acumular e se espalhar lateralmente. A migração do etanol na zona não saturada do solo foi mais lenta que a migração da gasolina.

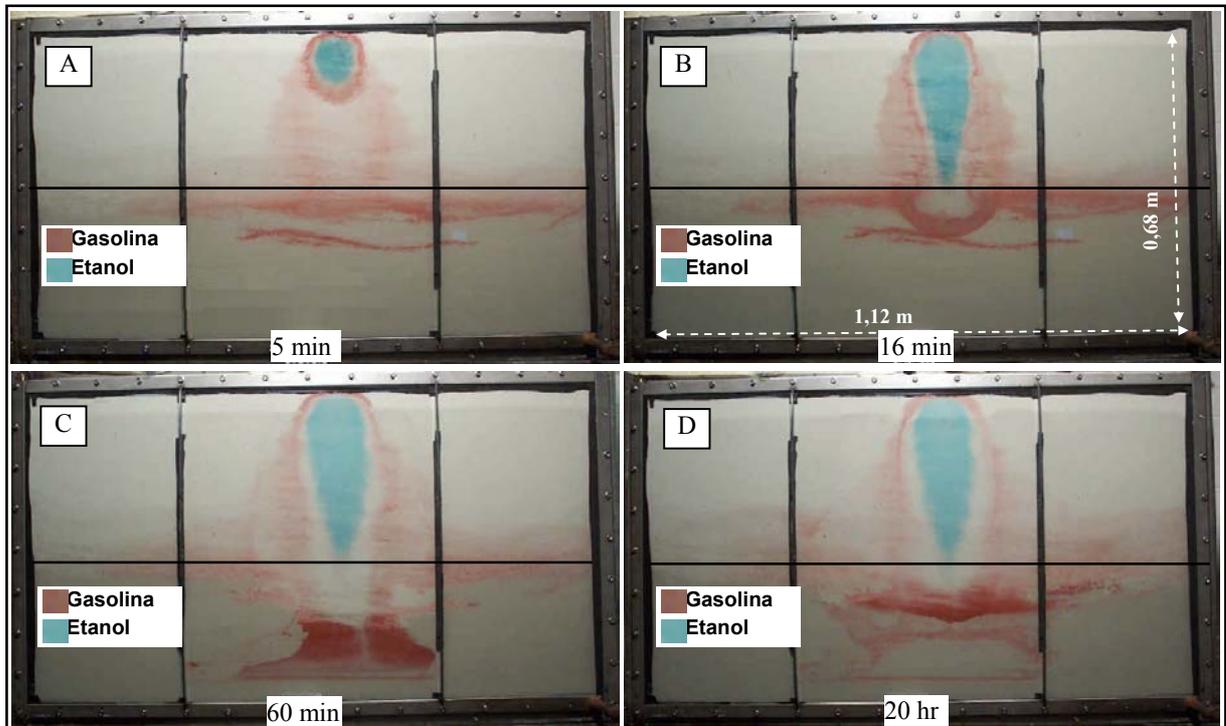


FIGURA 2.7 – Distribuição da gasolina com 10% de etanol na zona não saturada. Na foto “A” a gasolina se espalha enquanto o etanol se transfere para a água do solo. Na foto “B” o etanol tem dificuldade de espalhar em função da capilaridade, já a gasolina migra e rebaixa a franja capilar. A foto “C” mostra a pequena quantidade de gasolina na zona vadosa, enquanto o etanol permanece com baixa mobilidade. A foto “D” ilustra a contínua redução da quantidade de gasolina na zona não saturada e a permanência do etanol.

FONTE: POWERS e McDOWELL (2001).

2.4.4. Limitação da biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo

O etanol representa a fonte de carbono e energia para o crescimento de uma variedade de populações microbianas, incluindo espécies que podem degradar os compostos BTEX. Desta forma, além dos efeitos sobre o aumento da solubilidade e diminuição da sorção dos hidrocarbonetos do petróleo, o etanol tem um importante papel na interferência sobre a biodegradação dos compostos do petróleo dissolvidos na água subterrânea. Como o etanol é o substrato preferencial em um processo de biodegradação, consumindo os receptores de elétrons e nutrientes disponíveis no aquífero, os hidrocarbonetos do petróleo têm suas taxas de biodegradação reduzidas (CORSEUIL et al., 1996; CORSEUIL et al., 1998; CORSEUIL e FERNANDES, 2000 e POWERS et al, 2001). SILVA (1998) determinou a taxa de degradação

para o tolueno e o benzeno em presença do etanol e observou que as taxas de degradação dos substratos tolueno e benzeno foram reduzidas em 75 e 60%, respectivamente.

Um outro efeito importante do impacto do etanol na biodegradação está associado à exaustão de nutrientes e de receptores de elétrons. O etanol presente em águas subterrâneas aumenta consideravelmente a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em relação aos demais componentes solúveis da gasolina e, portanto, acelera a exaustão do oxigênio dissolvido no aquífero (CORSEUIL et al., 1998). Por sua vez, a biodegradação aeróbia dos compostos BTEX diminui pela remoção do oxigênio no aquífero. Esse efeito é muito importante em aquíferos contaminados com gasolina, principalmente para o benzeno, que é o composto mais tóxico dos BTEX e degrada-se mais lentamente sob condições anaeróbias ou, às vezes, não chega a ser totalmente degradado. (ALVAREZ e VOGEL, 1995; ANDERSON et al., 1998; WEINER e LOVLEY, 1998). Pelo fato de o etanol degradar-se sob qualquer condição aeróbia e anaeróbia, a presença do etanol contribui também para o consumo dos receptores de elétrons (nitrato, ferro (III) e sulfato) dissolvidos, necessários para a degradação anaeróbia dos BTEX. No entanto, dependendo da composição química do aquífero e da taxa de restabelecimento natural dos receptores de elétrons, o etanol pode impedir a atenuação natural dos BTEX e contribuir para a exaustão dos receptores de elétrons. O principal problema associado a não degradação dos BTEX em função da presença do etanol é o aumento da extensão das plumas de BTEX.

No contexto de uma avaliação de riscos ecotoxicológicos, a preferencial degradação do etanol em relação aos hidrocarbonetos monoaromáticos faz com que a pluma destes compostos tenha um alcance maior do que se o etanol não estivesse presente, aumentando as possibilidades da pluma de contaminação atingir os pontos de exposição mais afastados da fonte. Neste caso, as avaliações de risco baseadas em resultados de simulações com modelos de transporte e transformação que não consideram a interferência do etanol podem subestimar o risco à saúde humana ou ao meio ambiente. A Figura 2.8 ilustra como o etanol pode interferir sobre as plumas de contaminação e colocar em risco um ponto de exposição como um poço de abastecimento de água.

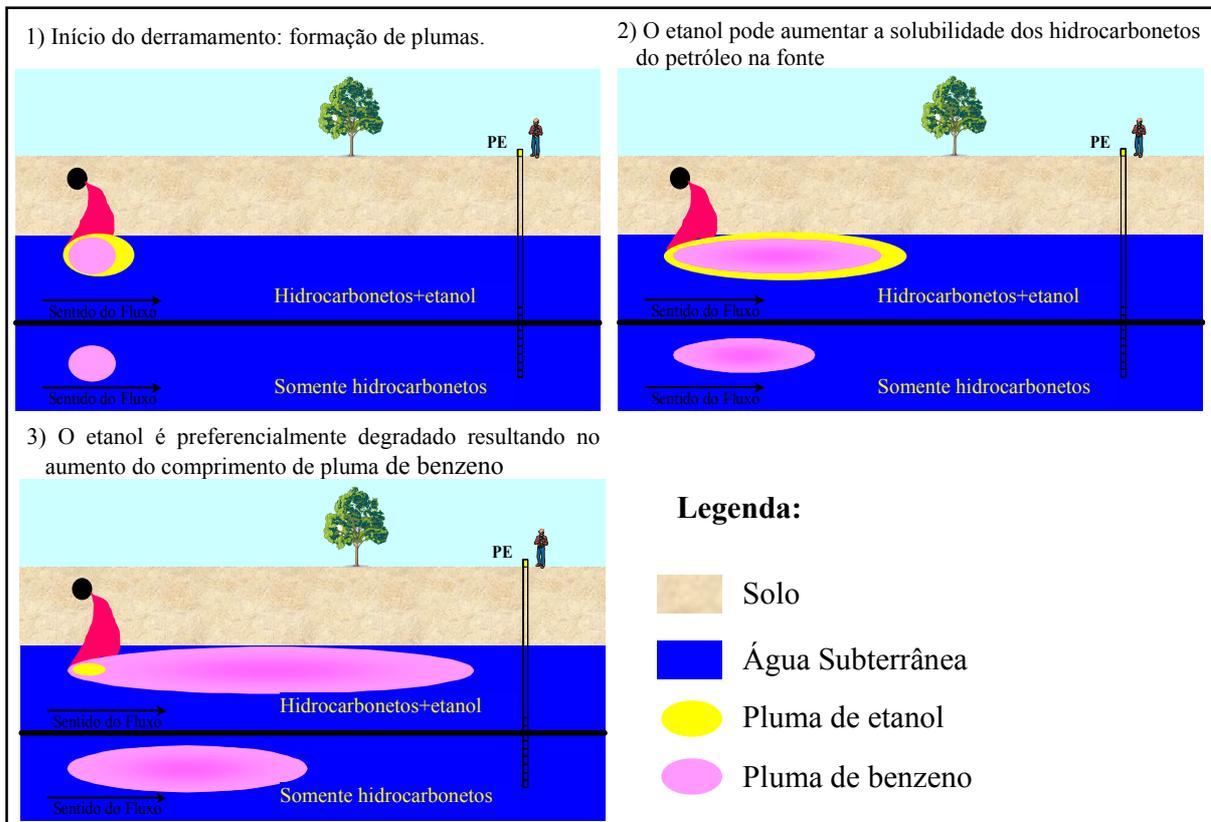


FIGURA 2.8 – Influência do etanol sobre o transporte e transformação de plumas de hidrocarbonetos de petróleo e a presença de pontos de exposição.

2.5 Mecanismos de intemperização de fontes de contaminação

O termo intemperismo, também referenciado como intemperização natural ou atenuação natural, refere-se aos efeitos combinados de processos naturais, bióticos e abióticos, que reduzem a persistência, a mobilidade, a massa e a toxicidade dos hidrocarbonetos do petróleo liberados no meio ambiente (DOUGLAS et al, 1996; BARAKAT et al., 2001; AFCEE, 2003). No processo de intemperização, geralmente são os hidrocarbonetos aromáticos voláteis (BTEX) que apresentam taxas de intemperização significativas. Os demais compostos, de maiores cadeias carbônicas, são relativamente insolúveis em água, se comparados aos BTEX. Desta forma, os hidrocarbonetos do petróleo mais pesados, como os policíclicos aromáticos, ficam retidos na região da fonte por longos períodos de tempo (RICE et al., 1998).

A maior parte da informação disponível na literatura não se refere a intemperização da fonte, mas aos mecanismos de atenuação natural (dissolução, advecção, dispersão, sorção, biodegradação e volatilização) dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea, sem focar

como estes mecanismos estão relacionados com o intemperismo do LNAPL. Os principais mecanismos de intemperização do LNAPL da fonte são a dissolução, a volatilização e a biodegradação (DOUGLAS et al, 1996; PEARGIN, 2001). Estes mecanismos são influenciados por propriedades físicas e químicas do produto presente na fonte, bem como propriedades físicas, químicas e biológicas do sistema solo – água subterrânea. A seguir são descritos os principais mecanismos da intemperização do LNAPL.

2.5.1. Dissolução

A dissolução é o processo pelo qual os compostos solúveis presentes no petróleo e derivados (o soluto) se dispersam na água (o solvente), formando uma mistura homogênea e monofásica. Em áreas impactadas por derramamentos de gasolina a dissolução dos BTEX é o mecanismo mais importante para a redução da massa do LNAPL e também a principal causa da contaminação da água subterrânea (HUNTLEY et al., 1994; SEAGREN et al., 1994; YANG e MCCARTY, 2000; NAMBI e POWERS, 2003).

PANKOW e CHERRY (1996) explicam o fenômeno da dissolução em macro e micro escala. Em macro-escala, a dissolução é função da área superficial do LNAPL exposto ao fluxo da água subterrânea, do tamanho dos glóbulos de LNAPL e das características físico-químicas dos contaminantes, como a solubilidade e fração molar solúvel dos constituintes do LNAPL. A análise em micro-escala demonstra que a superfície de um glóbulo de LNAPL fica em contato com um fino filme de água, onde a ocorrência de transferência de massa de compostos químicos se dá pelo processo de difusão molecular. O movimento da água subterrânea, próximo ao filme, faz com que os compostos sejam transferidos do LNAPL para fase dissolvida, formando uma pluma de compostos dissolvidos.

A dissolução do LNAPL é governada pelas características do aquífero (porosidade efetiva e velocidade da água subterrânea), propriedades físicas do LNAPL (área superficial do LNAPL em contato com a água subterrânea) e características específicas de cada contaminante presente no LNAPL, como a solubilidade efetiva em água (WIEDEMEIER et al, 1995). Os hidrocarbonetos aromáticos voláteis estão entre os mais móveis dos compostos presentes na gasolina. Estes compostos possuem um anel benzênico e podem ser mais solúveis que os PAH em até 6 ordens de grandeza. Um exemplo é a comparação entre o benzeno, que possui solubilidade de $1,75 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 2.1), com o Benzo(a)pireno, de solubilidade igual a 1,2

$\times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$. Deve-se observar que estes valores representam a solubilidade do composto puro. A solubilidade de múltiplos compostos aromáticos presentes concomitantemente na água, pode ser de 1 a 2 ordens de magnitude menores que a solubilidade de um único composto puro em água.

A diminuição da solubilização dos componentes do LNAPL, em equilíbrio com a água, é descrita pela Lei de Raoult (FRIND et al., 1999). A Lei de Raoult é baseada na teoria termodinâmica de soluções químicas multicomponentes que são tipicamente válidas para compostos que estão presentes em concentrações relativamente baixas dentro de uma solução (CLINE et al., 1991). Conhecendo-se a composição da gasolina, num derramamento no ambiente subterrâneo, é possível calcular a concentração em equilíbrio dos compostos BTEX na água subterrânea através da Lei de Raoult (Equação 2.16), segundo a qual, a concentração de um composto i na fase aquosa (C_i^w) é igual à fração molar deste composto na gasolina (X_i), multiplicado pela solubilidade deste composto em água (S_i^w).

$$C_i^w = X_i S_i \quad (2.16)$$

Para estimativa da solubilidade efetiva é necessário o conhecimento da fração molar ou o percentual molecular do composto de interesse no LNAPL. No entanto, quando co-solventes como o etanol estiverem presentes na gasolina, a Lei de Raoult não poderá ser utilizada diretamente para modelagem do equilíbrio de partição entre LNAPL e água (CORSEUIL et al., 2004). Neste caso, poderão ser utilizados modelos baseados em medidas experimentais (Modelos Log-Lineares) ou uma aproximação termodinâmica mais geral (Modelo UNIFAC – *Universal Functional-Group Activity Coefficients*). A aplicação da Lei de Raoult assume a condição simplificadora que o sistema contaminante – água está em equilíbrio, condição esta que muitas vezes não pode ser encontrada nos sistemas subsuperficiais. Portanto, a adoção desta hipótese poderá trazer erros significativos na predição da variação da concentração na água subterrânea ao longo do tempo (SEAGREN et al., 1994 e POWERS et al., 1991). Segundo as observações de BRUCE et al. (1991), as concentrações dissolvidas de BTEX em campo raramente excederam 20% da concentração de equilíbrio calculada pela Lei de Raoult. No entanto, deve-se observar que em muitos casos a amostragem da água subterrânea pode ser ineficiente na tentativa de coleta de amostras na coluna de solo de poucos centímetros na qual o LNAPL está em contato com a água.

A partir da década de oitenta vários pesquisadores têm apresentado modelos matemáticos de dissolução de hidrocarbonetos de petróleo da fonte. Um dos modelos mais amplamente empregados em experimentos de coluna é o modelo de HUNT et al. (1988) (Ex.: JOHNSON e PANKOW, 1992; EBERHARDT e GRATHWOHL, 2002; HUNTLEY e BECKETT, 2002), onde a dissolução da fonte é modelada como um processo difusivo de transferência de massa em equilíbrio ao longo da interface LNAPL – água, baseado na 2ª Lei de Fick, (equação 2.5). A taxa de transferência de massa da fonte por dispersão mecânica e difusão molecular é representada pela equação 2.17. Multiplicando-se a equação 2.17 pela área da fonte, paralela ao plano xy , obtém-se o fluxo de massa de dissolução dos hidrocarbonetos do LNAPL.

$$J = 2C_{sat}n \sqrt{\frac{(D_z + \alpha_z v_x)}{\pi \frac{L_x}{v_x}}} \quad (2.17)$$

onde J = taxa de transferência de massa [$M L^2 T^{-1}$];

C_{sat} = concentração de saturação (equilíbrio) dos compostos na interface LNAPL-água [$M L^{-3}$];

n = porosidade do meio [-];

D_z = coeficiente de difusão molecular [$L^2 T^{-1}$];

α_z = dispersividade vertical [L];

v_x = velocidade da água subterrânea [$L T^{-1}$];

L_x = comprimento da fonte na direção x [L].

A representação gráfica do domínio da equação 2.17 é exibida na Figura 2.9. Na interface LNAPL – água ($0 \leq x \leq L_x$ e $z = 0$) a concentração é igual a concentração de saturação. À montante da fonte ($x \leq 0$, $y \leq 0$) e em regiões afastadas da fonte ($x \rightarrow \infty$, $y \rightarrow \infty$) a concentração é nula.

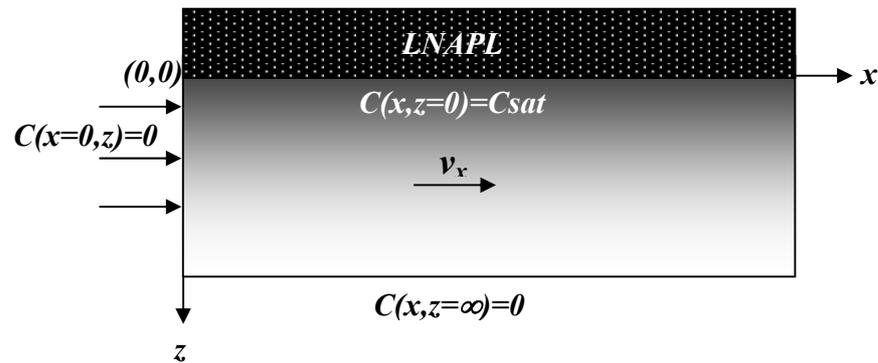


FIGURA 2.9 – Representação do domínio da equação 2.17.
 FONTE: SEAGREN et al. (1994)

A hipótese que a concentração na interface LNAPL–água é igual a concentração de equilíbrio, em muitos casos, não corresponde à realidade das áreas impactadas. Assumindo condições de não equilíbrio, POWERS et al (1991) modelaram a transferência de massa da fonte em função do gradiente de concentração na região da fonte e de um coeficiente de proporcionalidade, denominado coeficiente de transferência de massa (equação 2.18)

$$J = K(C_{sat} - C_w) \quad (2.18)$$

onde J = fluxo de massa das espécies de interesse [$M L^{-2} T^{-1}$];

K = coeficiente de transferência de massa [$L T^{-1}$];

$C_{sat} - C_w$ = gradiente de concentração [$M L^{-3}$];

C_w = concentração de compostos na fase aquosa [$M L^{-3}$];

C_{sat} = concentração de saturação do compostos na interface LNAPL–água [$M L^{-3}$].

Existe uma variedade de estudos que reportam a determinação do coeficiente de transferência de massa (K) de contaminantes na região da fonte como, por exemplo, os trabalhos de MAYER et al. (1999), MILLER et al. (1990), POWERS et al. (1994), IMHOFF et al. (1994) e NAMBI e POWERS (2003). As correlações obtidas nesses trabalhos associam o coeficiente K com relações adimensionais, como o número de *Sherwood* (Sh), o número de *Reynolds* (Re), a fração volumétrica do LNAPL e com variáveis dimensionais como o tamanho da partícula de solo e o coeficiente de difusão, conforme exemplificado pela equação 2.19. Essas relações empíricas envolvem variáveis que só podem ser obtidas em escala de laboratório, limitando a aplicação em escala de campo (ZHU e SYKES, 2000).

$$Sh = \beta_0 R_e^{\beta_1} \theta_n^{\beta_2} \quad (2.19)$$

onde $Sh = K d_p^2 D^{-2}$ (d_p é o tamanho da partícula e D é o coeficiente de difusão);
 β_0, β_1 e $\beta_2 =$ são parâmetros de ajuste do modelo aos dados medidos.

Uma abordagem alternativa para determinação do fluxo de massa de contaminantes da fonte em função da dissolução é sugerida por NEWELL et al. (1996), FARHAT et al. (2004) e ZHU e SYKES (2004), onde o decaimento da massa é baseado em um modelo de primeira ordem. Neste modelo, denominado “Modelo L” ou “Modelo de Caixa” (*Box Model*), toda a região da fonte (incluindo o LNAPL, a fase dissolvida e sorvida) é considerada como sendo de geometria de um prisma retangular (Figura 2.10). A taxa na qual os contaminantes deixam o prisma retangular (de dimensões $L_x \cdot L_y \cdot L_z$) é calculada em função da remoção dos contaminantes pelo fluxo volumétrico de água subterrânea que passa pelo prisma dissolvendo os contaminantes.

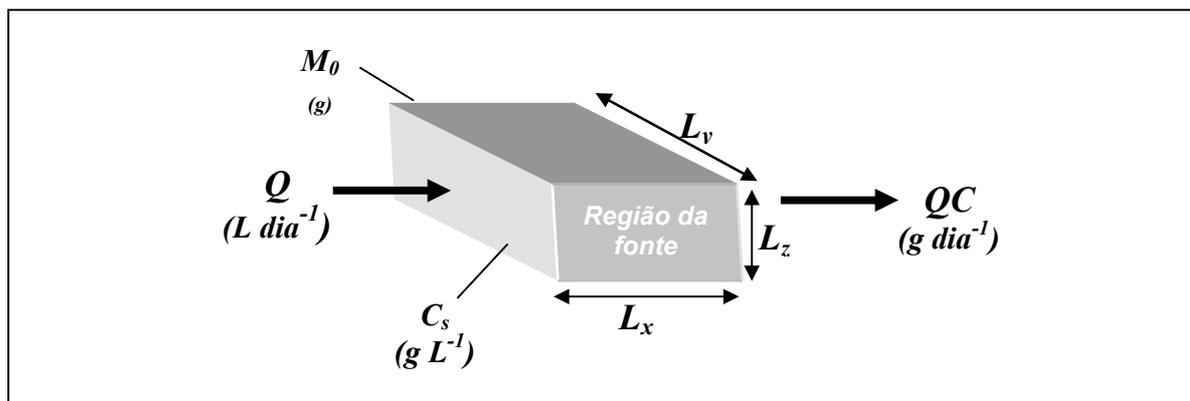


FIGURA 2.10 – Representação esquemática da fonte de contaminação.

FONTE: Adaptado de FARHAT et al. (2004).

As hipóteses assumidas para determinação da cinética de decaimento da massa na fonte através do Modelo de Caixa são:

- A fonte é definida por um volume de controle com geometria de um prisma retangular (caixa);
- O fluxo da água subterrânea é constante $Q(t) = Q =$ vazão;

- c) A variação da concentração dissolvida na região da fonte, ao longo do tempo, é modelada como um decaimento de primeira ordem:

$$C(t) = C_s \exp(-K_f t) \quad (2.20)$$

onde $C(t)$ é a concentração de na fase dissolvida em função do tempo (t), C_s é a concentração de saturação em equilíbrio e K_f é o coeficiente de decaimento da massa na fonte.

- d) A concentração na fase dissolvida ($C(t)$) é diretamente proporcional à massa remanescente na fonte ao longo do tempo ($M(t)$):

$$\frac{M(t)}{M_0} = \frac{C(t)}{C_s} \quad (2.21)$$

onde M_0 é a massa de contaminantes inicialmente presente na fonte ($t=0$).

- e) A cinética de intemperização da fonte pode ser obtida através da integração da variação da concentração na fonte em função do tempo:

$$M_0 = Q \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (2.22)$$

$$\frac{M_0}{Q} = \int_0^{\infty} C_s \exp(-K_f t) dt \quad (2.23)$$

$$\frac{M_0}{QC_s} = \frac{\exp(-K_f \infty)}{-K_f} - \frac{\exp(-K_f 0)}{-K_f} \quad (2.24)$$

$$\frac{M_0}{QC_s} = \frac{\exp(-K_s 0)}{K_f} \quad (2.25)$$

$$\frac{M_0}{QC_s} = \frac{\exp(-K_f 0)}{K_f} \quad (2.26)$$

$$K_f = \frac{QC_s}{M_0} \quad (2.27)$$

Multiplicando os dois lados da equação 2.20 pelo volume de controle da fonte, tem-se a variação da massa remanescente na fonte por dissolução em função do tempo:

$$M(t) = M_0 \exp(-K_f t) \quad (2.28)$$

onde M_0 = massa de contaminantes inicialmente presente na fonte ($t=0$) [M];

K_f = coeficiente de decaimento da massa na fonte por dissolução [T^{-1}];

t = tempo [T];

Q = vazão da água subterrânea que passa através da área vertical ($L_y \cdot L_z$) do prisma retangular [$L^3 T^{-1}$];

C_s = concentração de saturação [$M L^{-3}$].

Ressalta-se que a aplicação do Modelo de Caixa não é adequada em regimes de fluxo extremamente lentos, como, por exemplo, em barreiras de argila. Em caso de fluxo muito lento recomenda-se a aplicação de modelos que sejam baseados na transferência de massa por difusão.

2.5.2. Biodegradação

A ocorrência da biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo depende da fase em que estes compostos se encontram. No caso do produto puro (LNAPL), o fluxo de massa de elementos necessários ao desenvolvimento dos microorganismos, como nutrientes e receptores de elétrons, é limitado ou simplesmente não ocorre (NEWELL et al., 1995; USEPA, 1995). O LNAPL não é biodisponível e pode ser tóxico aos microorganismos degradadores (WIEDEMEIER et al., 1999). No entanto, alguns pesquisadores (CARR et al., 2000; SEAGREN et al. 1994; YANG et al., 1995) observaram que ocorrência da biodegradação na fase dissolvida da região da fonte pode ser um importante fator no incremento da taxa de dissolução dos contaminantes. WIEDEMEIER et al. (1999) e YANG e MCCARTY (2000) estimaram que a ocorrência da biodegradação pode resultar em um aumento de 3 a 5 vezes na taxa de decaimento da massa na fonte por dissolução. Neste caso, a biodegradação resulta no aumento do gradiente de concentração dos contaminantes na região da fonte, que é o termo que governa a variação da taxa de dissolução (vide equação 2.17), acelerando a intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo.

SUAREZ e RIFRAI (1999) e AFCEE (2003) assumem que a cinética de biodegradação dos compostos BTEX dissolvidos na região da fonte corresponde a um decaimento de primeira ordem ou de ordem zero. A quantificação do incremento da cinética de dissolução devido à biodegradação foi proposta por WIEDEMEIER (1999), onde o coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução (K_f) é determinado de forma análoga à equação 2.27, mas acrescida do parâmetro capacidade de biodegradação (CB):

$$K'_f = \frac{Q(C_s + CB)}{M_0} \quad (2.29)$$

onde K'_f é o coeficiente de dissolução incrementado pelo efeito da biodegradação. A capacidade de biodegradação do aquífero, também denominada capacidade assimilativa, representa o potencial teórico do aquífero em proporcionar receptores de elétrons biodisponíveis para que ocorram as reações bioquímicas. De acordo com a equação 2.29, quanto maior a capacidade de biodegradação, maior será a cinética de dissolução e de intemperização da fonte.

2.5.3. Volatilização

A volatilização é o processo de transferência de massa de um composto no estado líquido para o estado gasoso. Em derramamentos superficiais, os principais fatores que interferem na volatilização são a temperatura, a pressão de vapor dos constituintes e a velocidade do vento. Em contaminações subsuperficiais a temperatura e a pressão de vapor são fatores importantes, no entanto, é necessário que ocorra difusão através do meio poroso (JOHNSON et al., 1990). Desta forma, as taxas de volatilização na subsuperfície são diretamente proporcionais à porosidade e a temperatura, mas inversamente proporcional ao conteúdo volumétrico da mistura no poro (USEPA, 1995). A distribuição do contaminante entre a fase líquida e a fase gasosa é governada pela Lei de Henry. A constante da Lei de Henry representa a tendência dos contaminantes volatilizarem do LNAPL, ou da água subterrânea como composto dissolvido, para o ar intersticial. A volatilização do LNAPL é influenciada pela concentração do contaminante no LNAPL, de acordo com a Lei de Raoult. A Lei de Henry é expressa matematicamente por (LYMAN et al., 1992):

$$C_a = HC_l \quad (2.30)$$

onde C_a = Concentração no ar [atm];

C_l = concentração na fase líquida [mol m^{-3}]

H = Constante da Lei de Henry [$\text{atm m}^3 \text{mol}^{-1}$]

A aceleração da volatilização através da extração de vapores do solo é uma técnica de engenharia comumente utilizada para a recuperação de áreas impactadas, principalmente por que em contaminações de baixa profundidade, pode ocorrer a emissão de vapores tóxicos em locais como porões ou fossos de elevadores. CHIANG et al (1989) demonstrou que menos de 5% da

massa de BTEX dissolvido é perdida por volatilização na zona saturada do solo. Considerando que o transporte de vapor através da zona não saturada do solo é muito lenta, McCARTHY e JOHNSON (1992) assumem que o impacto da volatilização na redução dos contaminantes da fonte é pouco significativa.

2.5.4. Outros fatores que influenciam o intemperismo

Além dos mecanismos de dissolução, volatilização e biodegradação, outros fatores, como a espessura da camada de hidrocarbonetos, a velocidade da água subterrânea, o material do aquífero e a distância da fonte podem afetar a intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo na fonte.

- Espessura da Camada Hidrocarbonetos

A espessura da camada de hidrocarbonetos na interface da zona saturada e não saturada pode influenciar na dissolução dos compostos BTEX presentes no LNAPL (HUNTLEY et al., 1994). A modelagem da dissolução de uma espessura de 10 cm de LNAPL em areia fina indicou que a solubilidade efetiva do benzeno pode ser reduzida a $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ em menos de 1 ano. Todavia, na modelagem de uma espessura de LNAPL de 50 cm, a mesma solubilidade efetiva levaria 70 anos para ser alcançada. Desta forma, quanto maior a espessura do LNAPL mais lenta será a intemperização dos BTEX.

- Velocidade da água subterrânea

Em condições de equilíbrio entre o LNAPL e a fase aquosa, a dissolução do LNAPL é aumentada com o fluxo advectivo da água subterrânea (NAMBI e POWERS, 2000). Em experimentos em colunas realizados por MILLER et al. (1990), a taxa de transferência de massa entre um LNAPL de tolueno e fase aquosa foi relacionada como diretamente proporcional à velocidade da fase aquosa. Desta forma, em locais com maiores velocidades de migração da água subterrânea, maior será a taxa de intemperização da fonte.

- Material do aquífero

O tipo de solo que constitui a matriz do aquífero pode influenciar os resultados de uma avaliação da intemperização considerando a distribuição do produto puro no aquífero. A

tendência de um fluido imiscível de percorrer caminhos preferenciais na presença de água pode ser influenciado pela presença de matéria orgânica, de minerais presentes nas argilas e da saturação do meio poroso (BEDIENT, 1994). A presença de material com maior granulometria como a areia e o pedregulho aumenta a mobilidade do LNAPL. A pressão capilar, em função do tamanho dos poros do solo, também pode influenciar a configuração a presença de LNAPL residual (NEWELL et al., 1995).

- Distância da fonte

A taxa de intemperização não é uniforme ao longo da seção longitudinal da área impactada (na direção do fluxo do aquífero), sendo mais elevadas na periferia do que no centro da fonte. Isto porque na periferia a atividade microbiológica é maior em função das melhores condições de desenvolvimento dos microorganismos, além da influência de fatores abióticos como a sorção, a dispersão e o aumento da área superficial de contato (LANDON e HULT, 1991; BORDEN et al., 1995).

2.5.5. Estudos realizados sobre o intemperismo de fontes de contaminação.

Muitos dos estudos disponíveis na literatura têm focado o intemperismo do óleo cru (petróleo) e produtos refinados pesados, como o óleo diesel e o óleo combustível. Dentre estes trabalhos estão os de BAEDECKER et al. (1993), CHRISTENSEN e LARSEN (1993), DOUGLAS et al. (1994), DOUGLAS et al (1996), NAKLES et al., 1996 e AFCEE (2003). O alvo destas pesquisas foram as variações na composição química de compostos de alto peso molecular e baixa solubilidade.

Em relação aos derramamentos de gasolina, PEARGIN (2001) realizou a avaliação do decaimento de concentrações dissolvidas de MTBE, benzeno e xilenos em 23 locais contaminados por vazamentos de tanques subterrâneos de gasolina. Através do ajuste de um modelo de decaimento de primeira ordem foi observado que a tendência do decaimento das concentrações de MTBE, benzeno e xilenos foi praticamente nula em 15 locais não remediados. FARHAT et al. (2002) avaliou o decaimento dos compostos BTEX dissolvidos na área da fonte de 359 áreas impactadas por derramamentos de derivados de petróleo, predominantemente gasolina. Os resultados foram coeficientes de decaimento de primeira ordem de 0,22; 0,41; 0,18 e

0,25 ano⁻¹ para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Estes coeficientes foram calculados a partir de um histórico de dados dos poços que apresentaram as mais elevadas concentrações de BTEX.

KAMPBELL et al. (2000) avaliou a intemperização dos hidrocarbonetos presentes no LNAPL de fontes de contaminação resultantes de derramamentos de combustíveis para aviação militar (JP-4) em cinco bases impactadas da Força Aérea Americana. O período de análise variou entre 16 e 24 anos. Foram ajustados modelos cinéticos de ordem zero e primeira ordem aos dados de campo. Os BTEX totais, segundo o modelo de decaimento de primeira ordem, apresentaram taxas de intemperização globais que variaram de 16 a 31% ao ano. O benzeno seguido do tolueno apresentaram taxas de intemperização mais elevadas que o etilbenzeno e os xilenos, em função da diferenças na solubilidade aquosa de cada composto.

KAPLAN et al. (1997) avaliou a intemperização dos compostos BTEX dissolvidos na região da fonte através da comparação entre as razões de concentrações dos compostos BTEX em amostras de águas subterrânea através da relação (benzeno+tolueno)/ (etilbenzeno+xilenos). Esta relação foi baseada no fato que o benzeno e o tolueno são mais solúveis que o etilbenzeno e os xilenos. Desta forma, a relação de concentrações tende a diminuir com o tempo. Baseado nesta idéia, KAPLAN et al. (1997) estimou relações variando de 1 a 10 para derramamentos de gasolina mais recentes e o valor 0,5 para derramamentos com mais de 10 anos. Apesar desta metodologia ainda ser muito utilizada na estimativa da idade das fontes de contaminação, ALVAREZ et al. (1998) reporta que esta técnica não fornece um bom indicativo da idade da contaminação. A relação $(B+T)/(E+X)$, ou simplesmente (B/X) , pode ser influenciada não somente pela dissolução, mas também pela biodegradação. Desta forma, fontes de contaminação com a mesma idade podem apresentar relações (B/X) muito diferentes dependendo das características específicas do local. Outros casos em que a relação de KAPLAN et al. (1996) pode não funcionar são aqueles que o etanol está presente, interferindo na biodegradação e na solubilidade dos BTEX.

A AFCEE (1999) realizou a investigação ambiental em nove bases da Força Aérea Americana contaminados por hidrocarbonetos do petróleo. A simulação dos dados de concentração de BTEX com o modelo matemático Bioscreen, assumindo uma cinética de biodegradação de primeira ordem, indicaram a persistência dos contaminantes na fonte em

períodos que variaram de 1 a 400 anos. O tempo médio de persistência dos BTEX em concentrações superiores ao estabelecido na legislação americana foi de 10 anos.

2.6 Aspectos fundamentais da avaliação de risco de áreas impactadas

Em áreas impactadas por derramamento de petróleo e derivados, a avaliação de risco é uma das etapas mais importantes do processo de gerenciamento ambiental para definição de ações mitigadoras do perigo à saúde humana e ao meio ambiente. A avaliação de risco também é utilizada para áreas não impactadas na definição de medidas preventivas para mitigação dos riscos e na determinação das áreas mais críticas (CETESB, 2001b).

No Brasil não há uma política federal específica que defina regras de proteção e recuperação de aquíferos. A ausência de padrões específicos que tenham relação com o real impacto ambiental ou a fixação de padrões legais extremamente rígidos dificulta a negociação entre as empresas, os órgãos ambientais e a sociedade. Neste contexto, um novo paradigma tem sido aceito por diversos estados da federação, que têm incorporado metodologias de avaliação de risco na revisão de padrões ambientais (PEDROZO et al., 2002). O estado de São Paulo é pioneiro nas questões relacionadas à contaminação dos solos e águas subterrâneas, tendo desenvolvido uma lista de valores orientadores. Além disso, apesar do Brasil não possuir metodologias de avaliação de risco regulamentadas, a Companhia de Tecnologia de Saneamento do Estado de São Paulo (CETESB) tem recomendado a avaliação de risco baseada em metodologias internacionais. Os exemplos de metodologias internacionais considerados pela CETESB (2001a) como mais importantes são: as normas estabelecidas pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), a Metodologia Americana RBCA da ASTM (1995), normas do Ministério da Habitação, Planejamento e Meio Ambiente da Holanda e a Legislação Federal Alemã para Solos.

Modelo conceitual de exposição

A existência de risco pela exposição a compostos tóxicos em uma área impactada é baseado em um modelo conceitual caracterizado por três elementos: a fonte de contaminação, os mecanismos de transporte e os receptores, como esquematizado na Figura 2.11 (USEPA, 1989b). A fonte de contaminação representa o ponto de origem do derramamento. Geralmente, é o local onde são encontradas as mais altas concentrações dos contaminantes. Os mecanismos de

transporte são os elementos (advecção, dispersão, sorção, biodegradação e volatilização) que influenciam a migração dos contaminantes através do solo, água ou ar, levando os contaminantes aos receptores. O Receptor é um local, um indivíduo ou um grupo de indivíduos com potencial de exposição aos contaminantes presentes em uma área impactada. Os receptores também são denominados pontos de exposição. Exemplos de pontos de exposição são poços de abastecimento, lagos, mangues, rios, dentre outros. A contaminação dos pontos de exposição pode resultar em riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A Figura 2.12 apresenta as principais rotas de exposição resultante da contaminação do solo e das águas subterrâneas por derramamentos de petróleo e derivados.

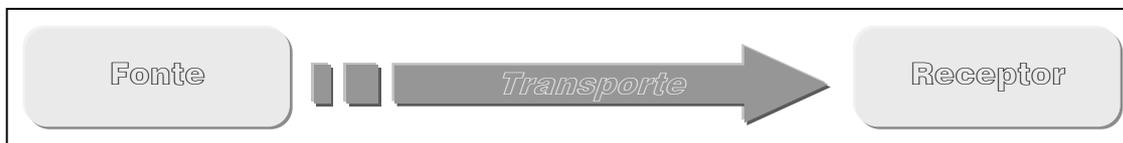


FIGURA 2.11 – Modelo conceitual de exposição.

FONTE: Adaptado de ASTM (1995).

Baseado no esquema apresentado na Figura 2.11, o risco oferecido à saúde humana em uma área impactada pode ser minimizado ou eliminado através de ações como: a remoção ou tratamento da fonte de contaminação, ações sobre os mecanismos de transporte para reduzir a migração dos contaminantes e o controle das atividades no ponto de exposição. Se estas medidas são tomadas a partir de uma avaliação de risco, estas ações recebem a denominação de Ações Corretivas Baseadas no Risco (ASTM, 1995). Os conceitos básicos e definições sobre risco à saúde humana são apresentados no APÊNDICE D.

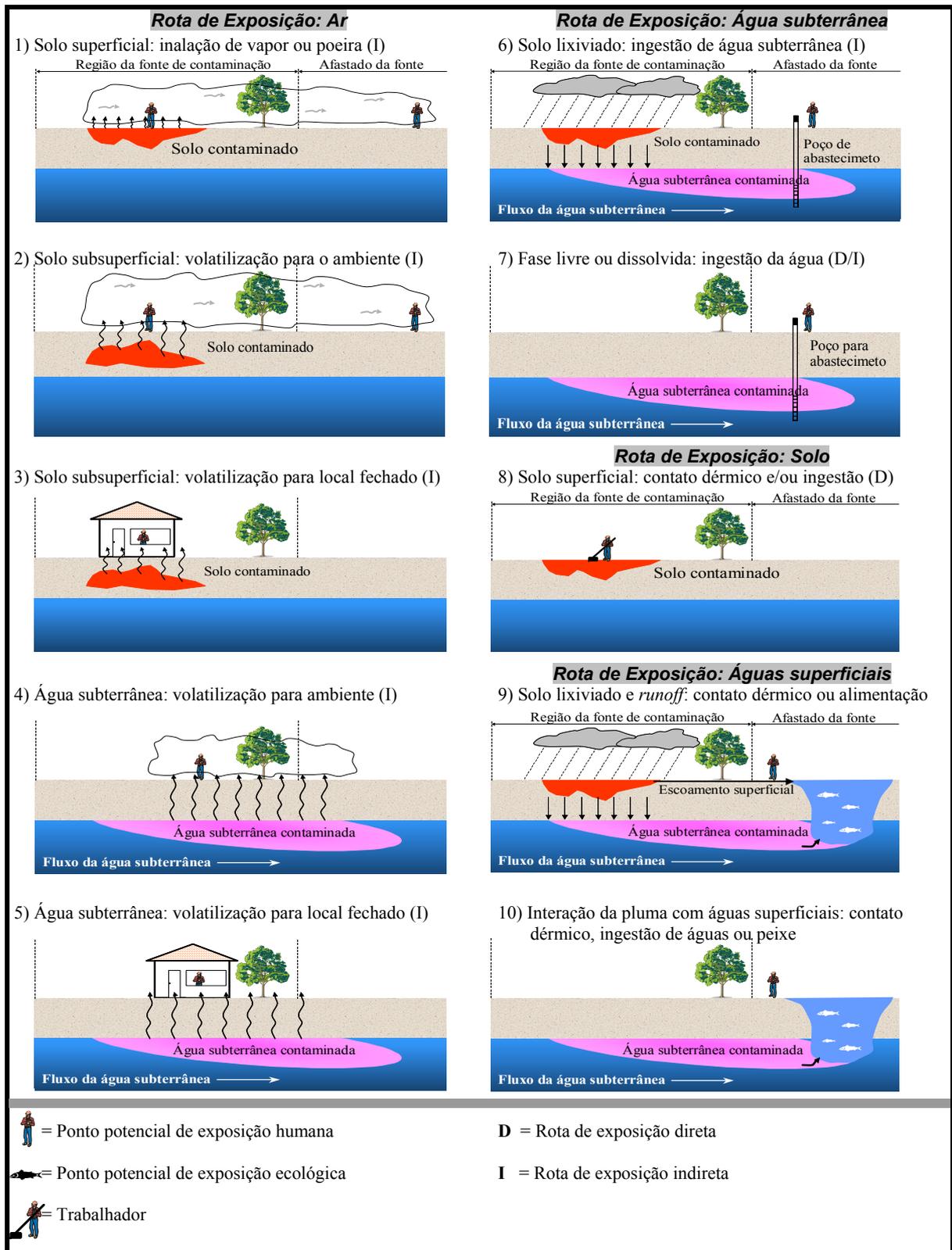


FIGURA 2.12 – Principais rotas de exposição resultantes da contaminação do solo e das águas subterrâneas (PEDROZO et al., 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi baseado em monitoramentos realizados em um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira (24% etanol), localizado na Fazenda Experimental da Ressacada. Desta forma, foi possível avaliar a interferência do etanol sobre a intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo. Extrapolando o domínio de informações do experimento da Fazenda Ressacada, também foram compilados dados de concentração de hidrocarbonetos do petróleo presentes em sete áreas com histórico de derramamentos de combustíveis e no asfalto utilizado em pavimentação de estradas. Estas informações serviram de base para a discussão da influência da intemperização sobre o risco à saúde humana, não apenas para os casos de derramamento de gasolina, mas de outros combustíveis e do asfalto.

3.1. Experimento controlado com liberação de gasolina

Na avaliação da influência do etanol no intemperismo de hidrocarbonetos monoaromáticos do petróleo foram utilizados dados de um experimento controlado com liberação de gasolina comercial brasileira (24% de etanol). A área de estudo está inserida na Fazenda Experimental Ressacada. Trata-se de uma base de pesquisas, sob supervisão do Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas da UFSC, aonde vem sendo investigada a interferência do etanol sobre os mecanismos de transporte e transformação dos hidrocarbonetos na água subterrânea, em escala de campo. A Fazenda Experimental Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, está localizada na região sudoeste de Florianópolis – SC, no bairro Tapera, próximo ao Aeroporto Internacional Hercílio Luz (Figura 3.1).

A área experimental, objeto deste estudo, é constituída de uma fonte de contaminação onde foram derramados 100 L de gasolina contendo 24% de etanol. À jusante da fonte foram instalados 45 poços de monitoramento com o objetivo de monitorar o fluxo de massa de contaminantes da fonte, o deslocamento da pluma de contaminação e a variação da hidroquímica do aquífero. Cada um desses poços possui 5 pontos amostrais, localizados nas profundidades 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m em relação ao nível do terreno. A distribuição e a identificação dos poços de monitoramento são mostradas na Figura 3.2.

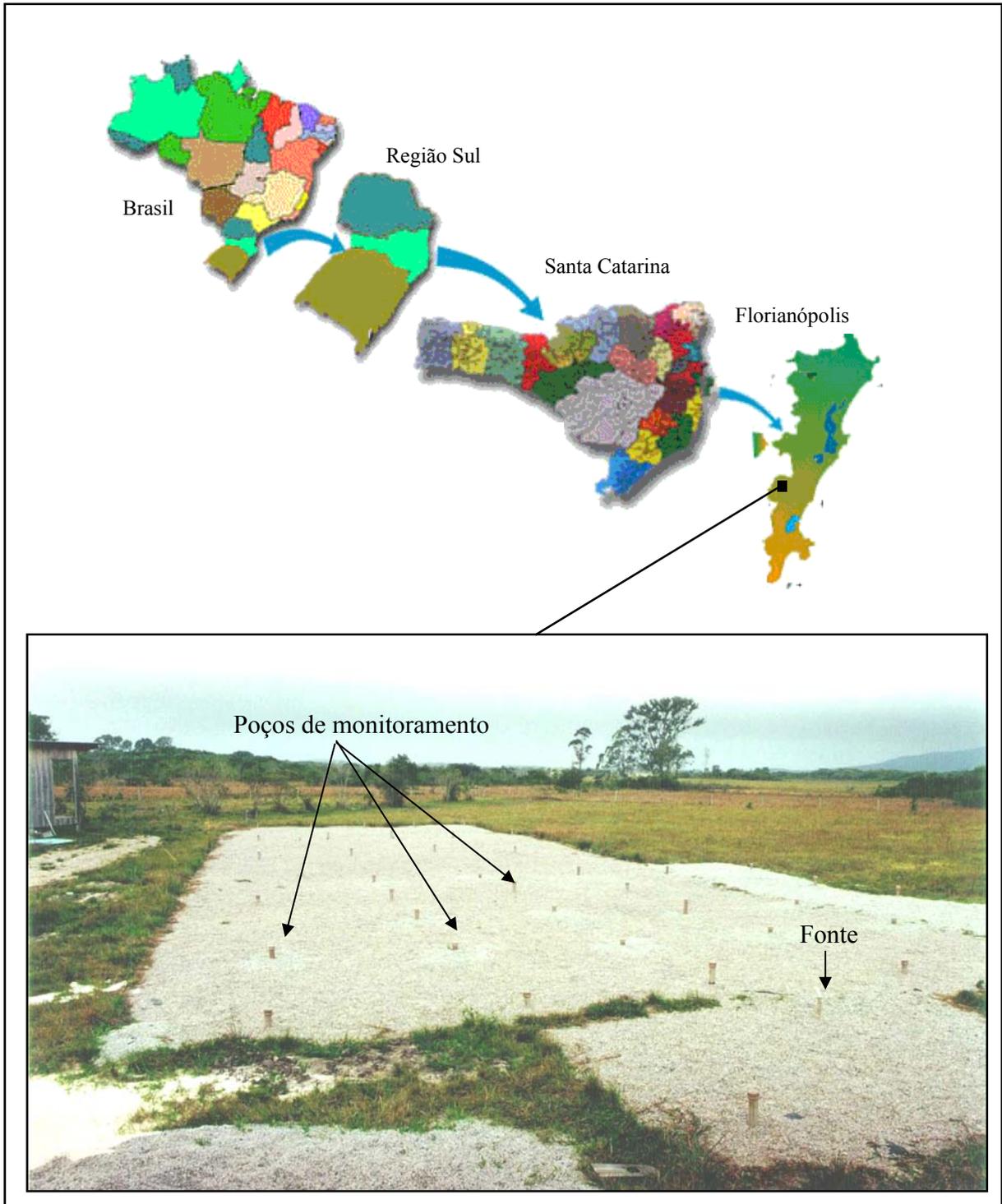


FIGURA 3.1 – Localização da área experimental com liberação controlada de gasolina - Fazenda Ressacada.

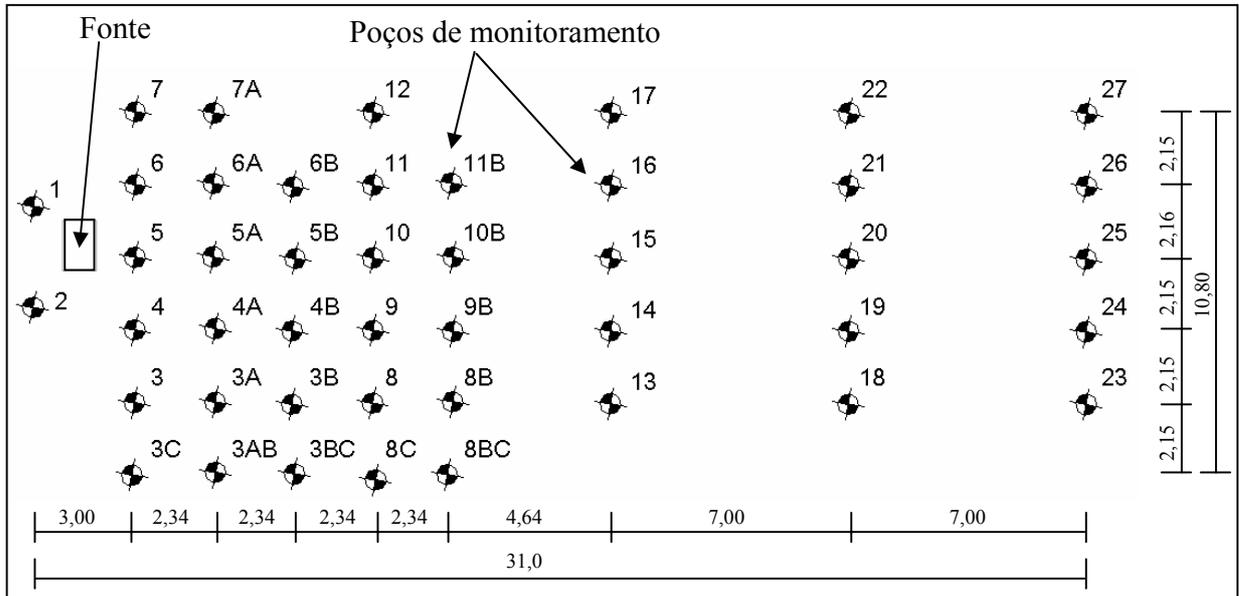


FIGURA 3.2 – Representação esquemática da área experimental.

3.1.1 Fonte de contaminação

Em 1º de dezembro de 1998, através de uma cava de 1,0 m comprimento x 1,5 m de largura x 1,5 m de profundidade, foram liberados 100 L de gasolina comercial brasileira (24% de etanol). O combustível foi adicionado após o rebaixamento de 10 cm no nível do lençol freático, de forma que ficasse na zona saturada do solo. O combustível foi adquirido em um posto automotivo próximo a UFSC. A massa inicial de compostos BTEX presentes na fonte no início do derramamento, bem como as máximas concentrações determinadas através da Lei de Raoult são apresentadas da Tabela 3.1.

Antes do derramamento da gasolina, foi adicionado ao ambiente subterrâneo uma solução aquosa contendo 1kg de brometo de potássio. O brometo foi utilizado como traçador, por ser recalcitrante (não biodegradável) e por não estar presente na água subterrânea antes do derramamento. O papel do traçador foi auxiliar na avaliação da direção de fluxo e da velocidade da água subterrânea.

TABELA 3.1 – Massa inicial de compostos BTEX presentes na fonte no início do derramamento e as máximas concentrações determinadas através da Lei de Raoult.

Composto	Solubilidade (mg L ⁻¹)	Densidade Relativa	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Fração* Molar	% Volume	% Massa	Massa na Fonte* (g)	Lei Raoult (mg L ⁻¹)
Benzeno	1750	0,876	78,11	0,0078	0,534	0,609	355	13,7
Tolueno	515	0,867	92,13	0,042	3,355	3,869	2234	21,6
Etilbenzeno	152	0,867	106,16	0,0111	1,022	1,178	680	1,7
<i>m,p</i> -Xileno	158	0,864	106,16	0,0442	4,054	4,692	2699	7,0
<i>o</i> -Xileno	175	0,880	106,16	0,017	1,588	1,805	1057	3,0
Xilenos Totais	158	-	-	0,0612	5,642	6,497	3756	9,7

* Em 76 litros de gasolina pura (24 litros de etanol). Foi assumido que o etanol presente na gasolina na região da fonte se transferiu para a água subterrânea em função de sua afinidade com a água.

3.1.2 Caracterização geológica e do relevo

A caracterização geológica e do relevo da área experimental foi baseada nos estudos de (ESTEVEZ, 2002). Foi observada a predominância de depósitos transicionais lagunares, resultante de um processo de inundação e erosão, em função de uma oscilação positiva do nível relativo do mar. Esta oscilação positiva propiciou a entrada de águas provenientes da Baía Sul, erodindo parcialmente o depósito marinho praiar. O maior aporte de águas deu-se em regiões situadas em cotas mais baixas. Este período propiciou o desenvolvimento de uma fauna de moluscos e sua exploração pelos antigos habitantes do local, fato atestado pela presença de sambaquis nas áreas vizinhas. O posterior ressecamento, provocando o rebaixamento do lençol freático, em função de uma oscilação negativa do nível marinho, resultou numa sedimentação areno-siltosa originando os atuais depósitos que são a mistura dos antigos sedimentos marinhos arenosos, capeados pela sedimentação mais fina oriunda do estágio lagunar, além de ter propiciado o desenvolvimento de manguezais na periferia desta região. Os solos da Fazenda Ressacada são caracterizados como areias quartzozas hidromórficas distróficas (solo pouco desenvolvido).

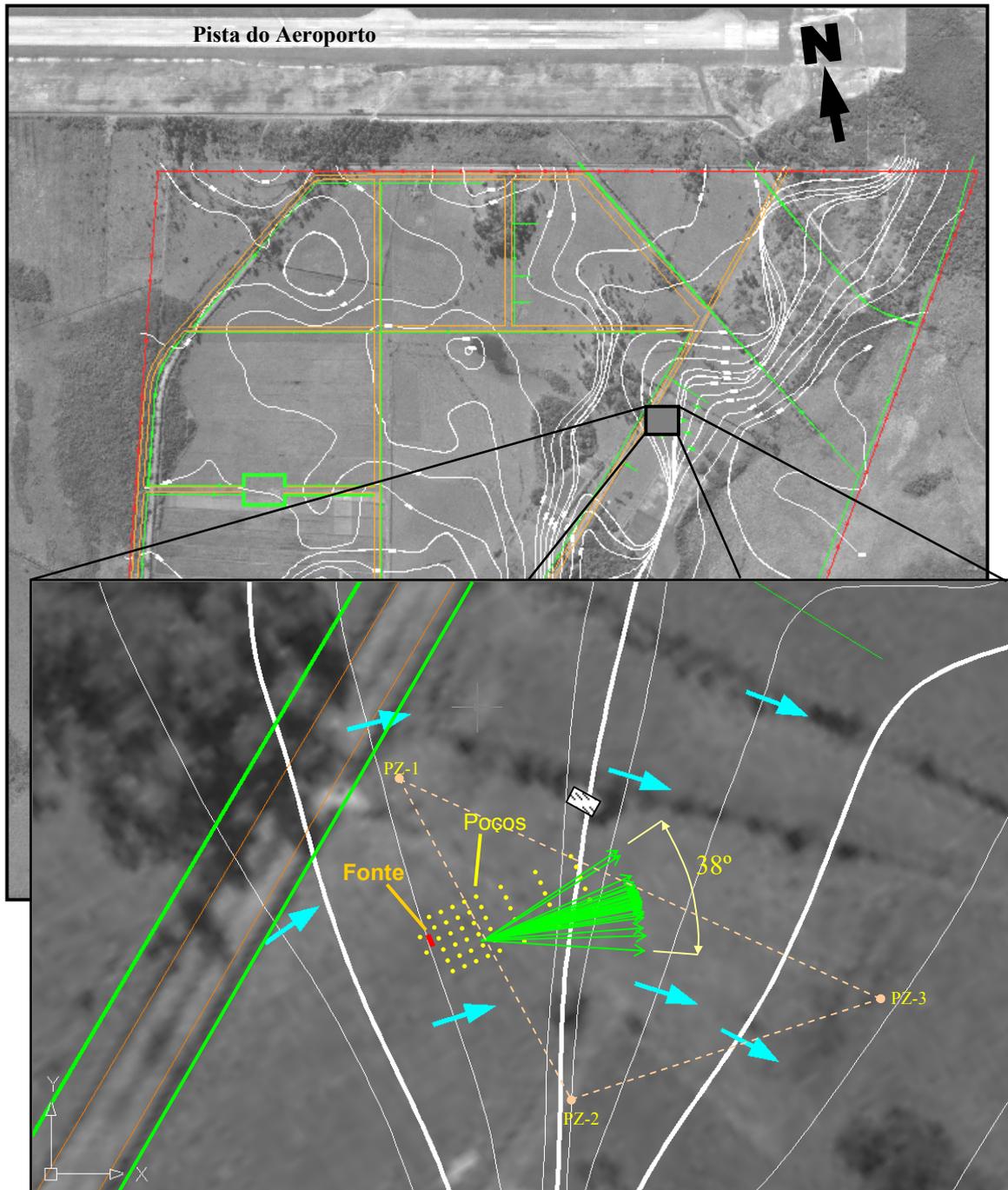
O relevo é característico da Unidade Geomorfológica da Planície Costeira, que ocupa 44% do território catarinense. Dentro da Fazenda Ressacada o relevo é plano com declividades que variam de 0 a 3%. Os gradientes de altitude são mínimos, apresentando poucas evidências de

relevo deprimido. Na área de estudo as cotas variam suavemente entre -0,10 e 0,50 metros em relação ao nível do mar.

3.1.3 Caracterização hidrogeológica

A caracterização hidrogeológica da área foi baseada em levantamentos realizados pela Empresa Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda. As atividades incluíram levantamentos topográficos planialtimétricos, sondagens e ensaios de campo e de laboratório para caracterização física do solo. Através de sondagem a percussão e análise granulométrica, o solo foi caracterizado, na camada da superfície, como areia marrom acinzentada e, na camada da subsuperfície, como areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila. Para a avaliação da condutividade hidráulica, foram realizados ensaios de carga em níveis variados em três pontos da área de estudo, o que indicou uma condutividade hidráulica média de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s. A porosidade efetiva (n_e) do solo saturado foi quantificada em 20%, análise realizada no Laboratório de Solos da Universidade Federal de Santa Catarina. Estudos realizados pelo Departamento de Ciências Agrárias da UFSC indicam que o aquífero é livre e o fluxo regional da água subterrânea ocorre em várias direções, em função da localização das águas superficiais e dos sistemas de drenagem que servem como áreas de descarga do aquífero. As oscilações no nível do lençol freático são rápidas resultando em variações na direção de fluxo.

SCHNEIDER (2001) determinou as variações na direção do fluxo da água subterrânea a partir do monitoramento do nível estático da água subterrânea em três piezômetros locados ao redor da área experimental. Além disso, foi determinada a velocidade de migração da água subterrânea através da simulação do transporte do traçador brometo de potássio com modelo matemático Bioscreen. Os resultados obtidos a partir de informações coletadas no período de junho de 1998 a outubro de 1999 indicaram velocidades intersticiais de $2,8 \text{ m ano}^{-1}$ e gradiente hidráulico médio de 1,8%. Foram observadas variações no sentido do fluxo da água subterrânea que correspondem a um ângulo de 38° , conforme apresentado na Figura 3.3. O conhecimento da variação no sentido de fluxo da água subterrânea é de grande importância, pois as plumas de contaminação se deslocam no mesmo sentido do fluxo da água subterrânea.



LEGENDA

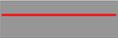
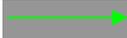
	Direção de Fluxo Regional		Limites da Ressacada		Piezômetro
	Direção de Fluxo Local		Drenagem		Linha Equipotencial

FIGURA 3.3 - Variações na direção do fluxo da água subterrânea no período de junho/1998 a outubro/1999.

FONTE: SCHNEIDER (2001).

Outro importante parâmetro a ser considerado é a pluviometria, que causa a recarga do aquífero, provocando alterações hidrogeoquímicas e no sentido do fluxo da água subterrânea. WIEDEMEIER et al. (1999) reporta que o aumento da recarga do aquífero interfere diretamente na diluição da pluma de contaminantes e no aumento do fluxo de receptores de elétrons como o oxigênio, interferindo na taxa de biodegradação dos compostos dissolvidos, incluindo a região da fonte. Os dados de precipitação da área experimental foram obtidos do Ajardinado Meteorológico do DPV (Destacamento e Proteção ao Vôo), localizado no Aeroporto Hercílio Luz, próximo à área experimental. A precipitação média anual no período de 1999 a 2004 foi 1.654 mm e nos últimos 10 anos foi de 1.860 mm. A Figura 3.4 apresenta a precipitação total mensal e anual correspondente ao período de novembro/1998 a dezembro/2004. Ressalta-se que a área experimental é recoberta com lona impermeável, como no caso dos postos de serviços automotivos, onde os tanques de armazenamento estão sob o piso de concreto impermeável. Desta forma, a recarga na área experimental ocorre somente à montante e nas laterais.

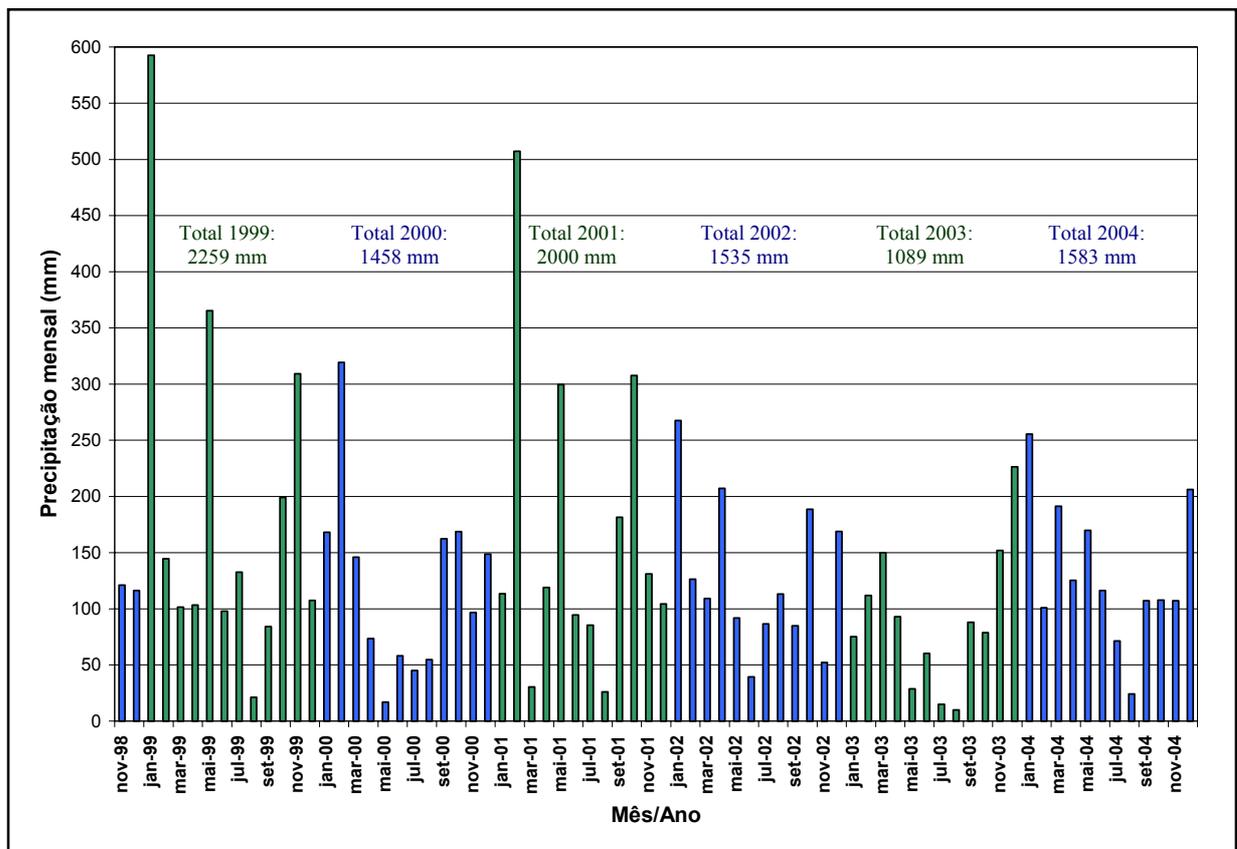


FIGURA 3.4 – Precipitação mensal na Fazenda Ressacada. Dados obtidos na estação meteorológica do Aeroporto Hercílio Luz no período de novembro/1998 a dezembro/2004.

3.1.4 Caracterização geoquímica e hidroquímica

Antes da liberação de gasolina, foi realizada a caracterização geoquímica do aquífero da Ressacada para a determinação da presença de carbono orgânico no solo, a concentração de nutrientes, dentre outros parâmetros. O teor de carbono orgânico do solo é um parâmetro importante na determinação da sorção e o retardo dos contaminantes no aquífero. Os nutrientes são importantes para o desenvolvimento dos microorganismos necessários para a biodegradação dos contaminantes. Foram coletadas amostras de solo saturado nas profundidades 0,82; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 metros, as quais foram analisadas para determinação do teor de carbono orgânico total, cálcio, magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, enxofre, cobre e alumínio. As análises foram realizadas no laboratório de físico-química e biologia da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Os resultados mostraram que o aquífero possui um baixo conteúdo de carbono orgânico (0,06% nos níveis de 2,5 a 3,5 m) e baixas concentrações de nutrientes. A Tabela 3.2 mostra os resultados das análises de solo para cálcio, magnésio, manganês, alumínio, potássio, ferro, cobre e enxofre.

Além do solo, foram coletadas amostras da água subterrânea nas profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 para obtenção da concentração de referência do local (*background*) em relação aos parâmetros hidroquímicos indicadores da biodegradação. Foram analisados os parâmetros ferro (II), cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, metano, pH, potencial de oxidação-redução e alcalinidade. Os parâmetros foram analisados no campo e no laboratório conforme descrito nos itens 3.4 e 3.5.2. A Tabela 3.3. apresenta os resultados das análises.

TABELA 3.2 - Resultados da caracterização do solo saturado.

Profundidades (m)	Cálcio (mg L ⁻¹)	Magnésio (mg L ⁻¹)	Manganês (ppm)	Alumínio (Cmol/dm ³)	Potássio (ppm)	Sódio (ppm)	Ferro Total (%)	Cobre (ppm)	Enxofre (%)
0,82	0,1	0,1	0,8	0,6	6	Traços	0,18	0,005	0,016
2,0	0,2	0,2	0,7	0,2	3	Traços	0,01	0,005	0,006
2,5	0,3	0,1	0,7	0,4	3	Traços	0,005	0,005	0,01
3,5	0,4	0,2	0,5	0,5	6	Traços	0,005	0,005	0,007
4,0	0,1	0,1	0,8	0,5	5	Traços	0,005	0,005	0,01
Média	0,2	0,1	0,7	0,4	5	Traços	0,035	0,005	0,01

TABELA 3.3 – Caracterização da água subterrânea.

Parâmetros	Valores medidos
Temperatura	17 – 24°C
pH	5,0 – 5,3
Potencial de oxidação-redução	+32 – +169mV
Oxigênio dissolvido	3 – 5mg L ⁻¹
Nitrato	0,05 – 0,137mg L ⁻¹
Sulfato	0,3 – 4,3mg L ⁻¹
Ferro (II)	0,0 – 1,64mg L ⁻¹
Fosfato	0,05 – 0,54mg L ⁻¹
Metano	< 0,01mg L ⁻¹
Alcalinidade	4 – 30mg L ⁻¹

3.1.5 Monitoramento

O monitoramento da água subterrânea foi realizado através da coleta e análise de amostras dos 45 poços de monitoramento no período de dezembro de 1998 a dezembro de 2004. Ao todo foram 13 campanhas de coletas distribuídas conforme apresentado na Tabela 3.4. Em cada coleta foram efetuados monitoramentos das concentrações aquosas dos compostos BTEX, do etanol, do traçador brometo de potássio e dos compostos indicadores da ocorrência de processos de transformação como receptores de elétrons e produtos metabólicos da biodegradação. Como a avaliação da intemperização da fonte foi efetuada a partir da avaliação do decaimento da massa de compostos BTEX e etanol na fonte, os dados de receptores de elétrons e produtos metabólicos não foram empregados na avaliação do intemperismo da fonte.

Os equipamentos de campo utilizados nas campanhas de coletas foram o analisador de água *Micropurge® Flow Cell*, modelo FC-4000 e as bombas peristálticas *Milan* modelo 601 e *Millipore Easy-Load* (Figura 3.5). Antes da amostragem todos os equipamentos utilizados foram limpos e calibrados em laboratório. O analisador de água foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante e usado na determinação dos parâmetros pH, condutividade, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido. Para a coleta de amostras com a bomba peristáltica, foram usadas mangueiras *Masterflex® Tygon*, uma para cada poço de monitoramento. Este tipo de mangueira é ideal para a amostragem de água contaminada com

gasolina, pois não reage com a mesma. A amostragem foi realizada dos pontos de menor concentração para os de maior, evitando-se, assim, problemas de contaminação cruzada.

TABELA 3.4 – Distribuição das campanhas de coletas ao longo de 5 anos de estudo.

Número da Coleta	Data	Tempo após a contaminação		
		(Dias)	(Meses)	(Anos)
1	Dezembro 1998	14	0,5	0,0
2	Janeiro 99	51	1,7	0,1
3	Março 99	113	3,8	0,3
4	Maio 99	168	5,6	0,5
5	Agosto 99	254	8,5	0,7
6	Novembro 99	336	11,2	0,9
7	Abril 2000	531	17,7	1,5
8	Novembro 2000	715	23,8	2,0
9	Agosto 2001	988	32,9	2,7
10	Janeiro 2002	1141	38,0	3,1
11	Outubro 2002	1384	46,1	3,8
12	Dezembro 2003	1835	61,2	5,0
13	Agosto de 2004	2079	69,3	5,7



FIGURA 3.5 – Equipamentos de campo utilizados na coleta das amostras.

O processo de coleta das amostras foi efetuado através do bombeamento da água subterrânea e armazenamento em dois tipos de frascos de coleta (2 frascos de 40mL para determinação de BTEX, etanol e metano, e 1 frasco de 200mL para as demais análises físico-químicas). A água era colocada cuidadosamente nos frascos para evitar a aeração das amostras. Para a preservação das amostras, os frascos foram acondicionados em uma caixa de isopor com gelo à temperatura $\pm 5^{\circ}\text{C}$, e conservados em $\text{pH} < 2$ (para as amostras de BTEX, etanol e metano).

3.1.6 Procedimentos analíticos

As amostras de hidrocarbonetos do petróleo foram analisadas em um cromatógrafo gasoso da HP (modelo 5890 – série II) com Headspace Autosampler HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador Pentium II com o Software ChemStation, versão A.05.01. A Figura 3.6 apresenta o cromatograma de uma amostra analisada. O gás de arraste empregado foi o hélio, com velocidade de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ em todas as análises. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida: HP 1 (metil siloxano) n° 19095z-123 (HP, USA) com 0,53mm de diâmetro interno, com 30m de comprimento e espessura do filme de $2,65\mu\text{m}$. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas, respectivamente, a 250°C e 320°C , para o BTEX e o etanol, e a 190°C , para o metano. Para os BTEX foi usada temperatura programada de 70°C a 120°C a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e para o etanol e o metano as análises foram feitas em isoterma, à temperatura de 70°C e 40°C , respectivamente. O limite de detecção do CG utilizado nas condições de análise para os compostos BTEX, o etanol e o metano foram, respectivamente: $10\mu\text{g L}^{-1}$, 1mg L^{-1} e $1\mu\text{g L}^{-1}$. A precisão dos dados obtidos no CG foi testada de acordo com a percentagem de recuperação do “fortificado”, segundo normas descritas pela EPA/8015^A. Fortificado é o nome dado à solução através da qual se verifica a exatidão (resultado obtido próximo ao esperado) e a precisão do equipamento. A percentagem de recuperação foi determinada pela seguinte equação dividindo a concentração obtida na análise pela concentração esperada. O limite de qualidade total, ou a percentagem da exatidão da análise, foi determinado usando-se a média das amostras (p) e o desvio padrão (Sp) da seguinte forma: Limite inferior = $p - 2Sp$ e limite superior = $p + 2Sp$. Os resultados são apresentados na Tabela 3.5.

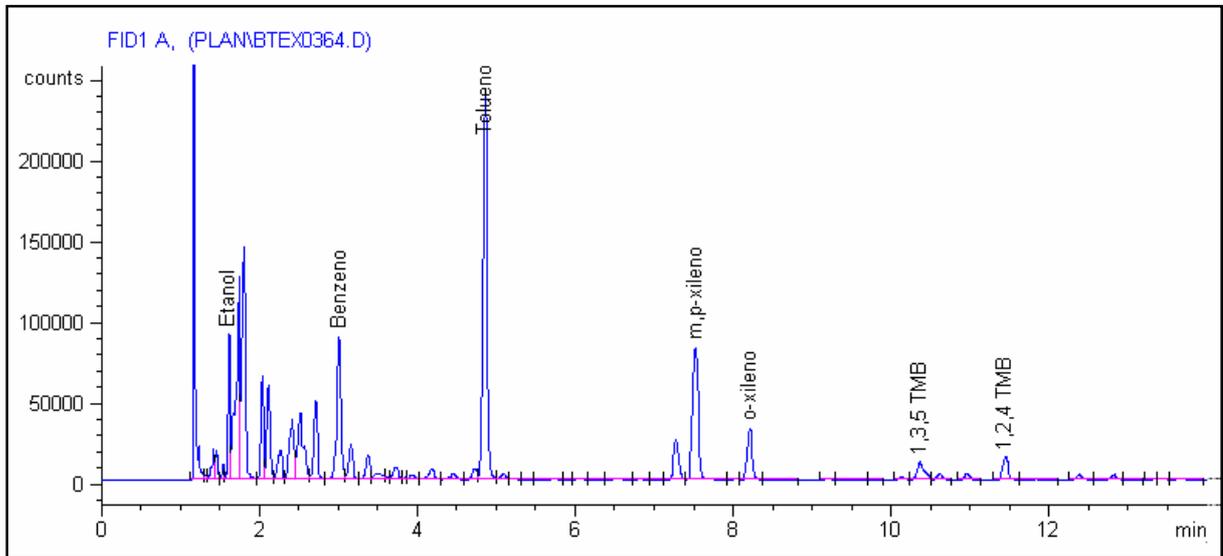


FIGURA 3.6 – Cromatograma de uma amostra de água subterrânea contaminada com gasolina. Os compostos analisados foram: etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno e trimetilbenzeno, isômeros 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB.

TABELA 3.5 - Percentagem de recuperação do “fortificado” obtido para análises dos compostos BTEX e do etanol no CG – HP-5890.

Compostos	Percentagem de Recuperação (%)				Limite Qualidade (%)
Benzeno	112,4	101,6	101,6	86,0	122 – 79
Tolueno	112,2	91,9	110,6	98,9	123 – 84
Etilbenzeno	95,6	107,7	110,4	89,7	121 – 81
<i>p,m</i> -Xileno	111,6	109,3	97,2	91,0	122 – 83
<i>o</i> -Xileno	97,8	118,8	118,6	106,1	131 – 90
Etanol	95,8	98,9	107,1	107	117 – 83

3.1.7 Determinação do fluxo de massa de contaminantes da fonte

O fluxo de massa (F), também conhecido como taxa de descarga de massa ou vazão mássica, representa a quantidade de massa por unidade de tempo ($M T^{-1}$) que se move através de uma área de controle (Figura 3.7). A representação matemática do fluxo de massa é expressa por (API, 2003):

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot q \quad (3.1)$$

onde: C_i = concentração amostrada em um determinado período de tempo [$M L^{-3}$];

- A_i = área de influência associada ao ponto no qual a concentração foi medida [L^2];
 q = velocidade de Darcy, que representa o produto do gradiente hidráulico pela condutividade hidráulica [$L T^{-1}$];
 i = posição do ponto onde a concentração foi amostrada.

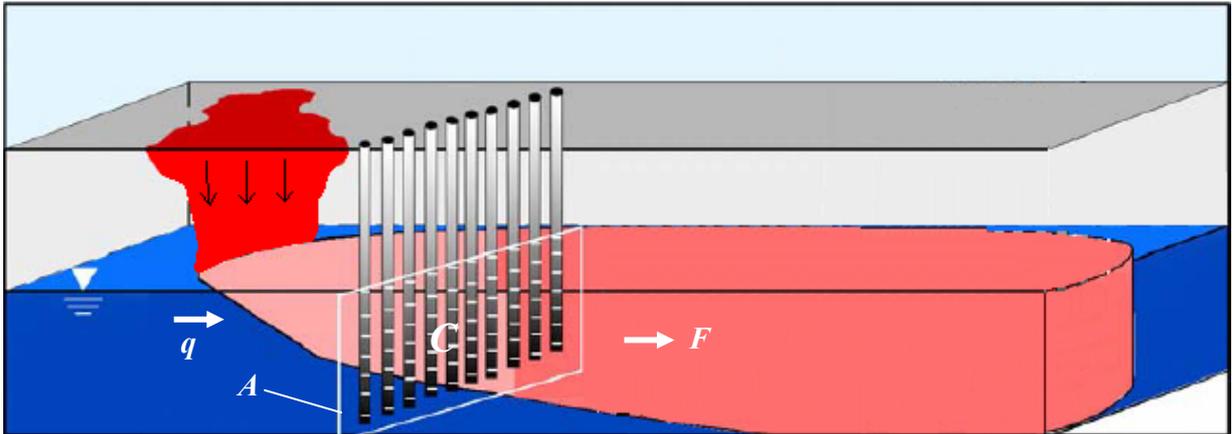


FIGURA 3.7 – Representação esquemática da seção transversal para o cálculo do fluxo de massa da fonte.
 FONTE: Adaptado de API (2003).

O cálculo do fluxo de massa é recomendado pela USEPA (1998) na estimativa da quantidade de massa de contaminantes que é liberada da fonte pelo processo de dissolução, sendo considerado de grande importância para avaliação da atenuação natural monitorada. O protocolo “Ferramentas Estratégicas para Remediação de Águas Subterrâneas” (API, 2003) recomenda a determinação da variação cálculo do fluxo de massa como uma ferramenta para a estimativa da necessidade de implementação de ações corretivas em áreas impactadas. Exemplos de aplicação do fluxo de massa são reportados por SEMPRINI et al. (1995), BORDEN et al. (1997) e CORSEUIL et al. (2002), onde o fluxo de massa foi utilizado para determinação da cinética de biodegradação de hidrocarbonetos do petróleo na fase dissolvida, considerando o modelo de decaimento de primeira ordem. SOGA et al. (2004) utilizou o método para avaliar a eficiência das tecnologias de remediação da fonte. Neste estudo, o fluxo de massa foi calculado com o objetivo de quantificar a massa de BTEX e etanol que está sendo fornecida pela fonte à água subterrânea para a formação das plumas. Como já foi discutido anteriormente, o principal mecanismo responsável pela transferência de massa de contaminantes da fonte para a água subterrânea é o processo de dissolução.

Para o cálculo do fluxo de massa foram determinadas as concentrações dos compostos BTEX, etanol e brometo de potássio a partir de monitoramentos realizados na linha de poços localizados a 1,5 m à jusante da fonte: PM-3C, PM-3, PM-4, PM-5, PM-6 e PM-7. As profundidades amostradas foram: 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m. A Figura 3.8 apresenta a distribuição dos poços de monitoramento e das profundidades amostradas. A área de influência de cada profundidade amostrada foi determinada pelo método do polígono de Theissen, usualmente empregado em estudos hidrogeológicos (KAO e WANG, 2000). Neste caso, os polígonos de Theissen correspondem aos retângulos formados pelos segmentos de retas que separam os 30 pontos de monitoramento da seção transversal da primeira linha de poços de forma equidistante. O fluxo de massa total (F), que passa através da seção transversal correspondente a linha de poços à jusante da fonte, foi obtido pela soma dos fluxos de massa (F_i) em cada polígono (área de influência A_i) da seção transversal da Figura 3.8. Foram construídos gráficos dos fluxos de massa dos compostos BTEX, do etanol e do traçador em função do tempo, considerando cada uma das 13 campanhas amostrais realizadas. Para a construção dos gráficos foi assumida a velocidade de Darcy igual a $0,56 \text{ m ano}^{-1}$, obtida multiplicando-se o gradiente hidráulico médio na área experimental ($0,018 \text{ m m}^{-1}$) pela condutividade hidráulica média do meio ($1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) (SCHNEIDER, 2001). As áreas de influência foram calculadas a partir das dimensões especificadas na Figura 3.8, onde as áreas de influência correspondentes às profundidades 1; 2; 2,5; 3,5 e 4,5 m são respectivamente: 1,51; 1,61; 1,61; 2,2 e $2,2 \text{ m}^2$. Os dados da variação do fluxo de massa foram a base para a análise do comportamento da intemperização dos compostos BTEX e etanol da fonte.

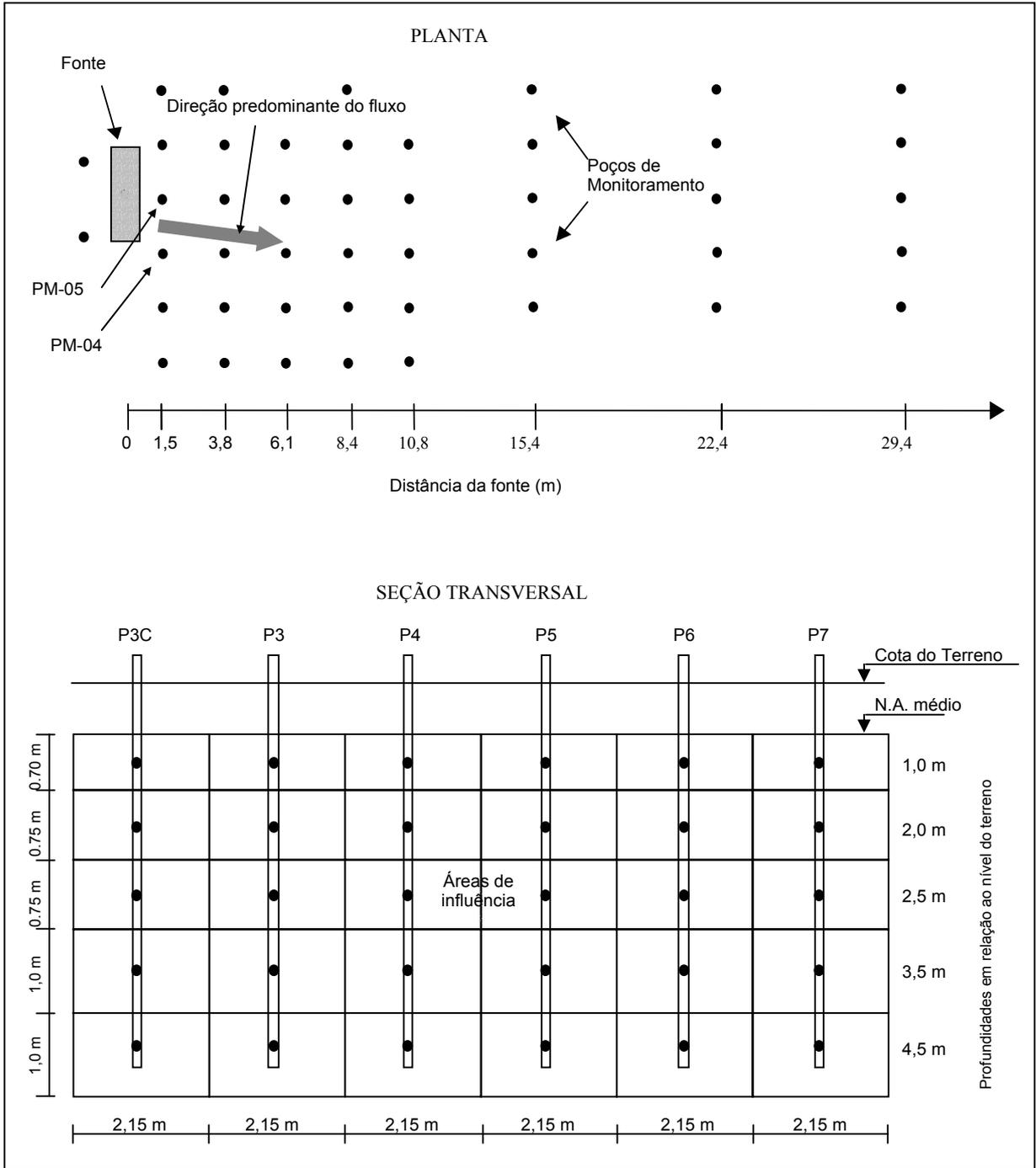


FIGURA 3.8 – Esquema do posicionamento dos pontos de amostragem em planta e da seção transversal.

3.1.8 Determinação da cinética de intemperização dos compostos BTEX da fonte

O principal mecanismo responsável pela intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo em contato com a água subterrânea é a dissolução. O decaimento da massa de contaminantes na fonte é função do fluxo de água subterrânea em contato com os glóbulos do LNAPL, resultando na transferência de massa de contaminantes para a água subterrânea. O ajuste de um modelo de decaimento de massa teve como objetivo estimar a cinética de intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo na fonte em função do processo de dissolução. O modelo utilizado nesta etapa é baseado em uma cinética de decaimento de primeira ordem, denominado “Modelo de Caixa”. Este modelo foi proposto por NEWELL et al. (1996), FARHAT et al. (2004) e ZHU e SYKES (2004), representado pelas equações 2.27 e 2.28. A USEPA (*Center for Subsurface Modeling Support*) disponibiliza gratuitamente alguns aplicativos computacionais de avaliação da atenuação natural que acomodam em suas rotinas o “Modelo de Caixa” como, por exemplo, o BIOSCREEN e SOURCEDK. Como referência e para comparação de resultados do ajuste do Modelo de Caixa, também foi plotada a curva de dissolução gerada através do modelo de difusão de HUNT et al. (1988), representado pela equação 2.17. Os dados utilizados no ajuste do Modelo de Caixa e na construção do gráfico do modelo de HUNT et al. (1988) são apresentados na Tabela 3.6. Cabe salientar que outras formulações matemáticas poderiam ter sido utilizadas na determinação da dissolução dos compostos BTEX da fonte. No entanto, conforme discutido no Capítulo 2 (item 2.5.1), a maioria das formulações matemáticas propostas, para determinação do coeficiente cinético de decaimento de massa da fonte (ex.: equação 2.19), são baseadas em correlações que envolvem variáveis que só podem ser determinadas em escala de laboratório.

O ajuste do Modelo de Caixa aos dados de massa de cada um dos compostos BTEX remanescentes na fonte foi efetuado através do *software Statistica 6.0* da *StatSoft*. Através do módulo de regressão, foi determinado o parâmetro (K_f), que representa o coeficiente de decaimento de massa na fonte, de forma que os valores de transferência de massa simulados fossem ajustados aos valores medidos. A significância do ajuste do Modelo de Caixa foi avaliada através de Análise de Variância, utilizando o teste de hipóteses de Fisher. Estabelecida a hipótese $H_0: \beta=0$ (não há correlação entre as variáveis) e $H_1: \beta \neq 0$ (as variáveis são correlacionadas), foi analisado os valores do nível - p da análise de variância, assumindo um nível de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$). Para os valores de p menores que 0,05 rejeitou-se a hipótese H_0 e, portanto, a

variável dependente apresentou correlação significativa em relação as variáveis independentes analisadas. Também foi determinado o coeficiente de correlação (R^2) e a faixa de confiança da curva ajustada, correspondente a 95%. Juntamente com o Modelo de Caixa ajustado, foi plotada a curva de dissolução gerada através do modelo de difusão de HUNT et al. (1988) (equação 2.17), servindo como referência para comparação. Os dados utilizados no ajuste do Modelo de Caixa e na construção do gráfico do modelo de HUNT et al. (1988) são apresentados na Tabela 3.6. A determinação da massa remanescente dos compostos BTEX foi realizada conforme descrito no item 3.1.9.

TABELA 3.6 – Dados de entrada utilizados nos modelos de dissolução.

Modelo de Dissolução	Dados de Entrada															
<p>ZHU e SYKES (2004)</p> $M(t) = M_0 \exp(-K_f t)$ $K_f = \frac{QC_s}{M_0}$ <p>M_0 = massa de contaminantes inicialmente presente na fonte ($t=0$) [M]; K_f = coeficiente de decaimento da massa na fonte [T^{-1}]; t = tempo [T]; Q = produto da velocidade de Darcy pela área vertical da fonte ($L_y \cdot L_z$) [$L^3 T^{-1}$]; $C_s = C_{sat}$ = concentração de saturação [$M L^{-3}$];</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Composto</th> <th>C_{sat} ($mg L^{-1}$)</th> <th>M_0 (g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Benzeno</td> <td>13,7</td> <td>355</td> </tr> <tr> <td>Tolueno</td> <td>21,6</td> <td>2234</td> </tr> <tr> <td>Etilbenzeno</td> <td>1,7</td> <td>680</td> </tr> <tr> <td>Xilenos Totais</td> <td>12,1</td> <td>3756</td> </tr> </tbody> </table> <p>$Q = 1176 L \text{ ano}^{-1}$ $t = 0$ a 2079 dias $C_s = C_{sat}$ K_f = Calculado para contaminante em função de L_z. $L_x = 1,0 \text{ m}$ $L_z = 1,5 \text{ m}$.</p>	Composto	C_{sat} ($mg L^{-1}$)	M_0 (g)	Benzeno	13,7	355	Tolueno	21,6	2234	Etilbenzeno	1,7	680	Xilenos Totais	12,1	3756
Composto	C_{sat} ($mg L^{-1}$)	M_0 (g)														
Benzeno	13,7	355														
Tolueno	21,6	2234														
Etilbenzeno	1,7	680														
Xilenos Totais	12,1	3756														
<p>HUNT et al. (1988)</p> $J = 2C_{sat}n \sqrt{\frac{(D_z + \alpha_z v_x)}{\pi \frac{L_x}{v_x}}} \cdot L_x L_y$ <p>J = taxa de transferência de massa [$M T^{-1}$]; C_{sat} = concentração de saturação (equilíbrio) dos compostos na interface LNAPL-água [$M L^{-3}$]; n = porosidade do meio [-]; D_z = coeficiente de difusão molecular [$L^2 T^{-1}$]; α_z = dispersividade vertical [L]; v_x = velocidade da água subterrânea [$L T^{-1}$]; L_x = comprimento da fonte na direção x [L]; L_y = largura da fonte na direção y [L]</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Composto</th> <th>D_z ($cm^2 s^{-1}$)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Benzeno</td> <td>$1,10 \times 10^{-5}$</td> </tr> <tr> <td>Tolueno</td> <td>$9,4 \times 10^{-6}$</td> </tr> <tr> <td>Etilbenzeno</td> <td>$8,5 \times 10^{-6}$</td> </tr> <tr> <td>Xilenos Totais</td> <td>$8,5 \times 10^{-6}$</td> </tr> </tbody> </table> <p>$n = 0,3$ (Fonte: DOMENICO e SCHWARTZ, 1990) $v_x = 2,8 \text{ m ano}^{-1}$ $L_x = 1,0 \text{ m}$ $L_y = 1,5 \text{ m}$ O termo $\alpha_z v_x$ não foi considerado nos cálculos, pois segundo JOHNSON e PANKOW (1992) este termo é significativo somente para velocidades da água subterrânea superiores a $36,5 \text{ m ano}^{-1}$.</p>	Composto	D_z ($cm^2 s^{-1}$)	Benzeno	$1,10 \times 10^{-5}$	Tolueno	$9,4 \times 10^{-6}$	Etilbenzeno	$8,5 \times 10^{-6}$	Xilenos Totais	$8,5 \times 10^{-6}$					
Composto	D_z ($cm^2 s^{-1}$)															
Benzeno	$1,10 \times 10^{-5}$															
Tolueno	$9,4 \times 10^{-6}$															
Etilbenzeno	$8,5 \times 10^{-6}$															
Xilenos Totais	$8,5 \times 10^{-6}$															

Após o ajuste do Modelo de Caixa, também foi realizado um balanço de massa para determinação da cinética de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da fonte de contaminação. Para realização do balanço de massa foi assumido que a fonte de contaminação possui características de um reator ideal de mistura completa com fluxo e que a biodegradação só ocorreu após o etanol ter sido exaurido da fonte de contaminação.

3.1.9 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento estatístico dos dados medidos foi realizado de forma a garantir que a realização de qualquer inferência sobre o modelo de dissolução ajustado fosse estatisticamente significativa. Desta forma, através do teste não paramétrico de Mann-Kendall, foi avaliado se as tendências de crescimento e diminuição do fluxo de massa são significativas dentro do intervalo de tempo avaliado. Além disso, foi verificado se a distribuição de frequência dos dados medidos era normal (gaussiana), de forma que fosse possível o ajuste do modelo de dissolução.

Análise estatística da tendência da variação do fluxo de massa na fonte

A análise da tendência da variação do fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol na fonte foi efetuada através do método estatístico de Mann-Kendall (MANN, 1945; KENDALL, 1975). O método de Mann-Kendall é um teste estatístico para avaliação de tendências. WIEDEMEIER et al. (1999) recomenda o método de Mann-Kendall para determinação do comportamento de plumas de hidrocarbonetos do petróleo, de forma a identificar se as plumas estão em processo de expansão, em estado estacionário ou em fase de encolhimento. Este método foi empregado pela Força Aérea Americana (AFCE, 2000) para a avaliação estatística da tendência da diminuição ou aumento da concentração de contaminantes com o tempo na região da fonte, após o início da implementação de processos de remediação ativa. A vantagem da utilização do método de Mann-Kendall em relação aos métodos estatísticos paramétricos está no fato que a análise independe da distribuição de frequência dos dados ou que sejam realizadas transformações dos dados, no caso de não normalidade.

Neste estudo, o método de Mann-Kendall foi empregado na determinação da existência de tendência temporal estatisticamente significativa no aumento e na diminuição do fluxo de massa de BTEX e de etanol. O método é exemplificado através da Figura 3.9, onde foram analisados cinco eventos de fluxo de massa (poderia ser concentração) de um determinado contaminante em

uma região à jusante da fonte. O método consiste na comparação seqüencial do evento 1 com o evento 2, em seguida, é comparado o evento 2 com o evento 3, e assim sucessivamente para os demais eventos, até o último evento. Cada linha, abaixo da linha da concentração dos contaminantes, foi ocupada com valores 1, 0 ou -1 em função da seguinte comparação:

se a concentração do evento $x_i >$ evento 1 \Rightarrow valor de entrada = +1;

se a concentração do evento $x_i =$ evento 1 \Rightarrow valor de entrada = 0;

se a concentração do evento $x_i <$ evento 1 \Rightarrow valor de entrada = -1;

onde x_i é valor do evento amostral comparado. A soma do resultado de cada comparação foi colocada na última coluna da tabela. O valor estatístico Mann-Kendall (S) é o resultado do somatório desta última coluna.

Método Estatístico Mann-Kendall						
	Evento Amostr 1	Evento Amostr 2	Evento Amostr 3	Evento Amostr 4	Evento Amostr 5	
Fluxo de Massa	100	50	85	75	50	Soma das colunas
Comparação com o evento 1	→	-1	-1	-1	-1	-4
Comparação com o evento 2		→	+1	+1	0	+2
Comparação com o evento 3			→	-1	-1	-2
Comparação com o evento 4				→	-1	-1
Valor estatístico Mann-Kendall (S) =						-5

FIGURA 3.9 – Análise de tendência pelo método estatístico Mann-Kendall
 FONTE – Adaptado de Wisconsin Department of Natural Resources (1999).

A tendência do aumento e da diminuição do fluxo de massa de BTEX, em função da presença do etanol, foi avaliada através da determinação do valor estatístico Mann-Kendall (S). Para valores de S maiores que zero os dados apresentam tendência de aumento do fluxo de massa com nível de confiança superior a 90%. Ao contrário, quando valores de S são negativos o fluxo de massa tende a diminuir no período de análise. Caso o valor de S seja nulo não há hipóteses de tendência, e neste caso, deve ser analisado o coeficiente de variação. Se o coeficiente de variação CV (razão entre o desvio padrão e a média aritmética dos fluxos de massa de cada evento) for menor ou igual a um, o fluxo de massa apresenta comportamento estacionário.

O teste de Mann-Kendall foi aplicado aos dados de fluxo de massa da fonte de contaminação da Fazenda Ressacada através de uma planilha eletrônica Microsoft Excel com a

rotina de Mann-Kendall, implementada pelo Wisconsin-DNR Remediation and Redevelopment Program (WISCOSIN DNR, 2001). Os dados de entrada foram organizados em dois conjuntos de eventos amostrais, representando dois momentos, um correspondente ao fluxo de massa crescente e outro decrescente. Os dados analisados correspondem aos fluxos de massa na linha de poços mais próxima a fonte, conforme descrito no item 3.2.1. Os resultados do valor estatístico Mann-Kendall (S) indicaram se o fluxo de massa de BTEX estava diminuindo ou aumentando, com um nível de confiança de 90%.

Avaliação da normalidade da distribuição de frequência

Para o ajuste de um modelo matemático linear ou não-linear, de forma que seja possível fazer alguma inferência sobre o modelo ajustado, é necessário que as variáveis dependentes, utilizadas no ajuste, tenham distribuição normal de frequências (MONTGOMERY e PECK, 1992). Desta forma, foi efetuada a avaliação da normalidade da distribuição de frequência das variáveis dependentes utilizadas no ajuste do Modelo de Caixa, ou seja, a massa remanescente de compostos BTEX na fonte e o fluxo de massa. Considerando que estas variáveis foram determinadas em função da concentração dos compostos BTEX na região da fonte, a avaliação da normalidade foi realizada para os valores de concentração dos contaminantes.

A normalidade da distribuição foi verificada com auxílio do *Software Statistica 6.0*. Foram construídos gráficos de distribuição de frequências, onde o eixo das abscissas representa os intervalos de concentração e, o eixo das ordenadas, o número de observações de cada intervalo. A observação visual destes gráficos indicou o tipo de distribuição encontrada e a necessidade de transformação dos dados para que a distribuição se tornasse normal. A normalidade dos dados também pôde ser verificada através da construção de gráficos dos valores de concentração dos compostos BTEX *versus* valor normal esperado. A linearidade destes gráficos é um indicativo que os dados avaliados possuem distribuição normal.

3.1.10 Avaliação da eficiência do método do fluxo de massa

Para a avaliação da eficiência do método do fluxo de massa foi determinado o erro percentual entre a massa inicial (M_0) derramada de brometo, e a massa total recuperada pelo cálculo do fluxo de massa (M_r), no período de 0 a 2079 dias. O erro percentual ($E\%$) é dado por:

$$E\% = \left(\frac{M_0 - M_r}{M_0} \right) \cdot 100 \quad (3.2)$$

No caso do traçador brometo, que é um composto conservativo (não biodegradável), um erro percentual maior que zero é um indicativo que o método do fluxo de massa não está recuperando totalmente a massa que está saindo da fonte. No caso dos compostos BTEX e do etanol, é esperado a diferença entre a massa inicial e a massa recuperada seja função da biodegradação. Para minimizar os erros inerentes ao método do fluxo de massa do etanol, foi realizada a correção das massas em função do erro percentual do Brometo de Potássio, ou seja, a massa calculada foi dividida por $(100-E\%)$. Esta correção não foi aplicada aos compostos BTEX, pois estes compostos apresentam um comportamento diferente do etanol e do brometo, em relação à variação da concentração ao longo do tempo. Os hidrocarbonetos do petróleo, por serem pouco solúveis em água em relação ao etanol e ao brometo, mantêm a concentração na região da fonte com poucas variações em um mesmo intervalo de tempo. Desta forma, o fluxo de massa é menos afetado, principalmente para fluxos de massa calculados com base em dados de monitoramentos realizados em intervalos de tempos maiores.

Cabe salientar que, embora o traçador conservativo inserido na fonte de contaminação tenha sido o brometo de potássio (KBr), nas análises realizadas o íon detectado foi o brometo e não o composto brometo de potássio. Considerando que a massa inicial de brometo de potássio foi de 1 kg e que o peso molecular do potássio e do brometo são 39,1 e 79,9 g mol⁻¹, respectivamente, a massa inicial de brometo presente no início do derramamento foi de 670 g.

3.1.11 Avaliação da associação entre o intemperismo e o comprimento das plumas

Para avaliação da associação entre o intemperismo e o comprimento das plumas foi assumido um cenário de exposição de seres humanos aos hidrocarbonetos do petróleo limitado pelas seguintes condições:

- A principal rota de exposição é a ingestão de água subterrânea. As rotas contato dérmico e inalação de vapores e poeira não foram consideradas nesta avaliação.
- O receptor está afastado da fonte e poderá ser atingido pelas plumas de contaminantes;
- A extensão das plumas dos compostos BTEX foi delimitada em função dos limites de potabilidade estabelecidos pela Portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde.

- O risco de contaminação existe quando os receptores potenciais estão expostos à água subterrânea contaminada em concentrações superiores aos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental.

A estimativa da associação entre o intemperismo dos compostos BTEX e o comprimento das plumas foi realizada a partir da construção de gráficos da variação da massa remanescente na fonte e a variação do comprimento das plumas ao longo do tempo. Foi analisado graficamente se a redução da massa tinha correspondência com a diminuição da extensão das plumas e vice-versa. De forma análoga, foi avaliado se a variação do fluxo de massa dos compostos BTEX tinha correspondência com a variação do comprimento das plumas. Foi observado se no período em que o etanol estava presente na fonte de contaminação houve alguma variação da massa remanescente, do fluxo de massa e da extensão das plumas. Considerando que o risco está associado com a migração das plumas de contaminação, se a redução de massa na fonte ou o fluxo de massa estiverem associados ao comprimento das plumas de contaminação, também estarão relacionados ao risco.

3.1.12 Simulações da pluma de contaminação com o modelo matemático SCBR

O SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco – é um modelo matemático bidimensional desenvolvido através de um projeto de pesquisa entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a PETROBRAS, com participação da empresa nacional de base tecnológica, incubada pela Fundação CELTA, a ESSS (*Engineering Simulation and Scientific Software*). O SCBR simula o transporte e a transformação de compostos químicos dissolvidos nas águas subterrâneas, possibilitando a avaliação do risco em áreas contaminadas ou passíveis de contaminação. O modelo permite determinar o alcance e a taxa de migração de plumas de contaminação, a definição de perímetros de proteção, predição das rotas de exposição e a simulação da aplicação de diversas tecnologias de remediação. Os principais cenários que abrangem o uso do SCBR são as contaminações subterrâneas em aquíferos não-confinados, como nos casos de rompimento de dutos, vazamento de tanques de armazenamento de petróleo, derivados, contaminação por aterros industriais e outros cenários que envolvam a liberação de compostos tóxicos orgânicos ou inorgânicos para as águas subterrâneas. Na definição do cenário a ser simulado, o modelo permite a inclusão de elementos físicos que interfiram no fluxo (barreiras físicas, sistemas de injeção e bombeamento) ou elementos que interfiram nos mecanismos de biodegradação dos

contaminantes como a adoção de tecnologias de remediação *in situ* que aceleram a biodegradação. Como resultados, o modelo apresenta o mapa vetorial do fluxo da água subterrânea (campo de velocidades), leituras pontuais de velocidade da água subterrânea, carga hidráulica, variação da concentração em função do tempo, variação do volume da(s) fonte(s) de contaminantes e a visualização bidimensional da evolução da pluma no tempo e espaço, permitindo a identificação das áreas de risco de contaminação (UFSC e PETROBRAS, 2003). A Figura 3.10 ilustra um exemplo de simulação de derramamento de gasolina em duas fontes, sendo uma com etanol.

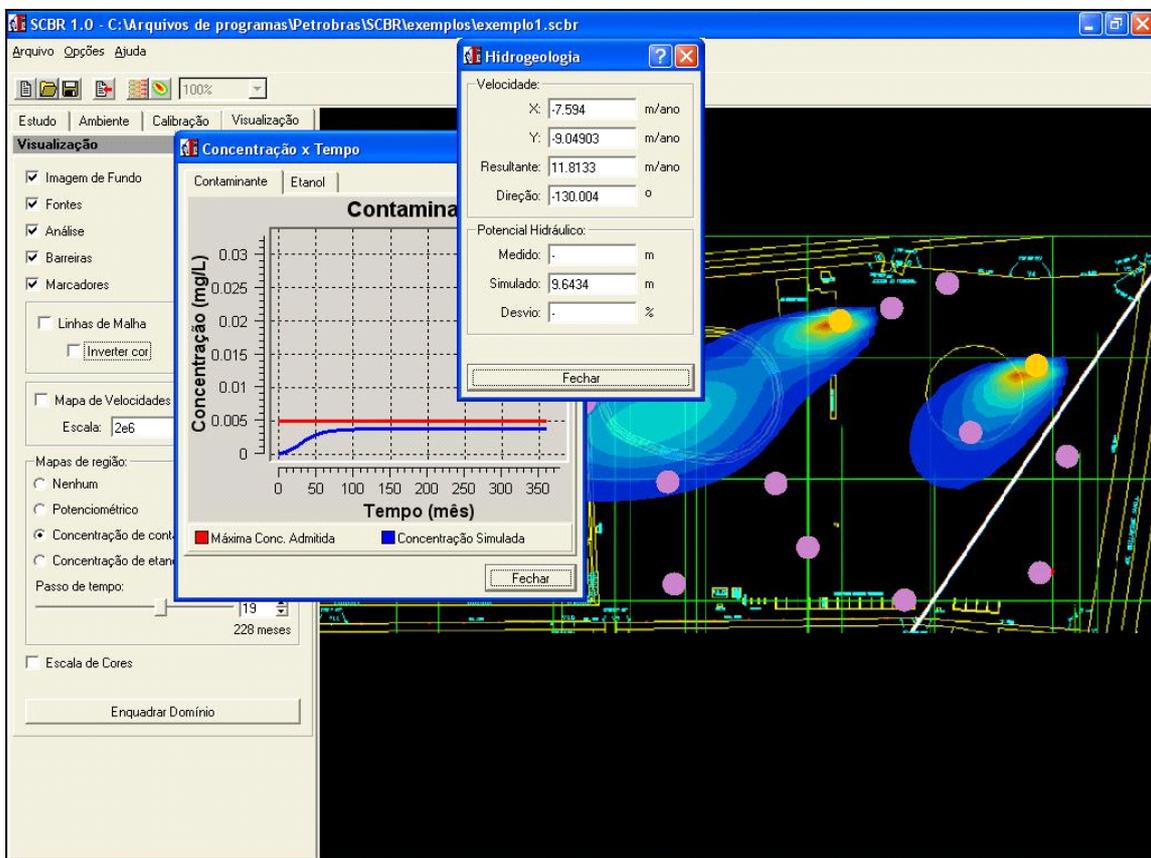


FIGURA 3.10 – Exemplo de simulação com o modelo matemático SCBR.

O SCBR acomoda a equação de *Boussinesq* (Equação 3.3) para aquíferos não confinados (FETTER, 1994), que é a equação do movimento da água subterrânea, acrescidas das equações de transporte e transformação do soluto dissolvido (Equação 3.4).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (q_z|_0 + I) + R = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad (3.3)$$

onde:

K_x e K_y = componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas x e y , respectivamente, [L/T];

$[q_z]_0$ = velocidade específica da água subterrânea, na direção de z , que atravessa a base do aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior, [L/T];

I = infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no freático por unidade de área do meio, por unidade de tempo, [L/T];

S_y = coeficiente de armazenamento do meio não-saturado, [adimensional];

R = fonte ou sumidouro de água, representando o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo, em [L³/L².T]. O valor de R é positivo, se for uma fonte, e negativo se for um sumidouro.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C) = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho C V_i) - \lambda \rho C \right] + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (3.4)$$

onde D_{ij} é o tensor dispersão, λ é o coeficiente de decaimento de 1ª ordem, ρ a densidade do aquífero, n a porosidade, W o fluxo volumétrico (função de x e y), V_i a velocidade de Darcy, C a concentração, R o fator de retardo, t o tempo e x, y, z são os eixos coordenados cartesianos.

O SCBR utiliza o método de volumes finitos na solução numérica da equação do escoamento para o caso bi-dimensional, assumindo a biodegradação como um decaimento de primeira ordem. Nos casos onde o etanol está presente, o modelo considera o efeito co-solvência e assume que não há biodegradação dos BTEX. Somente quando o etanol é exaurido do aquífero é iniciada a biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo.

Metodologia de simulação

O modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) foi utilizado na simulação do comportamento da pluma de benzeno e etanol em função das seguintes condições:

- presença do etanol na água subterrânea;
- volume de combustível na fonte;
- velocidade de migração da água subterrânea e;
- coeficiente de biodegradação.

O modelo SCBR foi selecionado para este estudo por ser um modelo bidimensional, permitindo a entrada de informações de todos os poços de monitoramento, e por ser um dos únicos modelos que computam a interferência do etanol sobre os hidrocarbonetos do petróleo em águas subterrâneas.

O primeiro passo antes da simulação dos comprimentos das plumas nos cenários considerados, foi a calibração do modelo SCBR com informações da área experimental da Ressacada. A calibração do fluxo advectivo e dispersivo foi realizada por SCHNEIDER (2001) e FERNANDES (2002). Foram utilizadas informações da condutividade hidráulica, porosidade efetiva, gradiente hidráulico e dados de concentração do traçador brometo de potássio (KBr). Os fluxos advectivo e dispersivo foram calibrados através da variação dos parâmetros condutividade hidráulica e dispersividade longitudinal até que as concentrações simuladas sejam muito próximas das concentrações medidas em campo. Através da calibração foi estimado que a velocidade da água subterrânea corresponde a $2,8 \text{ m ano}^{-1}$ e que o coeficiente de dispersividade longitudinal é igual a 1 m. De forma análoga ao fluxo, a biodegradação do benzeno e do etanol foi calibrada através da variação do parâmetro meia-vida de cada composto, até que os comprimentos máximos das plumas de etanol e de benzeno simulados fossem iguais aos comprimentos medidos no campo. A extensão da pluma de benzeno foi determinada assumindo uma concentração mínima significativa de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, que corresponde ao limite de potabilidade. No caso do etanol, foi assumido o limite de detecção de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. As regiões das plumas em concentrações menores do que estas foram desprezadas.

Após a calibração do modelo, foi realizada a simulação da extensão alcançada pela pluma de benzeno com 24% de etanol na fonte e sem etanol. Para avaliar a influência da retirada do LNAPL da fonte, foi realizada a simulação do comprimento da pluma em função do derramamento de 100 e 500 L de gasolina sem etanol na fonte. Considerando que a velocidade da água subterrânea e a cinética de biodegradação são parâmetros limitantes no processo de transporte e transformação, foram simulados o incremento da velocidade de fluxo da área experimental e a cinética de biodegradação, ambos em 50%. Ressalta-se que foi utilizado o

benzeno em todas simulações por ser o hidrocarboneto do petróleo de maior importância ambiental em função de sua toxicidade e mobilidade. Os dados utilizados na simulação da área experimental da Ressacada foram:

- Velocidade de Fluxo: $2,8 \text{ m ano}^{-1}$
- Dispersividade longitudinal: 1 m
- Dispersividade transversal: 0 m
- Coeficiente de retardo: 1,4
- Produto derramado: Gasolina (24% de etanol)
- Volume derramado: 100 L
- Dimensões da fonte: 1,5 m x 1,0 m x 1,0 (largura x comprimento x profundidade de mistura)
- Modelo de fonte utilizado: modelo de equilíbrio (Lei de Raoult) com efeito co-solvência
- Tempo de simulação: 10 anos.
- Comprimento máximo da pluma de etanol: 10 m em 17 meses
- Comprimento máximo da pluma de benzeno: 28 m em 38 meses.
- Fração volumétrica do benzeno: 0,53%
- Solubilidade do benzeno: 1750 mg L^{-1}
- Solubilidade do etanol: infinita
- Log (Kow) benzeno: 2,13
- Koc benzeno: 58 L kg^{-1}

3.2. Outros casos de ocorrência de intemperização de fontes de contaminação

Extrapolando o domínio do estudo do experimento controlado da Ressacada, foi avaliado se em outras áreas impactadas por derramamentos de combustíveis as fontes de contaminação antigas estariam intemperizadas. Foram avaliadas sete áreas que operam o armazenamento de combustíveis há mais de 25 anos. Por se tratar de locais de propriedade particular e com informações confidenciais, as áreas impactadas foram denominadas como A1 a A7. As áreas A1 a A6 apresentam históricos de derramamentos devido à falhas na operação, nos equipamentos ou mesmo à práticas inadequadas no manejo de resíduos em décadas passadas. A área A6 é um

local utilizado a mais de 20 anos para a disposição de resíduos, como borras de fundo de tanque e rejeitos, proveniente de uma das áreas de armazenamento de combustíveis.

A partir de informações de relatórios de investigação ambiental de 2002 a 2004 das sete áreas impactadas, foram avaliados os dados de concentração de TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo), PAH (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e compostos BTEX presentes nas fontes de contaminação, no solo e na água subterrânea. Nesta avaliação, foi assumido que em derramamentos recentes, os combustíveis como a gasolina e o óleo diesel devem apresentar em sua composição “fresca”, concentrações significativas de compostos BTEX (CORSEUIL et al., 2004). Mas no caso de fontes de contaminação antigas, os compostos BTEX estariam ausentes devido ao processo de intemperização. Portanto, em áreas com derramamentos recentes, as concentrações de TPH, acima dos valores de intervenção da Lista Holandesa, estariam acompanhadas de concentrações de BTEX significativas. No caso de derramamentos de diesel, além dos compostos BTEX, estariam presentes os compostos policíclicos aromáticos (PAH). Já no caso de fontes intemperizadas, seriam encontradas apenas concentrações de TPH ou PAH, mas não BTEX. A Figura 3.11 ilustra um cromatograma de uma “gasolina fresca” sem etanol e de uma gasolina intemperizada.

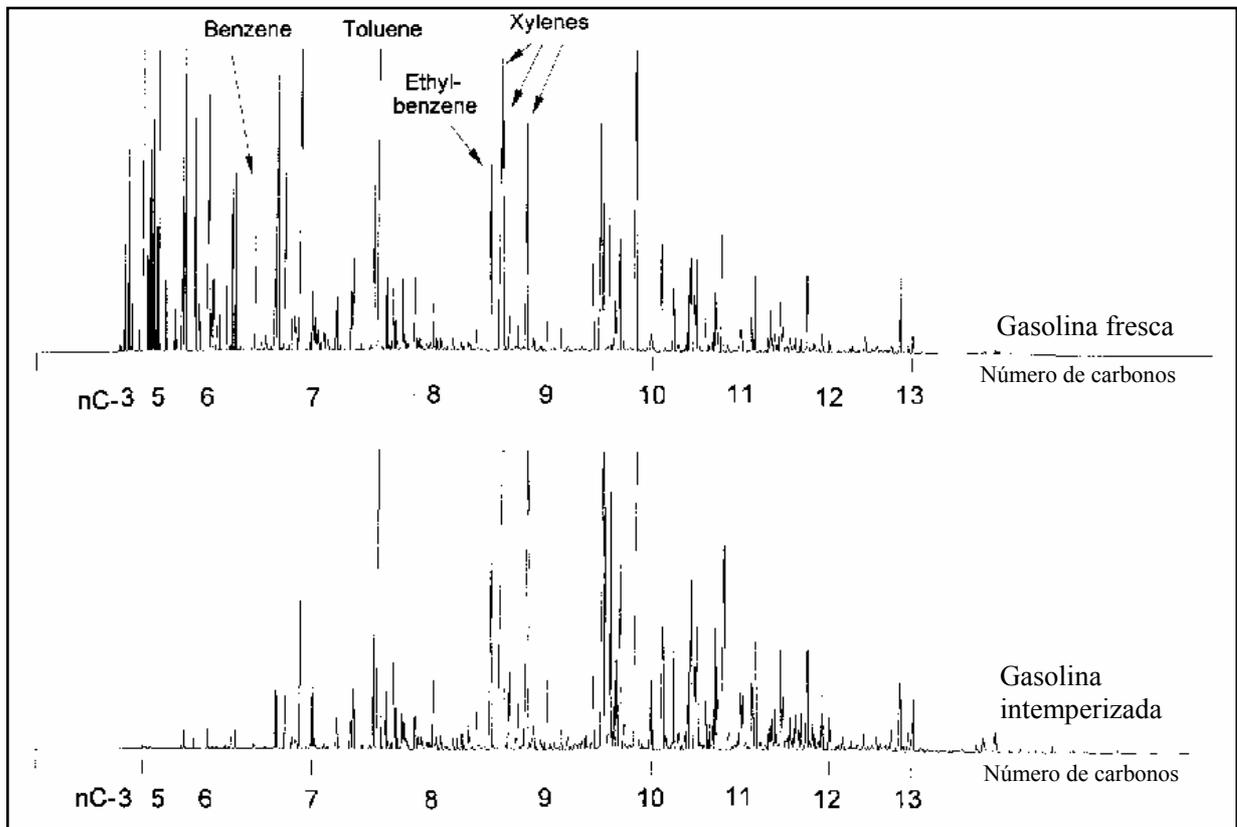


FIGURA 3.11 – Cromatograma de uma gasolina fresca e de uma gasolina intemperizada.
 FONTE: ASTM (1995).

Além da avaliação das áreas de armazenamento de combustíveis, foi analisada a composição de duas amostras de asfalto utilizado na pavimentação de estradas. O asfalto é constituído de misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis e de elevada massa molecular. A obtenção de asfalto é realizada através da destilação de tipos específicos de petróleo, na qual as frações leves (gasolina, diesel e querosene) são retiradas no refino. O produto resultante deste processo passa a ser chamado de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP). Conforme aplicação, os asfaltos são classificados como: de pavimentação e industriais. No primeiro grupo enquadram-se cimentos asfálticos, asfaltos diluídos e asfaltos emulsionados e no segundo, os asfaltos oxidados (PETROBRAS, 2004).

A metodologia consistiu na coleta de duas amostras de asfalto, que foram trituradas e encaminhadas para o Laboratório Analytical Solutions (Florianópolis – SC) para identificação da concentração de compostos policíclicos aromáticos. Os procedimentos analíticos foram baseados no método USEPA 8270B. As duas amostras receberam a seguinte identificação:

- Amostra 0032SC001: denominado Resíduo Sólido PAH, coletada em 10/12/2004 em uma rodovia com mais de 5 anos de operação, localizada região da Lagoa da Conceição em Florianópolis;
- Amostra 0053SC001: denominado Resíduo Sólido PAH Não Intemperizado, Coletada 21/01/2005, em uma rodovia federal da Grande Florianópolis, durante o processo de pavimentação com asfalto fresco.

As concentrações de PAH presentes nas duas amostras foram comparadas entre si para determinação da ocorrência de intemperização. Também foi verificado se alguma das amostras apresentou concentrações de PAH superior aos valores de intervenção de solos da USEPA – Região 9 (USEPA, 2002).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fluxo de massa de contaminantes da fonte

A variação do fluxo de massa de contaminantes na região da fonte é uma medida indireta da quantidade de massa que está sendo intemperizada. Através do cálculo do fluxo de massa foi possível quantificar a transferência de massa de compostos BTEX, etanol e do traçador brometo para a água subterrânea, e demonstrar a ocorrência da intemperização da fonte de gasolina ao longo do tempo. Considerando que a gasolina comercial brasileira apresenta 24% de etanol em sua composição, através da análise do fluxo de massa também foi possível demonstrar como o etanol influenciou a transferência de massa dos hidrocarbonetos do petróleo da fonte para a água subterrânea. Os resultados da quantificação do fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol, em 13 campanhas de monitoramento realizadas no período de dezembro/1998 a agosto/2004, são apresentados na Tabela 4.1, na Figura 4.1 e no APÊNDICE A.

TABELA 4.1 – Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol a partir do monitoramento de concentrações na água subterrânea na região da fonte de contaminação.

Coleta (Nº)	Tempo (dia)	Etanol (mg/dia)	Benzeno (mg/dia)	Tolueno (mg/dia)	Etilbenzeno (mg/dia)	Xilenos Totais (mg/dia)	BTEX (mg/dia)
1	14	0,00	0,07	0,40	0,03	0,11	0,58
2	51	621,79	6,83	9,00	0,69	4,00	18,94
3	113	254,49	4,94	7,43	0,68	3,43	16,41
4	168	392,75	3,41	4,63	0,34	1,34	9,67
5	254	4530,49	28,00	16,73	7,70	6,19	58,62
6	336	10416,15	46,22	56,39	4,63	24,32	130,32
7	531	9072,47	14,37	18,15	4,88	7,30	44,70
8	715	6409,50	87,07	189,96	17,84	70,51	287,68
9	988	0,00	56,04	200,20	28,79	113,99	399,03
10	1141	5,93	45,01	174,52	26,02	109,84	355,19
11	1384	0,00	16,33	76,56	14,08	58,14	165,18
12	1835	0,00	3,93	40,30	16,98	58,85	77,34
13	2079	0,00	4,36	42,17	12,17	48,11	106,81

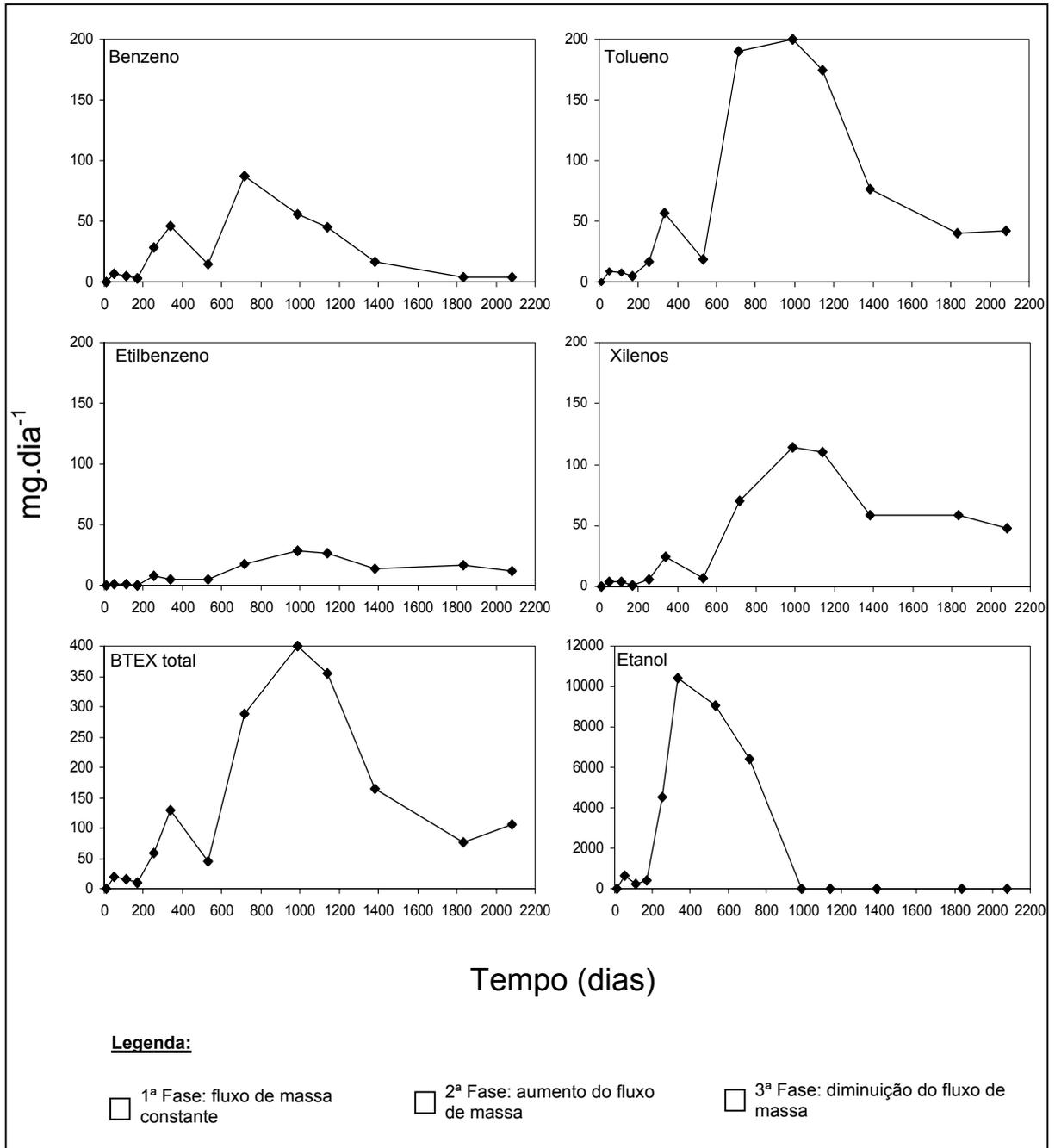


FIGURA 4.1 – Fluxo de massa de compostos BTEX e etanol na região da fonte. Obs.: A brusca diminuição no fluxo de massa para os compostos BTEX na 7ª coleta (531 dias) não pode ser explicada com as informações disponíveis.

Através da análise dos gráficos do fluxo de massa da Figura 4.1 foi observado que, para todos os compostos orgânicos avaliados, as curvas do fluxo de massa apresentam comportamentos semelhantes, que podem ser representados por três fases:

- 1ª Fase: período inicial onde o fluxo de massa é constante (sem variações significativas);
- 2ª Fase: período onde ocorre o aumento do fluxo de massa (as curvas apresentam inclinação positiva);
- 3ª Fase: período onde ocorre decaimento do fluxo de massa (as curvas apresentam inclinação negativa).

Na 1ª Fase os fluxos de massa dos compostos BTEX e etanol se apresentaram baixos e com pouca variação. A explicação mais provável para este fenômeno é que a taxa de transferência de massa destes compostos é lenta nos primeiros meses do derramamento, em função de limitações físicas, como a interação entre o LNAPL e a água subterrânea. Isto implica em uma menor superfície de contato do LNAPL limitando o processo de dissolução. Estima-se que a cinética de biodegradação nesta fase seja lenta, limitada pela baixa concentração de biomassa presente na região da fonte no início do derramamento.

Na 2ª Fase ocorreu o aumento do fluxo de massa dos compostos BTEX em função do processo de dissolução. Nesta fase, o etanol foi o substrato preferencial no processo de biodegradação, resultando no consumo dos receptores de elétrons e nutrientes disponíveis no aquífero, o que foi responsável pela limitação da biodegradação dos compostos BTEX (CORSEUIL et al., 1998). Desta forma, a taxa de biodegradação dos compostos BTEX foi nula, determinando o aumento da concentração de contaminantes na fase dissolvida da fonte ao longo do tempo em função do processo de dissolução. Este aumento de concentração teve como consequência a elevação do fluxo de massa dos contaminantes. No caso do etanol, mesmo ocorrendo a biodegradação, não houve condições suficientes para que a taxa de biodegradação fosse maior que a taxa de dissolução, o que resultou no aumento do fluxo de massa do etanol. A principal condição limitante para biodegradação do etanol na área experimental foi a disponibilidade de nutrientes, uma vez que o etanol pode ser biodegradado facilmente em condições metanogênicas (CORSEUIL et al., 2000).

Na 3ª Fase, foi observado que o fluxo de massa dos compostos BTEX começou a diminuir a partir do momento em que o etanol foi completamente exaurido da fonte (vide Figura 4.2).

Estima-se que isto ocorreu porque a concentração de biomassa remanescente da biodegradação do etanol passou a utilizar os compostos BTEX como substrato principal no processo de biodegradação. Como nesta fase a taxa de biodegradação dos compostos BTEX foi maior que a taxa de dissolução, houve a redução do fluxo de massa dos contaminantes. Como pode ser observado na Figura 4.2, aproximadamente 1 ano após o etanol ter sido completamente intemperizado da fonte, o fluxo de massa dos compostos BTEX totais foram reduzidos em 50%, ou seja, de 339 para 165 mg dia^{-1} .

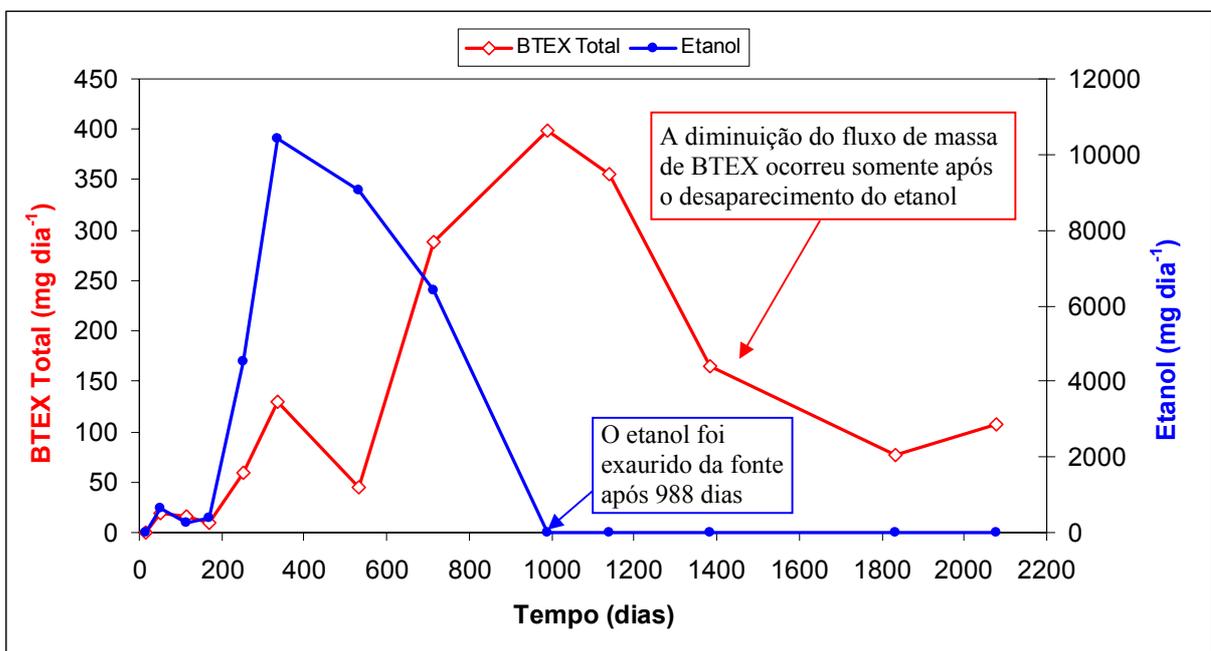


FIGURA 4.2 – Influência do etanol na variação do fluxo de massa de BTEX total.

A partir da análise do comportamento do fluxo de massa dos compostos BTEX dissolvidos na região da fonte, na área experimental da Ressacada, e da pesquisa na literatura sobre os processos envolvidos na intemperização da fonte, foi possível definir que os principais processos que relacionam a variação do fluxo de massa de contaminantes com a intemperização da fonte são a dissolução e a biodegradação. Conforme apresentado no Capítulo 2 (item 2.5.1), a dissolução é o processo que governa a transferência de massa de hidrocarbonetos do petróleo do LNAPL para a fase dissolvida e, portanto, responsável pela variação da concentração aquosa de contaminantes na região da fonte. A biodegradação é o mecanismo dominante na redução da concentração aquosa dos contaminantes na fase dissolvida da fonte, dependendo da ocorrência de

condições geoquímicas favoráveis à ocorrência deste processo. Se a taxa de biodegradação for maior que a taxa de dissolução dos contaminantes na região da fonte, ocorrerá a diminuição do fluxo de massa. Mas se a taxa de dissolução for maior que a taxa de biodegradação, o fluxo de massa de contaminantes se elevará. Durante o processo de dissolução, caso existam condições favoráveis para a ocorrência da biodegradação na fase dissolvida da fonte, os hidrocarbonetos do petróleo poderão ser utilizados como substrato no processo de biodegradação, resultando na redução da concentração aquosa dos contaminantes. Esta redução na concentração aquosa resulta no aumento do gradiente de concentração próximo da interface LNAPL – água, que é quem governa a variação da taxa de dissolução. Isto implica no incremento da cinética de dissolução e no aumento da taxa de intemperização da fonte (vide Capítulo 2, item 2.5.2).

A presença do etanol na região da fonte de contaminação é outro fator importante que pode influenciar a variação do fluxo de massa e a intemperização dos contaminantes. Enquanto o etanol está presente na fonte os hidrocarbonetos do petróleo deixam de ser biodegradados, pois o etanol torna-se o substrato preferencial no processo de biodegradação. Neste período, a taxa de dissolução é quem define a variação do fluxo de massa dos hidrocarbonetos do petróleo, pois a taxa de biodegradação é nula. Após a completa intemperização do etanol, a biomassa remanescente na zona da fonte, decorrente do processo de biodegradação do etanol, passa a utilizar os hidrocarbonetos do petróleo como substrato principal. À medida que a taxa de biodegradação dos contaminantes se eleva o fluxo de massa tende a diminuir. Se a biomassa disponível para biodegradação dos hidrocarbonetos for elevada, ocorrerá um rápido decaimento da concentração aquosa dos contaminantes na fonte, o que implica em uma redução significativa do gradiente de concentração e do fluxo de massa de contaminantes da fonte. A quantificação da interferência do etanol sobre a taxa de intemperização dos compostos BTEX na fonte é apresentada no item 4.2.3.

4.2 Determinação da cinética de intemperização dos compostos BTEX

A determinação da cinética de intemperização dos composto BTEX possibilitou a quantificação da massa total removida da fonte ao longo de 5,7 anos de monitoramento, considerando a influência do etanol, e o tempo necessário para a completa intemperização dos compostos BTEX presentes no LNAPL. Na zona saturada do solo, a dissolução dos compostos BTEX é o principal fenômeno de intemperização do LNAPL (vide item 2.5.1). Desta forma, a

cinética de intemperização foi determinada através do ajuste do modelo de decaimento de massa por dissolução (Modelo de Caixa) aos dados de massa remanescente na fonte e ao fluxo de massa de contaminantes. O método de ajuste foi a regressão linear, efetuado com o *software Statistica 6.0*. O ajuste do modelo foi realizado em dois momentos: primeiro, enquanto o etanol estava presente na fonte (item 4.2.2), e segundo, após o seu completo desaparecimento (item 4.2.3), permitindo avaliar a interferência do etanol na cinética de intemperização da fonte. No segundo momento também foi determinada a cinética de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da fonte, a qual foi comparada com a cinética de biodegradação na região da pluma de contaminação. O ajuste do modelo de dissolução é um procedimento estatístico que demandou a o prévio tratamento dos dados medidos, conforme apresentado no item 4.2.1.

4.2.1. Tratamento estatístico dos dados medidos

O tratamento estatístico dos dados medidos foi necessário para garantir que a realização de qualquer inferência sobre o modelo de dissolução ajustado fosse estatisticamente significativa. Desta forma, foi avaliado, através do teste não paramétrico de Mann-Kendall, se as tendências de crescimento e diminuição do fluxo de massa são significativas dentro do intervalo de tempo avaliado. Além disso, foi verificado se a distribuição de frequência dos dados medidos era normal (gaussiana), de forma que fosse possível o ajuste do modelo de dissolução.

Análise da tendência da variação do fluxo de massa através do método de Mann-Kendall

A validade das tendências de aumento e diminuição do fluxo de massa dos compostos BTEX na fonte, em função da presença de etanol, foi avaliada através do teste estatístico de Mann-Kendall, implementado na planilha de cálculo de WISCOSIN DNR (2001). Para o período entre 0 e 988 dias, enquanto o etanol estava presente na fonte, os teste estatístico indicou que, com um nível de confiança de 90%, o fluxo de massa apresentava uma tendência de crescimento, pois o valor S de Mann-Kendall foi positivo (Figuras 4.3). No período de 988 a 2.079 dias de monitoramento, após o completo desaparecimento do etanol da fonte, o valor S de Mann-Kendall foi negativo, indicando que, com um nível de significância de 90% o fluxo de massa é decrescente (Figura 4.4). Estes resultados indicaram que a tendência de aumento e diminuição do fluxo de massa de BTEX, em presença de etanol, foi estatisticamente significativa.

Site Name : Fazenda Experimental Ressacada		BRRTS No. = -		Well Number = P3C a P7			
Compound ->		Benzeno	Tolueno	Ethylbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Total	
Event Number	Sampling Date (most recent last)	Fluxo Massa (leave blank if no data)					
1	15/dez/98	0,07	0,40	0,03	0,11	0,58	
2	21/jan/99	6,83	9,00	0,69	4,00	18,94	
3	24/mar/99	4,94	7,43	0,68	3,43	16,41	
4	18/mai/99	3,41	4,63	0,34	1,34	9,67	
5	12/ago/99	28,00	16,73	7,70	6,19	58,62	
6	2/nov/99	46,22	56,39	4,63	24,32	130,32	
7	15/mai/00	14,37	18,15	4,88	7,30	44,70	
8	15/nov/00	87,07	189,96	17,84	70,51	287,68	
9	15/ago/01		200,20	28,79	113,99	399,03	
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		18,0	28,0	26,0	28,0	26,0	0,0
Number of Rounds (n) =		8	9	9	9	9	0
Average =		23,86	55,88	7,29	25,69	107,33	#DIV/0!
Standard Deviation =		29,845	80,632	9,841	39,906	142,061	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV)=		1,251	1,443	1,350	1,554	1,324	#DIV/0!
Error Check, Blank if No Errors Detected							n<4
Trend = 80% Confidence Level		INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	n<4
Trend = 90% Confidence Level		INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	n<4
Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level		NA	NA	NA	NA	NA	n<4
Data Entry By = MRS		Date = 1/fev/05		Checked By = MRS			

FIGURA 4.3 – Análise de tendência de aumento do fluxo de massa de compostos BTEX em presença de etanol. Planilha desenvolvida por WISCOSIN DNR (2001).

Site Name : Fazenda Experimental Ressacada		BRRTS No. = -		Well Number = P3C a P7			
Compound ->		Benzeno	Tolueno	Ethylbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Total	
Event Number	Sampling Date (most recent last)	Fluxo Massa (leave blank if no data)					
1	15/nov/00	87,07					
2	15/ago/01	56,04	200,20	28,79	113,99	399,03	
3	15/jan/02	45,01	174,52	26,02	109,84	355,19	
4	15/set/02	16,33	76,56	14,08	58,14	165,18	
5	10/dez/03	3,93	40,30	16,98	58,85	77,34	
6	10/ago/04	4,36	42,17	12,17	48,11	106,81	
7							
8							
9							
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		-13,0	-8,0	-8,0	-8,0	-8,0	0,0
Number of Rounds (n) =		6	5	5	5	5	0
Average =		35,46	106,75	19,61	77,79	220,71	#DIV/0!
Standard Deviation =		33,186	75,537	7,388	31,479	147,051	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV)=		0,936	0,708	0,377	0,405	0,666	#DIV/0!
Error Check, Blank if No Errors Detected							n<4
Trend = 80% Confidence Level		DECREASING	DECREASING	DECREASING	DECREASING	DECREASING	n<4
Trend = 90% Confidence Level		DECREASING	DECREASING	DECREASING	DECREASING	DECREASING	n<4
Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level		NA	NA	NA	NA	NA	n<4
Data Entry By = MRS		Date = 1/fev/05		Checked By = MRS			

FIGURA 4.4 – Análise de tendência de diminuição do fluxo de massa de compostos BTEX após a intemperização do etanol. Planilha desenvolvida por WISCOSIN DNR (2001).

Avaliação da normalidade da distribuição de frequência

Para o ajuste de um modelo matemático linear ou não-linear, de forma que seja possível fazer alguma inferência sobre o modelo ajustado, é necessário que as variáveis dependentes, utilizadas no ajuste, tenham distribuição normal de frequências (MONTGOMERY e PECK, 1992). Desta forma, foi efetuada a avaliação da normalidade da distribuição de frequência das variáveis dependentes utilizadas no ajuste do Modelo de Caixa, ou seja, a massa remanescente de compostos BTEX na fonte e o fluxo de massa. Considerando que estas variáveis foram determinadas em função da concentração dos compostos BTEX na região da fonte, a avaliação da normalidade foi realizada para os valores de concentração dos contaminantes.

A normalidade da distribuição foi verificada através de gráficos de distribuição de frequências, onde o eixo das abscissas representa as faixas de concentração e, o eixo das ordenadas, os números de observações de cada faixa. A análise dos gráficos de distribuição de frequência das concentrações dos compostos BTEX (Figura 4.5), indicaram que a distribuição é log-normal. A não normalidade dos dados também pôde ser verificada através da Figura 4.6, onde os gráficos dos valores de concentração dos compostos BTEX *versus* valor normal esperado se apresentam não lineares. Desta forma, foi necessária a realização da transformação dos dados para obtenção da distribuição normal. A transformação que melhor se adequou foi obtida através da aplicação do logaritmo natural (\ln). A adequação da transformação foi avaliada através dos gráficos da Figura 4.7, que demonstraram que o logaritmo natural dos valores medidos é muito semelhante ao valor normal esperado, ou seja, os dados transformados possuem distribuição normal. Desta forma, para o ajuste do Modelo de Caixa foi necessário efetuar a linearização do modelo exponencial de decaimento de massa na fonte (Modelo de Caixa, representado pela equação 2.28) e aplicação do logaritmo natural da massa remanescente na fonte e o fluxo de massa. Os resultados do ajuste são apresentados nos itens 4.4.2 e 4.4.3.

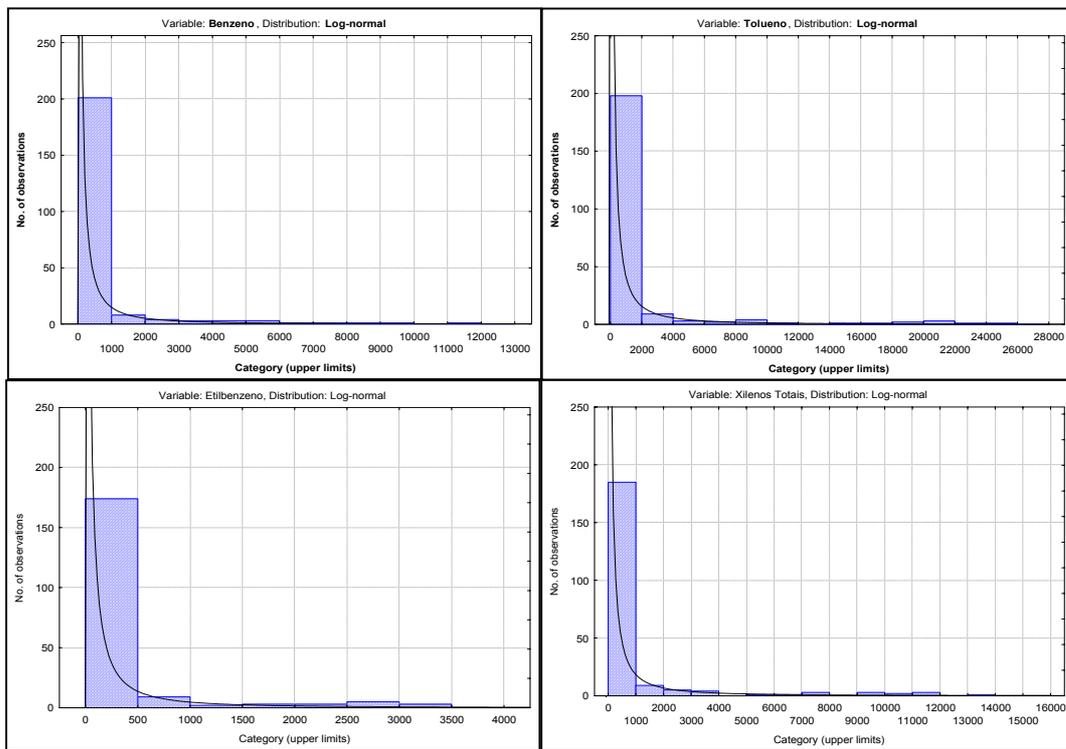


FIGURA 4.5 – Distribuição de freqüências log-normal das concentrações de compostos BTEX.

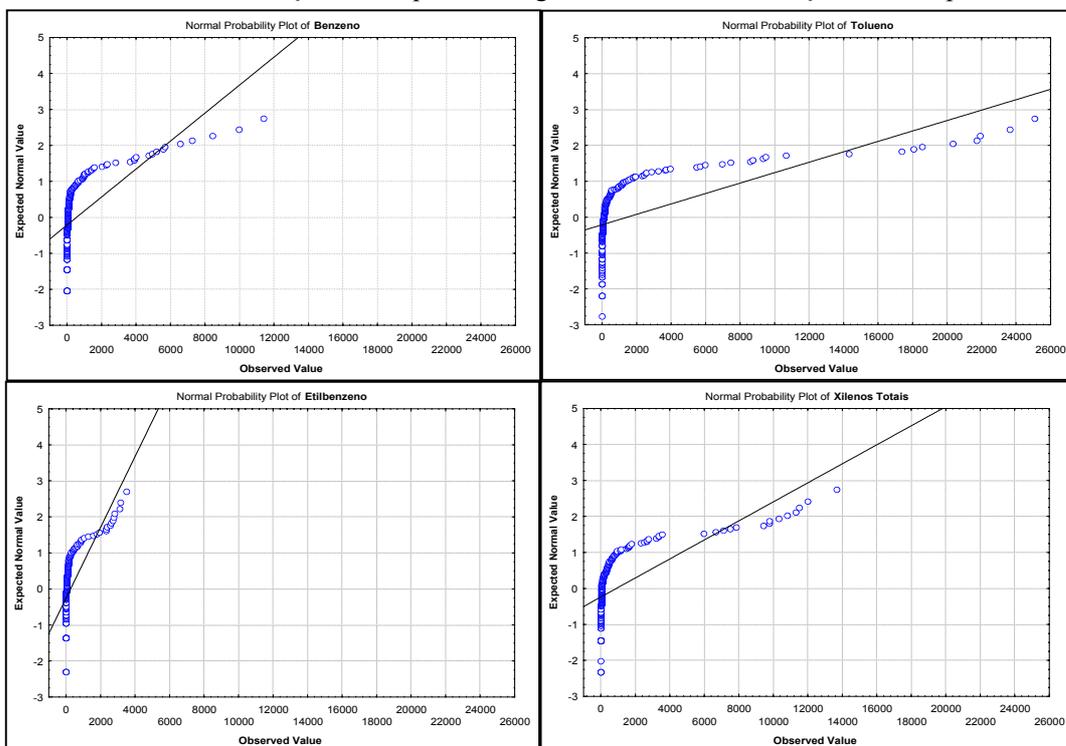


FIGURA 4.6 – Gráficos de probabilidade normal: valores de concentração dos compostos BTEX versus valor normal esperado. Estes gráficos indicam que os dados não apresentam distribuição normal.

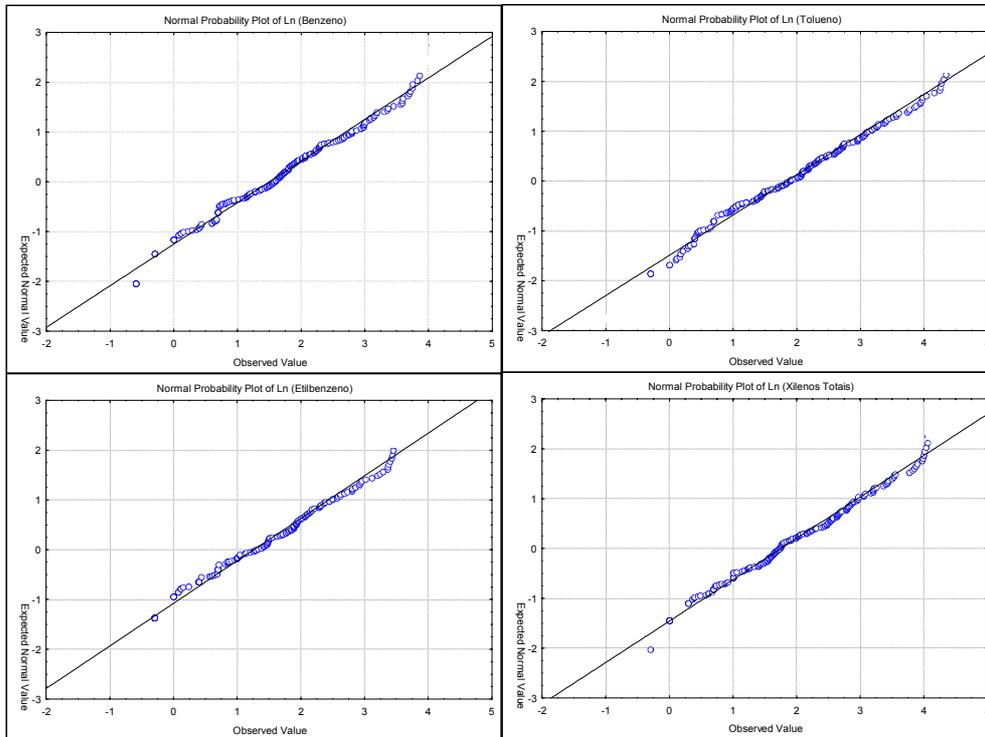


FIGURA 4.7 – Gráficos de probabilidade normal: valores do logaritmo natural da concentração dos compostos BTEX versus valor normal esperado. Estes gráficos indicam que, após a aplicação da transformação logarítmica, os dados apresentaram distribuição normal.

4.2.2. Ajuste do modelo de dissolução em presença de etanol

Através do ajuste do modelo de dissolução aos dados da massa remanescente de compostos BTEX na fonte, ao longo do tempo, foi determinada a cinética de intemperização do LNAPL influenciada pela permanência do etanol na fase dissolvida da fonte. Conforme discutido no item 4.1, a presença do etanol durante 988 dias (2,7 anos) inibiu a biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida na região da fonte. Desta forma, a variação do fluxo de massa dos compostos BTEX neste período foi exclusivamente em função do processo de dissolução.

O ajuste do modelo de dissolução foi realizado para os dados da massa remanescente na fonte e não para os dados de fluxo de massa diretamente, pois o decaimento de massa da fonte por dissolução é uma função decrescente, enquanto que o fluxo de massa de contaminantes, neste período, foi crescente. A massa remanescente de compostos BTEX na fonte, entre 0 e 988 dias,

foi determinada pela subtração da massa inicial derramada (M_0) da massa obtida através da integração do fluxo de massa em cada intervalo de tempo de amostragem. A integração da curva do fluxo de massa dos contaminantes (Figura 4.1), ao longo de 988 dias, representa a quantidade de massa liberada pela fonte por dissolução. A Tabela 4.2 apresenta a quantidade de massa liberada pela fonte através do processo de dissolução e a massa remanescente ($M(t)$) de cada um dos compostos BTEX no período de 988 dias (2,7 anos). Estes resultados indicam que, enquanto o etanol estava presente na fonte, as massas intemperizadas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram, respectivamente, 65, 139, 17 e 37 g. A massa de BTEX total intemperizada, enquanto o etanol estava presente na fonte, foi de 258 g, o que representa apenas 3,7% da massa de BTEX total presente na gasolina no início do derramamento, que era de 7.025 g..

TABELA 4.2 – Fluxo de massa acumulado e variação da massa remanescente de contaminantes na fonte ao longo do tempo, em presença de etanol.

Tempo (dias)	Benzeno (mg)		Tolueno (mg)		Etilbenzeno (mg)		Xilenos (mg)	
	M. T. acumulado (g)	$M(t)$ (g)						
0 – 14	0,001	355,0	0,005	2234,0	0,000	680,0	0,001	3756,0
14 – 51	0,210	354,8	0,290	2233,7	0,023	680,0	0,077	3755,9
51 – 113	0,808	354,2	1,125	2232,9	0,092	679,9	0,307	3755,7
113 – 168	1,185	353,8	1,669	2232,3	0,138	679,9	0,438	3755,6
168 – 254	3,399	351,6	3,175	2230,8	0,705	679,3	0,762	3755,2
254 – 336	8,388	346,6	8,090	2225,9	1,534	678,5	2,012	3754,0
336 – 531	18,073	336,9	20,004	2214,0	3,055	676,9	5,095	3750,9
531 -715	33,372	321,6	51,391	2182,6	6,481	673,5	12,254	3743,7
715 – 988	65,397	289,6	138,697	2095,3	16,916	663,1	37,439	3718,6

M. T. – massa de contaminantes transferida para a fase dissolvida devido ao processo de dissolução; $M(t)$ – variação da massa na fonte ao longo durante a presença de etanol.

Massa inicial de BTEX em 100 L de gasolina não intemperizada (M_0): Benzeno = 355 g; Tolueno = 2234 g; Etilbenzeno = 680 g; Xilenos = 3756 g.

As hipóteses assumidas para a realização do ajuste do Modelo de Caixa (equação 2.28) aos dados da massa remanescente foram:

- os principais processos que relacionam a intemperização da fonte com a variação do fluxo de massa são a dissolução e a biodegradação;

- enquanto o etanol estava presente na zona da fonte, a biodegradação dos compostos BTEX foi nula e, portanto, o principal fenômeno responsável pela variação do fluxo de massa de contaminantes foi a dissolução;
- a concentração na fase dissolvida é diretamente proporcional à massa remanescente na fonte ao longo do tempo (equação 2.21);
- a fonte de contaminação possui geometria de um prisma retangular, representando uma “caixa”.
- o decaimento de massa na fonte por dissolução é representado através de uma cinética de primeira ordem.

O ajuste do Modelo de Caixa aos dados de massa remanescente na fonte foi efetuado para os dados de fluxo de massa de BTEX determinados no período de 0 e 715 dias ($\cong 2$ anos), pois se estima que o etanol tenha desaparecido da fonte antes de 998 dias (em 988 dias a concentração de etanol foi nula). Os resultados do ajuste do modelo para determinação do coeficiente de decaimento de massa na fonte (K_f), realizado com o *software Statistica 6.0*, são apresentados na Tabela 4.3. A significância estatística do ajuste do Modelo de Caixa foi determinada através da Análise de Variância. Observou-se que o Modelo de Caixa foi ajustado com valores de R^2 superiores a 0,84 e nível de significância superior a 95%, ou seja, o Nível $-p$ obtido na análise de variância foi muito baixo ($< 0,05$). A Figura 4.8 apresenta os gráficos do ajuste do Modelo de Caixa ao logaritmo natural dos dados de massa remanescente na fonte em relação à massa inicial derramada, expresso por $\ln (M/M_0)$.

TABELA 4.3 – Resultados do ajuste do Modelo de Caixa no período de 0 a 2 anos.

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
¹ K_f (ano ⁻¹)	0,05	0,01	0,005	0,0016
Erro padrão da estimativa	0,2	0,3	0,2	0,25
R²	0,92	0,84	0,90	0,86
F-Fisher	69,49	32,22	57,44	36,05
Nível p	0,00016	0,00129	0,00027	0,00096

¹Coefficiente de dissolução em presença de etanol.

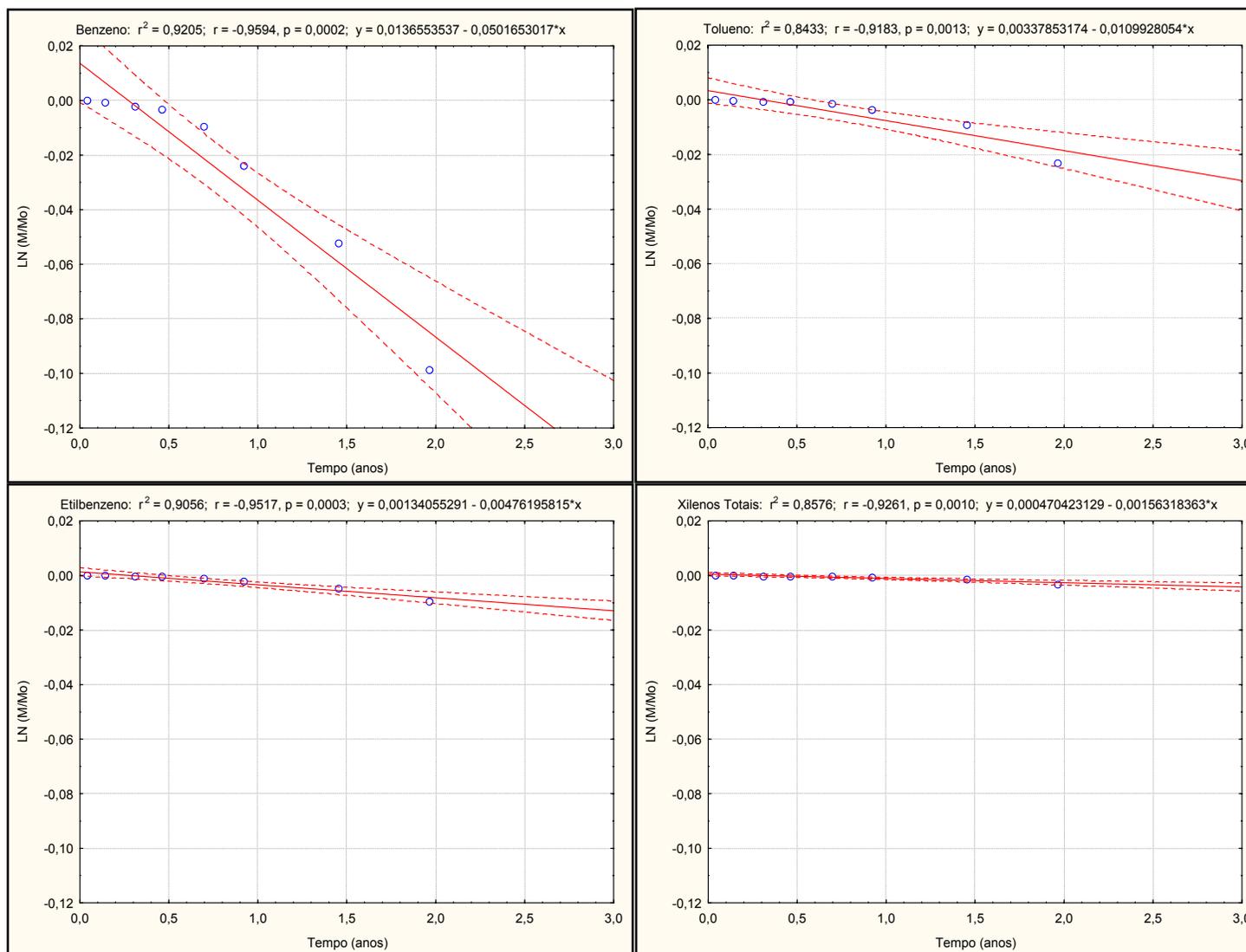


FIGURA 4.8 – Ajuste do Modelo de Caixa aos dados da massa remanescente de compostos BTEX enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação (entre 0 e 2 anos). A linha central representa a função ajustada e as linhas externas tracejadas definem a faixa de predição do modelo com 95% de confiança.

Os coeficientes cinéticos de dissolução (K_f) dos compostos BTEX, obtidos através do ajuste do Modelo de Caixa aos dados de campo, foram comparados com os valores de K_f determinados analiticamente através da equação 2.27. De acordo com a equação 2.27, o coeficiente de dissolução é dado pelo produto da vazão (Q) pela concentração de saturação (C_s), dividido pela massa inicial derramada (M_0). O termo vazão foi determinado através do produto da área da seção transversal da fonte (L_y, L_z) pela velocidade de Darcy (q), onde a largura (L_y) e a profundidade (L_z) da fonte foram assumidas como sendo 1,5 m. A velocidade de Darcy foi determinada multiplicando-se o gradiente hidráulico médio obtido na área ($0,018 \text{ m m}^{-1}$) pela condutividade hidráulica média do meio ($1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$), resultando em uma velocidade de $0,56 \text{ m ano}^{-1}$. A concentração de saturação do benzeno, tolueno, etilbenzeno e dos xilenos, calculada através da Lei de Raoult foi, respectivamente, 13,7; 21,6; 1,7 e 9,7 mg L^{-1} . A massa inicial derramada foi de 355, 2234, 680 e 3756 g para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Conforme pode ser observado na Tabela 4.4, no caso dos compostos benzeno e tolueno, os valores de K_f ajustados são iguais aos valores de K_f calculados pela equação 2.27. Já no caso dos compostos etilbenzeno e xilenos, foram observadas diferenças de 25 e 30%, respectivamente, considerando os limites de confiança do K_f ajustado do etilbenzeno e dos xilenos. Estas diferenças são decorrentes das hipóteses simplificadoras assumidas na definição do modelo cinético de dissolução, que exclui apenas as principais variáveis envolvidas na dissolução, não acomodando outros fenômenos que podem afetar o transporte de contaminantes como, por exemplo, o efeito da sorção dos compostos orgânicos. Apesar das limitações do modelo, os resultados da comparação entre o K_f ajustado e o determinado analiticamente foram aceitos como satisfatórios, considerando as simplificações assumidas para a modelagem do intemperismo da fonte.

TABELA 4.4 – Comparação entre os coeficientes de dissolução, determinados através do ajuste do Modelo de Caixa, e os calculados analiticamente através da equação 2.27.

Composto	K_f Ajustado	K_f Calculado ($K_f = Q \cdot C_0 / M_0$)
Benzeno	0,05 ($\pm 0,2$)	0,05
Tolueno	0,01 ($\pm 0,3$)	0,01
Etilbenzeno	0,005 ($\pm 0,2$)	0,003
Xilenos	0,0016 ($\pm 0,25$)	0,003

Considerando que o decaimento da massa na fonte é função do processo de dissolução, representado através do Modelo de Caixa, a massa intemperizada de compostos BTEX no período entre 0 e 2,7 anos, enquanto o etanol estava presente na fonte, foi determinada analiticamente por:

$$M_i^e = \int_0^t (M_0 - M(t)) dt \quad (4.1)$$

onde M_i^e é a massa intemperizada na presença de etanol, M_0 é a massa inicial derramada de cada um dos compostos BTEX e $M(t)$ é a função que representa massa remanescente na fonte em função do tempo (Modelo de Caixa), resultante do processo de dissolução. Substituindo $M(t)$ pelo Modelo de Caixa ($M(t) = M_0 \exp(-K_f t)$) na equação 4.1, obteve-se:

$$M_i^e = \int_0^t (M_0 - M_0 \exp(-K_f t)) dt \quad (4.2)$$

Assumindo que o tempo que o etanol estava presente na fonte foi 2,7 anos e resolvendo a integral, obteve-se a variação de massa na fonte por dissolução em presença de etanol:

$$M_i^e = M_0 \left[t + \frac{\exp(-k_f \cdot t) - 1}{k_f} \right]_0^{2,7} \quad (4.3)$$

$$M_i^e = M_0 \left[2,7 + \frac{\exp(-k_f \cdot 2,7) - 1}{k_f} \right] \quad (4.4)$$

As massas intemperizadas dos contaminantes na presença de etanol foram determinadas substituindo na equação 4.4 os valores coeficientes de dissolução (K_f) e a massa inicial de cada um dos compostos BTEX presentes na fonte. Os resultados apresentados na Tabela 4.5 indicam que, no período de 2,7 anos enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação, o benzeno teve sua massa reduzida em 17% da massa inicial derramada, sendo o composto que apresentou maior intemperização. Os demais hidrocarbonetos monoaromáticos, por apresentarem menor solubilidade em água, tiveram suas massas reduzidas em proporções menores que 5%, em relação à massa inicial presente na gasolina não intemperizada. Considerando que a massa de BTEX total presente na fonte no início do derramamento foi de 7.025 g, observa-se que neste período de 2,7 anos a intemperização destes compostos foi pouco significativa, representando 3% da massa inicial de BTEX na gasolina não intemperizada. Este resultado foi muito semelhante ao

obtido através da integração do fluxo de massa de compostos BTEX no período de 2,7 anos, que indicou que a massa intemperizada de BTEX total foi de 3,6%. Isto demonstra que o Modelo de Caixa foi adequado para se determinar o decaimento da massa na fonte.

TABELA 4.5 – Massa de BTEX intemperizada na região da fonte, determinada através do Modelo de Caixa (Equação 4.4), para o período entre 0 e 2,7 anos.

Composto	Massa inicial de contaminantes na fonte (M_0)	Coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução (K_f)	Massa intemperizada (M_i^e)	
	(g)		(ano ⁻¹)	(g)
Benzeno	355	0,05	62	0,17
Tolueno	2234	0,01	80	0,04
Etilbenzeno	680	0,005	12	0,02
Xilenos	3756	0,0016	22	0,01
BTEX total	7025	-	176	0,03

As cinéticas de intemperização, determinadas para o período em que o etanol estava presente na fonte, não são válidas para um período posterior ao seu desaparecimento. Após a completa intemperização do etanol ($t > 988$ dias) espera-se que haja um incremento da cinética de dissolução dos compostos BTEX na fonte, influenciado pelo processo de biodegradação, conforme explicado no Capítulo 2, item 2.5.2. Por outro lado, assumindo-se a hipótese da presença contínua do etanol na fonte de contaminação, ou seja, sem o efeito da biodegradação, verificou-se que o tempo necessário para a completa intemperização do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos seria de 160, 600, 2000 e 2000 anos, respectivamente (Figura 4.9). Estes resultados foram obtidos substituindo os valores da massa inicial (M_0) e dos coeficientes de dissolução dos compostos BTEX (K_f), apresentados na Tabela 4.5, na equação 2.28 (Modelo de Caixa).

Juntamente com o Modelo de Caixa foi simulado o tempo necessário para a completa intemperização dos compostos BTEX através do modelo de HUNT (1998). Este modelo foi usado por vários pesquisadores (Ex.: JOHNSON e PANKOW, 1992; EBERHARDT e GRATHWOHL, 2002; HUNTLEY e BECKETT, 2002) na estimativa da transferência de massa de contaminantes da fonte para a água subterrânea através do processo difusivo de transferência de massa em equilíbrio ao longo da interface LNAPL – água. Através da construção do gráfico de decaimento de massa por dissolução (Modelo de Caixa) com o modelo de difusão de Hunt, foi possível estimar que o tempo necessário para a completa intemperização da fonte com ambos os

modelos foi muito semelhante, entre 160 e 2000 anos. As diferenças entre a forma da curva do Modelo de Caixa em relação ao modelo de Hunt podem ser explicadas pela concepção física de cada modelo. O Modelo de Caixa assume que a redução da massa na fonte é baseada em um decaimento de primeira ordem, onde a concentração na fase dissolvida é proporcional à massa de contaminantes da fonte. Já o modelo de Hunt, para um fluxo advectivo lento, como é o caso da área de estudo, considera que o decaimento de massa na fonte é devido ao fenômeno de difusão, baseado na 2ª Lei de Fick. Conforme pode ser observado na Figura 4.9, o Modelo de Caixa foi mais adequado que o modelo de Hunt (1998) para representar o decaimento de massa da fonte de contaminação, principalmente no caso do benzeno, que é o composto com maior solubilidade em água.

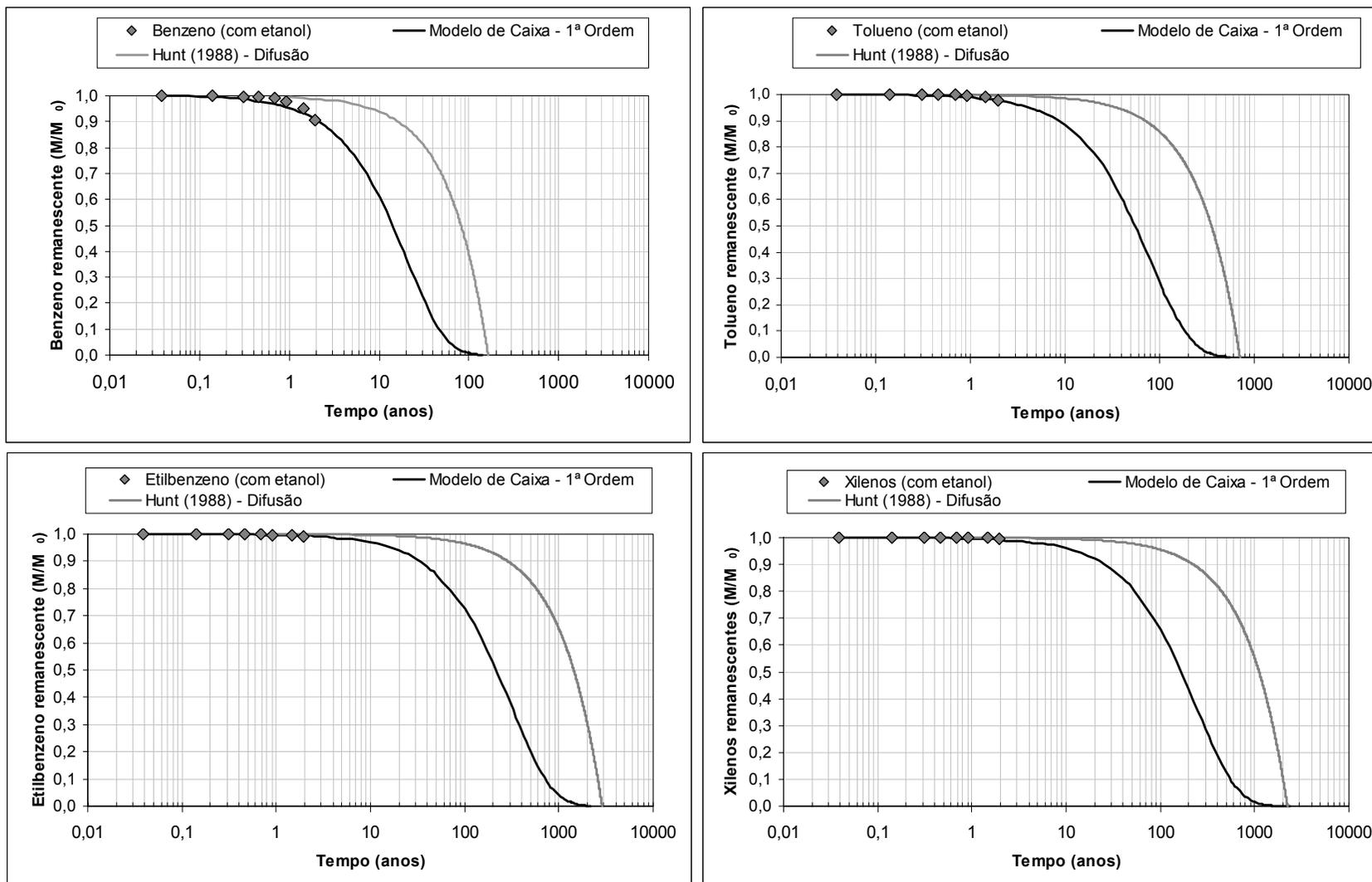


FIGURA 4.9 – Ajuste do Modelo de Caixa aos dados da massa remanescente de compostos BTEX (não logaritmizados) enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação (entre 0 e 2 anos). O modelo de difusão de Hunt serviu de referência.

4.2.3. Ajuste do modelo de dissolução após a completa intemperização do etanol

Após a completa intemperização do etanol da fonte de contaminação (2,7 anos do início do derramamento), foi observada uma significativa redução do fluxo de massa dos compostos BTEX na zona da fonte (Figura 4.2). Isto ocorreu porque os microorganismos, na ausência do etanol, começaram a utilizar os compostos BTEX como substrato, fazendo com que a taxa de biodegradação fosse maior que a taxa de dissolução, o que determinou a diminuição da concentração na fase aquosa da fonte e a redução no fluxo de massa de contaminantes. Alguns pesquisadores (WIEDEMEIER et al., 1999; YANG e MCCARTY, 2000) observaram que a ocorrência da biodegradação na região da fonte pode aumentar a cinética de dissolução dos hidrocarbonetos do petróleo de 3 a 5 vezes. Desta forma, o ajuste do modelo de dissolução, após o desaparecimento do etanol na fonte, possibilitou determinar o incremento da cinética de dissolução dos compostos BTEX em função da ocorrência da biodegradação.

As hipóteses assumidas para o ajuste do Modelo de Caixa com biodegradação, após o desaparecimento do etanol, foram:

- os principais processos que relacionam a intemperização da fonte com a variação do fluxo de massa são a dissolução e a biodegradação;
- após a completa intemperização do etanol da fonte, foi iniciada a biodegradação dos compostos BTEX, aumentando a cinética de dissolução;
- a concentração na fase dissolvida da região da fonte é diretamente proporcional à massa remanescente na fonte (equação 2.21), portanto, na ocorrência de biodegradação, a cinética de decaimento da massa na fonte por dissolução é igual a cinética de decaimento do fluxo de massa.
- a fonte de contaminação possui geometria de um prisma retangular, representando uma “caixa”.
- o decaimento de massa na fonte por dissolução é representado através de uma cinética de primeira ordem.

A determinação da cinética de intemperização foi realizada a partir do ajuste do Modelo de Caixa aos dados de fluxo de massa dos compostos BTEX para o período entre 2,7 e 5,7 anos de monitoramento. Os resultados do ajuste do Modelo de Caixa para determinação do coeficiente de decaimento de massa na fonte, influenciado pela biodegradação, são apresentados na Tabela

4.6. De forma análoga ao apresentado no item 4.2.2, a significância estatística do ajuste do Modelo de Caixa foi determinada através da Análise de Variância. Observou-se que o Modelo de Caixa foi ajustado com valores de R^2 entre 0,71 e 0,92, com nível de significância superior a 90%, ou seja, o Nível $-p$ obtido na análise de variância foi menor que 0,1. Estes resultados foram obtidos através de análise de regressão com o *software Statistica*. A Figura 4.10 apresenta os gráficos do ajuste do Modelo de Caixa ao logaritmo natural dos dados do fluxo de massa de contaminantes.

TABELA 4.6 – Resultados do ajuste do Modelo de Caixa no período de 2,7 a 5,7 anos.

	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
¹ K_f^b (ano ⁻¹)	0,92	0,57	0,25	0,28
Erro padrão da estimativa	0,33	0,43	0,92	0,71
R²	0,96	0,91	0,71	0,81
F-Fisher	88,04	31,76	7,51	12,63
Nível p	0,00072	0,0111	0,0712	0,0380

¹Coefficiente de dissolução influenciado pela biodegradação, determinado após o completo desaparecimento do etanol da fonte.

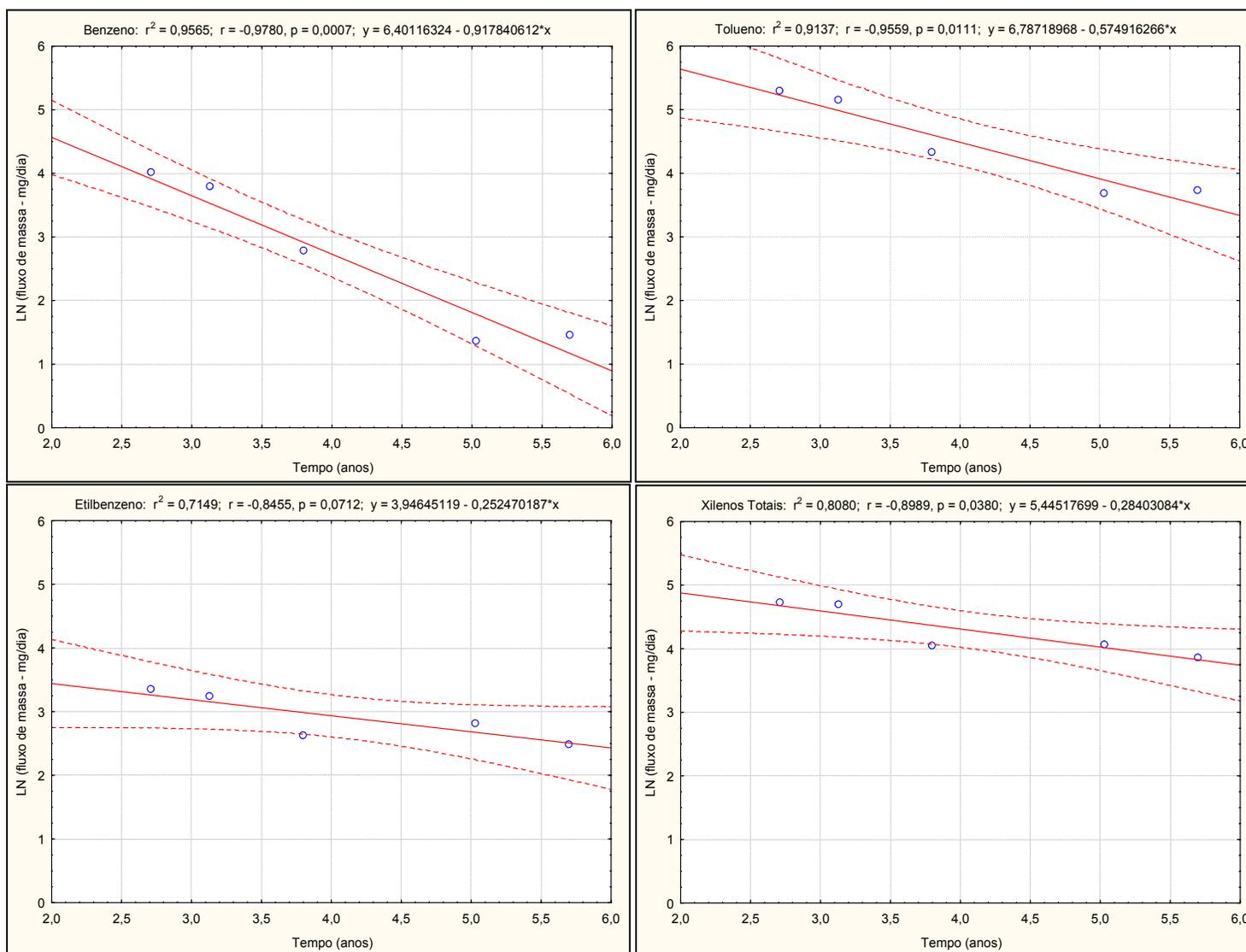


FIGURA 4.10 – Ajuste do Modelo de Caixa aos dados de fluxo de massa dos compostos BTEX após o etanol ter sido exaurido da fonte de contaminação, no período de 2,0 a 5,7 anos. A linha central representa a função ajustada e as linhas externas tracejadas definem a faixa de predição do modelo com 95% de confiança.

Os coeficientes de decaimento de massa por dissolução (K_f^b) para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, presentes na fonte (sem etanol), obtidos através da análise de regressão foram, respectivamente: 0,92; 0,57; 0,25; 0,28 dia⁻¹. Como já era esperado, em função da ocorrência da biodegradação, estes coeficientes foram muito maiores que os coeficientes de dissolução determinados em presença de etanol. No entanto, o incremento na cinética de dissolução não foi de apenas 3 ou 5 vezes como diagnosticado por WIEDEMEIER et al. (1999) e YANG e MCCARTY (2000), mas sim de 18, 57, 50 e 175 vezes para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Estima-se que este incremento seja devido à elevada concentração de biomassa remanescente na fonte, por causa da biodegradação do etanol, que passou a utilizar os compostos BTEX como substrato principal em um processo de biodegradação anaeróbia via metanogênese. Desta forma, houve uma redução da concentração na fase dissolvida da região da fonte, o que resultou no aumento do gradiente de concentração na interface gasolina-água, determinando o aumento da cinética de dissolução dos contaminantes e da taxa de intemperização da fonte. Neste caso, a presença do etanol na fonte de contaminação resultou em um efeito positivo, ao propiciar um crescimento de biomassa que resultou em posterior incremento da cinética de intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo na fonte, após a completa exaustão do etanol na região da fonte.

Os resultados da cinética de intemperização da fonte da área experimental da Ressacada foram comparados com os resultados obtidos por FARHAT et al. (2002) e AFCEE (2003). FARHAT et al. (2002) estimaram a cinética de decaimento de primeira ordem para os compostos BTEX dissolvidos na região da fonte em 359 locais nos EUA, contaminados predominantemente por gasolina sem etanol. Os valores dos coeficientes cinéticos encontrados para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram em média 0,22; 0,41; 0,18 e 0,25 ano⁻¹, respectivamente. A Força Área Americana (AFCEE, 2003) avaliou a intemperização de oito fontes de contaminação resultantes de derramamentos de gasolina e combustível de aviação militar (JP-4, JP-5 e JP-8) em vários estados americanos. No estado de Nebraska, o monitoramento e a análise do LNAPL de um derramamento de gasolina indicou que o decaimento da massa do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos na fonte, foram, respectivamente, 0,40; 0,21; 0,02 e 0,06 ano⁻¹. Conforme apresentado na Figura 4.11, em todos os locais avaliados nos Estados Unidos, as cinéticas de intemperização foram superiores à cinética determinada na área experimental da Ressacada no

período em que o etanol estava presente na fonte. Isto ocorreu devido a limitação da biodegradação dos compostos BTEX durante a permanência do etanol na fonte.

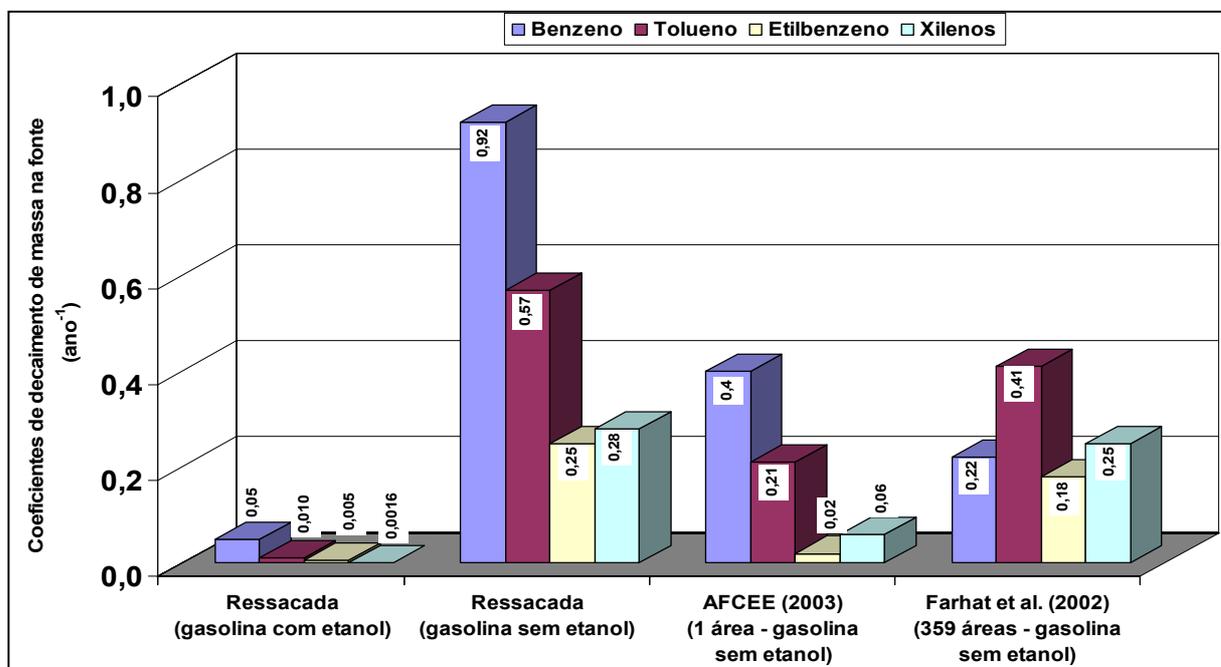


FIGURA 4.11 – Dados de coeficientes de decaimento de massa por dissolução dos compostos BTEX na região da fonte de contaminação.

Os coeficientes de decaimento de massa na fonte por dissolução estão fortemente relacionados com a hidrofobicidade dos compostos BTEX, que é representado pelo $\log(K_{ow})$ (vide item 2.1.1). Quanto menor o $\log(K_{ow})$, menos hidrofóbico é o composto, e maior é a cinética de dissolução. Desta forma, sendo o benzeno o composto menos hidrofóbico dos hidrocarbonetos monoaromáticos, sua cinética de dissolução deve ser maior que o tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. A associação entre a hidrofobicidade dos compostos BTEX e cinética de dissolução foi demonstrada através da análise de correlação simples, apresentado na Figura 4.12. Os valores de R^2 próximos de 1,0 indicam a forte correlação entre a cinética de dissolução e o $\log(K_{ow})$. Na avaliação realizada por FARHAT et al. (2002), a ordem crescente dos coeficientes de decaimento por dissolução foi tolueno, xileno, benzeno e etilbenzeno, sem qualquer associação com a hidrofobicidade do composto. Esta ordem também não apresenta associação com solubilidade do composto, com a solubilidade efetiva (Lei de Raoult), ou tempo de meia vida na fase dissolvida.

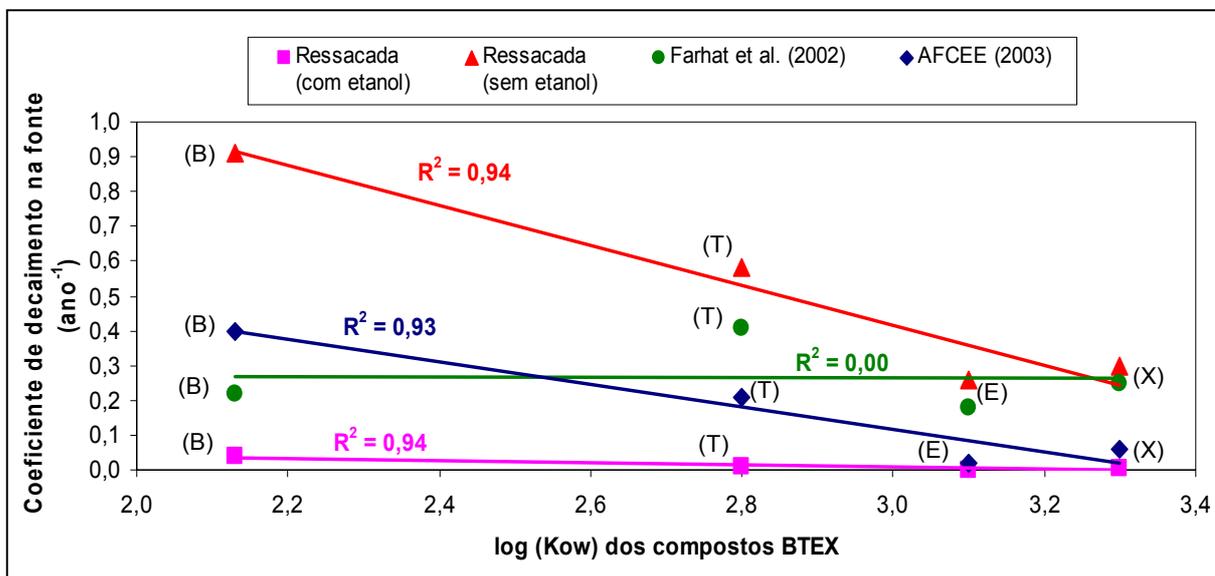


FIGURA 4.12 – Associação entre o coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução (K_f) e o a hidrofobicidade ($\log K_{ow}$) dos compostos: benzeno (B), tolueno (T), etilbenzeno (E) e Xilenos (X).

Determinadas as constantes cinéticas de decaimento de massa na fonte foi possível construir os gráficos da variação de massa dos compostos BTEX, identificando cada uma das três fases da variação do fluxo de massa de contaminantes, conforme apresentado na Figura 4.13. Foi observado que, no final da 2ª Fase, enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação, a massa remanescente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos na fonte foi 90%, 97%, 98% e 99% da massa inicial derramada, respectivamente. No entanto, após o desaparecimento do etanol da fonte ocorreu a biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo, acelerando o processo de intemperização da fonte. Desta forma, 5,7 anos após o derramamento, a massa remanescente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos na fonte foi de 1%, 3%, 24% e 20%, respectivamente.

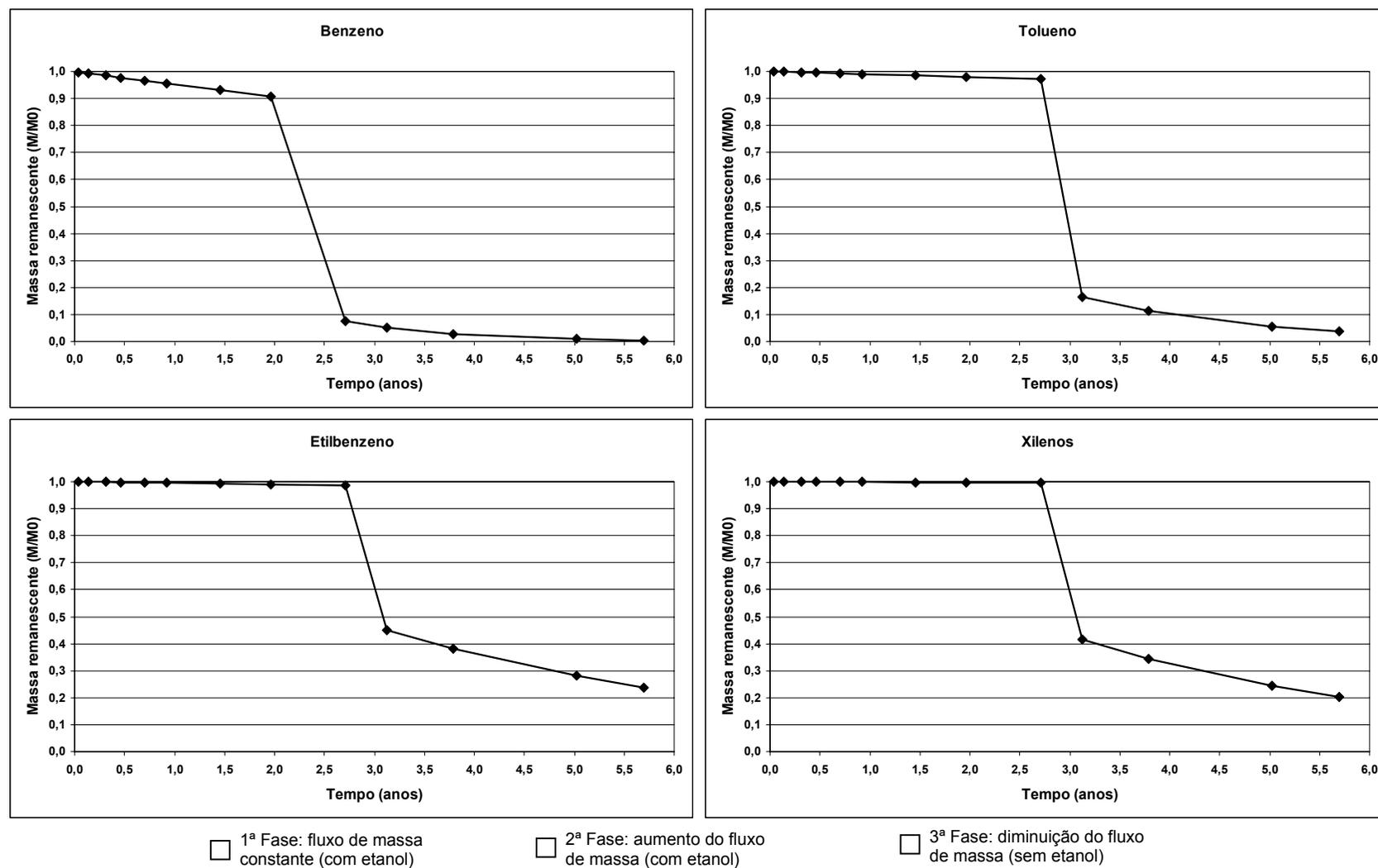


FIGURA 4.13 – Gráficos da intemperização dos compostos BTEX presentes na fonte de contaminação a partir de um derramamento controlado de 100 L de gasolina (24% etanol). Em 5,7 anos após o derramamento, a massa intemperizada de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos da fonte foi de 99, 97, 76 e 80% respectivamente.

O conhecimento das cinéticas da intemperização da fonte também possibilitou a determinação do tempo necessário para a completa intemperização dos compostos BTEX presentes na fonte de contaminação, através das simulações realizadas com o Modelo de Caixa (Figura 4.14). Os resultados das simulações indicaram que a completa intemperização do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos deve ocorrer em 6, 10, 20 e 20 anos, respectivamente. Conforme apresentado na Figura 4.15, no último monitoramento realizado na área experimental da Ressacada (agosto de 2004), foi observado que a máxima concentração de benzeno detectada na região da fonte foi menor que a máxima concentração de benzeno detectada na pluma de contaminação. Estes resultados são indicativos que o benzeno presente na fonte foi totalmente intemperizado, o que demonstrou a adequação do Modelo de Caixa para previsão da intemperização da fonte. No caso do tolueno, etilbenzeno e xilenos (TEX) as concentrações na região da fonte ainda são maiores do que na pluma de contaminação, indicando que a fonte não está intemperizada. Na continuidade dos monitoramentos da área experimental, será possível avaliar se as previsões realizadas com o Modelo de Caixa, sobre a intemperização dos compostos TEX, também serão verdadeiras como ocorreu com o benzeno.

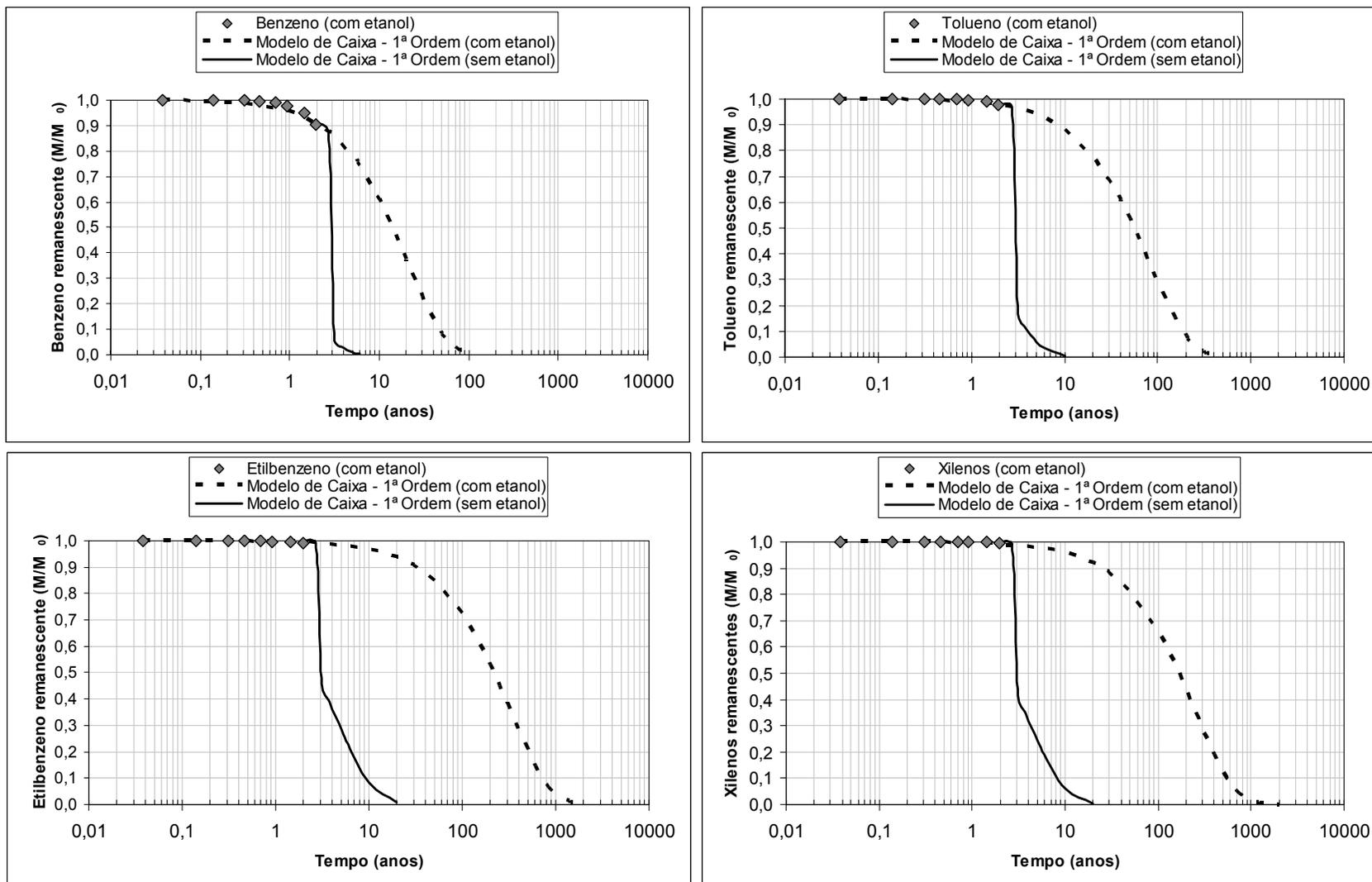


FIGURA 4.14 – Simulação da imtemporização dos compostos BTEX na fonte com o Modelo de Caixa considerando a interferência do etanol. A linha pontilhada representa o decaimento da massa de BTEX durante a presença de etanol na fonte, e a linha contínua representa o decaimento de massa após o desaparecimento do etanol na fonte. Os pontos representam os dados da massa remanescente de compostos BTEX na fonte durante a permanência do etanol.

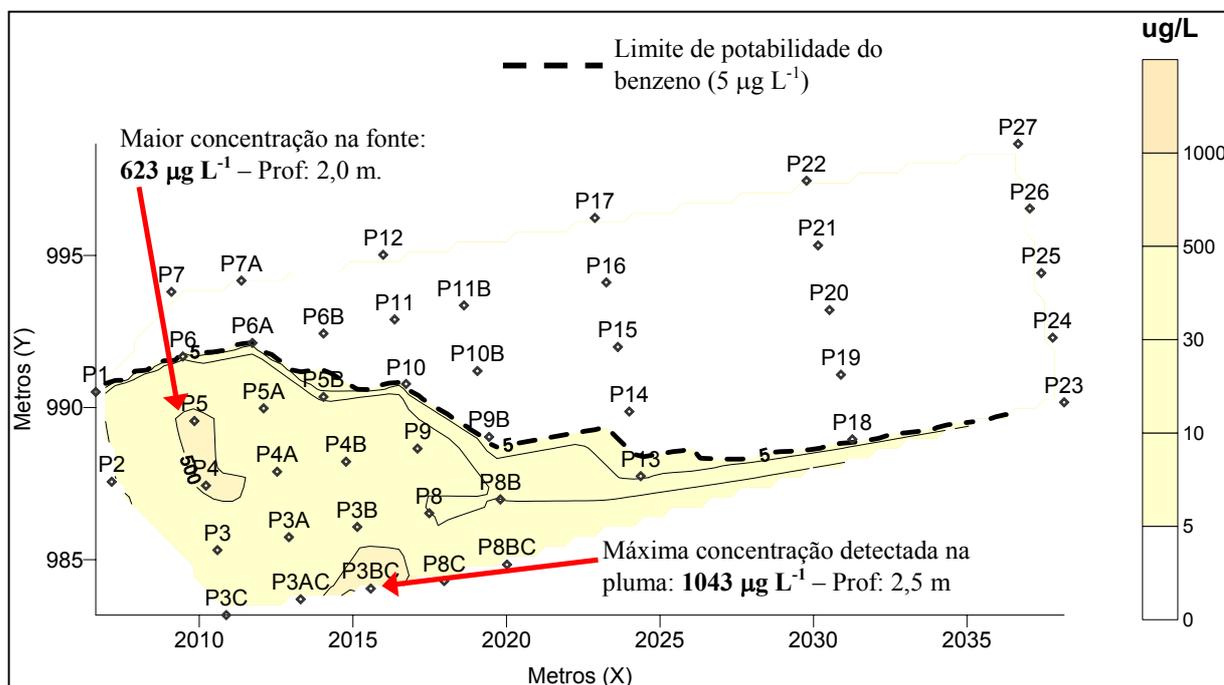


FIGURA 4.15 – Mapa das máximas concentrações detectadas na área experimental da Ressacada no 13º monitoramento, realizado em agosto de 2004. A concentração de benzeno na pluma é maior que a concentração na fonte, indicando que o benzeno está intemperizado na fonte.

4.3 Determinação da cinética de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da região da fonte

A cinética de biodegradação na fase dissolvida é um importante parâmetro para avaliação da ocorrência da atenuação natural dos hidrocarbonetos do petróleo em uma área impactada. Quando o decaimento de massa dos contaminantes é modelado como uma cinética de primeira ordem, o parâmetro λ_f representa o coeficiente de biodegradação dos contaminantes na fase dissolvida da fonte. Desta forma, quanto maior for o coeficiente de biodegradação, maior será o decaimento da massa de contaminantes no aquífero. Deve ser observado que o coeficiente de biodegradação λ_f é diferente do coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução (K_f) e do coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução influenciado pela biodegradação (K_f^b). No entanto, conforme discutido anteriormente, a ocorrência da biodegradação na fase dissolvida da fonte têm um importante papel no aumento da cinética de dissolução e da intemperização da fonte. Portanto, quanto maior o coeficiente de biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo na fase dissolvida da fonte, maior será a cinética de intemperização

da fonte. No caso da área experimental da Ressacada, a biodegradação dos compostos BTEX ocorreu somente após a completa intemperização do etanol na região da fonte.

Para a determinação do coeficiente de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da fonte (λ_f) foi realizado um balanço de massa no volume de controle que define a fonte de contaminação. Neste caso, foi assumido que a fonte de contaminação apresenta as características de um reator ideal de mistura completa com fluxo, onde:

$$\text{Decaimento da massa de BTEX na fonte} = \text{Fluxo de massa de BTEX que entra na fonte} - \text{Fluxo de massa de BTEX que sai da fonte} - \text{Perda de massa na fonte por biodegradação}$$

Matematicamente este balanço de massa é representado por:

$$\frac{dM}{dt} = QC - QC(t) - \lambda_f C(t)nV \quad (4.5)$$

onde: dM/dt = variação da massa (M) de BTEX na fonte ao longo do tempo (t) ($M T^{-1}$);

Q = vazão da água subterrânea que passa através do volume de controle (fonte) ($L^3 T^{-1}$);

C = concentração de BTEX presente na água subterrânea à montante da fonte ($M L^{-3}$);

λ_f = coeficiente de biodegradação na fase dissolvida da fonte de contaminação (T^{-1});

$C(t)$ = concentração aquosa de BTEX na fonte no tempo (t) ($M L^{-3}$);

n = porosidade efetiva (adimensional);

V = volume de controle que define a fonte de contaminação (L^3).

Assumindo a hipótese que a concentração na fase dissolvida da fonte ($C(t)$) é diretamente proporcional à massa remanescente na fonte (M):

$$\frac{M}{M_0} = \frac{C(t)}{C_s} \quad (4.6)$$

então,

$$M = \frac{M_0 C(t)}{C_s} \quad (4.7)$$

Substituindo a equação 4.7 na equação 4.5:

$$\frac{M_0 dC(t)}{C_s dt} = QC - QC(t) - \lambda_f C(t)nV \quad (4.8)$$

Considerando que não há fluxo de massa de contaminantes do aquífero para fonte ($QC=0$) e reorganizando a equação:

$$\frac{dC(t)}{C(t)} = -\frac{C_s}{M_0}(Q + \lambda_f nV)dt \quad (4.9)$$

Resolvendo a equação 4.9:

$$\int_{C_s}^{C(t)} \frac{dC(t)}{C(t)} = -\frac{C_s}{M_0}(Q + \lambda_f nV) \int_0^t dt \quad (4.10)$$

$$\frac{C(t)}{C_s} = \exp\left[-\left(\frac{C_s}{M_0}(Q + \lambda_f nV)\right)t\right] \quad (4.11)$$

Substituindo a equação 4.6 na equação 4.11 e reorganizando:

$$\frac{M}{M_0} = \exp\left[-\left(\frac{C_s}{M_0}(Q + \lambda_f nV)\right)t\right] \quad (4.12)$$

Onde o termo $-\frac{C_s}{M_0}(Q + \lambda_f nV)$ representa o coeficiente de decaimento de massa de BTEX na fonte em função do processo de dissolução incrementado pela biodegradação na fase dissolvida da fonte, ou seja:

$$K_f^b = -\frac{C_s}{M_0}(Q + \lambda_f nV) \quad (4.13)$$

Isolando λ_f da equação 4.13, obteve-se:

$$\lambda_f = \frac{\left(\frac{K_f^b M_0}{-C_s}\right) - Q}{nV} \quad (4.14)$$

Os valores dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX foram obtidos através da substituição dos parâmetros apresentados na Tabela 4.7 na equação 4.14. Os coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX na fonte (λ_f) foram muito superiores aos coeficientes de biodegradação na região da pluma de contaminação (λ). Enquanto nas plumas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, os valores de λ foram, respectivamente, 0,7; 1,0; 0,6 e 0,6 ano⁻¹

(CORSEUIL et al. 2002), na fonte de contaminação os valores de λ_f foram, respectivamente, 50, 128, 221 e 190 ano⁻¹. Os elevados valores de λ_f , em relação aos valores de λ , provavelmente são resultantes da elevada concentração de biomassa remanescente da biodegradação do etanol na fonte de contaminação, o que não ocorreu na pluma de contaminação.

Os valores de λ_f dos compostos tolueno, etilbenzeno e xilenos foram superiores ao do benzeno. Isto ocorreu porque a biodegradação do etanol esgotou todo o oxigênio dissolvido na água subterrânea da região da fonte, criando condições anaeróbias, com a presença de acetato, metano e gás carbônico. Em condições anaeróbias, é mais favorável a ocorrência da biodegradação do tolueno, etilbenzeno e xilenos do que a biodegradação do benzeno (FERNANDES, 2002). Desta forma, no período no qual o etanol não estava mais presente na fonte, quando iniciou a biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo, a massa removida de benzeno da fonte foi menor que a massa removida dos demais compostos TEX. A massa de benzeno exaurida da fonte foi de 316 g, enquanto para os compostos TEX (tolueno, etilbenzeno e xilenos), a massa exaurida no mesmo período foi 2037, 510 e 2967 g, respectivamente. O baixo coeficiente de biodegradação do benzeno na região da fonte, em relação aos demais compostos TEX, e a elevada cinética de dissolução foram os fatores responsáveis pelo maior avanço da pluma de benzeno.

TABELA 4.7 – Parâmetros utilizados na determinação do coeficiente de biodegradação dos compostos BTEX na fase dissolvida da fonte (λ_f).

Parâmetros	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
K_f^b (dia)	0,92	0,57	0,25	0,28
C_s (mg L ⁻¹)	13,7	21,6	1,7	12,1
M_0 (mg)	355 x 10 ³	2234 x 10 ³	680 x 10 ³	3756 x 10 ³
Propriedades da fonte:				
Q (L/ano)		1,287 x 10 ³		
V fonte (L)		2,25 x 10 ³		
n (adimensional)		0,2		
Resultados de λ_f (ano ⁻¹)	50	128	221	190

4.4 Modelo conceitual de intemperização da fonte em presença de etanol

Baseado na análise dos resultados obtidos na avaliação da intemperização dos compostos BTEX presentes na fonte de contaminação da área experimental da Fazenda Ressacada, foi possível definir um modelo conceitual que relaciona a intemperização de fontes de contaminação com o fluxo de massa de contaminantes, em áreas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol. Através deste modelo conceitual é possível compreender como o monitoramento do fluxo de massa dos hidrocarbonetos do petróleo está relacionado com a intemperização da fonte, permitindo que a técnica do fluxo de massa seja utilizada para avaliação do percentual de contaminantes intemperizados nas fontes de contaminação.

Segundo o modelo conceitual apresentado na Figura 4.16, o fluxo de massa dos contaminantes na região da fonte representa uma medida indireta da quantidade de massa que está sendo intemperizada em função do processo de dissolução. A variação do fluxo de massa de contaminantes na fonte ocorre em três fases. Na 1ª fase, nos meses iniciais após o derramamento, o fluxo de massa é baixo e constante em função de limitações físicas que impedem um maior contato entre o produto puro (LNAPL) e a água subterrânea. Neste período a taxa de transferência de massa de contaminantes por dissolução é pouco representativa, limitando a intemperização da fonte. Na 2ª fase, há uma maior interação entre o LNAPL e a água subterrânea, o que resulta no aumento do fluxo de massa e da intemperização dos contaminantes presentes no LNAPL. A presença do etanol na fonte durante a 1ª e a 2ª fase causa a limitação da biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo, determinando que a variação do fluxo de massa seja exclusivamente em função do processo de dissolução, sem influência da biodegradação. Na 3ª fase, ocorre a completa intemperização do etanol. A biomassa remanescente da biodegradação do etanol, passa a utilizar os hidrocarbonetos do petróleo como substrato principal, fazendo com que a taxa de biodegradação seja maior que a taxa de dissolução dos contaminantes. Desta forma, o fluxo de massa diminui na proporção que aumenta a taxa de biodegradação dos contaminantes. A diminuição da concentração dos contaminantes na região da fonte devido a biodegradação aumenta o gradiente de concentração próximo da interface LNAPL – água, o que resulta no incremento da cinética de dissolução dos contaminantes. Isto ocorre porque o gradiente de concentração é quem governa a transferência de massa da fonte por dissolução. A Figura 4.16 representa o modelo conceitual da variação do fluxo de massa e da intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo na fonte de contaminação.

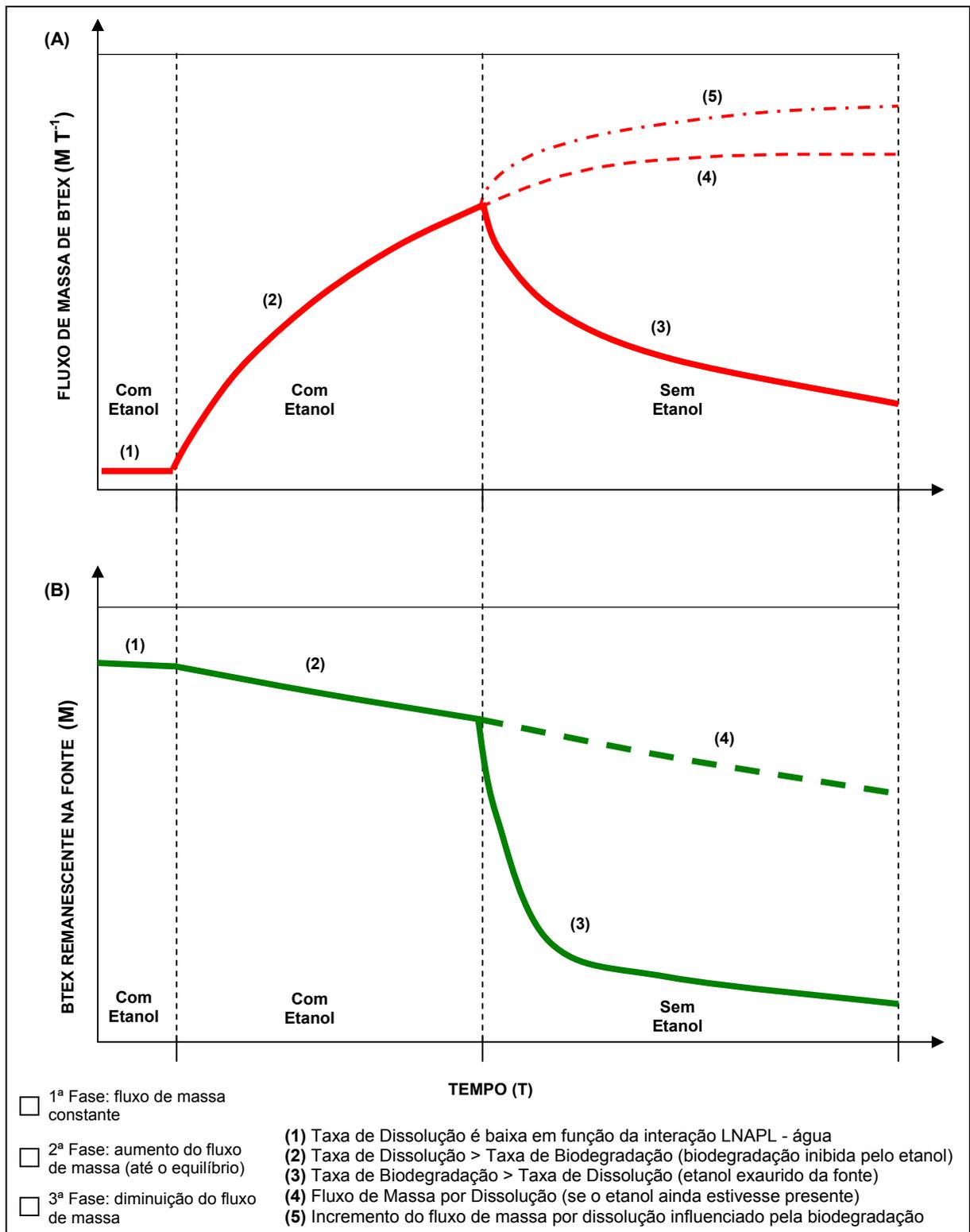


FIGURA 4.16 - Modelo conceitual da variação do fluxo de massa (A) e da intemperização (B) dos hidrocarbonetos do petróleo influenciado pela presença do etanol na fonte de contaminação. Modelo válido para derramamentos de gasolina comercial brasileira (24% de etanol) em pulso.

4.5 Avaliação da eficiência do método do fluxo de massa

A eficiência do método do fluxo de massa, na recuperação da massa de contaminantes que estavam inicialmente presentes na fonte de contaminação, foi avaliada através da comparação da massa inicial derramada de brometo (traçador conservativo) com a massa recuperada de brometo através do método do fluxo de massa. O brometo foi escolhido para esta avaliação, pois ao contrário do etanol e dos BTEX, este composto não sofre biodegradação.

A massa inicial de brometo inserida na fonte de contaminação foi de 670 g. A integração da curva do fluxo de massa de brometo (Figura 4.17), no período de 0 a 2079 dias, resultou em uma massa de 408 g. Em 2079 dias, praticamente toda a massa de brometo foi exaurida da fonte de contaminação (vide Figura 4.17). Desta forma, foi observado que o método do fluxo de massa apresentou limitações, recuperando 61% da massa de brometo inicialmente derramada. Portanto, o erro percentual da estimativa da massa de brometo que deixou a fonte foi igual a 39%.

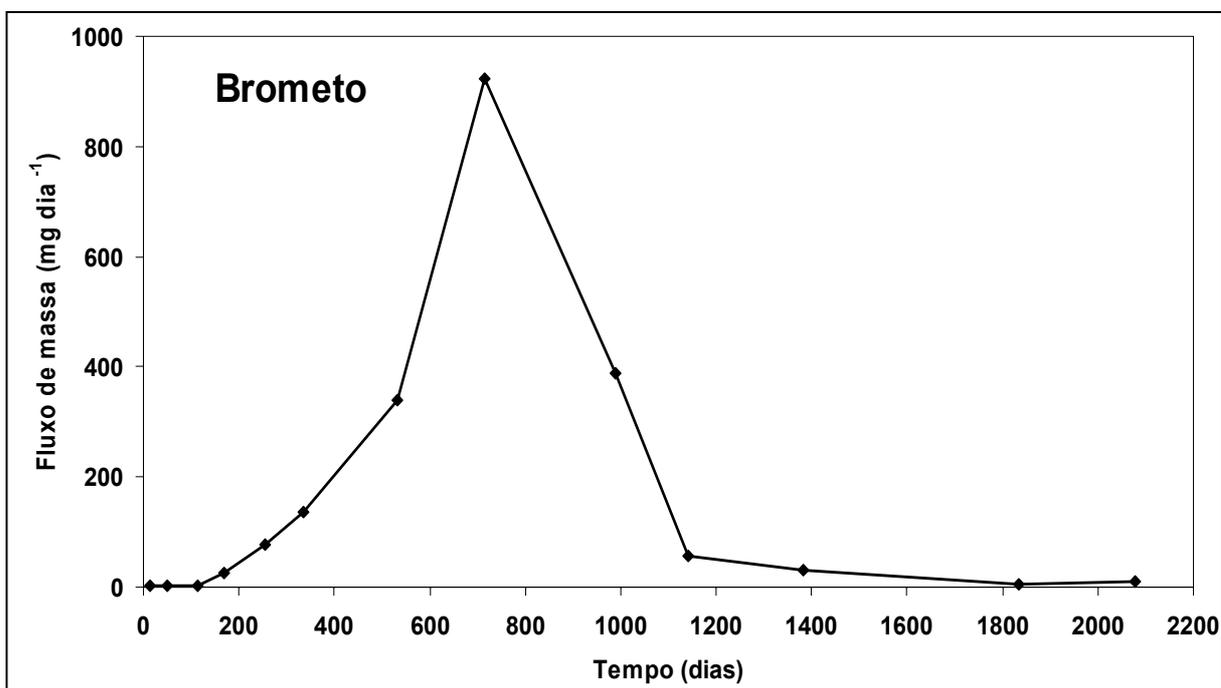


FIGURA 4.17 – Variação do fluxo de massa do traçador brometo na fonte de contaminação da área experimental da Ressacada em 2079 dias de monitoramento.

Estima-se que as limitações do método do fluxo estão associadas à várias fontes de erro, tais como:

- subestimação da área de influência de uma alta concentração;
- intervalos de tempo de monitoramento excessivamente espaçados, o que pode ter omitido o real ponto de máximo do fluxo de massa de brometo;
- erros durante a coleta de amostras (no caso dos BTEX: perda de massa por volatilização e problemas na conservação de amostras);
- afastamento excessivo entre os poços de monitoramentos;
- afastamento excessivo entre as profundidades de coleta;
- erros durante o processo analítico para determinação das concentrações.

Assumindo que o erro de recuperação da massa de brometo possui uma distribuição uniforme ao longo dos intervalos de monitoramento, foi possível efetuar a correção das massas recuperadas pelo fluxo de massa dividindo o fluxo de massa de brometo e de etanol por 0,61. Esta correção não foi aplicada aos compostos BTEX, pois os hidrocarbonetos do petróleo são compostos hidrofóbicos e não apresentam afinidade com água como o etanol e o brometo. Desta forma, em um mesmo intervalo de tempo, a variação das concentrações dos hidrocarbonetos do petróleo são muito menores que no caso dos compostos hidrofílicos, como o brometo e o etanol. Os resultados da massa que foi recuperada pelo cálculo do fluxo de massa e das correções realizadas são apresentados na Tabela 4.8. No caso do etanol, mesmo aplicando a correção, apenas 44% da massa de etanol foi recuperada através do método do fluxo de massa. Desta forma, estima-se que 56% da massa etanol não foi recuperada por ter sido biodegradada. No caso dos BTEX não é possível ter uma estimativa precisa sobre a massa biodegradada, pois a correção do brometo não é aplicável aos hidrocarbonetos do petróleo. Além disso, ainda existe massa de tolueno, etilbenzeno e xilenos remanescente na fonte.

TABELA 4.8 – Resultados da integração do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo. Correção efetuada para o etanol e brometo em função da recuperação do traçador brometo.

Tempo (dia)	Etanol (g)		Benzeno (g)	Tolueno (g)	Etilbenzeno (g)	Xilenos Totais (g)	Brometo (g)	
	Calc	Corrig	Calc	Calc	Calc	Calc	Calc	Corrig
14	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
51	11,5	18,8	0,2	0,3	0,0	0,1	0,1	0,2
113	27,2	44,5	0,6	0,8	0,1	0,2	0,2	0,3
168	17,8	29,2	0,4	0,5	0,0	0,1	0,8	1,3
254	211,7	347,0	2,2	1,5	0,6	0,3	4,4	7,2
336	612,8	1.004,6	5,0	4,9	0,8	1,3	8,7	14,3
531	1.900,1	3.115,0	9,7	11,9	1,5	3,1	46,5	76,2
715	1.424,3	2.335,0	15,3	31,4	3,4	7,2	116,3	190,6
988	874,9	1.434,2	32,0	87,3	10,4	25,2	179,2	293,7
1141	0,4	0,7	12,7	47,0	6,9	17,1	34,0	55,8
1384	0,7	1,2	12,2	50,0	8,0	20,4	10,5	17,2
1835	0,0	0,0	7,5	43,2	11,5	26,4	8,1	13,3
2079	0,0	0,0	1,7	16,5	5,8	13,0	2,0	3,3
Σ (g)	5.081,4	8330,2	99,4	295,4	49,1	114,4	410,8	673,4
Recuperação(%)	27%	44%	28%	13%	7%	3%	61%	100%

Calc = massa calculada através da integração do fluxo de massa de contaminantes.

Corrig = massa corrigida, obtida dividindo-se a massa calculada de contaminantes por 0,61.

Massas inicialmente presentes na fonte: Etanol = 19.000 g; Benzeno = 355 g, Tolueno = 2.234 g, Etilbenzeno = 680g; Xilenos = 3.756 g; Brometo = 670 g.

4.6 Associação entre o intemperismo, o comprimento das plumas e o risco

No Brasil, os órgãos de controle ambiental têm determinado que a recuperação do produto puro das fontes de contaminação seja baseado em critérios de valores de intervenção de áreas impactadas (Ex.: Valores de intervenção da CETESB, Lista Holandesa ou PRGs da USEPA Região 9), sem se preocupar se a recuperação do produto puro da fonte terá um efeito significativo sobre o risco à saúde humana ou ao meio ambiente. Os estudos sobre a intemperização da fonte de contaminação na área experimental da Ressacada indicaram que a redução da massa de compostos BTEX na fonte não representa variação significativa no comprimento da pluma de contaminação. Desta forma, caso houvesse algum ponto de exposição potencial na área experimental da Ressacada, a redução da massa da fonte não resultaria na redução do risco do ponto de exposição ser atingido pela pluma de contaminação. Como pode ser observado na Figura 4.18, no período entre 0 e 2,7 anos, mesmo ocorrendo a redução de 10% da

massa de benzeno na fonte em função dos processos de intemperização, a extensão da pluma estava aumentando continuamente, alcançando 28 m. Para que ocorresse o encolhimento das plumas dos compostos BTEX, foi necessária uma significativa redução da massa na fonte de contaminação que, neste caso, foi decorrente da aceleração da intemperização em função da elevada biomassa remanescente da biodegradação do etanol. Apesar da redução da massa na fonte, em 5 anos de monitoramento, ter sido de 99, 94, 70 e 75% para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente, a redução dos comprimentos das plumas foi de apenas, 25, 15, 20 e 10%, respectivamente. Portanto, a intemperização natural ou mesmo os processos ativos de remediação da fonte, não resultam necessariamente na redução da extensão das plumas de contaminação. O risco aos receptores potenciais afastados da fonte de contaminação, quando a rota de exposição envolve a água subterrânea, não está relacionado com a redução da massa do produto puro da fonte. Além disso, deve ser considerado que na maioria dos casos há grande dificuldade de recuperação de todo o produto puro da fonte. FARR et al., (1996) estima que apenas 25 a 35% do produto livre pode ser recuperado da fonte, com exceção dos locais com solos de maior granulometria e com alto percentual de saturação de LNAPL.

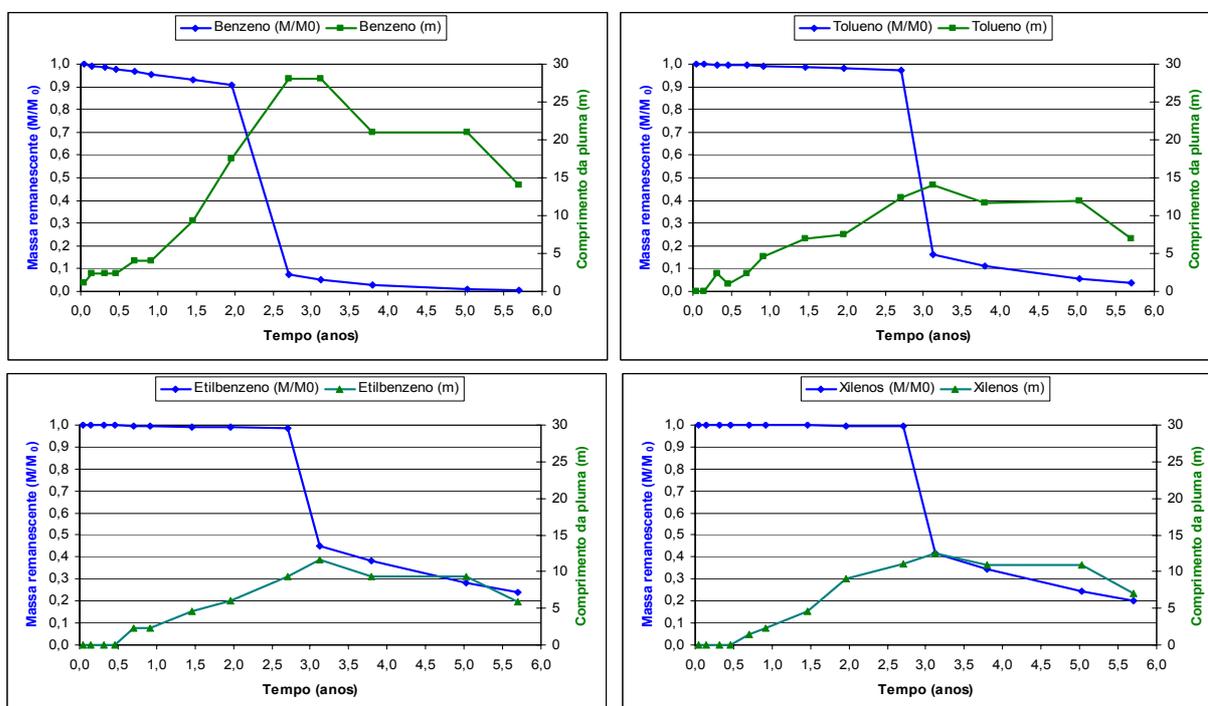


FIGURA 4.18 – Variação temporal da massa remanescente de compostos BTEX na fonte de contaminação e do comprimento das plumas de contaminação.

Os comprimentos das plumas estão relacionados com a variação do fluxo de massa de contaminantes da fonte, ou seja, enquanto o fluxo de massa está aumentando devido à dissolução dos compostos BTEX do LNAPL, o comprimento das plumas também aumenta continuamente (Figura 4.19). No entanto, quando a taxa de biodegradação é maior que a taxa de dissolução, ocorre a redução do fluxo de massa dos contaminantes e a diminuição da extensão das plumas. Estes resultados indicam que a redução do comprimento das plumas depende da variação do fluxo de massa dos contaminantes e não do percentual de remoção do LNAPL da fonte. Portanto, o alvo da remediação de áreas impactadas não deveria ser o LNAPL, mas sim a fase dissolvida presente na zona da fonte de forma a reduzir o aporte de massa da fonte para as plumas. Baseado nestes resultados, estima-se que o emprego de tecnologias de remediação baseadas na biorremediação acelerada na fase dissolvida da região da fonte é muito mais efetivo na redução do comprimento das plumas de contaminação do que a remoção da fonte, que não garante a redução do risco da área impactada.

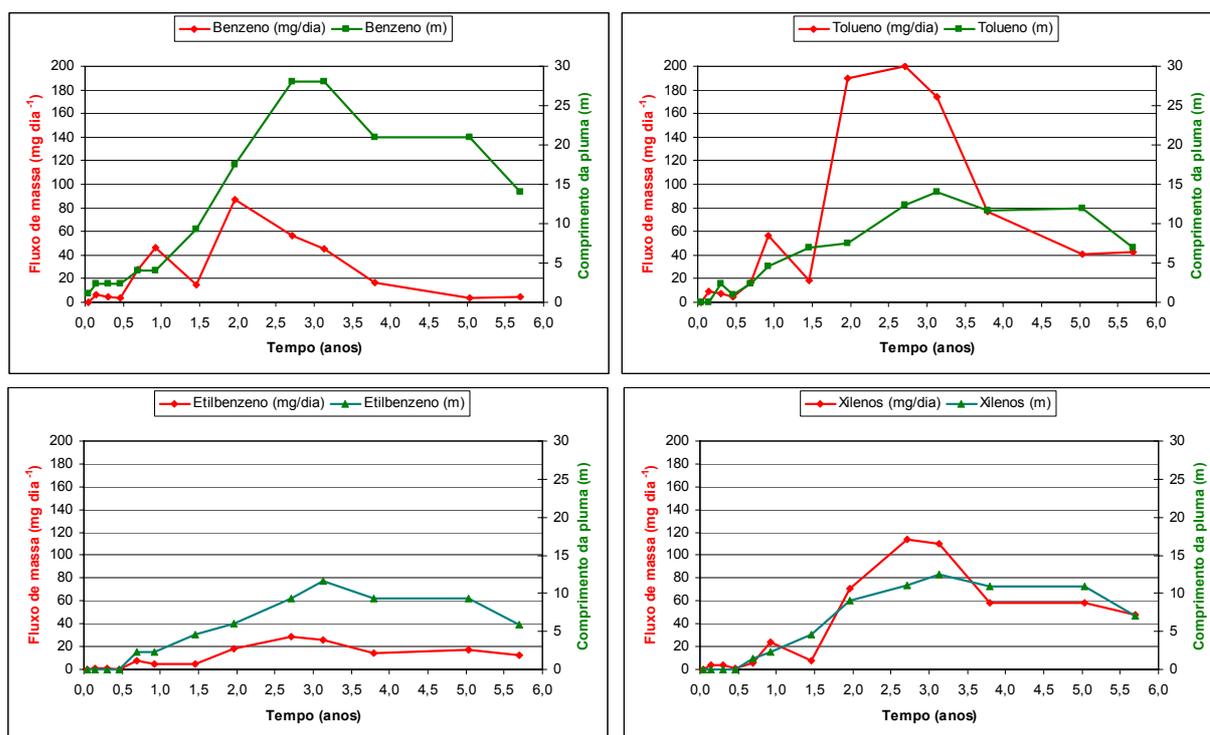


FIGURA 4.19 – Variação temporal do fluxo de massa de compostos BTEX e do comprimento das plumas de contaminação.

Em relação à extensão das plumas dos compostos BTEX na área experimental da Ressacada, o limite adotado para o delineamento das plumas foi baseado nos limites de potabilidade estabelecidos pela Portaria N° 518 do Ministério da Saúde, ou seja, 5, 170, 200 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Os resultados dos monitoramentos das concentrações na área experimental indicaram que a extensão máxima das plumas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foi de 28, 14, 12 e 12 m, respectivamente. A Figura 4.20 apresenta as variações dos comprimentos das plumas em cada um dos 13 monitoramentos realizados na área experimental da Ressacada. No APÊNDICE B são apresentados os mapas das plumas de BTEX, brometo de potássio e etanol. NEWELL e CONNOR (1998) avaliaram 600 áreas impactadas nos EUA por derramamentos de petróleo e derivados, e determinaram que 75% das plumas (predominantemente benzeno) possuem cerca de 60 metros. Nesse estudo, o delineamento das plumas foi baseado em um limite de concentração do benzeno em 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

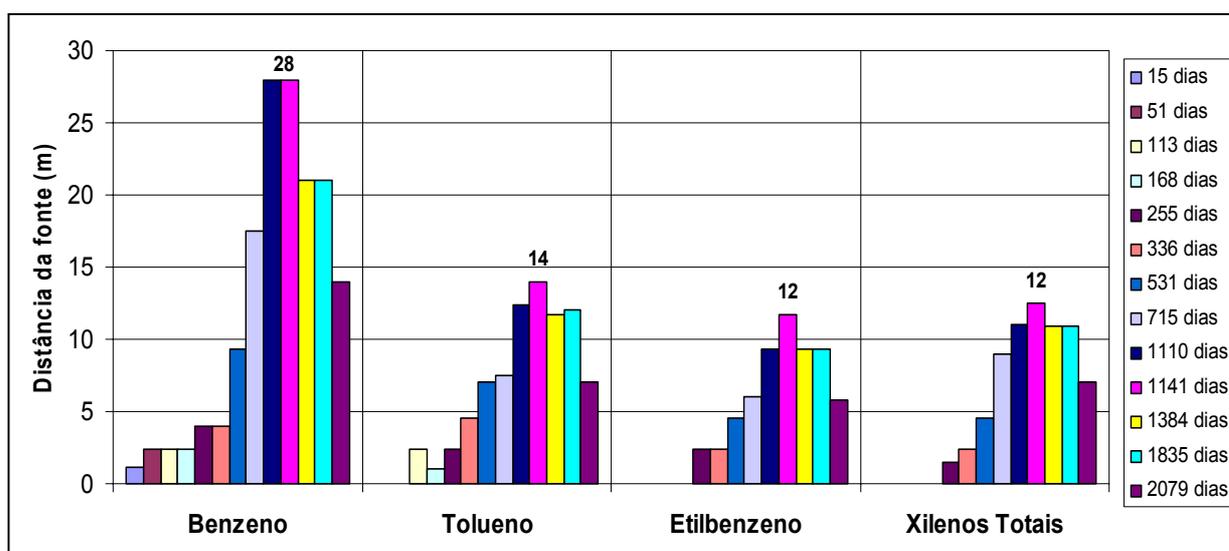


FIGURA 4.20 – Variação do comprimento das plumas de compostos BTEX ao longo de 5,7 anos de monitoramento.

A diferença entre os comprimentos máximos das plumas é atribuída às diferentes velocidades de transporte em função do coeficiente de retardo de cada composto BTEX. Conforme apresentado na equação 2.12, o retardo é função do coeficiente de sorção (K_{oc}) e da fração de carbono orgânico presente no solo (f_{oc}). Considerando que f_{oc} é constante, foi

observado que os comprimentos das plumas tem forte associação com o $\log(K_{oc})$ dos compostos BTEX (Figura 4.21).

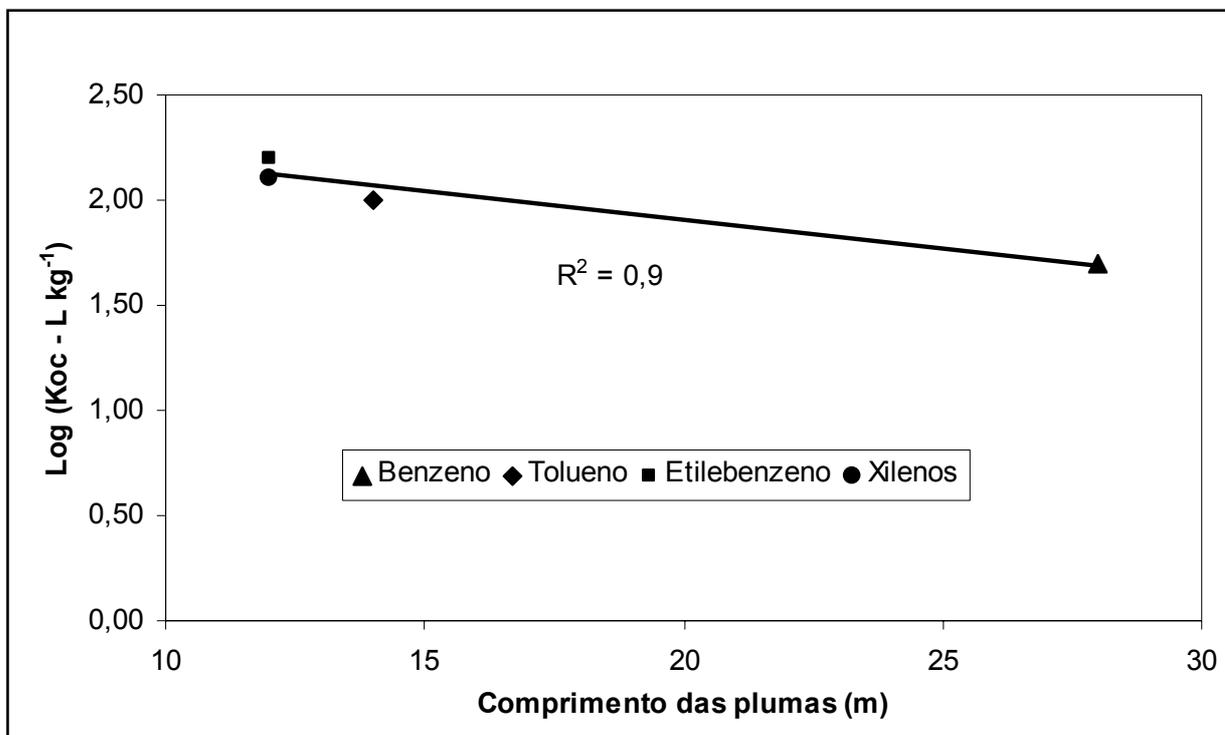


FIGURA 4.21 – Associação entre o coeficiente de sorção (K_{oc}) dos compostos BTEX e o comprimento das plumas.

4.7 Simulações da pluma de contaminação com o modelo matemático SCBR

Através das simulações realizadas com o modelo matemático SCBR foi possível avaliar o comportamento da pluma de benzeno em função da presença de etanol na gasolina, da variação da massa de gasolina na fonte, da variação da velocidade da água subterrânea e da cinética de biodegradação na pluma de contaminação. A calibração do modelo com os dados da fazenda Ressacada foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, foi realizada a calibração do etanol, onde o tempo de meia-vida foi ajustado para 0,25 anos, de forma que o comprimento máximo da pluma de etanol simulado fosse igual ao comprimento medido no campo, ou seja, 10 m em 17 meses. Também foi considerando na calibração do modelo que a pluma de etanol foi degradada após 33 meses. De forma análoga, na segunda etapa foi realizado o ajuste do comprimento da pluma de benzeno. O valor de tempo de meia vida para o benzeno foi igual a 1 ano, de forma que

a pluma simulada fosse igual a pluma medida, onde a máxima extensão foi 28 m, alcançada em 38 meses. A Figura 4.22 apresenta as plumas de contaminação calibradas no modelo SCBR 1.5.

Para avaliação do efeito do etanol sobre o comprimento da pluma de benzeno, foi realizada a simulação do derramamento de 100 L de gasolina com 24% de etanol v/v, e de 100L de gasolina pura. Os resultados indicaram que a limitação da biodegradação do benzeno, em função da presença do etanol, aumentou o comprimento da pluma em aproximadamente 10% (Figura 4.23). Neste caso o efeito co-solvência não foi significativo, pois a máxima concentração de etanol encontrada na área experimental foi de 2503 mg L⁻¹. Somente concentrações aquosas superiores a 10% têm efeito mais significativo no aumento da concentração dos hidrocarbonetos do petróleo pelo efeito co-solvência (CORSEUIL et al., 2004).

A avaliação da variação do comprimento da pluma de benzeno em função da massa de gasolina na fonte foi efetuada através da simulação dos derramamentos de 100 e 500 L de gasolina pura. Os resultados indicaram que, mesmo quintuplicando a massa de gasolina derramada na fonte, não ocorreu aumento da extensão da pluma de benzeno (Figura 4.24). Estes resultados demonstram que a redução da saturação do LNAPL não resulta na diminuição da concentração no ponto de exposição. No entanto, o tempo necessário para que ocorra a completa intemperização da fonte é proporcional à massa de LNAPL remanescente.

Os parâmetros mais significativos sobre a variação da concentração da pluma no ponto de exposição são: a velocidade de fluxo, a presença de etanol e a cinética de biodegradação. A simulação do incremento de 50% na velocidade da água subterrânea, ou seja, de 2,8 para 4,2 m ano⁻¹, resultou no aumento da pluma de contaminação de 28 para 36 m (Figura 4.25). O aumento de velocidade além de aumentar a taxa de transferência de massa de contaminantes da fonte para água subterrânea, favorece o deslocamento dos contaminantes, aumentando o alcance da pluma. A simulação da redução do tempo de meia-vida do benzeno da fase dissolvida em 50%, ou seja, de 1 para 0,5 anos, não resultou em um efeito significativo sobre a concentração no ponto de exposição. Em 38 meses, a 28 metros da fonte, após a redução do tempo de meia-vida, a concentração passou de 6 para 4 µg L⁻¹. Estes resultados são indicativos do comportamento das plumas de contaminação em função da variação da velocidade de fluxo, da biodegradação e da massa na fonte. No entanto, ressalta-se que o comportamento das plumas depende das características específicas de cada área.

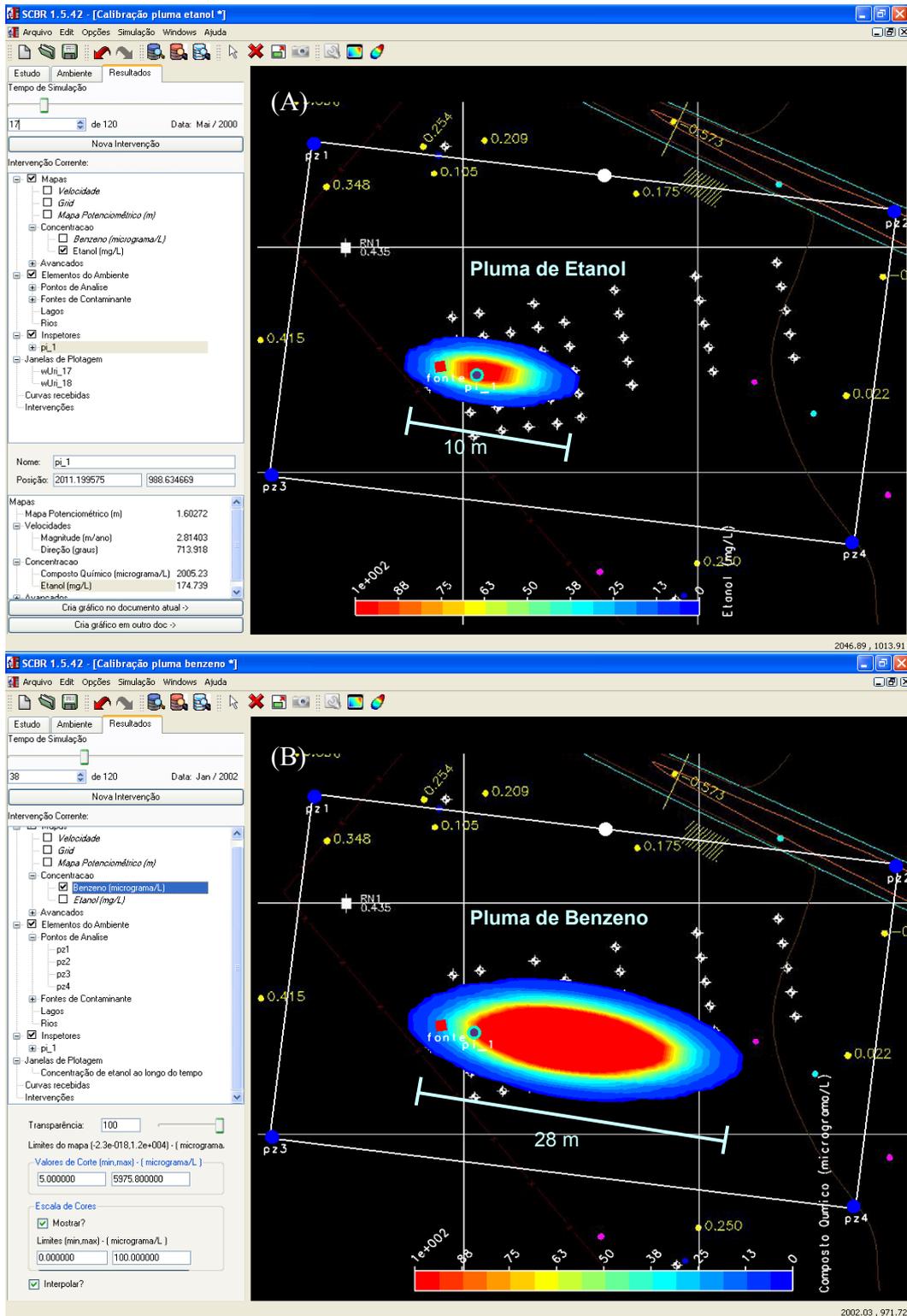


FIGURA 4.22 – Calibração das plumas de etanol (A) e de benzeno (B) com o modelo SCBR. A calibração foi realizada variando o tempo de meia vida em função do comprimento das plumas.

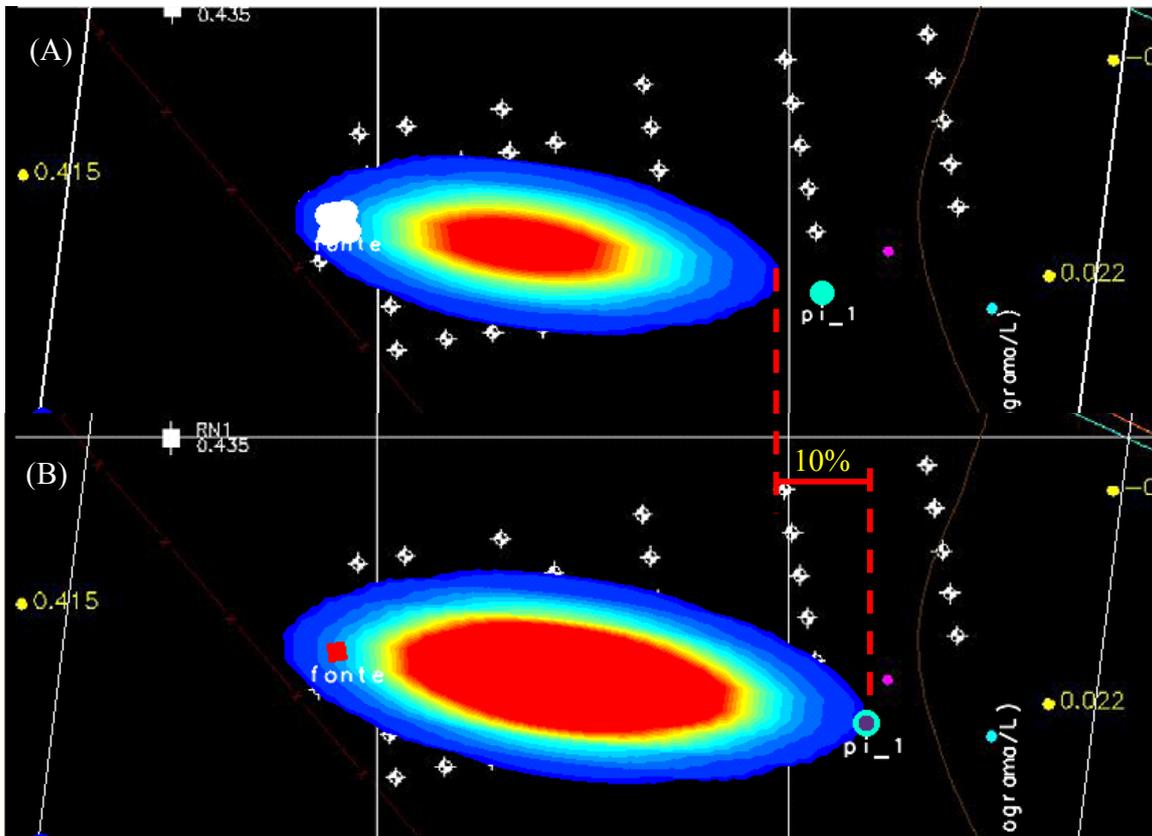


FIGURA 4.23 – Resultados da simulação do comprimento da pluma de benzeno sem etanol (A) e com etanol (B) com o modelo SCBR. A diferença entre o comprimento da pluma A e da pluma B foi de 10%.

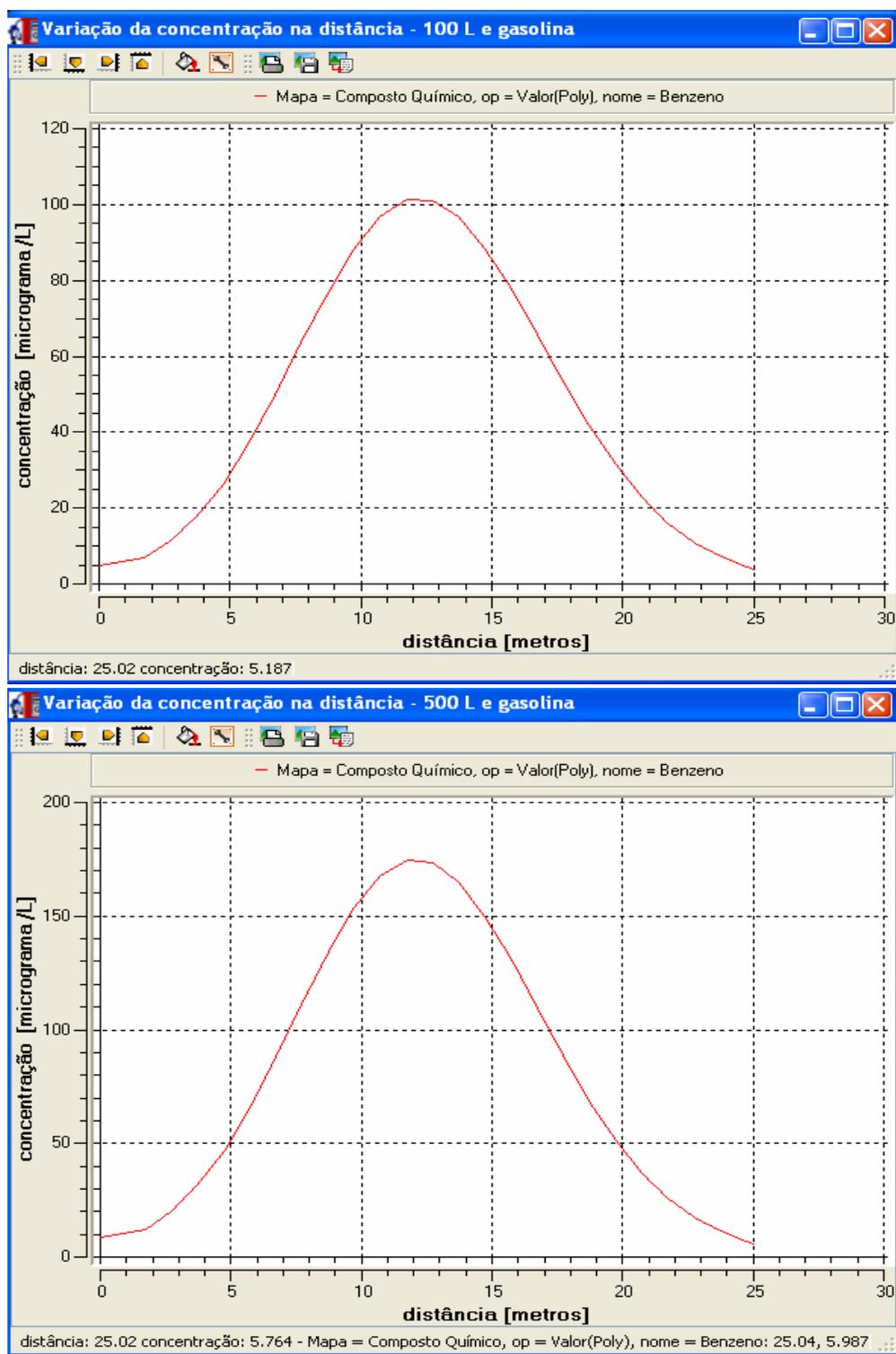


FIGURA 4.24 – Variação da concentração de contaminantes na distância em função do derramamento de 100 e 500 L de gasolina sem etanol. À 25 m da fonte a concentração foi igual para os dois cenários, ou seja, $\cong 5 \mu\text{g L}^{-1}$.

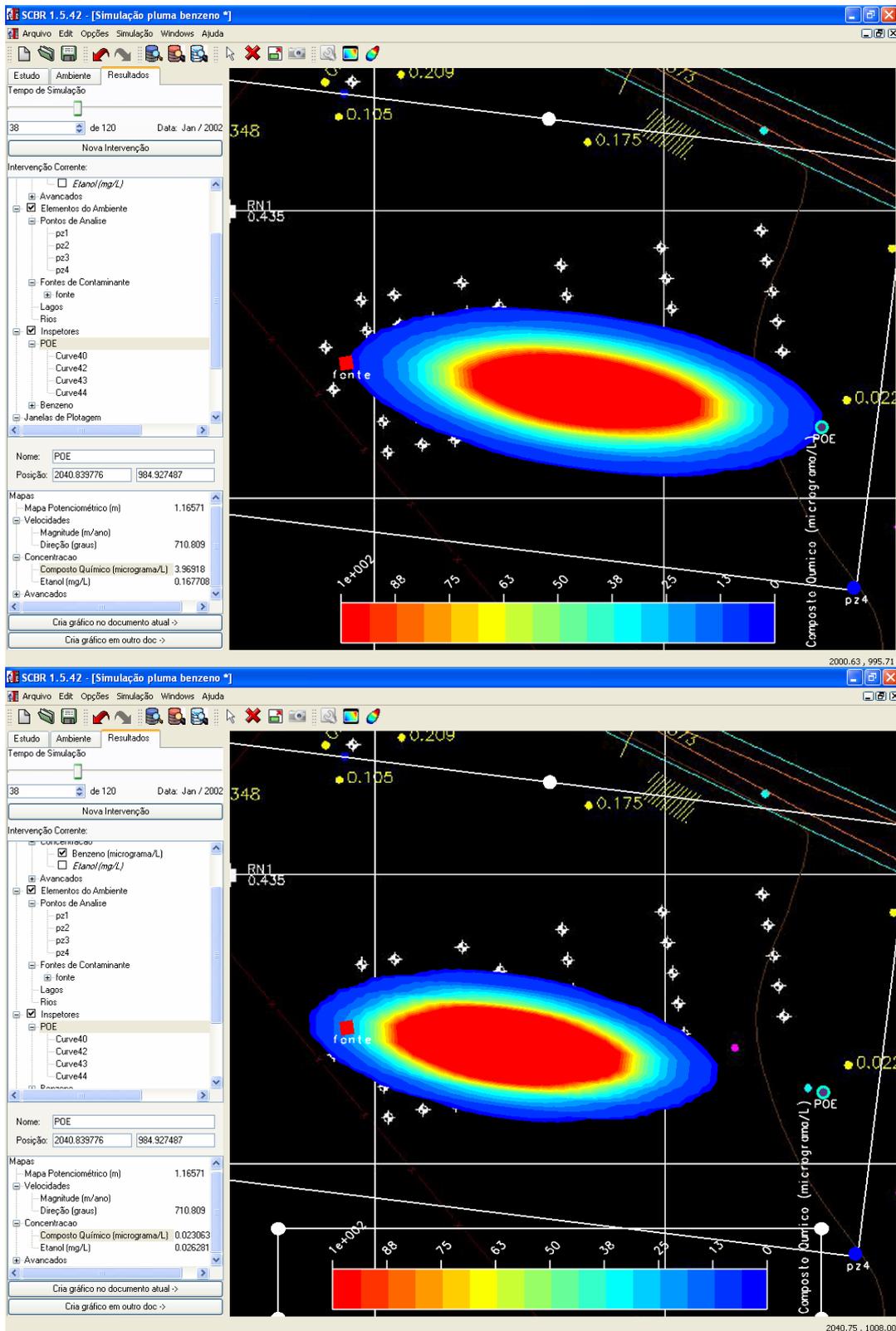


FIGURA 4.25 – Comprimento da pluma em função do aumento da velocidade de fluxo.

4.8 Outros casos de ocorrência de intemperização de fontes de contaminação

Extrapolando o domínio de estudo da área experimental da Ressacada, foi avaliada a ocorrência de processos de intemperização de hidrocarbonetos do petróleo em sete áreas com históricos de derramamentos de combustíveis e a intemperização do asfalto utilizado na pavimentação de rodovias.

Áreas com históricos de derramamentos de combustíveis

A avaliação da ocorrência da intemperização foi realizada em sete áreas que operam o armazenamento de combustíveis que, em conjunto, totalizam cerca de 240 ha. Por estas áreas possuírem históricos de derramamentos de combustíveis, os órgãos de controle ambiental exigiram a realização de investigações ambientais para a detecção da presença de hidrocarbonetos do petróleo no solo e águas subterrâneas. A partir das informações apresentadas nos relatórios de investigação ambiental, foram compilados os dados das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e compostos BTEX presentes no solo e na água subterrânea destas áreas. Conforme pode ser observado na Tabela 4.9, foram realizadas 3400 análises de solos e 99 análises de águas subterrâneas. Os resultados das 3400 análises de solo indicaram que os TPH, os HPA e os BTEX estavam presentes acima das concentrações de intervenção em apenas 47, 18 e 9 amostras, respectivamente. No caso das águas subterrâneas, das 99 amostras analisadas apenas 6 amostras apresentaram concentrações de TPH acima dos limites de intervenção, e apenas 2 amostras apresentaram concentrações de BTEX. Em todas as amostras em que as concentrações de TPH ultrapassaram os valores de intervenção foi detectada a presença visual de resíduos oleosos. Estes resultados indicam que no total de 42 das 53 amostras de solo e de água subterrânea analisadas, com concentrações de TPH acima dos valores de intervenção, estão intemperizadas, pois não apresentaram concentração de BTEX. Os compostos BTEX foram exauridos dos focos de contaminação restando apenas os hidrocarbonetos do petróleo com maior peso molecular.

Todas as sete áreas investigadas operam o armazenamento de combustíveis há mais de 30 anos, e a maioria dos focos de contaminação são decorrentes de acidentes ou práticas ambientalmente incorretas realizadas no passado, quando as exigências ambientais não eram tão rigorosas. Desta forma, as concentrações de contaminantes detectadas nestas áreas são

decorrentes de derramamentos antigos, e por este motivo estão intemperizadas. Algumas das áreas avaliadas apresentam condições que favoreceram a ocorrência da intemperização como, por exemplo, a ocorrência de índices pluviométricos superiores a 2.300 mm/ano que aceleram o processo de lixiviação e dissolução, e temperaturas médias anuais acima de 23°C que favorecem a ocorrência da biodegradação.

TABELA 4.9 – Resultados do monitoramento do solo e da água subterrânea em sete áreas que operam o armazenamento de combustíveis e possuem histórico de derramamentos.

Dados	Área A1	Área A2	Área A3	Área A4	Área A5	Área A6	Área A7	Total
Área (ha)	130	46	26	18	17	5,6	0,7	243,3
Solo								
Nº Sondagens	418	54	70	37	102	142	27	850
Amostras analisadas	1672	216	280	148	408	568	108	3400
Nº Sondagens em que (1)TPH > 5000 mg kg ⁻¹	36	1	0	0	9	0	1	47
Nº Sondagens em que (1)HPA total > 40 mg kg ⁻¹	10	3	3	0	1	0	1	18
Nº Sondagens em que (2)BTEX > 3, 140, 50 e 25 mg kg ⁻¹	8	0	0	0	1	0	0	9
Água Subterrânea								
Nº Poços de monitoramento	31	1	11	8	15	3	9	99
Nº Poços de monitoramento em que (1)TPH > 600 µg L ⁻¹	0	0	0	1	0	0	1	6
Nº Poços de monitoramento em que (3)BTEX > 5, 170, 200 e 300 µg L ⁻¹	0	1	0	0	0	0	1	2

(1) Padrões de intervenção da Lista Holandesa (MINISTRY OF VROM, 1994).

(2) Valores de intervenção da CETESB (CASARINI et al., 1994)

(3) Padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria Nº 518/2004 do Ministério da Saúde.

Intemperização do asfalto utilizado na pavimentação de rodovias

O Brasil possui uma malha rodoviária de 1,4 milhão de quilômetros, em que 157 mil é asfaltada, sendo responsável pelo escoamento de mais de 60% de cargas em todo o país. O asfalto empregado nas rodovias é um derivado do petróleo constituído de compostos alifáticos e aromáticos, destacando-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que são compostos de grande importância ambiental, devido a sua toxicidade. O concreto asfáltico empregado na pavimentação de rodovias é tipicamente constituído 90 a 95% em peso de agregado médio e areia e 5 a 10% de asfalto (IRWIN, 1997). Considerando o amplo emprego do asfalto na pavimentação de rodovias, foi avaliada a ocorrência dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no asfalto fresco e no asfalto intemperizado. Foram analisadas amostras de asfalto coletado em uma

rodovia pavimentada e em uma rodovia em processo de manutenção com asfalto fresco em Florianópolis-SC. Os resultados das duas amostras de asfalto de pavimentação analisadas indicaram que o asfalto antigo (intemperizado) não apresentou concentrações de PAH acima dos padrões de referência da USEPA Região 9 (USEPA, 2002). Foi detectado apenas o composto benzo(a)antraceno em concentração de $237 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, o limite de intervenção para área residencial deste composto é $620 \mu\text{g L}^{-1}$. Já no caso do asfalto fresco, coletado durante a manutenção de uma rodovia, os resultados indicaram concentrações significativas de PAH. Foram detectados os compostos benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno em concentrações de 291 e $169 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Estas concentrações são superiores aos limites estabelecidos pela USEPA Região 9 (*PRG – Preliminary Remediation Goals*) para o contato direto com o solo contaminado em região residencial, conforme apresentado na Tabela 4.10. Os laudos das análises das amostras de asfalto são apresentados em ANEXO.

TABELA 4.10 – Resultados das análises de asfalto e limites de intervenção para solo contaminado.

Composto (HPA)	Asfalto intemperizado 0032SC001 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Asfalto fresco 0053SC001 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Limites de intervenção ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Limite de detecção	48	77	-
Naftaleno	N.D.	N.D.	⁽¹⁾ 60×10^3
Acenaftileno	N.D.	N.D.	-
Acenafteno	N.D.	N.D.	⁽³⁾ $3,7 \times 10^6$
Fluoreno	N.D.	96	⁽³⁾ $2,7 \times 10^6$
Fenantreno	N.D.	706	-
Antraceno	N.D.	98	⁽³⁾ $2,2 \times 10^7$
Fluorantreno	N.D.	N.D.	⁽³⁾ $2,3 \times 10^6$
Pireno	N.D.	428	⁽³⁾ $2,3 \times 10^6$
Benzo(a)antraceno	237	292	⁽³⁾ 620
Criseno	N.D.	1109	⁽³⁾ 62×10^3
Benzo(b)fluoranteno	N.D.	164	⁽³⁾ 620
Benzo(k)fluoranteno	N.D.	N.D.	⁽³⁾ $6,2 \times 10^3$
Benzo(a)pireno	N.D.	291	⁽³⁾ 62
Indeno(123-cd)pireno	N.D.	N.D.	⁽³⁾ 620
Dibenzo(a,h)antraceno	N.D.	169	⁽³⁾ 62
Benzo(g,h,i)perileno	N.D.	251	-
Soma 16 HPA	237	3607	⁽²⁾ 40×10^3

⁽¹⁾CASARINI et al. (2001) – Valores orientadores da CETESB;

⁽²⁾MINISTRY OF VROM (1994) – Lista Holandesa;

⁽³⁾USEPA (2002) – Região 9.

De acordo com os procedimentos de gerenciamento ambiental de áreas impactadas, quando uma área apresenta concentrações de compostos químicos tóxicos no solo, no ar ou nas águas subterrâneas ou superficiais acima de valores de intervenção é necessária a adoção de medidas de controle da contaminação. Dependendo do nível da contaminação, da tipologia e da localização dos receptores potenciais, o tratamento dado à área pode ser a ação emergencial ou a realização de avaliações de risco para a tomada de decisão sobre a recuperação da área impactada. Se a rodovia na qual os compostos PAH se apresentaram em concentrações acima de valores de intervenção recebesse a mesma abordagem de uma área impactada, seria necessária a realização de uma análise de risco, considerando à proximidade das residências, das indústrias e do comércio local à rodovia. A título de ilustração, foi calculado o risco carcinogênico resultante da exposição máxima razoável (RME) de um adulto aos compostos benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, encontradas no asfalto não intemperizado. A simulação do risco de contato dérmico com o asfalto, ingestão de asfalto e ingestão de vegetais cultivados próximos à rodovia foi realizada com o software Risk 4 (*British Petroleum Oil*), e os dados de entrada são apresentados no APÊNDICE C. Os resultados da simulação, apresentados na Figura 4.26, indicaram que existe a possibilidade de 6 indivíduos em 1000 adquirirem câncer pela exposição ao asfalto analisado, ou seja, risco total foi $6,5 \times 10^{-3}$. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos admite que a faixa de nível de risco aceitável varia entre 10^{-4} a 10^{-6} (possibilidade de 1 em 1.000.000 de indivíduos adquirir câncer durante a exposição crônica a contaminantes). Desta forma, seria necessária alguma intervenção sobre a rodovia de forma a minimizar o risco potencial dos receptores locais.

	Ingestion of Soil	Dermal Contact Soil	Ingestion of Root Vegetables	Ingestion AboveGround Vegetables	TOTAL
Benzo(a)pyrene	1.2E-03	1.4E-03	9.2E-05	6.9E-04	3.5E-03
Dibenz(a,h)anthracene	1.2E-03	1.4E-03	7.1E-05	3.1E-04	3.1E-03
TOTAL	2.5E-03	2.9E-03	1.6E-04	9.9E-04	6.5E-03

FIGURA 4.26 – Resultados do cálculo do risco carcinogênico do asfalto fresco com o software Risk 4.

Estes resultados indicam que, assim como as fontes de contaminação de áreas impactadas, o asfalto de pavimentação rodoviária possui compostos tóxicos que estão em contínuo processo de intemperização, até o completo desaparecimento. Em muitos casos, os órgãos de controle ambiental exigem a retirada do produto livre (LNAPL) baseado na existência de concentrações de TPH ou PAH acima de valores de intervenção, ignorando se os receptores têm, ou não, contato com a fonte ou o grau de intemperização do produto derramado. Seguindo o raciocínio dos órgãos ambientais, todas as novas rodovias que estão sendo pavimentadas com asfalto, ou mesmo às que estão em manutenção, deveriam ser “remediadas”. Se os receptores não estão em contato direto com a fonte de contaminação, a minimização do risco das áreas impactadas não deve ser baseada na retirada da fonte, mas sim em alternativas para atenuação das plumas de contaminação, impedindo que receptores potenciais sejam atingidos pelos contaminantes dissolvidos. A avaliação realizada foi baseada em uma medida pontual da concentração de compostos policíclicos aromáticos no asfalto. Recomenda-se que outros estudos sejam realizados, com um número significativo de análises, para avaliação da transferência de contaminantes de rodovias pavimentadas com asfalto para o meio ambiente.

5 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a ocorrência do intemperismo natural de hidrocarbonetos monoaromáticos presentes na fonte de contaminação de um derramamento controlado de gasolina brasileira (24% etanol) e como o intemperismo está relacionado ao risco à saúde de receptores humanos expostos à água subterrânea contaminada. As conclusões obtidas através deste estudo foram baseadas em resultados de 5,7 anos de monitoramento de um derramamento controlado de gasolina brasileira, em simulações matemáticas do transporte e transformação de contaminantes na água subterrânea, em informações da distribuição de hidrocarbonetos do petróleo em sete áreas impactadas por derramamentos de combustíveis e na análise de duas amostras de asfalto utilizado na pavimentação de rodovias.

Através da quantificação do fluxo de massa de contaminantes do derramamento controlado de gasolina com etanol da área experimental da Ressacada, foi possível demonstrar a ocorrência da redução da massa de compostos BTEX na fonte de contaminação em função de processos naturais de intemperização, em presença de etanol. Foi observado que após 5,7 anos de monitoramento, o benzeno foi completamente intemperizado da fonte, ou seja, a massa remanescente de benzeno na fonte foi menor que 1% da massa inicial derramada. As simulações do decaimento de massa de contaminantes através do modelo de dissolução de primeira ordem (Modelo de Caixa) indicaram que o tolueno, etilbenzeno e xilenos serão completamente intemperizados em um tempo superior ao benzeno, ou seja, em aproximadamente 10, 20 e 20 anos, respectivamente. As simulações realizadas com o Modelo de Caixa indicaram que a completa intemperização do benzeno ocorreria em 6 anos, coincidindo com os resultados obtidos nos monitoramentos da área experimental, demonstrando a eficiência do Modelo de Caixa na predição da intemperização dos compostos BTEX.

Foi observado que a proporção de 24% de etanol presente na gasolina teve um papel muito importante na cinética de intemperização dos compostos BTEX da fonte de contaminação. Enquanto o etanol estava presente na fonte, a biodegradação dos compostos BTEX foi inibida, determinando que a cinética de intemperização fosse lenta, sem influência do processo de biodegradação. A simulação da intemperização da fonte, considerando o caso fictício da

presença contínua do etanol na fonte com limitação da biodegradação, indicou que o tempo necessário para a completa intemperização do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nestas condições seria 160, 600, 2000 e 2000 anos respectivamente. No entanto, foi observado que o etanol foi completamente intemperizado em 2,7 anos após o derramamento. Após este período, a elevada biomassa remanescente na fonte, decorrente da biodegradação do etanol, passou a utilizar os hidrocarbonetos do petróleo disponíveis na fonte como substrato principal, acelerando o processo de dissolução e a intemperização da fonte. A ocorrência da biodegradação na região da fonte incrementou a cinética de dissolução dos compostos BTEX e acelerou o processo de intemperização dos compostos BTEX. Isto ocorreu porque a biodegradação reduziu a concentração aquosa de contaminantes na região da fonte, o que resultou no aumento do gradiente de concentração de contaminantes, que é o fator que governa o processo de dissolução. Desta forma, o aumento da taxa de biodegradação resultou no aumento da taxa de dissolução e, portanto, no aumento da cinética de intemperização da fonte. Enquanto o etanol estava presente na fonte de contaminação os coeficientes de decaimento de massa por dissolução foram 0,05, 0,010, 0,005 e 0,0016 anos⁻¹. Com o desaparecimento do etanol da fonte as taxas de intemperização do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos aumentaram para 0,92, 0,57, 0,25 e 0,28 anos⁻¹, respectivamente.

Até agora, as pesquisas científicas na área de remediação de solos e águas subterrâneas identificaram dois aspectos negativos da presença do etanol em derramamentos de gasolina brasileira. Estas pesquisas comprovaram que os principais problemas da presença do etanol em áreas impactadas são o aumento das concentrações aquosas de hidrocarbonetos do petróleo pelo efeito co-solvência e a limitação da biodegradação dos compostos BTEX, resultando no aumento do comprimento das plumas de contaminação. No entanto, através deste estudo, foi observado que a presença do etanol na região da fonte também pode ser positiva, em função da elevada biomassa produzida pela biodegradação do etanol que acelera o processo de dissolução dos compostos BTEX e a intemperização da fonte. Deve ser observado que os aspectos positivos e negativos da presença do etanol nas áreas impactadas dependem de características específicas de cada área como, por exemplo, a existência de condições favoráveis à biodegradação e a velocidade da água subterrânea. No caso da área experimental da Ressacada, a degradação do etanol foi lenta, inibindo a biodegradação dos compostos BTEX por um período de tempo longo, favorecendo o aumento da pluma de contaminantes e acentuando o efeito negativo da presença de

etanol. Isto ocorreu porque, segundo estudos realizados anteriormente sobre a geoquímica da área experimental da Ressacada, as baixas concentrações de nutrientes, limitam a biodegradação do etanol. Estima-se que, se houvesse aporte suficiente de nutrientes, o etanol seria biodegradado mais rapidamente na região da fonte e da pluma. Assim, o efeito da limitação da biodegradação dos compostos BTEX seria menos expressivo. Desta forma, a biomassa remanescente da degradação do etanol poderia acelerar a intemperização dos compostos BTEX em período menor que 2,7 anos, e a extensão das plumas de contaminação seriam menores. O fluxo da água subterrânea é outro parâmetro específico de cada área impactada que pode exercer grande influência na intemperização da fonte e na extensão das plumas de contaminação. O aumento da velocidade da água subterrânea pode elevar a transferência de massa de contaminantes da fonte para a água subterrânea, acelerando o processo de intemperização da fonte, mas também aumentando a extensão das plumas de contaminação. Em caso de áreas impactadas por derramamentos de gasolina e etanol, se o fluxo advectivo for elevado, o etanol será rapidamente deslocado da fonte de contaminação para a região da pluma de contaminação. Desta forma, não ocorrerá a biodegradação do etanol na região da fonte, limitando os aspectos positivos da presença do etanol na fonte de contaminação.

Os estudos sobre a intemperização da fonte de contaminação na área experimental da Ressacada indicaram que a redução da massa de compostos BTEX na fonte não representa variação significativa no comprimento da pluma de contaminação. Apesar da redução da massa de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, em 5 anos de monitoramento, ter sido de 99, 94, 70 e 75%, respectivamente, a redução dos comprimentos das plumas foi de apenas 25, 15, 20 e 10% respectivamente. Ao contrário do que acontece com a massa remanescente, foi observado que a variação do comprimento das plumas está diretamente relacionado à variação do fluxo de massa. Considerando que a remoção do produto livre da fonte geralmente não ultrapassa mais que 30% da massa inicialmente derramada e que o comprimento das plumas não está associado à intemperização da fonte, o emprego de tecnologias de remediação baseadas na bioestimulação na fase dissolvida da região da fonte pode ser uma alternativa efetiva para redução do risco de áreas impactadas.

Os resultados das simulações com o SCBR demonstraram que o principal fator que regula a extensão das plumas de contaminação não é a massa presente na fonte, mas sim a velocidade da água subterrânea, a presença do etanol na região das plumas e a biodegradação. As simulações

da variação do volume derramado na fonte indicaram que, mesmo que a massa na fonte seja aumentada não ocorrerá aumento significativo na extensão das plumas. Foi observado que a velocidade da água subterrânea é o parâmetro mais significativo no alcance da pluma, em comparação com a variação da massa na fonte e a biodegradação na região da pluma. Apesar da biodegradação ser menos efetiva que a velocidade no aumento do comprimento da pluma, é a biodegradação quem determina a redução da massa de contaminantes e o encolhimento da pluma de contaminação. Portanto, a remoção parcial de fontes de contaminação de gasolina brasileira não é suficiente para redução do comprimento das plumas e do risco de áreas impactadas.

A avaliação de sete áreas com históricos de derramamentos de combustíveis indicou que, das 3400 amostras de solos analisadas, apenas 47 apresentaram concentrações de TPH acima dos valores de intervenção da CETESB. Destas 47 amostras apenas 9 apresentaram concentrações de BTEX acima dos valores de intervenção, demonstrando que mesmo havendo a presença de hidrocarbonetos no solo, os compostos BTEX estão intemperizados na maioria das amostras. No caso das águas subterrâneas, das 99 amostras analisadas apenas 6 apresentaram concentrações de TPH acima dos valores de intervenção e 2 com concentração de BTEX, indicando a ocorrência de intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

A análise de duas amostras de asfalto utilizadas na pavimentação de duas rodovias em Florianópolis – SC indicou que o asfalto antigo (intemperizado) não apresentou concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) acima dos padrões de referência da USEPA Região 9. No caso do asfalto fresco, coletado durante a manutenção de uma rodovia, os resultados indicaram concentrações de benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno acima dos valores de intervenção da USEPA Região 9. Se estas concentrações fossem determinadas em alguma área com histórico de derramamentos de compostos do petróleo, os órgãos de controle ambiental no Brasil exigiriam a realização de um projeto de recuperação da área acompanhado de estudos de análises de risco. Neste contexto, foi determinado o risco para o trecho da rodovia em processo de pavimentação, como se fosse uma área impactada. Os resultados da simulação do risco para receptores potenciais localizados próximos ao trecho da rodovia em manutenção indicaram um risco carcinogênico total de $6,5 \times 10^{-3}$. Este risco foi superior aos limites estabelecidos pela USEPA, que define que o risco carcinogênico máximo para uma área impactada deve estar entre 10^{-4} e 10^{-6} . Estes resultados indicam que, assim como as fontes de contaminação de áreas impactadas, o asfalto de pavimentação rodoviária possui compostos

tóxicos que estão em contínuo processo de intemperização. Em muitos casos, os órgãos de controle ambiental exigem a retirada do produto livre (LNAPL) com base na existência de concentrações de TPH ou PAH acima de valores de intervenção, ignorando se os receptores não têm contato com a fonte ou o grau de intemperização do produto derramado. Seguindo o raciocínio dos órgãos ambientais, todas as novas rodovias que estão sendo pavimentadas com asfalto, ou mesmo às que estão em manutenção, deveriam ser “remediadas”. Se os receptores têm, ou não, contato direto com a fonte de contaminação, a minimização do risco das áreas impactadas não deve ser baseada na retirada da fonte, mas sim em alternativas para atenuação das plumas de contaminação, impedindo que receptores potenciais sejam atingidos pelos contaminantes dissolvidos.

No Brasil, os órgãos de controle ambiental têm determinado a recuperação do produto puro das fontes de contaminação seja baseado em critérios de valores de intervenção de áreas impactadas (Ex.: Valores de intervenção da CETESB, Lista Holandesa ou PRGs da USEPA Região 9), sem se preocuparem se a recuperação do produto puro da fonte terá um efeito significativo sobre a redução do risco à saúde humana ou ao meio ambiente. Em muitos casos, quando não existem receptores na região da fonte de contaminação, mas sim receptores potenciais afastados das fontes, não se justifica a recuperação do produto derramado. Desta forma, a aplicação de recursos financeiros para remediação de fontes de contaminação de aquíferos impactados poderá não trazer uma resposta efetiva para redução do risco, considerando que na grande maioria dos casos a remoção total das fontes é impraticável e a remoção parcial do produto puro não reduz o risco. Com base nos resultados deste estudo, pondera-se que seja mais apropriado o monitoramento das áreas impactadas para avaliação do comportamento das plumas de contaminação através quantificação do fluxo de massa de contaminantes à jusante da fonte. Se o fluxo de massa estiver aumentando, significa que as plumas também estarão em contínua expansão. Neste caso, se houver risco aos receptores potenciais afastados da fonte, serão necessárias ações de intervenção para minimização dos riscos. O uso de tecnologias baseadas em processos biológicos para atenuação dos contaminantes na fase dissolvida da região da fonte pode ser uma boa alternativa para a redução do fluxo de massa e da extensão da pluma, além de acelerar o processo de intemperização da fonte.

6 RECOMENDAÇÕES

Com base nas conclusões obtidas neste trabalho, recomenda-se:

- a) A continuidade dos monitoramentos da área experimental da Ressacada até a completa intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos, com vista à validação do Modelo de Caixa, utilizado para predição do decaimento de massa de contaminantes da fonte;
- b) Avaliar a influência do etanol sobre a intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo em outras condições hidrogeológicas;
- c) Avaliar a metodologia do fluxo de massa em áreas industriais impactadas para estimativa da cinética de intemperização;
- d) Realizar outros estudos para a determinação da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em um conjunto expressivo de amostras de asfalto coletados em rodovias novas, antigas e em processo de manutenção, bem como a concentração destes contaminantes no solo e águas subterrâneas próximos. Desta forma, será possível avaliar os impactos da utilização do asfalto em rodovias sobre o solo e às águas subterrâneas;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. **Boletim Informativo da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas**. Nº 155, fevereiro – março de 2005.

AFCEE - AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Handbook for Remediation of Petroleum-Contaminated Sites (A Risk-Based Strategy)**. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, April 1998, 285 p.

_____. **Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites**. Science and Engineering Division, Texas, August 2003, 211 p.

_____. **Source Reduction Effectiveness at Fuel-Contaminated Sites**. Technical Summary Report. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, February 2000, 125 p.

_____. **Streamlined Risk-Based Closure of Petroleum Contaminated Sites - Performance and Cost Results From Multiple Air Force Demonstration Sites**. Technology Demonstration Summary Report. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, October 1999, 57 p.

_____. **Use of Risk-Based Standards for Cleanup of Petroleum Contaminated Soil**. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, June 1994, 323 p.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. Academic Press, San Diego, California, 1994, 302 p.

ALVAREZ P.J.J. Caution against the inappropriate use of analytical fate and transport models to estimate the age and risk of petroleum product releases. **Ground Water Monitoring and Remediation**. 1996 16(2):72-76.

ALVAREZ, P.J.J, Heathcote, R.C.; POWERS, S.E. Forum - Caution against Interpreting Gasoline Release Dates Based on BTEX Ratios in Groundwater. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v.17, n.4, p. 69-76, 1998.

ALVAREZ, P.J.J.; VOGEL, T.M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate conditions. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 1, p.15-28, 1995.

AMERICAN COALITION FOR ETHANOL. All About Ethanol. **Do people ever use more or less than a 10% ethanol blend?** <Disponível em: <http://www.ethanol.org/e10.html>> Acesso em: Janeiro 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater**, 18th Edition. Washington, DC. 1992.

AMI – AMERICAN METHANOL INSTITUTE. **Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment**. Malcom Pirnie, Inc., California, 1998.

ANDERSON, R.T.; ROONEY-VARGA, J.N.; GAW, C.V.; LOVLEY, D.R. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe (III) reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 1222-1229, May 1, 1998.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Dados anuais sobre o desempenho dos setores de petróleo e de gás natural brasileiros. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2004**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/conheca/anuario.asp>>. Acesso em: 05 janeiro 2005.

_____. ES38-94. **Emergency Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. Philadelphia: ASTM, 1994.

_____. **Existe chumbo na gasolina comercializada no Brasil? Dúvidas frequentes**. Atualizado em 20/01/2003. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/faleconosco/duvidas_frequentes_sobre.asp?todas=true>. Acesso em: 11 março 2003.

_____. **Processamento de Petróleo nas Refinarias Nacionais (m³) - 1999-2002**. 2002a. Disponível em <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp?id=2> Acesso em: 11 março 2003.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Groundwater Remediation Strategies Tool**. Regulatory Analysis & Scientific Affairs Department, Publication Number 4730, EUA, December 2003.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Guide for assessing and remediating petroleum hydrocarbons in soils**. Washington, D.C., EUA, 1993.

ASTM – AMERICAM SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E1739-95: Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. Philadelphia: ASTM, 1995.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for benzene**. Atlanta, Georgia, 1993a. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 20 junho 2003.

_____. **Toxicological profile for tolueno**. Atlanta, Georgia, 1993b. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 20 junho 2003.

_____. **Toxicological profile for xilenes**. Atlanta, Georgia, 1995. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 20 junho 2003.

_____. **Toxicological profile for ethylbenzene**. Atlanta, Georgia, 1999. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>>. Acesso em: 20 junho 2003.

BAEDECKER, M. J., I. M. COZZARELLI, D. I. SIEGEL, D. C. BENNETT, and R. P. EGANHOUSE. Crude Oil in a Shallow Sand and Gravel Aquifer III. Biogeochemical Reactions and Mass Balancing Modeling in Anoxic Groundwater. **Applied Geochemistry**, v. 8 n.6, p. 569-586, 1993.

BARAKAT, A.O.; QIAN, Y.; KIM, M. KENNICUTT, M. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt. **Environment International**, 2001, (27): 291-310.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 542p.

BIO. Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente. **O Saneamento no Brasil do ano 2000**. Caderno Especial, Abril/Junho 2002, n. 22, p. 19 – 34

BORDEN, R. C. Natural Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Ground Water. In: Matthews, J. E. **Handbook of Bioremediation**. New York: CRC Press, Inc., 1994, p.177 – 183.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C. A.; BECKER, M.T. Natural Bioremediation of a Gasoline Spill.. **Hydrocarbon Bioremediation**. New York: Lewis Publishers, 1994. p. 290-295

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Fixa em 20% o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a Portaria 266, de 21 junho de 2001 que fixa a adição de 25%. **Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool-CIMA**. Portaria nº 17, de 22 de janeiro de 2003.

CARR, C.S.; CARG, S.; HUGHES; JB. Effect of dechlorinating bacteria on the longevity and composition of PCE-containing Nonaqueous Phase Liquids under Equilibrium Dissolution Conditions. **Environmental Science and Technology**, 2000, (34):6 p. 1088-1094.

CASARINI, D.C.P. et al. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**, CETESB, 2001a, 73p.

CATALDO R.; MOYER, E. Remediation of Releases Containing MTBE at Gas Station Sites. **The AEHS Magazine, Soil, Sediment, & Water**, Spring 2001, Special Oxygenated Fuels, Issue 2001. Disponível em: <<http://www.aehsmag.com/issues/2001/spring/index.htm>> Acesso em: 08 dezembro 2004.

CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canada-Wide Standards for Petroleum Hydrocarbons (PHC) in Soil**. April 30-May 1, 2001, Winnipeg. Disponível em: <http://www.ccme.ca/assets/pdf/phcs_in_soil_standard_e.pdf> Acesso em: 24 março 2003.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. Projeto de cooperação Técnica Brasil – Alemanha e GTZ – Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit. 2ª Ed. São Paulo, CETESB, 2001b.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relação de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo**. Novembro de 2004. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp> Acesso em: 03 janeiro 2005.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1997. 48p.

CHAPELLE, F., P.M. BRADEY, D.R. LOVLEY, and D.A. VROBLESKY. Measuring rates of biodegradation in a contaminated aquifer using field and laboratory methods. **Groundwater**, 1996, 24, p. 691-698.

CHAPELLE, F.H. **Groundwater microbiology & geochemistry**. New York, NY: J. Wiley & Sons, Inc. 1993. 424p.

CHIANG, C.Y.; SALANITRO, J.P.; CHAI, E.Y.; COLTHART, J.D.; KLEIN, C.L. Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer: data analysis and computer modeling. **Ground Water**, 1989, 27, p.823-834.

CHRISTENSEN, L.B.; LARSEN, T.H. Method for Determining the Age of Diesel Oil Spills in the Soil. *Ground Water Monitoring Review*, 1993.

CLINE, P.V., J.J. DELFINO, and P.S. RAO. Partitioning of Aromatic Constituents into Water from Residually Held NAPL in Unsaturated Soil Columns. **Journal of Contaminant Hydrology**. 1991, 25: 914-920.

CONCAWE - EUROPEAN OIL COMPANIES ORGANIZATION FOR ENVIRONMENTAL AND HEALTH PROTECTION. **Environmental classification of petroleum substances: summary data and rationale**. Brussels, 2001. Report n. 01/54. Disponível em: <http://www.concawe.be/Download/Reports/Rpt_01-54.pdf>. Acesso em: 08 março 2003.

CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., ROSÁRIO, M., SEABRA, P. N. **Results of a Natural Attenuation Field Experiment for an Ethanol-Blended Gasoline Spill**. In: 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation, 2000, Anaheim, California. proceedings of the 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation. 2000. p.24-31

CORSEUIL, H. X., SCHNEIDER, M. R., ROSÁRIO, M. **Natural attenuation rates of ethanol and BTEX compounds in groundwater contaminated with gasohol**. In: International Solid Waste Association, Istanbul, 2002.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação das Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema é Grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 2, n. 2, Abr./jun. 1997.

CORSEUIL, H. X.; WEBER, W. J. Inoculation of contaminated soils with enriched indigenous microbes to enhance bioremediation rates. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1407-1414, 1994.

CORSEUIL, H.X., ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixture. **Revista de Microbiologia**, v. 27, n. 1, p. 19-26, Jan/Mar. 1996.

CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M. Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol amended gasoline. In: NATURAL ATTENUATION OF CHLORINATED PETROLEUM HYDROCARBONS, AND OTHER ORGANIC COMPOUNDS, 3., 1999, Battelle. **Conference proceedings from the fifth International In situ and On-site Bioremediation Symposium**. San Diego: Battelle Press, 1999. p. 135-140.

CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M. **Results of a natural attenuation experiment for an ethanol-blended gasoline spill**. P. 24. In: Natural Attenuation and Gasoline Oxigenates, 2000, California. The international Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater. Anaheim, California: Nov. 15-17, 2000. p. 24-31.

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

CUNHA, R.C.A. Análise de risco em áreas contaminadas por fontes industriais desativadas: estudo de caso. São Paulo, SP. 1997. 152p. (Tese Doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1997.

DEFENSORIA DA ÁGUA. **Water in Brazil: The Real Situation 2003 – 2004**. Atualizado em dezembro de 2004. Disponível em: < <http://www.defensoriadaagua.org.br/> > Acesso em: março 2005.

DOMENICO, P.A.AND F.W. SCHWARTZ (1998). **Physical and Chemical Hydrogeology**. 2nd New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998. 506p.

DOUGLAS, G.S., R.C. PRINCE, E. L. BUTLER, W.G. STEINHAUER. **The Use of Internal Chemical Indicators in Petroleum and Refined Products to Evaluate the Extent of Biodegradation**. In Hydrocarbon Bioremediation. Eds R. E. Hinchee, B. C. Alleman, R. E. Hoeppe, and R. N. Miller. Lewis Publishers. Ann Arbor, MI: 219-236, 1994.

DOUGLAS, G.S.; BENCE, A.E.; PRINCE, R.C.; MCMILLEN, S.J.; BUTLER, E.L. Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios. **Environ. Sci. Technol.** 1996, 30, 2332-2339.

EEA - EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **Europe's environment: the third assessment - Chapter 9 - Soil degradation**. Ukraine on 21-23 May 2003. Disponível em: <http://reports.eea.eu.int/environmental_assessment_report_2003_10/en/kiev_chapt_09.pdf>

Acesso em: janeiro 2005.

EL-ZOOBI, M.A., RUCH, G.E., GROVES, F.R. Effect of cosolvents on hydrocarbon partition coefficients for hydrocarbon mixture and water. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 9, p. 1332-1338, Sep. 1990.

ENVIRON. **Elements of toxicology and chemical risk assessment**. Washington: Envirom Corporation, 1988.

ESTEVES. M.B. **Levantamento Geofísico – Potencial Espontâneo (SP)**. Fazenda Experimental Ressacada, Florianópolis, junho de 2002. Relatório Técnico, 12 p. Não Publicado.

FARHAT, S.K., NEWELL, C.J., Deblanc, P.C., GONZALES, J.R., 2002. **Source Attenuation Decision Support System and Database for Estimating Remediation Timeframes**. Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, May 2002.

FERNANDES, M. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Aquíferos Contaminados por Gasolina**. 1997. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 691p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FINNISH METEOROLOGICAL INSTITUTE. **Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by the mann-kendall test and sen's slope estimates**. Publications on Air Quality, n. 31, Report code FMI-AQ-31, Helsinki, August 2002. 35 p.-THE EXCEL TEMPLATE APPLICATION MAKESENS

FORMENTI, L. Cerca de 5 milhões estão expostos a vazamentos em postos de gasolina. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 07 de outubro de 2003. Caderno Cidades. Disponível em <<http://www.estadao.com.br>>. Acesso em: 07 outubro 2003.

FRIND, E.O.; MOLSON, J.W.; SCHIRMER, M.; GUIGUER, N. Dissolution and mass transfer of multiples organics under field conditions: The Borden source. **Water Resour. Res.** 1999, 35(3), 683-694.

GELHAR, L.W.; WELTY C.; REHFELDT K.R. A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. **Water Resources Research**, v.28, n. 7, p. 1955-1974, 1992.

GROSJEAN, E.; GUNAWARDENA, R.; RASMUSSEN, R. A.; Ambient concentrations of ethanol and methyl Ter-butyl-ether in Porto Alegre, Brazil, march 1996 – april 1997. **Environ. Sci. Technol.** 1998, 32, 736-742.

GROUNDWATER SERVICES, INC. **Florida RBCA Planning Study**, prepared for Florida Partners in RBCA Implementation, GSI, Houston, TX. 1997. Disponível em <www.gsi-net.com>. Acesso em 08 abril 2003.

_____. **Guidance Manual for Risk-Based Corrective Action**. Groundwater Services, Inc., Houston, Texas, 1995.

GROVES, F.R. Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water. **Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 282-286, Mar. 1988.

GUIMARÃES, C.H.D. **Avaliação de risco ambiental de sítios contaminados por hidrocarbonetos de petróleo**. Rio de Janeiro, 2003. 334f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

HOWARD, P.H. **Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals- Volume II Solvents**. Lewis Publishers, New York, NY, 1990.

HUNT, J.R., SITAR, N., and UDELL, K.S. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup, 1. Analysis of mechanisms: **Water Resources Research**, v. 24, no. 8, p. 1247-1258, 1988.

HUNTLEY, D., BECKETT, G.D. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery, **J. Contamin. Hidrol**, v. 59, p. 3-26, 2000.

HUNTLEY, D., HAWK, R.N., and CORLEY, H.P. Nonaqueous phase hydrocarbon in a fine-grained sandstone - 1. Comparison between measured and predicted saturations and mobility: **Ground Water**, v. 32, no. 4, p. 626-634, 1994.

IRWIN, R.J. **Environmental Contaminants Encyclopedia - Asphalt Entry**. National Park Service with assistance from Colorado State University. Colorado, July 1997.

JIA, C., SHING, K.; YORTOS, C.T. Visualization and simulation of nonaqueous phase liquids solubilization in saturated porous media. **J. Contamin. Hidrol.**, v.35, n. 4, 363-387, 1999.

JOHNSON, P.C., M.W. KEMBLOWSKI; J.D. COLTHART. Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon contaminated soils by in-situ soil venting, **Ground Water**, v.28, n.3, p. 413-429, 1990

JOHNSON, R.A. WICHERN, D.W. **Applied Multivariate Statistical Analises**. London: Chapman & Hall, 1992. 246p.

KAIPPER, B.I.A. **Influencia do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. Florianópolis, 2003. 179f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

KAMPBELL, D.H.; SNYDER, C.B.; DOWNEY, D.C.; HANSEN, J.E. Light nonaqueous-phase liquid hydrocarbon weathering at some jp-4 fuel release sites. **Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research**, p. 343-347, 2000.

- KAO, C. M.; WANG, C. C. Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.
- KAPLAN I.R.; GALPERIN, Y.; LU, S.T.; LEE, R.P. Forensic Environmental Geochemistry: Differentiation of Fuel Types, Their Sources and Release Time. **Org. Geochem.** 27: 289-317, 1997.
- KATES, R.W.; KASPERSON, J.X. **Comparative risk analysis of technological hazard (a review)**. In: Proceedings of National Academy of Sciences 80. p 7027-7038, 1983.
- KENDALL, M.G.. **Rank Correlation Methods**. 4th ed. Charles Griffin. London, 1975.
- KIMBLE, K.D.; CHIN, Y.P. The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in methanol/water mixtures. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 17, p. 129, 1994.
- KNOX, R.C.; SABATINI, D.A.; CANTER, L.W. **Subsurface transport and fate processes**. Boca Raton: Lewis Publishers, Florida, 1993. 430p.
- KUEPER, B.H.; REDMAN, D.; STARR, R.C. REITSMA, S.; MAH, M. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: Spatial distribution of DNAPL residual and pooled NAPL. **Ground Water**, v.31, n.5, p. 756 – 766, 1993.
- LANDON, M. K.; HULT, M.F. **Evolution of Physical Properties and Composition of a Crude Oil Spill, in Mallard, G. E., and Aronson, D.A.**, eds. U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program. Proceedings of the Technical Meeting, Monterey, California, March 11-15, 1991: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 91-4034, p. 641-645, 1991.
- LI, A; YALKOWSKY, S.H. Predicting Cosolvency.1. Solubility ratio and solute log Kow. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.37, p. 4470-4475, 1998.
- LYMAN, W.J.; REIDY, P.J.; LEVY, B. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments**: C.K. Smoley, Inc., Chelsea, Michigan, 1992. 395 p.
- MACE, R.E.; FISHER, R.S.; WELCH, D.M.; PARRA, S.P. **Extent, mass, and duration of hydrocarbon plumes from leaking petroleum storage tank sites in Texas**. Bureau of Economic Geology, University of Texas at Austin, TX. 1997.
- MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. Transport of organic contaminants in groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 384-392, 1985.
- MANN, H.B. 1945. Non-Parametric Tests Against Trend. **Econometrica**, 13:245-259.
- MCCARTHY, K.A.; JOHNSON, R.L. Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe. **Water Resour. Res.** 1992, v.29 p. 1675-1683.

MCT – MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Programa Nacional do Álcool**. Programas Relacionados com O Desenvolvimento Sustentável, Governo Federal, 2002. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/pem01.htm>. Acesso em 20 março 2003.

MERCER, J.W., and COHEN, R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface -properties, models, characterization and remediation: **Journal of Contaminant Hydrology**, 1990, v.6, p. 107-163.

METCALF & EDDY, INC. **Chemical and Physical Characteristics of Crude Oil, Gasoline, and Diesel Fuel: A Comparative Study. Submitted to Western States Petroleum Association**. Santa Barbara, California. September 17, 1993.

MILLER, C. T., M. M. POIRIER-McNEILL, and A. S. MAYER. Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. *Water Resources Research*, v. 26 n.11, p. 2783-2796, 1990.

MINISTRY OF VROM. Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment. **Groundwater and soil remediation intervention values**. (1994). RIVM report 725201007.

MONTGOMERY, D.C.; PECK, C.E.A. **Introduction to linear regression analysis**. 2nd ed. New York: J. Wiley, c1992. 527 p.

MOREIRA, J.R., GOLDEMBERG, J. The Alcohol Program. **Energy Policy**, v. 27, n. 4, April, 1999, p.229-245.

MORESCO, V.S., KEARNS, A., BYRNES, T.R., et al. **Evidence for natural attenuation of BTEX after termination of a ground water pump-and-treated systems – a case study**. In: PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUND WATER: PREVENTION, DETECTION AND REMEDIATION. Conference and Exposition. Texas, 1995.

MORRIS, B. L.; LAWRENCE, A.R.L.; CHILTON, P.J.C; ADAMS, B.; CALOW, R.C. and KLINCK, B.A. **Groundwater and its Susceptibility to Degradation: A Global Assessment of the Problem and Options for Management**. Early Warning and Assessment Report Series, RS. 03-3. United Nations Environment Program, Nairobi, Kenya, 2003.

NAKLES, D.V., J.W. LYNCH, D. EDWARDS, J.G. TELL, T.L. POTTER, R.P. ANDES, and C.P.L. BARKAN. **Risk-Based Management of Diesel-Contaminated Soil**. Document R-897. Prepared for the Association of American Railroads, Washington D.C. Prepared by Remediation Technologies, Inc., Monroeville, Pennsylvania. October, 1996.

NAMBI, I.M.; POWERS, S.E. NAPL dissolution in heterogeneous systems: An experimental study in a simplified heterogeneous system. **J. Contamin. Hydrol.** v.44, n. 2, p. 161-184, 2000.

NEWELL, C.J., K.R. MCLEOD, J.R. GONZALES, AND J.T. WILSON. **BIOSCREEN version 1.3 user's manual**: Natural Attenuation Decision Support System. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati, OH. 1996.

NEWELL, C.J., S.D. ACREE, R.R. ROSS, and S.G. HULING. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. EPA Groundwater Issue, EPA/540/S-95/500. July 1995.

NJDEP - NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Remediation Cost Guide**. The Petroleum Underground Storage Tank Remediation, Upgrade and Closure Fund. October 1998. Disponível em: <<http://www.state.nj.us/dep/srp/finance/ustfcost.htm>> Acesso em 10 março 2003.

PEARGIN, T.R. **Relative Depletion Rates of MTBE, Benzene, and Xylene from Smear Zone Non-Aqueous Phase Liquid**. Proceedings of the Sixth In-Situ and On-Site Bioremediation Symposium, San Diego, California. n. 6(1), p. 67, 2001.

PEDROZO, M.F.M.; BARBOZA, E.M., CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. 246 p. Série Cadernos de Referência Ambiental, v.12.

PENNER, G.C. **Estudos laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com uso de detector de fotoionização**. São Carlos, 2000. 132f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Curso de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo.

PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Caracterização de uma amostra de gasolina comercial brasileira contendo 22% de etanol**. Resultado analítico realizado pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Documento não publicado. 1997.

_____. **Composição da gasolina**. Disponível em: <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/CVview_postospetro/02?OpenDocument> Acesso em 10 janeiro 2004.

_____. **O asfalto**. Disponível em: < <http://www.refapsa.com.br/asfalto.asp>> Acesso em: dezembro 2004.

PFANNKUCH, H. **Determination of the Contaminant Source Strength from Mass Exchange Processes at the Petroleum-Ground-Water Interface in Shallow Aquifer Systems**. University of Minnesota. Presented in the Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater - Prevention, Detection and Restoration. Houston, Texas. 1984, November 5-7.

PINAL, R.; RAO, S.C.; LEE, L.S.; CLINE, P.V. Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 639-647, 1990.

POTTER, T.L.; SIMMONS, K.E. **Composition of petroleum mixtures**. Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v.3), 1998..

POWERS S.E., C.S. HUNT, S.E. HEERMANN, H.X. CORSEUIL, D. RICE, and P.J.J ALVAREZ. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 31(1) p. 79-123, 2001.

POWERS, S. E., C. O. LOUREIRO, L. M. ABRIOLA, and W. J. WEBER. 1991. Theoretical Study of the Significance of Nonequilibrium Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in Subsurface Systems. **Water Resources Research**, 27(4): 463-477, 1991.

POWERS, S.E.; McDOWEEL, C.J. **Infiltration and distribution of ethanol and ethanol blended gasoline in vadose zone**. UCRL-AR-145380 Ch. 2. Department of Civil and Environmental Engineering, Clarkson University, Potsdam, NY, October 2001.

POWERS, S.E.; S.E. HEERMANN (1999). A critical review: **The effect of ethanol in gasoline on the fate and transport of BTEX in the subsurface**. In: Health and Environmental Assessment of the Use of Ethanol as a Fuel Oxygenate. Report to the California Environmental Policy Council in Response to Executive Order D-5-99. Vol. 4, Potential Ground and Surface Water Impacts, D .W. Rice and G. Cannon (Eds.). Lawrence Livermore National Laboratory, Liver more, CA . U CRL- A R- 135949 Vol. 4 Ch. 2.

RENWICK, A.G. Data-derived safety factors for the evaluation of food additives and environmental contaminants. **Food Addit. Contam.** v.10, p.275-305, 1993.

RICE, W.D.; McNAB, W.W.; JOHNSON, P.C.; EVERETT, L.G.; KASTENBERG, W.E.; KAVANAUGH, M.C.; PELMULDER, S.; SMALL, M.C.; RAGAINÉ, R.C. **Risk-Informed Decision Making at Petroleum Contaminated Sites**. Department of Defense, Petroleum Hydrocarbon Cleanup Demonstartion, Program Final Report. Lawrence Livermore National Laboratory, California, October, 1998. UCRL-AR-131771.

RIFAI, H.S.; BORDEN R.C.; WILSON J.T.; WARD C.H. **Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration**. In: Intrinsic Bioremediation, Hinchee, R.E. et al. (eds.). Battelle Press: Columbus, OH, 1995.

RIXEY, W.G. **The effect of oxygenated fuels on the mobility of gasoline components in groundwater**. In: Proceedings of The Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Remediation. National Ground Water Association, Dublin OH, 1994. p. 75-90.

SALANITRO, J.P. The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifers. **Ground Wat. Monitor Remed.**, v. 13 p.150-161, 1993

SANTOS, A.S.; VALLE, M.L.M; GIANNINI, R.G. Adição de compostos oxigenados na gasolina e a experiência do Proálcool. **Economia & Energia**, n. 19, março-abril, 2000.

SCHNEIDER **Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e ethanol em ambientes subsuperficiais**, 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2001

SCHNOOR, J. L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil.** 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1995. 684p.

SCHWARTENZBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEM, D.M. **Environmental Organic Chemistry.** 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc. NY, 1993. 681p.

SEAGREN, E. A., B. E. RITTMAN, and A. J. VALOCCHI. Quantitative Evaluation of Flushing and Biodegradation for Enhancing In Situ Dissolution of Nonaqueous Liquids. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.12, p. 103-132, 1994.

SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Gestão Ambiental do Aquífero Guarani.** Disponível em: < http://www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/principal_aquifero.htm> Acesso em: outubro de 2004.

SEMPRINI, L.; KITANIDIS, P.K.; KAMPBELL, D.H.; WILSON, J.T. Anaerobic Transformation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons in a Sand Aquifer Based on Spatial Chemical Distributions. **Water Resour. Res.** v.31, n. 4, p. 1051-1062, 1995.

SEN, P.K. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. **Journal of the American Statistical Association.** v. 63, p. 1379-1389, 1968.

SILVA, M.L.B. **Efeito do Etanol na Cinética de Degradação Aeróbica de Benzeno e Tolueno por *Pseudomonas Putida* F1.**, 1998. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

SOGA, K.; PAGE, J.W.E.; ILLANGASEKARE, T.H. A review of NAPL source Zone remediation efficiency and the mass flux approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, p. 13-27, 2004.

STUDENT ASSISTANT CONTAMINANTS SPECIALISTS:

SUAREZ, M.P.; RIFAI, H.S. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. **Bioremediation Journal**, v.3, n. 4, p. 337-362, 1999.

TODD, D.K. **Groundwater Hydrogeology**, 2nd Ed., Wiley, New York, 1980.

UFSC – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA; PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. SCBR – **Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Manual do Usuário.** Florianópolis, SC, 2003.

UNITED NATIONS. **Land use management and soil conservation policy of UNEP: Strengthened Functional Approach.** Governing Council of the United Nations Environment Programme. Twenty-second session of the Governing Council / Global Ministerial Environmental Forum, Nairobi, February 2003. Disponível em: <<http://www.unep.org/GoverningBodies/GC22/Document/k0263473.pdf>> . Acesso em 17 março 2003.

_____. World Water Assessment Programme. **Water for Life**. The United Nations World Water Development Report, March, 2005. Disponível em: <<http://www.un.org/waterforlifedecade/waterforlifebklt-e.pdf>> Acesso em: 15 abril 2005.

_____. World Water Assessment Programme. **Water for People, Water for Life**. The United Nations World Water Development Report, March, 2003a. Disponível em: <http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr/ex_summary/ex_summary_en.pdf> Acesso em: 15 março 2003.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **FY 2004 Semi-Annual End-of-Year Activity Report**. Memorandum, November 24, 2004a. Disponível em: <http://www.epa.gov/swerust1/cat/ca_043_4.pdf>. Acesso em: 03 janeiro 2005.

_____. **Ground Water Issue: Light Nonaqueous Phase Liquids**. Charles J. Newell, Steven D. Acree, Randall R. Ross, and Scott G. Huling (EPA/540/S-95/500), 1995.

_____. **Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities**. TSDF, OAQPS, Air Emission Models (EPA-450/3-87-026), 1989a.

_____. **Integrated Risk INFORMATION System**. IRIS Database On-line Search. Disponível em: <<http://www.epa.gov/IRIS/toxreviews/>>. Acessado em outubro de 2003.

_____. **Monitored Natural Attenuation for Ground Water**, Seminar Notes, EPA/625/K-98/001, Washington, DC. September 1998.

_____. **Office of Underground Storage Tank Program**. Disponível em <<http://www.epa.gov/swerust1/cat/camarchv.htm>>. Acesso em: novembro 2002.

_____. **Overview of the Federal Underground Storage Tank Program**. Last updated on Tuesday, January 14th, 2003a. Disponível em <<http://www.epa.gov/swerust1/overview.htm>>. Acesso em: 15 março 2003.

_____. **Preliminary Remediation Goals (PRGs) - tools for evaluating and cleaning up contaminated sites. Region 9 PRGs 2002 Table**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region09/waste/sfund/prg/index.htm>>. Acesso em: julho 2003.

_____. **Risk assessment guidance for superfund, V. 1, Human Health Evaluation Manual, Part A**, EPA/540/1-89/002, NTIS No, PB90-155581, 1989b.

_____. **Risk assessment guidance for superfund, V. 1, Human Health Evaluation Manual, Part B**, EPA/540/R-92/003, NTIS No, PB92-963333, 1991.

_____. **Underground Storage Tank Cleanup Goals**. Memo from Cliff Rothenstein (OUST Director) to EPA UST/LUST Regional Division Directors, Regions 1-10, October 1, 2002. Disponível em <http://www.epa.gov/swerust1/goals_093002.pdf>. Acesso em: 15 março 2003.

_____. **Using TPH In Risk-Based Corrective Action by John B. Gustafson, Shell Development Company.** Estimates of Risk for TPH, Office of Underground Storage Tanks (OUST), 2003c. Disponível em: < <http://www.epa.gov/swerust1/rbdm/tphrbca.htm>>. Acesso em: 02 abril 2003.

_____. **UST Program Facts.** Data About The Underground Storage Tank (UST) Program, May 2004. Disponível em: <<http://www.epa.gov/swerust1/pubs/ustfacts.pdf>>. Acesso em: 03 janeiro 2005.

VERSCHUEREM, K. **Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals**, 2th, Van Nostrand Reinhold Company, Inc. NY. 1983.

VORHEES, D.J.; WEISMAN, W.H.; GUSTAFON, J.B. **Human Health Risk-Based Evaluation of Petroleum Release Sites: Implementing the Work Group Approach.** Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v.5), June 1998..

VOUDRIAS, E. A., V. NZENGUNG, and C. LI. Removal of Light Nonaqueous Phase Liquids (LNAPLS) by Aquifer Flushing. **Waste Management**, v.14 n.2, p. 115-126, 1994.

WEBER Jr., W.J.; MCGINLEY, P. M.; LYNN, E. K. Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. **Water Research**, v. 25, n. 5, p. 499-528, 1991.

WEINER, J.M.; LOVLEY, D.R. Rapid benzene degradation in methanogenic sediments from a petroleum-contaminated aquifer. **Applied Environmental Microbiology**, v. 64, n. 5, p. 1937-1939, 1998.

WEISMAN, W. **Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media.** Amherst, Massachusetts: Amherst Scientific, (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v.1), 1998.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programmer on Chemical Safety – IPCS. **Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons.** Geneva, 1982. (Environmental Health Criteria, v.20).

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programmer on Chemical Safety – IPCS. **Toluene.** Geneva, 1986. (Environmental Health Criteria, v.86).

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programmer on Chemical Safety – IPCS. **Benzene.** Geneva, 1993. (Environmental Health Criteria, v.150).

WIEDEMEIER, T.H., J.T. WILSON, D.H. KAMPBELL, R.N. MILLER, and J.E. HANSEN. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater**, Revision 0. Vol I. Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, Texas. November 11, 1995.

WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999. 617p.

WISCOSIN DNR – WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **Interim guidance on natural attenuation for Petroleum Releases**. PUB-BR-614, Madison, WI. 1999. 103 p.

WISCOSIN DNR – WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **Remediation & Redevelopment Publications & Forms**. Mann-Kendall Statistical Test, Fev 2001. Disponível em < http://dnr.wi.gov/org/aw/rr/archives/pub_index.html#TECHNICAL-PE> Acesso em: Janeiro 2005.

XIE, G.; BARCELONA, M.J.; FANG, J. Quantification and interpretation of TPH in sediments samples by GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and a rapid field method. **Analytical Chemistry**, v.71, n. 9, p. 1899-1904.

YANG, X. Y., L. E. ERICSON, and L. T. FAN. A Study of the Dissolution Rate- Limited Bioremediation of Soils Contaminated by Residual Hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v.41, n.2, p. 299-313, 1995.

YANG, X.Y., MCCARTY, P.L. Biologically Enhanced Dissolution of Tetrachloroethene DNAPL. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, n. 14, p. 2979-2984, 2000.

YOUNG L. Y.; GERNIGLIA C. E. **Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals**. New York, NY: Wiley-Liss, Inc., 1995. 654p.

ZENICK, Harold & GRIFFITH, Jack. The role of specimen banking in risk assessment. **Environment Health Perspectives**, n. 103, v. 3 (supl), p. 9-12, 1995

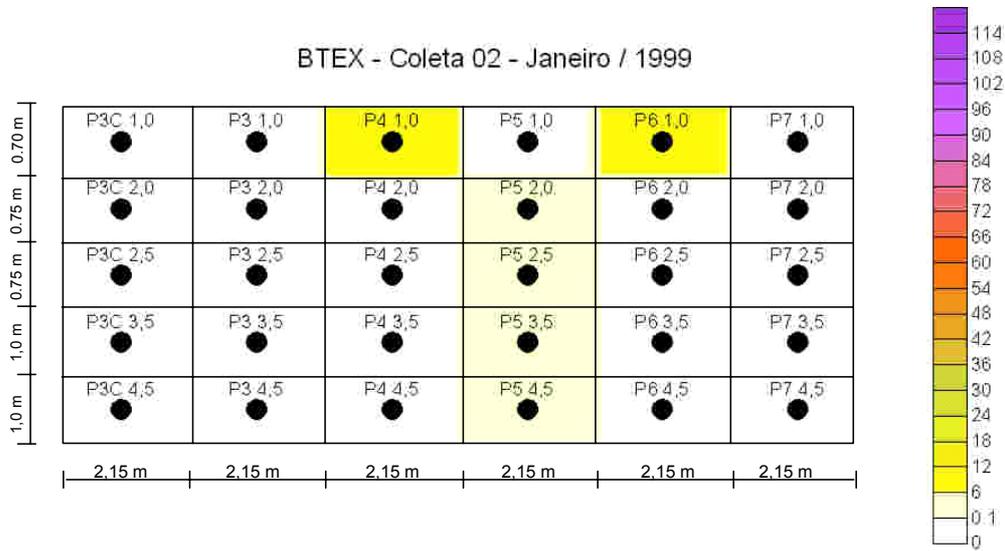
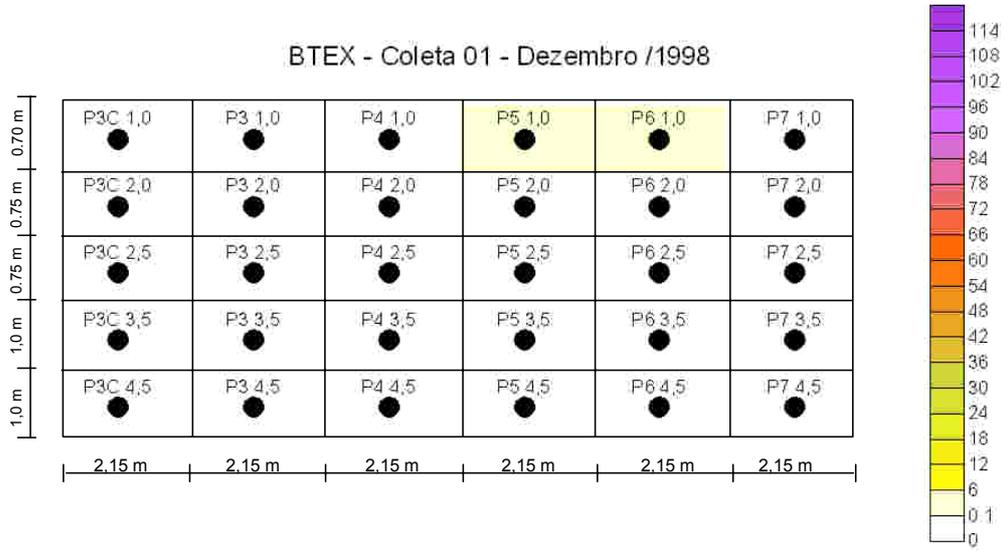
ZHU, J.; SYKES, J.F. Simple screening models of NAPL dissolution in the subsurface. **Journal of Contaminant Hydrogeology**, n. 72, p. 245 – 258, 2004.

ZÍLIO, E.L.; PINTO, U.B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Bol. Téc. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v. 45 n.1, p. 21-25, jan./mar. 2002.

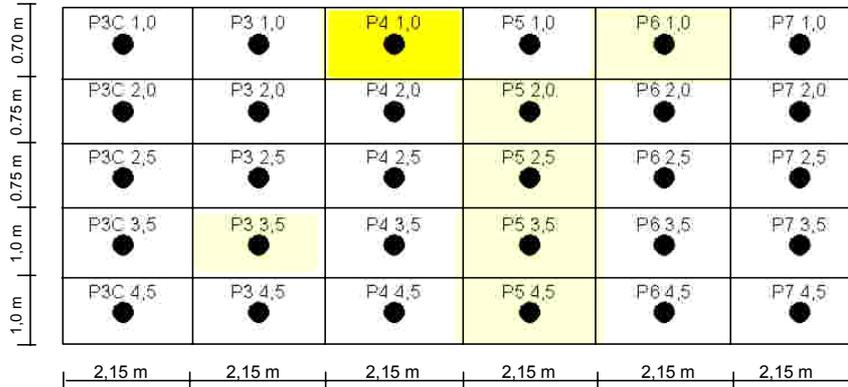
APÊNDICE A – Tabelas e perfis do fluxo de massa de BTEX, etanol e do traçador brometo.

- **Tabelas do fluxo de massa de BTEX, etanol e do traçador brometo**

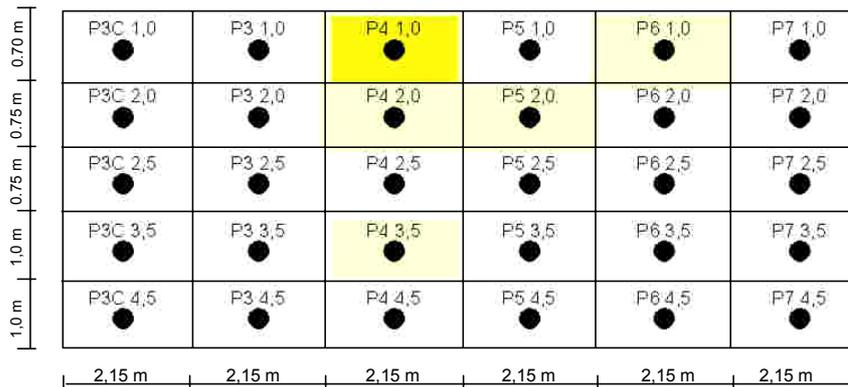
• Perfis do fluxo de massa de compostos BTEX totais



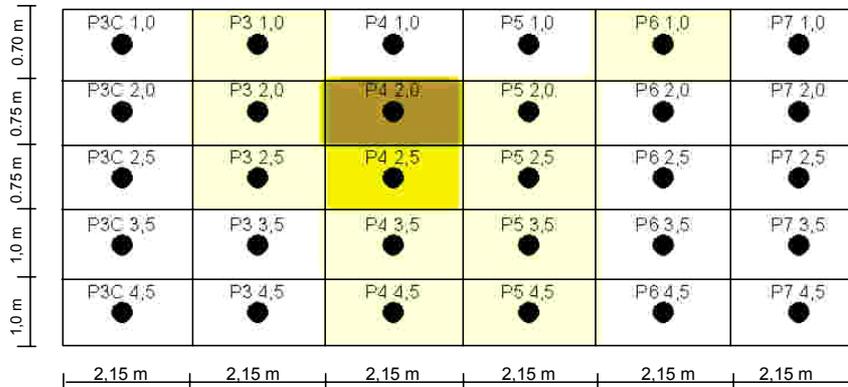
BTEX - Coleta 03 - Março /1999



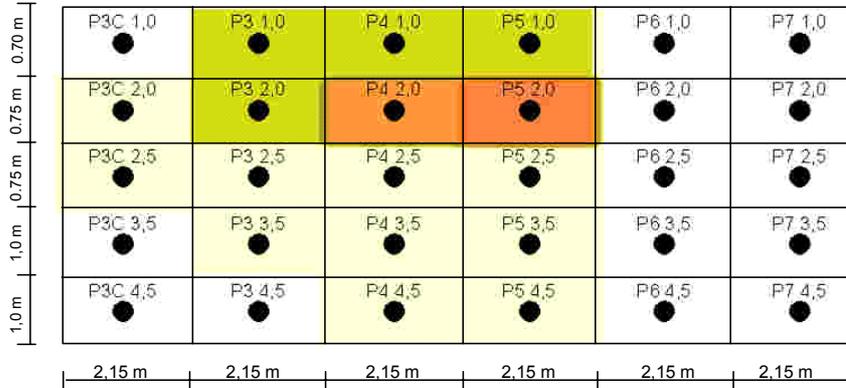
BTEX - Coleta 04 - Maio /1999



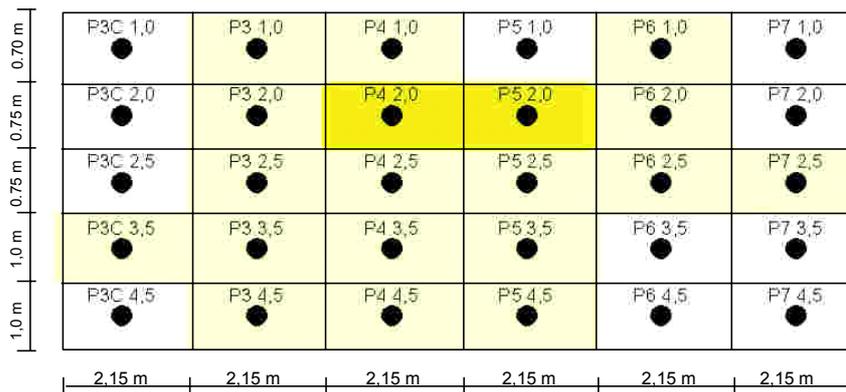
BTEX - Coleta 05 - Agosto /1999



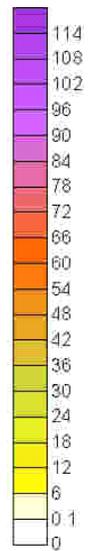
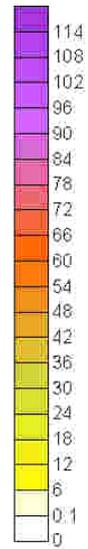
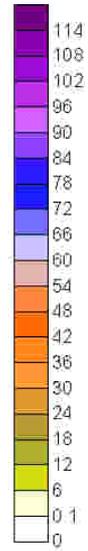
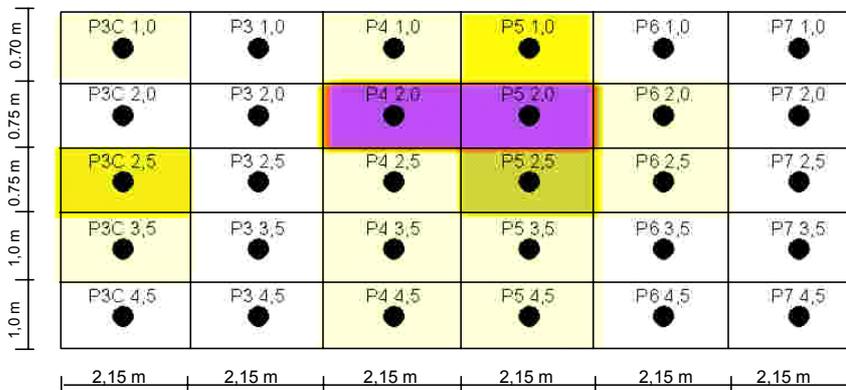
BTEX - Coleta 06 - Outubro /1999



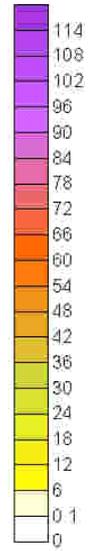
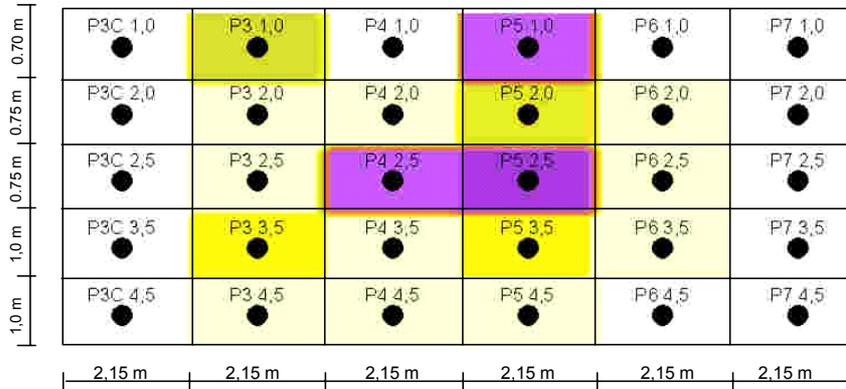
BTEX - Coleta 07 - Abril /2000



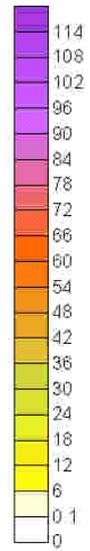
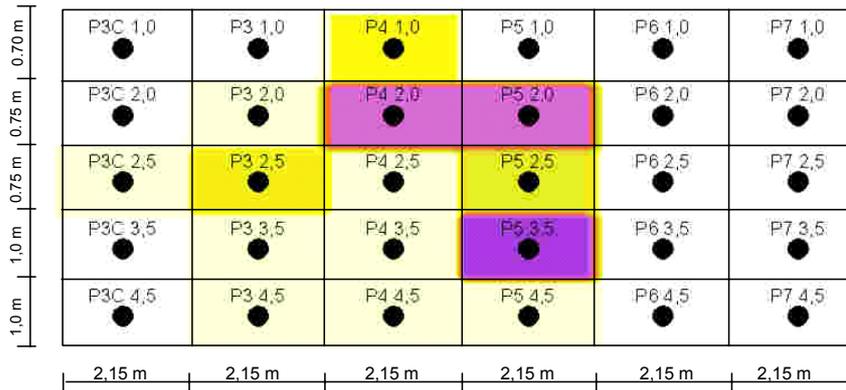
BTEX - Coleta 08 - Novembro/2000



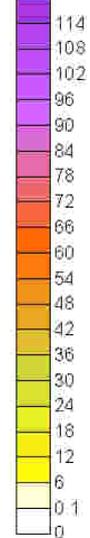
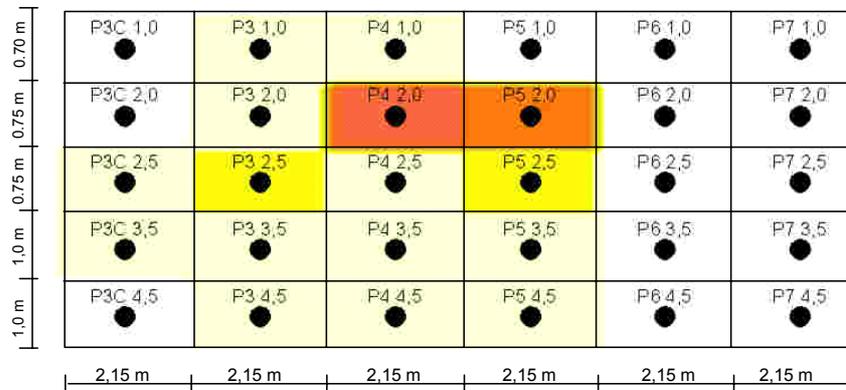
BTEX - Coleta 09 - Agosto/2001



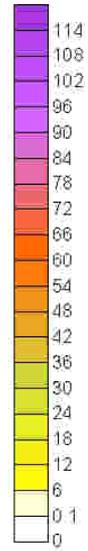
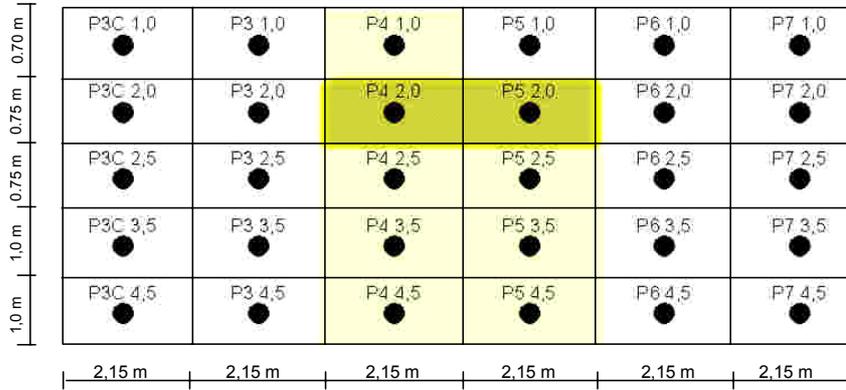
BTEX - Coleta 10 - Janeiro/2002



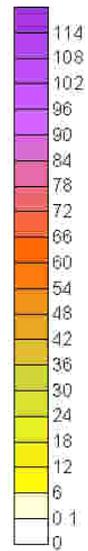
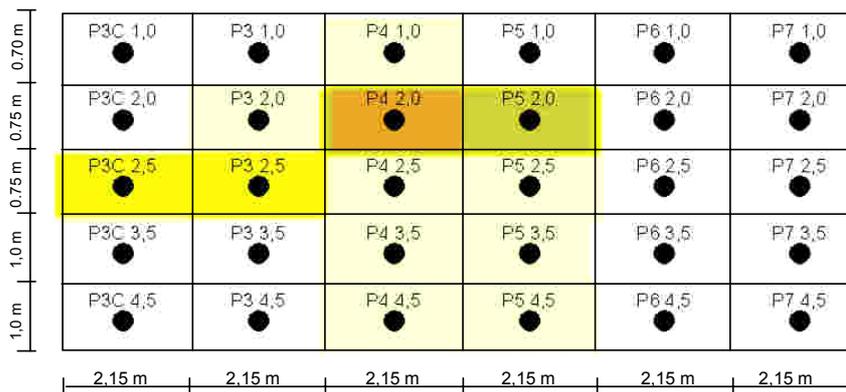
BTEX - Coleta 11 - Outubro/2002



BTEX - Coleta 12 - Dezembro /2002

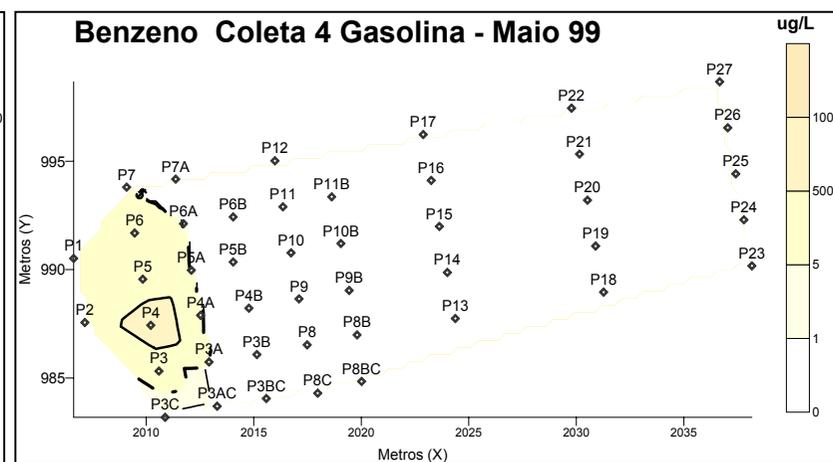
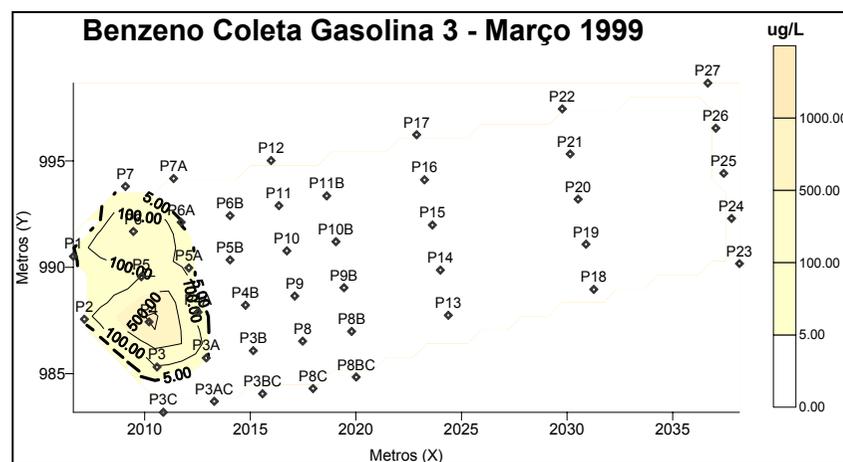
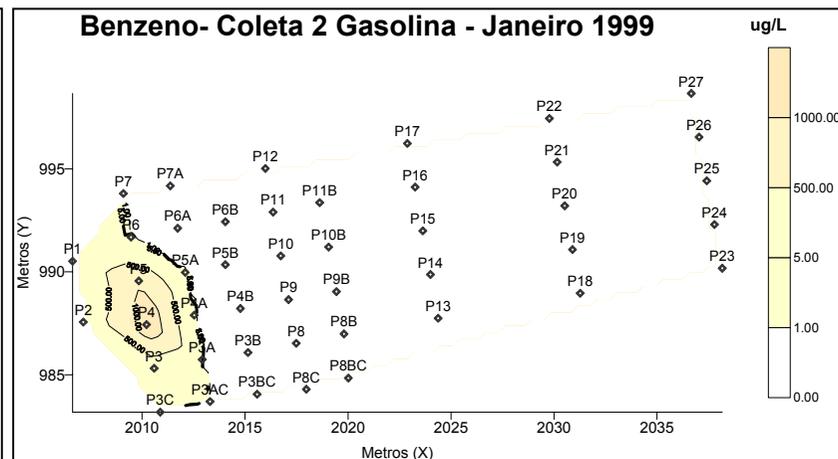
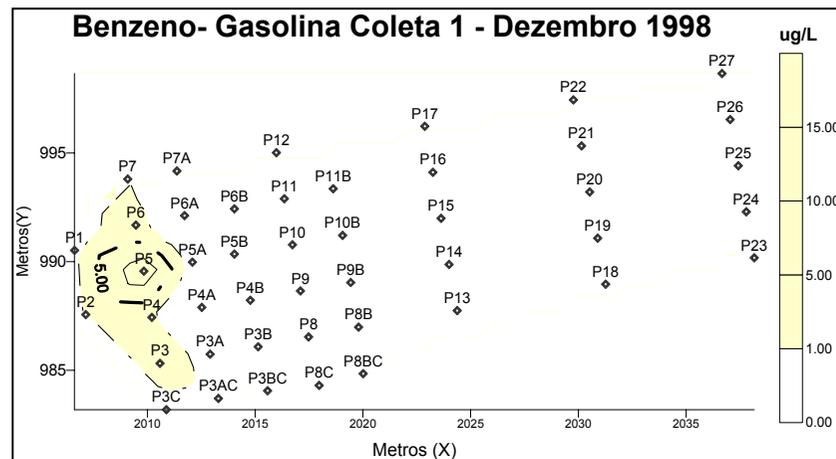


BTEX - Coleta 13 - Agosto/2003



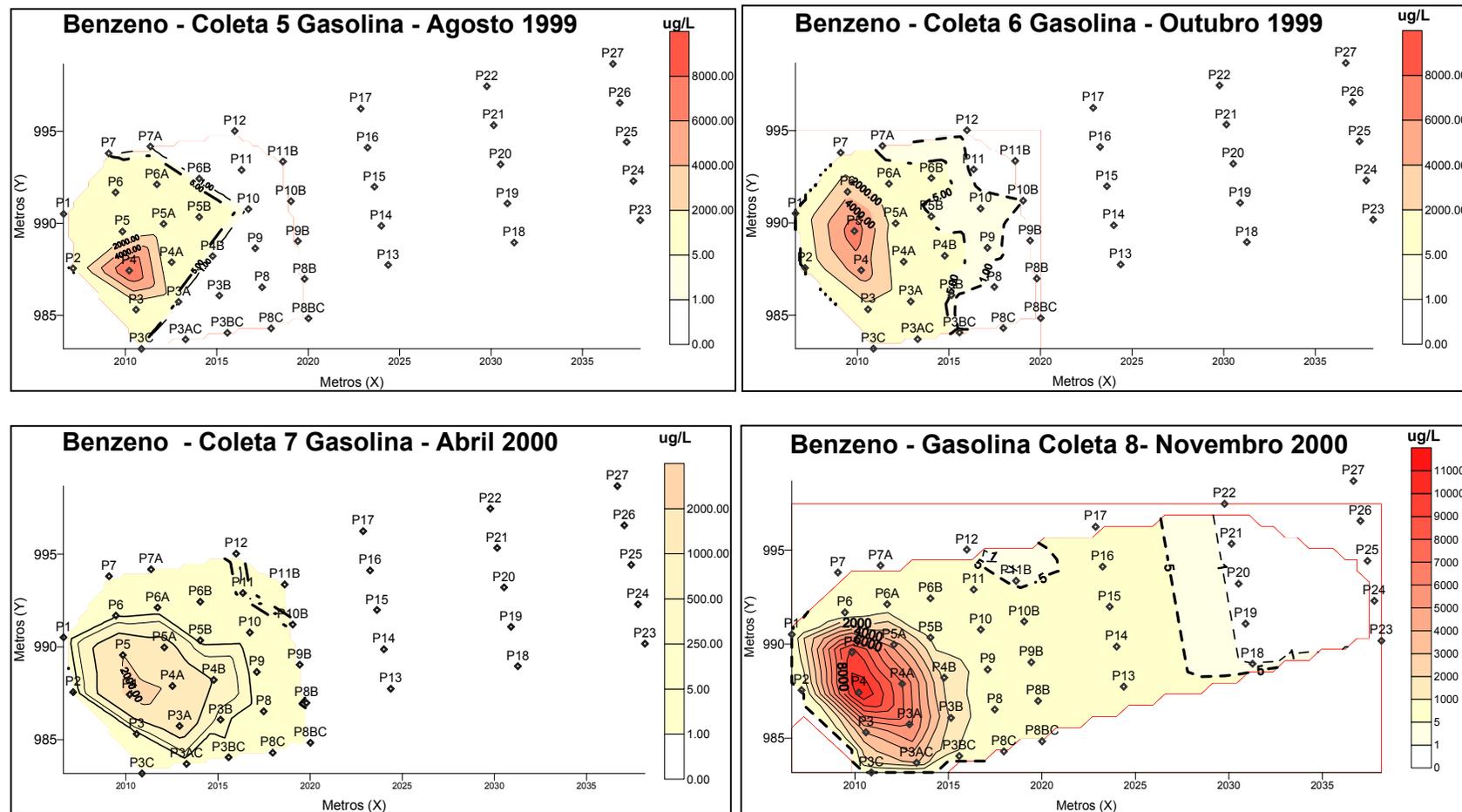
APÊNDICE B – Plumas de compostos BTEX, etanol e brometo de potássio na área experimental da Ressacada.

- **Plumas de benzeno na área Experimental da Ressacada referentes aos 13 monitoramentos realizados.**



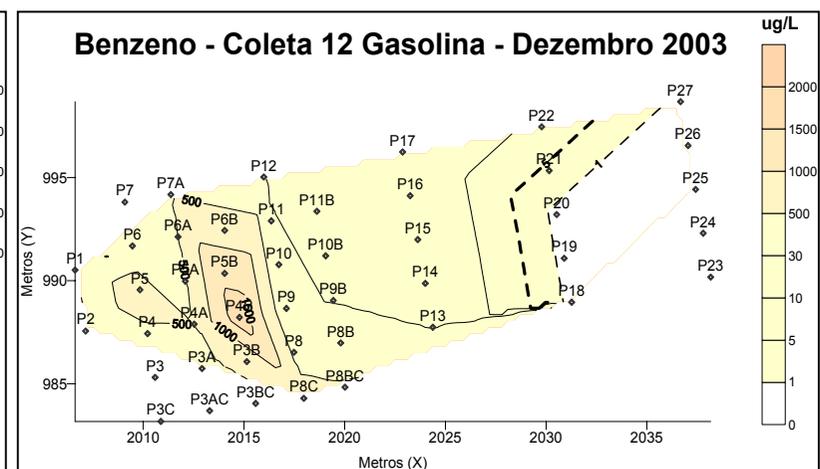
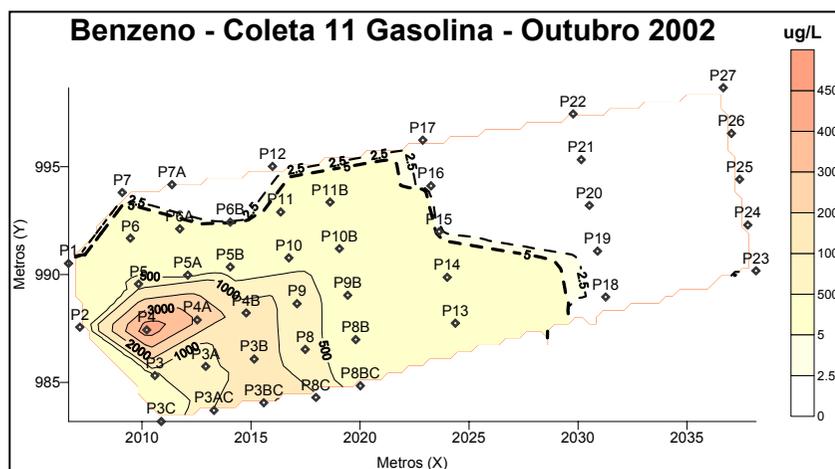
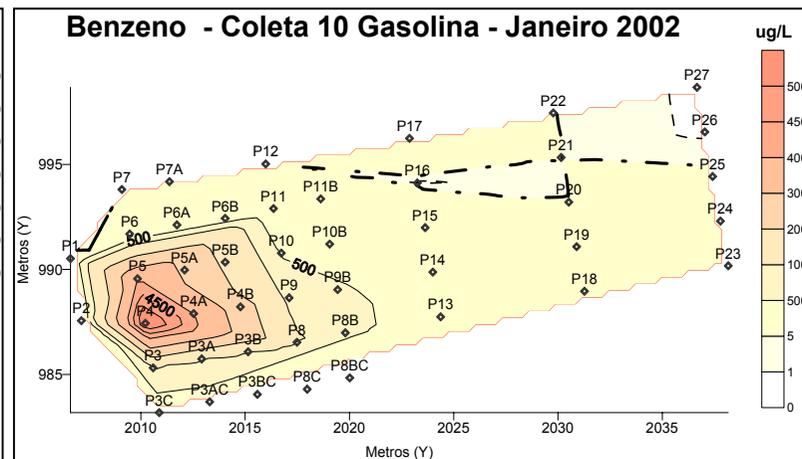
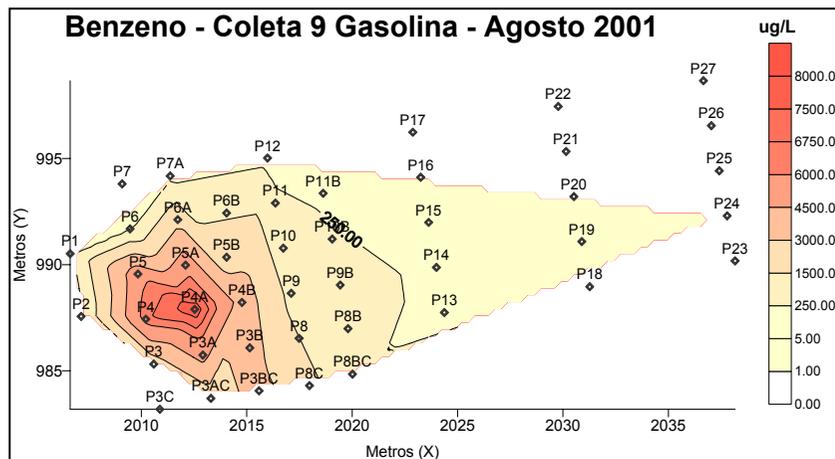
APÊNDICE B – Plumas de compostos BTEX, etanol e brometo de potássio na área experimental da Ressacada.

- **Plumas de benzeno na área Experimental da Ressacada referentes aos 13 monitoramentos realizados (continuação).**



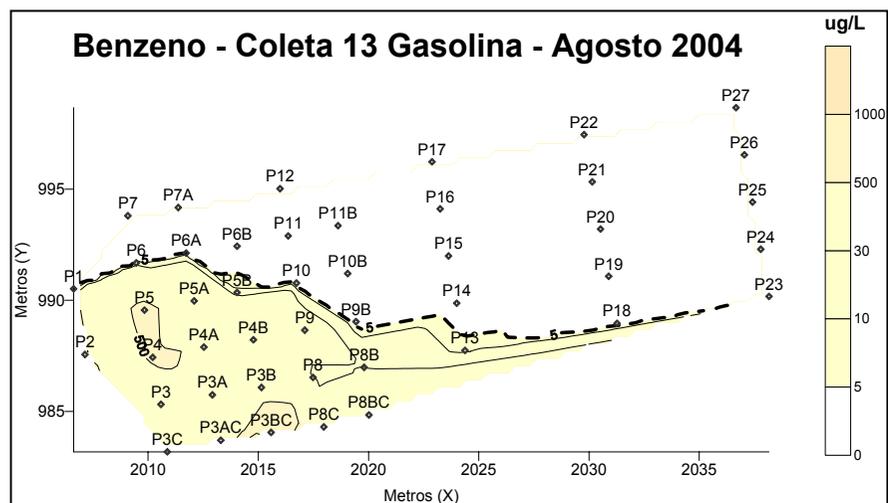
APÊNDICE B – Plumas de compostos BTEX, etanol e brometo de potássio na área experimental da Ressacada.

- Plumas de benzeno na área Experimental da Ressacada referentes aos 13 monitoramentos realizados (continuação).



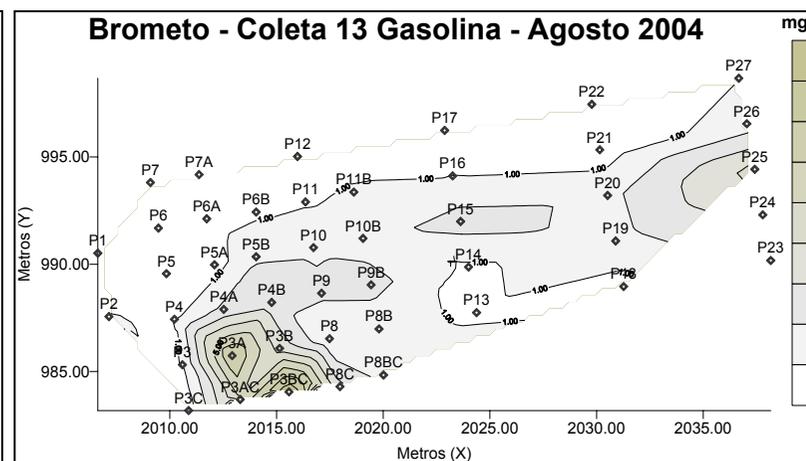
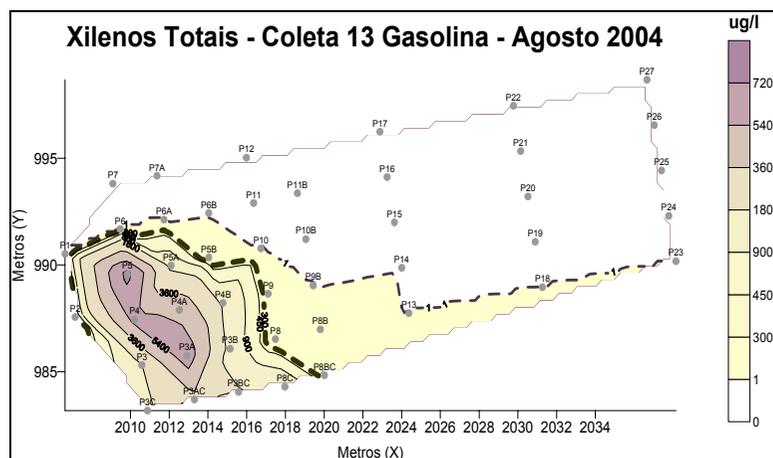
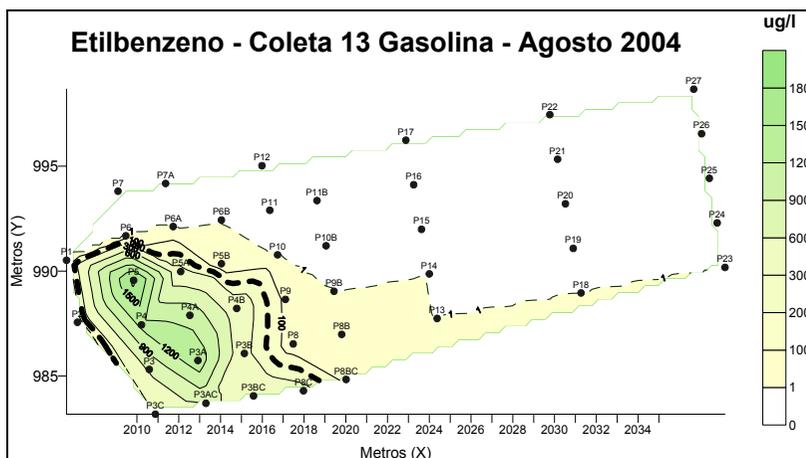
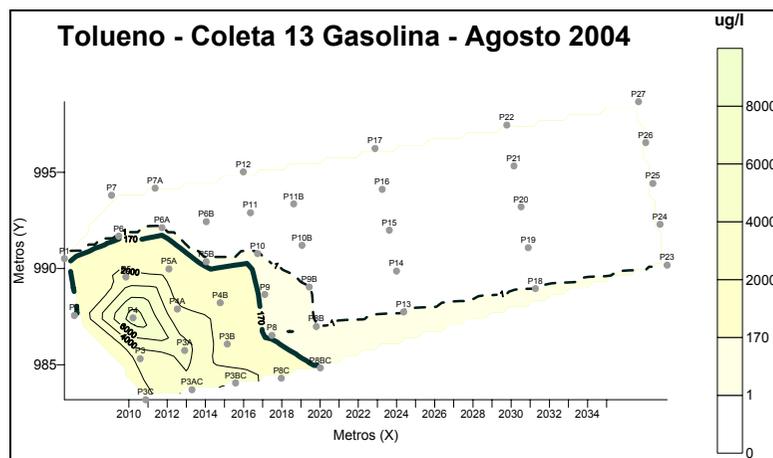
APÊNDICE B – Plumas de compostos BTEX, etanol e brometo de potássio na área experimental da Ressacada.

- **Plumas de benzeno na área Experimental da Ressacada referentes aos 13 monitoramentos realizados (continuação).**



APÊNDICE B – Plumas de compostos BTEX, etanol e brometo de potássio na área experimental da Ressacada.

- Plumas de tolueno, etilbenzeno e xilenos referentes à última campanha de monitoramento realizada.



APÊNDICE C - Parâmetros de entrada para a simulação do risco de exposição ao asfalto.

Title:			INGESTION OF ABOVE GROUND VEGETABLES	
Asfalto			Root Veg. Ingestion Rate (g/day)	88. 88.
Scenarios:			Above Ground Veg. Ing. Rate(g/day)	1.27E+02
Adult Resident - Typical			Fraction Organic Carbon in Soil g/g	5.00E-02
Adult Resident - RME			Exp. Frequency Veg. (events/year)	3.50E+02
Routes:			3.50E+02	
INGESTION OF SOIL			Exp. Duration Veg. Intake (years)	9.0 30.
DERMAL CONTACT WITH SOIL			Fraction grown in home garden (-)	0.10 0.25
INGESTION OF ROOT VEGETABLES			Koc [(mg/l)/mg(l)] (from chemical database)	
INGESTION OF ABOVE GROUND VEGETABLES			Benzo(a)pyrene	1.00E+06 1.00E+06
Chemicals:			Dibenz(a,h)anthracene	3.80E+06 3.80E+06
Benzo(a)pyrene			log Kow (from chemical database)	
Dibenz(a,h)anthracene			Benzo(a)pyrene	6.1 6.1
			Dibenz(a,h)anthracene	6.7 6.7
SCENARIO:			Vegetable Uptake Factor [-] (from chemical database)	
SUMMARY OF INPUT PARAMETERS	1		Benzo(a)pyrene	ND ND
2			Dibenz(a,h)anthracene	ND ND

LIFETIME AND BODY WEIGHT			Kd [(mg/L)/(mg/kg)] (from chemical database)	
Body Weight (kg)	70.	70.	Benzo(a)pyrene	ND ND
Lifetime (years)	70.	70.	Dibenz(a,h)anthracene	ND ND
INGESTION OF SOIL			MEDIA CONCENTRATIONS	
Soil Ingestion Rate (mg/day)	40.	1.00E+02	-----	
Exp. Frequency Soil (events/year)		40.	Concentration in Surficial Soil (mg/kg)	
3.50E+02			Used in calculating carcinogenic risk and hazard index	
Exp. Duration Soil (years)	9.0	30.	Benzo(a)pyrene	0.0 2.91E+02
Absorption Adjustment Factor for			Dibenz(a,h)anthracene	0.0 2.91E+02
Ingestion of Soil (-)			Conc. in Garden Soil (mg/kg)	
Benzo(a)pyrene	1.0	1.0	This will be the same as surficial soil conc.	
Dibenz(a,h)anthracene	1.0	1.0	Used in calculating carcinogenic risk and hazard index	
Soil Bioavailability (-)			Benzo(a)pyrene	0.0 2.91E+02
Benzo(a)pyrene	1.0	1.0	Dibenz(a,h)anthracene	0.0 2.91E+02
Dibenz(a,h)anthracene	1.0	1.0	SLOPE FACTORS AND REFERENCE DOSES	
DERMAL CONTACT WITH SOIL			-----	
Total Skin Surface Area (cm ²)		1.84E+04	Ingestion Slope Factor [1/(mg/kg-day)]	
2.30E+04			Benzo(a)pyrene	7.3 7.3
Fraction Skin Exposed to Soil (-)	0.11	0.25	Dibenz(a,h)anthracene	7.3 7.3
Adherence Factor for Soil (mg/cm ²)	0.20	0.20	Ingestion Reference Dose (mg/kg-day)	
Exposure Freq. Soil (events/year)		40.	Benzo(a)pyrene	ND ND
3.50E+02			Dibenz(a,h)anthracene	ND ND
Exposure Duration Soil (years)	9.0	30.	Dermal Slope Factor [1/(mg/kg-day)]	
Absorption Adjustment Factor for			Benzo(a)pyrene	7.3 7.3
Dermal Exposure to Soil (-)			Dibenz(a,h)anthracene	7.3 7.3
Benzo(a)pyrene	0.10	0.10	Dermal Reference Dose (mg/kg-day)	
Dibenz(a,h)anthracene	0.10	0.10	Benzo(a)pyrene	ND ND
Soil Bioavailability (-)			Dibenz(a,h)anthracene	ND ND
Benzo(a)pyrene	1.0	1.0	INGESTION OF ROOT VEGETABLES	
Dibenz(a,h)anthracene	1.0	1.0		

SCENARIO: 1 2
 SUMMARY OF RESULTS

 INGESTION OF SOIL

Daily Doses and Risk for : Benzo(a)pyrene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 3.99E-04
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 1.71E-04
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 1.25E-03
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Dibenz(a,h)anthracene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 3.99E-04
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 1.71E-04
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 1.25E-03
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

DERMAL CONTACT WITH SOIL

Daily Doses and Risk for : Benzo(a)pyrene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 4.58E-04
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 1.96E-04
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 1.43E-03
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Dibenz(a,h)anthracene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 4.58E-04
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 1.96E-04
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 1.43E-03
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

INGESTION OF ROOT VEGETABLES

Soil-to-root Concentration Factor, Bvr (mg/mg)
 Benzo(a)pyrene 3.37E-04 3.37E-04
 Dibenz(a,h)anthracene 2.59E-04 2.59E-

04

Daily Doses and Risk for : Benzo(a)pyrene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 2.93E-05
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 1.26E-05
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 9.18E-05
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Dibenz(a,h)anthracene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 2.26E-05
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 9.69E-06
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 7.08E-05
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

INGESTION OF ABOVE GROUND VEGETABLES

Soil-to-above-ground Concentration Factor, Bva (mg/mg)
 Benzo(a)pyrene 1.73E-03 1.73E-03
 Dibenz(a,h)anthracene 7.79E-04 7.79E-

04

Daily Doses and Risk for : Benzo(a)pyrene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 2.19E-04
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 9.39E-05
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 6.85E-04
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

Daily Doses and Risk for : Dibenz(a,h)anthracene
 CADD (mg/kg-day) 0.00E+00 9.86E-05
 LADD (mg/kg-day) 0.00E+00 4.23E-05
 Cancer Risk (-) 0.00E+00 3.08E-04
 Hazard Index (-) 0.00E+00 0.00E+00

APÊNDICE D – Conceitos básicos e definições sobre o risco à saúde humana

Para um melhor entendimento sobre a metodologia de avaliação de risco é necessário que se apresente alguns conceitos e definições sobre perigo e risco. Perigo é definido como uma ameaça às pessoas ou ao que elas valorizam (propriedades, meio ambiente, futuras gerações...) e risco é a quantificação do perigo (KATES e KASPERSON, 1983). Objetivamente, risco refere-se à probabilidade condicional de ocorrência de um efeito adverso, por exemplo, de contrair câncer em função da ingestão de água contaminada. A avaliação de risco é o processo de estimativa da probabilidade de ocorrência de um evento associada à magnitude de efeitos adversos em função do tempo (ENVIRON, 1986).

Os métodos de avaliação de risco variam de acordo com as disciplinas envolvidas e com a natureza do risco em questão, mas o que há de comum entre todos os métodos é o fato de se basearem em hipóteses e extrapolações. As limitações da avaliação de riscos estão associadas às incertezas das extrapolações. Muitas vezes o emprego de dados relativos à exposição são impróprios quando são adotados valores de outros países. Em outros casos a ausência de dados toxicológicos pode ser um fator limitador (CUNHA, 1997).

A metodologia de análise de riscos envolve duas etapas, a avaliação de risco e o gerenciamento do risco. A avaliação de risco refere-se à avaliação técnica da natureza e magnitude do risco enquanto o gerenciamento do risco é o processo de avaliação e seleção das ações apropriadas para o controle do perigo e atenuação de suas conseqüências. As duas etapas da análise de risco geralmente estão envolvidas em uma estrutura maior relacionada aos processos de tomada de decisão em âmbito legal. As diretrizes envolvidas na etapa de avaliação de risco têm o objetivo de subsidiar as decisões políticas tomadas no gerenciamento do risco (ZENICK e GRIFFTH, 1996). A avaliação de riscos a saúde humana é baseada em quatro etapas: identificação do perigo, avaliação da dose resposta, avaliação da exposição e caracterização do risco (ASTM, 1995), como apresentado a seguir.

a) Identificação do perigo

A primeira etapa da avaliação de risco é a identificação do perigo, que se caracteriza pela compilação e análise dos dados de investigações da área impactada, identificação dos compostos químicos envolvidos, levantamento de dados de toxicidade dos compostos em questão e

identificação dos meios envolvidos: solo, água subterrânea, água superficial e ar. A análise destes dados permite determinar se o composto está relacionado a qualquer efeito adverso à saúde humana e que tipos de danos à saúde podem ser advindos naquelas condições de exposição. Esta etapa deve responder quais são os perigos potenciais na área impactada (RICE et al., 1998; PEDROZO et al., 2002).

b) Avaliação da relação dose-resposta

A relação dose-resposta é a relação quantitativa entre a quantidade de produto a que um indivíduo está exposto, o grau de intoxicação e o dano fisiológico (GUIMARÃES, 2003). Podem existir muitas relações de dose-resposta dependendo das condições de exposição (dose única ou doses repetidas) e a resposta a ser considerada (câncer, teratogenia, etc.). O grande desafio geralmente é a necessidade de extrapolação de dados nos vários passos envolvidos na caracterização da dose-resposta como, por exemplo, a extrapolação dos dados obtidos em animais para o homem. Outra extrapolação necessária é a das altas doses administradas nos testes laboratoriais para as baixas doses de exposição crônica, geralmente ocorrentes em situações reais. Para estes casos, geralmente são utilizados fatores de incerteza (RENWICK, 1993; WHO, 1999).

Da avaliação da dose-resposta derivam os coeficientes usados no cálculo do risco. Para os compostos carcinogênicos utiliza-se o fator de potência ou fator carcinogenicidade (*SF – Slope Factor*), que define quantitativamente a relação entre dose e efeito. Para os compostos não carcinogênicos o coeficiente utilizado chama-se dose referência (*RfD*). Os coeficientes *SF* e *RfD* são tabelados para diferentes contaminantes. A Tabela 1 apresenta os valores de fator de potência e a dose de referência para os compostos BTEX.

TABELA 1 – Fatores de potencia e doses de referência

Composto	Fator de potência [mg kg ⁻¹ dia ⁻¹] ⁻¹	Dose de referência [mg kg ⁻¹ dia ⁻¹]
Benzeno	0,029	-
Tolueno	-	0,2
Etilbenzeno	-	0,1
Xilenos	-	2,0

Fonte: USEPA (2003).

c) Avaliação da exposição

A etapa de avaliação da exposição envolve a caracterização do grau de contato entre a população e o composto. Vários fatores devem ser determinados: as vias de contato, as características e tamanho da população, a dose de contato, a duração do contato e a antecipação de situações de exposição que podem vir a ocorrer no futuro, como uso do solo para área residencial (USEPA, 1991). Para cada rota de exposição (ingestão de solo ou água subterrânea, inalação de vapores ou poeira, contato dérmico com o solo e a água subterrânea), do uso atual e futuro da área (residencial, comercial ou residencial), e em função do conservadorismo desejado, os fatores de exposição podem ser caracterizados como:

- Exposição comum: representa a média das taxas de exposição
- Exposição máxima razoável: corresponde a mais elevada taxa de exposição que poderia ocorrer

A avaliação da taxa de exposição efetiva (E) resulta na estimativa da dose diária média dada por (USEPA, 1991):

$$E = \frac{CR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

onde: CR = taxa de contato (representa a quantidade de material ingerido ou em contato dérmico por unidade de tempo [ex.: L dia⁻¹])

EF = frequência da exposição [dia ano⁻¹]

ED = duração da exposição [ano]

BW = peso do corpo do indivíduo exposto [kg]

AT = período médio de exposição [dia]. Para compostos cancerígenos $AT = 60$ anos x 365 dias ano⁻¹. Para os demais $AT = ED \times 365$ dias ano⁻¹.

d) Caracterização do risco

A integração das outras três etapas apresentadas anteriormente determinará se a população em questão vai experimentar qualquer uma das várias formas de toxicidade do composto, estando sob as condições de exposição conhecidas ou projetadas através de cenários. A caracterização do risco consiste no cálculo do potencial de ocorrência dos efeitos adversos. O risco de câncer geralmente é representado por números de magnitude 1×10^{-6} a 1×10^{-4} significando a ocorrência

de 1 caso de câncer a cada 1.000.000 de indivíduos expostos ao contaminante ou 1 em cada 10.000 indivíduos. No caso dos compostos classificados como carcinogênicos (Classe A, B ou C segundo a USEPA) o risco individual de cada composto (R) é calculado da seguinte forma (USEPA, 1991):

$$R = CDI \times SF \quad (2)$$

onde: CDI = absorção crônica diária por um período de 70 anos [$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$]. CDI é o produto taxa de exposição efetiva do composto carcinogênico (E) pela concentração medida ou simulada no ponto de exposição (C_{poe});

SF = fator de potência do contaminante [$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$] $^{-1}$.

No caso dos compostos tóxicos não cancerígenos (Classe D) a caracterização do risco é feita através do cociente de perigo (HQ). O cociente de perigo não é uma probabilidade como o risco, mas um número que representa a razão do nível de exposição atual e o nível máximo admitido para os compostos não carcinogênicos. Se HQ for maior ou igual a 1, poderão ocorrer efeitos indesejáveis a população exposta aos compostos não carcinogênicos. O cociente de perigo é calculado por:

$$HQ = \frac{I}{RfD} \quad (3)$$

onde: I = absorção crônica diária de compostos não cancerígenos acima de um período médio de exposição [$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$]. I é o produto taxa de exposição efetiva do composto sistêmico (E) pela concentração medida ou simulada no ponto de exposição (C_{poe});

RfD = dose de referência [$\text{mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$].

e) Características toxicológicas dos compostos BTEX

Como já foi comentado anteriormente, os hidrocarbonetos de maior interesse nas avaliações de risco são os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX). A exposição aguda a estes compostos pode resultar em efeitos sob o sistema nervoso central resultando em cefaléias, náuseas, confusão mental, perda da coordenação motora, além de efeitos irritativos sobre as membranas das mucosas expostas (OPS, 1996). Os efeitos resultantes da exposição crônica podem abranger manifestações tóxicas em diversos órgãos e sistemas, principalmente o renal,

hepático e nervoso (ASTDR, 1993a; ASTDR, 1993b; ASTDR, 1995; ASTDR, 1999). A USEPA (2003) estabelece uma classificação para diversos compostos químicos, incluindo os BTEX, em função da disponibilidade de dados indicadores que um agente químico seja carcinogênico. Esta classificação é efetuada com base em estudos toxicológicos em seres humanos e animais. A Tabela 2 apresenta a descrição dos grupos de classificação para os contaminantes de interesse em relação ao conhecimento do potencial carcinogênico conforme descritas no *Integrated Risk Information System (IRIS)*.

TABELA 2 – Classificação de compostos carcinogênicos segundo a USEPA.

Grupo (Classificação)	Descrição
A	Carcinogênico humano
B	Provável carcinogênico humano
B1	Dados disponíveis são limitados em relação a humanos
B2	Evidência suficiente para animais, mas evidências inadequadas ou inexistentes para humanos
C	Possível carcinogênico humano
D	Não classificável como carcinogênico humano ou para animais, mas pode ser um composto perigoso à saúde
E	Evidência de não carcinogênico para humanos

Fonte: USEPA (2003).

Segundo a classificação da EPA o benzeno é único hidrocarboneto monoaromático comprovadamente carcinogênico, ou seja, pertence ao grupo A. Os demais compostos (tolueno, etilbenzeno e xilenos) pertencem ao grupo D, não sendo classificados como compostos carcinogênicos, no entanto, podem resultar em efeitos adversos a saúde.

- **Benzeno** (WHO, 1993)

O benzeno é facilmente absorvido pela exposição via oral e inalação, com pequenas quantidades absorvidas pela pele. O metabolismo do benzeno ocorre principalmente no fígado. A formação de metabólitos tóxicos como as benzoquinonas e os mucoaldeídos são aceitos como responsável pelos efeitos adversos do benzeno. Em seres humanos e animais, a exposição ao benzeno comumente causa efeitos hematológicos como linfocitopenia e a anemia aplástica. Estudos epidemiológicos estabeleceram uma relação entre a exposição ocupacional do benzeno e a

incidência de leucemia. O benzeno é classificado pela USEPA como sendo do grupo A dos carcinogênicos humanos. Apesar da não teratogenicidade, o benzeno foi encontrado como causa da embriotoxicidade. O benzeno também está associado com efeitos adversos no sistema imunológico de animais e, assim como os outros hidrocarbonetos, está associado a efeitos neurológicos.

- **Tolueno** (WHO, 1986)

O tolueno é moderadamente tóxico pela inalação e pode causar efeitos sistêmicos em humanos. A exposição ao tolueno causa irritação nos olhos e na pele. Altas doses induzem a uma diminuição na coordenação e no tempo de reação, narcoses e coma. De acordo com a USEPA, o tolueno é um composto químico do grupo D, ou seja, não é classificado como carcinogênico em humanos devido à falta de evidência em humanos e animais.

- **Etilbenzeno** (WHO, 1982)

O etilbenzeno é moderadamente tóxico em contato com a pele e inalação, e causa efeitos sistêmicos em humanos. Também causa irritação nos olhos, pele, nariz e garganta, e na região respiratória uma concentração de 0,2%. A concentração aguda tóxica mais baixa (TC₁₀) por inalação relatada em humanos é 100 ppm. De acordo com a USEPA, o etilbenzeno é um composto Classe D, ou seja, não é classificado como carcinogênico em humanos devido à falta de evidência em humanos e animais.

- **Xilenos** (WHO, 1982)

O xileno é facilmente absorvido por inalação e rapidamente metabolizado pelo fígado. A exposição ao xileno via oral ou por inalação causa uma toxicidade moderada em experimentos com animais, sem efeitos adversos significativos. Embora os efeitos desenvolvidos tenham sido observados a altas doses, evidências em estudos animais considerando a teratogenicidade do xileno não foram conclusivos. Em humanos, a exposição ao vapor do xileno causa irritação nos olhos, nariz e garganta, e leves dores de cabeça em concentrações acima de 200 ppm. Efeitos do neurocomportamentais foram apresentados depois de 5-6 horas de exposição a 100 ppm. De acordo com o USEPA, os xilenos são compostos grupo D, isto é, não são classificados com referência a carcinogenicidade humana devido à falta de evidências humanas e em animais.

f) Aspectos regulatórios

Os aspectos regulatórios da proteção dos recursos hídricos subterrâneos apresentam-se em um cenário deficitário em relação aos recursos hídricos superficiais, não apresentando padrões nacionais que limitem a presença de compostos orgânicos e inorgânicos. Considerando a questão da proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas como sua atribuição legal, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) propôs valores orientadores para aquele Estado a serem utilizados na proteção do meio ambiente, da saúde pública, e como parâmetro de controle das áreas contaminadas (CETESB, 2001). Apesar da CETESB apresentar valores para alguns hidrocarbonetos do petróleo e outros compostos como metais, ainda é necessária a utilização de valores de referência internacionais como os da Holanda e dos Estados Unidos para suprir a ausência de alguns parâmetros, como o etilbenzeno e alguns policíclicos aromáticos. A Tabela 3 apresenta os valores de intervenção para solos e águas subterrâneas estabelecidos pela CETESB, Holanda e USEPA Região 9.

TABELA 3 – Valores orientadores nacionais e internacionais para solo e águas subterrâneas para os compostos BTEX.

Substância	Solos (mg kg ⁻¹)					
	CETESB ⁽¹⁾		Lista Holandesa ⁽²⁾		USEPA ⁽³⁾	
	Valores de Intervenção		Valores de Intervenção		Valores alvo de Remediação	
	Residencial	Industrial	0% Argila e Matéria orgânica	25% Argila e 10% Matéria orgânica	Residencial	Industrial
Benzeno	1,5	3,0	0,2	1	0,6	1,3
Tolueno	40	140	26	130	520	520
Etilbenzeno	-	-	10	50	8,9	20
Xilenos	6,0	15	5	25	270	420

Substância	Águas Subterrâneas (µg L ⁻¹)		
	CETESB ^(1,4)	Lista Holandesa ⁽²⁾	USEPA ⁽³⁾
	Valores de Intervenção	Valores de Intervenção	Valores alvo de Remediação
Benzeno	5	30	0,34
Tolueno	170	1000	720
Etilbenzeno	-	150	29
Xilenos	300	70	210

⁽¹⁾CASARINI et al. (2001)

⁽²⁾MINISTRY OF VROM (1994);

⁽³⁾USEPA (2002);

⁽⁴⁾A CETESB adotou como referência os valores limites da Portaria Nº 518/1994 do Ministério da Saúde que estabelece os padrões de potabilidade. O Etilbenzeno é limitado em 200 µg L⁻¹ segundo esta portaria.

Os valores de intervenção são derivados a partir de simulação em modelos matemáticos de avaliação de risco, utilizando diversos cenários de uso e ocupação do solo previamente definidos, considerando-se diferentes vias de exposição e as variáveis toxicológicas. Quando estes limites são excedidos, a área é considerada contaminada, existindo risco potencial a saúde humana o que determina ações corretivas imediatas ou a realização de uma avaliação de risco em função das características específicas do local. Com os resultados da avaliação de risco são definidas as estratégias de gerenciamento ambiental da área impactada.

ANEXO – Laudos das análises de asfalto

As análises foram realizadas pelo Laboratório Analytical Solutions (Florianópolis – SC). As amostras de asfalto foram identificadas como “Resíduo Sólido PAH”, sendo referenciadas da seguinte forma:

- Asfalto intemperizado: 0032SC001
- Asfalto não intemperizado: 0053SC001