

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO COM
ÓLEO DIESEL E DIESEL E ETANOL EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Andréia Senna Soares

**FLORIANÓPOLIS (SC)
JUNHO/2009**

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO COM
ÓLEO DIESEL E DIESEL E ETANOL EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Andréia Senna Soares

**Trabalho apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para Conclusão
do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental**

**Orientador
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil**

**Co-Orientadora
Dra. Cristina Cardoso Nunes**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JUNHO/ 2009**


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO COM ÓLEO DIESEL E
DIESEL E ETANOL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS


ANDRÉIA SENNA SOARES

**Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para
Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental-TCC
II**

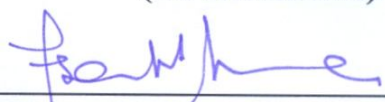
BANCA EXAMINADORA:



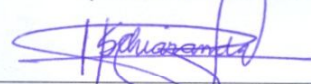
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
(Orientador)



Dra. Cristina Cardoso Nunes
(Co-orientadora)



Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Ana
(Membro da Banca)



M.Sc. Helen Simone Chiaranda
(Membro da Banca)

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
MAIO/2009**

*“O homem não é produto das circunstâncias.
“As circunstâncias são produtos dos homens”*

Benjamin Disraeli

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e meus avós, Nina e Geraldo, Iza e Jatyr por sempre me incentivarem a lutar pelos meus objetivos, apoiarem em minhas decisões, me fornecerem os melhores conselhos e viverem comigo os meus sonhos como se fosse de vocês.

Ao meu namorado e amigo Felipe por toda a compreensão, paciência e apoio em todos os momentos nestes 4 anos de namoro. Obrigada por me fazer a mulher mais feliz do mundo.

À minha família por estarem sempre presente e acreditarem em mim. As minhas amigas, família que escolhi, por contribuírem para minha formação como pessoa e sempre estarem presentes mesmo a distância.

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial os professores, funcionários e colegas do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, que proporcionaram a minha formação profissional.

Ao Professor Henry, por ter me proporcionado o desenvolvimento desse trabalho, a Cris por toda a atenção e dedicação e a todos do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) por contribuírem de alguma forma para elaboração do trabalho.

À banca examinadora, pela atenção dedicada ao meu trabalho.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a intemperização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em duas fontes experimentais de contaminação na água subterrânea, uma com óleo diesel e outra, com diesel e etanol, utilizando-se um banco de dados superior a 8 anos de monitoramento de campo. Dentre os HPA, foram estudados os compostos legislados pela CETESB (2005), benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno e naftaleno, e, o criseno, pela resolução CONAMA N° 396 (CONAMA, 2008). Na área do diesel puro, somente o naftaleno apresentou concentrações inferiores à referida pela legislação, enquanto que na área do diesel com etanol, o naftaleno e o fenantreno. Além disso, foi constatada a presença de fase livre, pois as concentrações foram parcialmente superiores aos valores de solubilidade efetiva (S_{ef}) dos compostos analisados. Na área do diesel e etanol, as concentrações máximas dos policíclicos foram inferiores àquelas na área do diesel em uma ordem de grandeza, indicando o efeito positivo do etanol na intemperização dos policíclicos. A partir do teste não-paramétrico de Mann-Kendall, na área com diesel, foi identificada uma tendência de decréscimo de concentração para o HPA_{total} , naftaleno e criseno e, na área com diesel e etanol foi observado a tendência de diminuição para o benzo(a)antraceno e o naftaleno.

ABSTRACT

This work aimed at evaluating polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) weathering in two experimental sources of contamination in groundwater, one with oil diesel and another with oil diesel and ethanol, using a database of more than 8 years of monitoring the field. Among the PAH, the compounds were studied by the legislature CETESB (2005), benz(a)anthracene, benz(a)pyrene, phenanthrene and naphthalene, and the chrysene by CONAMA Resolution N° 396 (CONAMA, 2008). In the area of pure diesel, only naphthalene showed concentrations below the legislation, as in the area with diesel and ethanol, naphthalene and phenanthrene. Furthermore, it was the presence of free phase, partly because the concentrations were higher than value of effective solubility (S_{ef}) of the compounds analyzed. In the area of diesel and ethanol, the maximum concentrations were lower than those of hydrocarbons in the diesel area in an order of magnitude, indicating that the positive effect of ethanol on the biodegradation of hydrocarbons. From the non-parametric test of Mann-Kendall, in the area with diesel, there was a trend of decrease of concentration for the PAH_{total}, naphthalene and chrysene, and in the area with diesel and ethanol was found to decrease the tendency for benz(a)anthracene and naphthalene.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	12
1.2. OBJETIVOS	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1. CARACTERÍSTICAS DOS CONTAMINANTES	15
2.2. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS COM HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO.....	20
2.3. MECANISMOS DE INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO	21
2.4. EFEITO DO ETANOL NA BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO	24
2.5. AVALIAÇÃO DA INTEMPERIZAÇÃO	26
2.6. VALORES DE REFERÊNCIA E LEGISLAÇÃO VIGENTE PARA MONOAROMÁTICOS E POLICÍCLICOAROMÁTICOS	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	32
3.2. FONTE DE CONTAMINAÇÃO	32
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO.....	35
3.3.1 <i>Hidrogeologia</i>	35
3.3.2 <i>Solo e água subterrânea</i>	35
3.3.3 <i>Fluxo da água subterrânea</i>	36
3.3.4 <i>Pluviometria</i>	37
3.3.5 <i>Monitoramento</i>	38
3.3.6 <i>Procedimentos de Coletas</i>	39
3.3.7 <i>Análise química</i>	40
3.4. ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	40
3.4.1 <i>Tratamento estatístico</i>	40
3.4.2 <i>Avaliação da intemperização</i>	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	47
4.1.1 <i>HPA_{total}</i>	47
4.1.2 <i>Benzo(a)antraceno</i>	51
4.1.3 <i>Benzo(a)pireno</i>	52
4.1.4 <i>Fenantreno</i>	53
4.1.5 <i>Naftaleno</i>	54
4.1.6 <i>Criseno</i>	55

4.2. AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA DE INTEMPERIZAÇÃO	57
5. CONCLUSÕES	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXOS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Modelo conceitual de migração e distribuição de LNAPL na subsuperfície.....	21
Figura 3.1 – Localização da área experimental.....	32
Figura 3.2 – Fontes de contaminações com óleo diesel puro e diesel e etanol.	33
Figura 3.3 - Mapa de distribuição dos poços de monitoramento nas áreas experimentais de Diesel e Diesel com Etanol.	34
Figura 3.4 – Precipitação mensal na Fazenda Ressacada.	38
Figura 3.5 – Diagrama de caixa.....	42
Figura 3.6 – Análise de tendência pelo método estatístico de Mann-Kendall.	43
Figura 4.1 – Poços da região da fonte de contaminação com diesel e etanol (DE3, DE4, DE5, DE9b, DE9c) e com diesel puro (D3, D4 e D5).	46
Figura 4.2 – Variação da concentração de HPA ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).....	48
Figura 4.3 – Variação da concentração de benzo(a)antraceno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).....	51
Figura 4.4 - Variação da concentração de benzo(a)pireno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).....	52
Figura 4.5 - Variação da concentração de fenantreno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).....	54
Figura 4.6 - Variação da concentração de naftaleno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).....	55
Figura 4.7 – Variação da concentração de criseno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).....	56
Figura 4.8 – Área Diesel – Análise estatística de Mann-Kendall para o HPA _{total} , benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, naftaleno e criseno (valores em log). Planilha desenvolvida por Wiscosin DNR (2001).....	60
Figura 4.9– Área Diesel e Etanol – Análise estatística de Mann-Kendall para o HPA _{total} , benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, naftaleno e criseno (valores em log). Planilha desenvolvida por Wiscosin DNR (2001).....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do óleo diesel.	16
Tabela 2.2 – Tipos de hidrocarbonetos presentes no óleo diesel.....	16
Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos do óleo diesel. ...	19
Tabela 2.4 – Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais.	24
Tabela 2.6 Valores de concentração orientadores nacionais e internacionais para os HPA nas águas subterrâneas.	31
Tabela 3.1 – Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.	36
Tabela 3.2 – Monitoramentos realizados nas áreas experimentais.....	39
Tabela 3.3 – Tabela para valor estatístico de Mann-Kendall (S) negativo.	44
Tabela 4.1 – Área Diesel - Comparação das concentrações remanescentes dos HPA estudado nos poços da região da fonte, após 98 meses de monitoramento (fevereiro/2009) com valores orientadores e solubilidade efetiva (S_{ef}).....	50
Tabela 4.2 – Área Diesel e Etanol - Comparação das concentrações remanescentes dos HPA estudado nos poços da região da fonte, após 98 meses de monitoramento (fevereiro/2009), com valores orientadores.....	50
Tabela 4.3 – Resumo dos resultados obtidos nesse trabalho para as áreas com diesel puro e diesel e etanol.....	61
Tabela A.1 Área Diesel – Concentrações máximas encontradas em cada ano de monitoramento considerando a região da fonte como um todo (poços D3, D4, D5).	72
Tabela A.2 Área Diesel e Etanol – Concentrações máximas encontradas em cada ano de monitoramento considerando a região da fonte como um todo (poços DE3, DE4, DE5, DE9b e DE9c).....	72
Tabela B.1 – Área Diesel – Resultados estatísticos dos logaritmos das concentrações dos compostos na área da fonte como um todo (poços D3, D4, D5).....	74
Tabela B.2 – Área Diesel e Etanol – Resultados estatísticos dos logaritmos das concentrações dos compostos na área da fonte como um todo (poços DE3, DE4, DE5, DE9b, DE9c).	75

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

Na Declaração do Milênio (2000), os Estados-Membros da Organização das Nações Unidas (ONU) assumiram o compromisso de reduzir à metade, até 2015, a porcentagem da população que não tem acesso à água potável. Em meio a este cenário, a importância das águas subterrâneas como fonte de água potável torna-se evidente, pois estas representam mundialmente aproximadamente 96% da água doce disponível no planeta.

Por outro lado, de acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo – CETESB (2006), o crescimento urbano-industrial tem levado à crescente descoberta de novos produtos químicos (aproximadamente 85.000 substâncias são utilizadas comercialmente em nosso cotidiano). A manipulação inadequada dessas substâncias é uma grande ameaça ao meio ambiente, pois aumenta a potencialidade de contaminação de solos e águas subterrâneas. No Estado de São Paulo, por exemplo, a última atualização do Cadastro de Áreas Contaminadas da CETESB (CETESB, 2006) contabilizou um total de 2.272 casos de derramamentos em tanques de armazenamento subterrâneo de produtos químicos, considerando todas as etapas do gerenciamento dos produtos.

Os combustíveis derivados de petróleo são misturas complexas de centenas de compostos, sendo que os hidrocarbonetos podem apresentar mais de 90% da sua composição. Da grande quantidade de compostos presentes nos derivados de petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos (BTEX e HPA) são considerados compostos de interesse nas investigações ambientais devido a sua toxicidade e mobilidade na fase dissolvida (ASTM, 1995).

Uma vez no ambiente subterrâneo, os combustíveis estão sujeitos a processos naturais, como a dissolução e a biodegradação, que atuam na redução da massa do contaminante, na mobilidade no ambiente subterrâneo e na toxicidade dos contaminantes, resultando na intemperização das fontes de contaminação. Estudos de laboratório e de campo têm demonstrado que a presença de etanol afeta a intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPA). Os principais efeitos observados pela presença do etanol no comportamento dos

hidrocarbonetos de petróleo são: (i) o aumento das concentrações dos hidrocarbonetos na água subterrânea, chamado efeito co-solvência (CORSEUIL et al., 2004); (ii) redução da sorção dos hidrocarbonetos no solo (ADAM et al., 2002); (iii) consumo de nutrientes e receptores de elétrons devido à degradação preferencial do etanol (ALVAREZ e HUNT, 2002); (iv) intensificação da biodegradação dos hidrocarbonetos dissolvidos no meio após o esgotamento da massa de etanol, provocado possivelmente pela grande quantidade de biomassa gerada para a degradação do etanol (NUNES e CORSEUIL, 2007).

Para a remediação de solos e águas subterrâneas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo são utilizadas diversas tecnologias que podem ser classificadas em tecnologias ativas e passivas. A atenuação natural monitorada é considerada uma estratégia de remediação passiva, isto é, sem a intervenção do homem. Esta tecnologia está baseada na atenuação natural (redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes na água subterrânea ao longo do tempo e distância do local de derramamento) devido a processos físico-químicos e biológicos naturais. (CORSEUIL et al., 2007).

O presente estudo é desenvolvido no Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS), da Universidade Federal de Santa Catarina, em parceria com a PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A.). A área experimental se situa na Fazenda da Ressacada em Florianópolis/SC (UFSC), na qual, em dezembro de 2000, após o conhecimento detalhado da hidrologia da área, foi realizado um derramamento controlado de óleo diesel e diesel e etanol. Desde então, a área vem sendo monitorada com análises em campo e laboratoriais.

O presente trabalho consiste em avaliar a intemperização das duas fontes de contaminação (diesel e diesel e etanol), a partir do estudo da variação de concentração ao longo do tempo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), analisando a influência do etanol na degradação destes compostos. Também serão avaliados os mecanismos de atenuação natural do solo para os compostos supracitados.

1.2. Objetivos

Objetivo geral:

O objetivo do trabalho é avaliar a intemperização de fontes de contaminação em águas subterrâneas com óleo diesel e diesel e etanol.

Objetivos específicos:

- Comparar a variação de concentração ao longo do tempo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de duas fontes distintas, a primeira com óleo diesel puro e a outra, com óleo diesel e etanol;
- Analisar as concentrações remanescentes nas duas áreas (diesel e diesel e etanol) em relação às legislações vigentes;
- Analisar a influência do etanol na intemperização dos HPA presentes nas duas fontes supracitadas: diesel puro e diesel com etanol;
- Analisar a tendência de intemperização dos HPA nas duas fontes de contaminação;

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Características dos contaminantes

O craqueamento ou destilação do óleo cru produz várias frações do petróleo, com aplicações comerciais definidas. Essas frações são diferenciadas pelo seu número de carbono e ponto de ebulição. Estão inclusos nos produtos do craqueamento do petróleo a gasolina, nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, GLP (gás liquefeito de petróleo), querosene e parafinas. A composição do petróleo pode variar dependendo da fonte e do histórico geológico de cada depósito. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo compreendem classes de compostos orgânicos, como os alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (comumente chamados de naftenos) e aromáticos (SOLOMONS, 1982, PATNAIK, 1996).

Os óleos combustíveis são compostos por diferentes frações químicas, na qual cada um comporta-se de maneira distinta no meio ambiente. Quando o óleo combustível é derramado, uma fração deste evapora em contato com o ar, outra fração adere nas partículas do solo e ainda outro grupo percola pelo solo até lençol freático (ATSDR, 1995).

Dentre os compostos obtidos do petróleo está o óleo diesel, que é constituído de uma mistura de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP), onde são incluídos os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX e TMB) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

A composição final de um óleo diesel específico é resultante da fonte do petróleo, processo de refino e destilação. Também, pode ser adicionados aditivos para melhorar a estabilidade e ignição, além de inibidores de corrosão e surfactantes (LEE et al, 1992). O óleo diesel é constituído predominantemente por hidrocarbonetos com cadeias de 10 a 19 átomos de carbono (C10 e C19), defino como a fração que é destilada depois do querosene a uma temperatura de 250 a 350°C (ATSDR,1995).

KULKAMP (2003) utilizou para o seu trabalho dados do Laboratório do Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES), na qual, uma amostra de óleo diesel comercial foi caracterizada, em relação às características físico-químicas, apresentadas na Tabela 2.1, e também, a caracterização segundo os hidrocarbonetos presentes no óleo diesel,

conforme Tabela 2.2. As características abaixo foram consideradas as mesmas deste trabalho de conclusão de curso.

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do óleo diesel.

Propriedades	Unidade	Óleo diesel
Fórmula	----	~C8 a C30
Peso Molecular	(g/mol)	200-220
Densidade relativa (a 20° C)	(mg/L)	0,8376
Viscosidade cinemática (a 40°C)	(cSt)	2,880
Pressão de vapor	(mmHg)	10,34
Ponto de ebulição	(° C)	139,1
Ponto de fulgor	(° C)	45,0
Solubilidade em água (a 20°C)	(mg/L)	2,7-3,2

Tabela 2.2 – Tipos de hidrocarbonetos presentes no óleo diesel.

Hidrocarbonetos	Óleo diesel (%)
Saturados+olefínas	74,8+0,4
Monoaromáticos	17,7
Diaromáticos	5,0
Poliaromáticos	2,1
Aromáticos totais	24,8

Os BTEX são os hidrocarbonetos de petróleo mais estudados até o momento, por serem os constituintes da gasolina e do diesel que apresentam maior partição com a água subterrânea quando ocorrem vazamentos, além de serem consideradas substâncias perigosas para os seres humanos.

A especificidade de uma contaminação por óleo diesel reside no fato de que este é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo, em que está incluso os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd) pireno. Estes 16 HPAs estão inclusos na lista, em nível mundial, dos contaminantes orgânicos prioritários, devido à elevada toxicidade, ao potencial carcinogênico e mutagênico de vários destes

compostos, e ainda pelo fato de serem resistentes a biodegradação, conforme determinação da EPA (U.S. Environmental Protection Agency) nos EUA.

A avaliação do comportamento dos hidrocarbonetos no ambiente subterrâneo é determinada por suas propriedades físico-químicas, dentre as quais o peso molecular, densidade, polaridade, solubilidade em água, pressão de vapor, constante da Lei de Henry (K_H), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e carbono orgânico-água (K_{oc}) (SCHWARZENBACH et al., 2003). Através das propriedades físico-químicas de cada composto que se determina as concentrações, o destino e o transporte do contaminante do meio ambiente, para com isso obter a avaliação do risco ambiental.

Dos parâmetros que afetam a partição de um COH (composto orgânico hidrofóbico) no ambiente, a solubilidade em água é um dos mais importantes. Moléculas altamente solúveis são rapidamente distribuídas no ciclo hidrológico. A solubilidade é comumente definida como a abundância de um soluto por unidade de volume da fase aquosa quando a solução está em equilíbrio com o composto puro em seu estado atual de agregação (sólido, líquido, gasoso), em temperatura e pressão específica (por exemplo, a 25°C e 1atm) (SCHWARZENBACH et al., 2003). E a solubilidade efetiva (S_{ef}) dos hidrocarbonetos é definida em função da fração molar na mistura e da solubilidade aquosa do composto puro.

Na Tabela 2.3 podem-se observar as propriedades dos hidrocarbonetos BTEX e HPA presentes no óleo diesel. Através da Tabela 2.3, nota-se que os policíclicos aromáticos possuem maior número de átomos de carbono do que os monoaromáticos. Em geral, quanto maior o número de átomos de carbono (ou tamanho da molécula), maior peso molecular, maior densidade, menor solubilidade em água e menor pressão de vapor do hidrocarboneto (ASTM, 1995).

O coeficiente de partição carbono orgânico/água K_{oc} é uma medida do potencial de sorção na fração orgânica presente na matriz do solo, e indica a tendência de um composto orgânico ser adsorvido no solo ou sedimento quanto em contato com a água. Este coeficiente é usado para estimar o coeficiente de distribuição (K_d) de um composto entre a matriz do aquífero e a fase aquosa quando se tem a fração orgânica total do solo (f) ($K_{oc}=K_d/ f$). O K_{oc} é uma medida importante, pois é independente das propriedades do solo, depende somente do composto. Quanto menor o K_{oc} maior o potencial de lixiviação do contaminante para a água subterrânea, seguido de um rápido transporte

através do aquífero. Dos hidrocarbonetos apresentados na Tabela 2.3 os HPA tendem a apresentar um menor potencial de mobilidade na matriz do aquífero.

A pressão de vapor e a constante da lei de Henry (K_H) são medidas da tendência de um sólido ou líquido se volatilizarem, ou seja, o potencial de partição de um composto da fase líquida para a fase de vapor. A pressão de vapor mede a tendência de um composto à evaporação de acordo com a pressão da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida. Já a constante da Lei de Henry combina pressão de vapor, solubilidade aquosa e peso molecular para caracterizar a habilidade de um composto volatilizar-se do meio aquoso ou solo úmido (SCHWARZENBACH et al., 2003). A constante da Lei de Henry (K_H) é, simplesmente, a razão de partição ar-água que caracteriza a abundância de um composto na fase gasosa em equilíbrio com a fase aquosa. Desta forma, compostos com alta pressão de vapor, se distribuirão apreciavelmente da água para o ar e possuem altos valores de K_H (JERNIGAN et al., 1990 *apud* KAIPPER, 2003). Dos compostos apresentados na Tabela 2.3, os monoaromáticos possuem alta solubilidade, e baixos valores de K_H , distribuindo-se mais na fase aquosa.

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é definido como a razão entre as concentrações de um composto dissolvidas em octanol e água, expõe a tendência do composto em particionar entre uma fase orgânica e uma fase aquosa, quanto maior K_{ow} mais hidrofóbico é o composto. O K_{ow} é uma medida do potencial de sorção na fração orgânica presente na matriz do solo, quanto menor o K_{ow} maior o potencial de lixiviação e mobilidade na água subterrânea (SCHWARZENBACH et al., 2003).

A densidade é a massa de um dado volume de óleo e está associada ao transporte vertical na água subterrânea. Os óleos combustíveis são menos densos que a água, entretanto, com a evaporação da fração leve, sua densidade tende a aumentar com o tempo (FINGAS, 2000).

A polaridade está relacionada à presença de cargas positivas e negativas, quanto maior a polaridade (compostos polares) maior a solubilidade em água (compostos hidrofílicos) (SCHWARZENBACH et al., 2003).

Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos do óleo diesel.

Hidrocarbonetos	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Densidade relativa	S _w , 25°C (mg/L)	S _{ef} , 25°C (µg/L)	Pressão de vapor (atm)	Constante da Lei de Henry (adimensional)	Log K _{ow} (25°C)	K _{oc}
Benzeno	C ₆ H ₆	78,1	0,877	1780,0	8580,0	1,25x10 ⁻¹	2,25x10 ⁻¹	2,13	8,12x10 ⁺¹
Tolueno	C ₇ H ₈	92,1	0,867	515,0	18230,0	3,75x10 ⁻²	1,74x10 ⁻¹	2,69	2,34x10 ⁺²
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,867	152,0	4640,0	1,25x10 ⁻²	3,58x10 ⁻¹	3,13	5,37x10 ⁺²
p-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,861	215,0	13110,0	1,15x10 ⁻²	2,33x10 ⁻¹	3,18	5,90x10 ⁺²
m-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,884	160,0	13110,0	1,09x10 ⁻²	2,95x10 ⁻¹	3,20	6,12x10 ⁺²
o-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,880	220,0	3620,0	1,15x10 ⁻²	2,28x10 ⁻¹	3,15	5,57x10 ⁺²
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,2	1,030	31,0	145,53	3,63x10 ⁻⁴	1,74x10 ⁻²	3,37	8,44x10 ⁺²
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,2	0,890	16,1	0,04	4,09x10 ⁻⁵	3,39x10 ⁻³	4,00	2,77x10 ⁺³
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,2	1,190	3,8	1,09	1,50x10 ⁻⁵	4,91x10 ⁻³	3,92	2,38x10 ⁺³
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,202	1,9	3,89	7,06x10 ⁻⁶	3,19x10 ⁻³	4,18	3,90x10 ⁺³
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,030	1,1	5,37	1,12x10 ⁻⁶	1,31x10 ⁻³	4,57	8,14x10 ⁺³
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,283	4,5x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	7,68x10 ⁻⁷	1,60x10 ⁻³	4,54	7,69x10 ⁺³
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,2	1,252	2,6x10 ⁻¹	3,0x10 ⁻²	8,61x10 ⁻⁸	4,17x10 ⁻⁴	5,22	2,78x10 ⁺⁴
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,3	1,271	1,3x10 ⁻¹	7,0x10 ⁻²	1,17x10 ⁻⁷	3,71x10 ⁻⁴	5,18	2,57x10 ⁺⁴
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	1,254	1,1x10 ⁻²	4,0x10 ⁻³	5,98x10 ⁻⁹	2,34x10 ⁻⁴	5,91	1,02x10 ⁺⁵
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	1,274	1,5x10 ⁻³	6,0x10 ⁻³	1,06x10 ⁻⁹	1,80x10 ⁻⁴	5,79	8,14x10 ⁺⁴
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	-	1,5x10 ⁻³	-	6,67x10 ⁻⁸	-	5,80	8,30x10 ⁺⁴
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	-	8,0x10 ⁻⁴	-	4,07x10 ⁻¹¹	6,46x10 ⁻⁶	6,00	1,21x10 ⁺⁵
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	-	3,8x10 ⁻³	-	2,10x10 ⁻¹⁰	1,86x10 ⁻⁵	6,04	1,31x10 ⁺⁵

Fonte: TPHCWG (1997); KAIPPER (2003); PALUDO (2007).

2.2. Contaminação de águas subterrâneas com hidrocarbonetos de petróleo

Nos processos de transporte dos contaminantes no meio ambiente, estes podem ser adsorvidos pelo solo, ser transferidos do solo para água, ser dissolvidos em corpos d'água, ser volatilizados do solo ou água para a atmosfera ou podem ser sorvidos do solo pela vegetação, ainda um composto pode sofrer degradação foto ou microbiológica. A habilidade de um composto se mover de uma matriz para outra é dependente das suas propriedades físico-químicas, as quais irão afetar o transporte e destino destes contaminantes (JERNIGAN et al., 1990 *apud* KAIPPER, 2003). Sendo assim, em uma contaminação, a massa total dos poluentes será distribuída entre várias fases do meio poroso (água, ar e sólidos), que compreendem as zonas insaturadas e saturadas.

Em uma contaminação com derivados do petróleo, os hidrocarbonetos podem se apresentar em quatro diferentes estados: dissolvidos na água, sorvidos na matriz do solo, volatilizados na fração gasosa, ou ainda como LNAPL (Líquido leve de fase não aquosa, em inglês, *Light-non-aqueous-phase-liquid*) (WIEDEMEIER et al., 1999). Um exemplo de cenário de derramamento superficial de contaminação por combustíveis derivados de petróleo em a migração do produto até atingir o lençol freático pode ser observado na Figura 2.1.

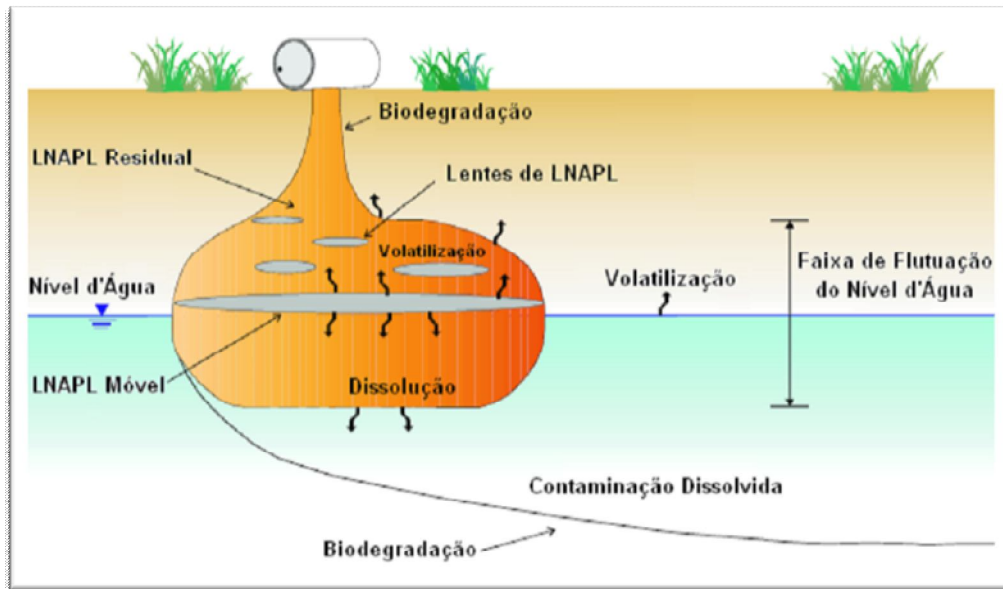


Figura 2.1 – Modelo conceitual de migração e distribuição de LNAPL na subsuperfície.

Fonte: adaptado de AFCEE (1999).

Em casos de derramamentos estão inclusos três mecanismos de transporte: infiltração do LNAPL na zona não saturada da subsuperfície através dos caminhos preferenciais sob forças de gravidade e capilaridade. Sendo menos densa que a água, uma vez que a franja capilar é atingida a massa de LNAPL tende flutuar sobre o lençol e pode espalhar-se lateralmente (pluma de contaminação). A migração e distribuição do LNAPL no ambiente são controladas por combinação de fatores que incluem: volume derramado, taxa de liberação, área de infiltração, propriedades do LNAPL (ex: densidade, viscosidade, tensões interfaciais), propriedades do solo/aquífero (ex: permeabilidade, granulometria, litologia, estratigrafia) e variações do nível do lençol freático (NEWELL et al., 1995)

2.3. Mecanismos de Intemperização de fontes de contaminação

O termo intemperismo, também referenciado como intemperização natural ou atenuação natural, refere-se a um conjunto de processos naturais, bióticos (biodegradação) e abióticos (advecção, dispersão, sorção, volatilização, dissolução), que reduzem a persistência, a mobilidade, a massa e a toxicidade dos hidrocarbonetos de petróleo liberados no meio ambiente. Os processos bióticos são processos microbianos, enquanto os processos abióticos envolvem a transferência de um

contaminante para outro meio (solo-água, solo-ar, etc), ou a redução de sua massa devido ao transporte. Estes mecanismos são responsáveis pela atenuação dos compostos sorvidos no solo e dissolvidos na água subterrânea (AFCEE, 2003).

No processo de intemperização, geralmente são os hidrocarbonetos aromáticos voláteis (BTEX) que apresentam taxas de intemperização expressivas. Os demais compostos, de maiores cadeias carbônicas, são relativamente insolúveis em água, se comparados aos BTEX. Desta forma, os hidrocarbonetos mais pesados, como os policíclicos aromáticos, ficam retidos na região da fonte por longos períodos de tempo (RICE et al., 1998 *apud* SCHNEIDER, 2005).

A dissolução é o particionamento dos compostos solúveis do LNAPL para a fase aquosa. Os compostos solúveis presentes no petróleo e derivados (o soluto) se dispersam na água (o solvente), formando uma mistura homogênea e monofásica. É o processo mais importante de decaimento da massa de hidrocarbonetos da fonte e contaminação da água subterrânea (NEWELL et al., 1995)

A volatilização é o particionamento de um composto da fase líquida para a fase gasosa. No ambiente subterrâneo os fatores que influenciam a volatilização são: pressão de vapor, temperatura, umidade e porosidade do solo, concentração do contaminante no LNAPL. Nas condições naturais a volatilização é limitada pelo processo de difusão, por meio do qual o vapor de contaminantes é transportado da interface LNAPL-ar para regiões de baixa concentração (WIEDEMEIER et al., 1999). CHIANG et al. (1989) demonstraram que menos de 5% da massa de BTEX dissolvida é perdida por volatilização na zona saturada do solo. Em função disto, o efeito da volatilização na redução do contaminante dissolvido geralmente pode ser desprezado (WIEDEMEIER et al., 1999).

A advecção é um dos mecanismos de maior influência na migração de contaminantes (MACKAY et al., 1985 *apud* SCHNEIDER, 2005). Através da advecção o soluto (contaminante dissolvido) é transportado com o fluxo da água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso (FETTER, 1994).

A dispersão hidrodinâmica é outro importante mecanismo de transporte dos compostos dissolvidos, e causa o espalhamento vertical, transversal e longitudinal da pluma de contaminação, reduzindo a concentração do soluto em função da dispersão mecânica e da difusão molecular (WIEDEMEIER et al., 1999). 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. Como resultado tem-se o movimento molecular translacional, vibracional e rotacional das moléculas num fluido (SCHNOOR, 1995 *apud* SCHNEIDER, 2005). A dispersividade é uma característica do meio poroso, representa o espalhamento do contaminante, dado um determinado comprimento de pluma. A utilização de um traçador é o método mais confiável para determinar a dispersividade, entretanto, usualmente, é determinada através de fórmulas empíricas, devido ao tempo necessário e ao custo do monitoramento.

Sorção são reações químicas, na quais contaminantes dissolvidos particionam da água subterrânea e aderem à partículas da matriz do solo, principalmente argilominerais e carbono orgânico (WIEDEMEIER et al., 1999). Os minerais de argila são os componentes que têm maior influência no processo de sorção de compostos inorgânicos dentro de um aquífero. Desta forma, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo no deslocamento dos hidrocarbonetos (SCHWARZENBACH et al., 1993 *apud* SCHNEIDER, 2005).

A biodegradação é o principal processo de redução da massa do contaminante no ambiente, consiste em reações de oxidorredução intercedidas por microorganismos. As altas concentrações encontradas na fonte representam um ambiente opoente para a sobrevivência de microorganismos, de modo que a biodegradação efetiva está relacionada às zonas de periferia, sendo limitada pela taxa de dissolução (AFCEE, 2003). Outros fatores limitantes da biodegradação são: a disponibilidade de nutrientes, oxigênio e outros receptores de elétrons, pH, umidade, pressão osmótica e área de interface disponível para a transferência de massa (YANG et al., 1995).

SEAGREN et al. (1994) e YANG e McCARTY (2000) demonstraram em seus trabalhos que, apesar dos fatores limitantes, há a ocorrência de biodegradação na fase dissolvida da fonte, observando com isto o incremento da taxa de dissolução devido ao aumento do gradiente de concentração na região da fonte. 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, acelerando a intemperização dos hidrocarbonetos do petróleo. A biodegradação de hidrocarbonetos com mais de um anel aromático obedece a mecanismos análogo à degradação dos monoaromáticos e os microorganismos capazes de degradar os HPA são amplamente encontrados no solo. No entanto, quanto maior o número de anéis, maior é o potencial recalcitrante e menor é a taxa de degradação (CHAPELLE, 2001).

2.4. Efeito do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo

O etanol tem sido utilizado no Brasil como fonte renovável de combustível com o objetivo de redução das emissões de gases do efeito estufa como o CO₂. Apesar dos benefícios da utilização desse combustível, este oxigenado tem sido reportado em diversos estudos por influenciar em contaminações subsuperficiais. Na Tabela 2.4 resumem-se os principais efeitos do etanol em águas subsuperficiais

Tabela 2.4 – 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 do incremento na taxa de transporte dos hidrocarbonetos com as águas subterrâneas.
Redução da tensão interfacial LNAPL-água e da força capilar	Alteração da distribuição do LNPL na zona não saturada. Diminuição da espessura do LNAPL na franja capilar e o aumento do espalhamento horizontal.
Limitação da biodegradação	Degradação preferencial do etanol em relação aos hidrocarbonetos e aumento da extensão das plumas de contaminação.

O efeito co-solvência do etanol é a redução da polaridade da fase aquosa, ou seja, afeta as relações de equilíbrio aumentando as concentrações de saturação dos hidrocarbonetos na água (POWERS et al., 2001a).

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são relativamente imiscíveis em água enquanto o etanol é completamente miscível na gasolina e em água. Dependendo da concentração de etanol disponível no meio, gasolina e água podem tornar-se completamente miscíveis formando um líquido de fase única (POWERS et al., 2001b).

CORSEUIL et al. (2004) avaliou o aumento da solubilidade do benzeno (29%), tolueno (34%), o-xileno (80%), naftaleno (135%) e fenantreno (230%) para uma mistura de óleo diesel comercial brasileira e 20% de etanol (em volume). Tais resultados indicam que um percentual alto de etanol pode aumentar potencialmente a solubilidade dos solutos BTEX no aquífero. O efeito co-solvência foi maior para os compostos mais hidrofóbicos.

A presença de etanol nas águas subterrâneas pode retardar a degradação dos hidrocarbonetos presentes. Alguns estudos confirmaram que os microorganismos presentes degradam preferencialmente o etanol, aumentando assim o tempo de permanência do contaminante no solo ou avançando a pluma de contaminação no lençol freático (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996). Em uma avaliação de riscos ecotoxicológicos, a preferencial degradação do etanol em relação aos hidrocarbonetos, faz com que aumente a possibilidade da pluma de contaminação atingir os pontos de exposição mais afastados da fonte (SCHNEIDER, 2005).

O óleo diesel possui alta porcentagem de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e também apresenta alta concentração de policíclicos aromáticos (HPA), compostos estes com alto peso molecular e menor solubilidade em água, diferenciando assim o seu comportamento no aquífero e também a sua maior resistência à biodegradação. Todos os compostos orgânicos contidos no solo representam fonte de carbono e energia para o crescimento microbiano. Através dos processos de degradação dos hidrocarbonetos ocorre um aumento da população microbiana e conseqüentemente um aumento da taxa de degradação dos contaminantes, porém, a presença de etanol faz com que a degradação dos hidrocarbonetos seja interrompida e a degradação do etanol ocorra preferencialmente.

Além disso, observa-se a redução da sorção dos hidrocarbonetos do petróleo na fase dissolvida. Os contaminantes orgânicos podem ser restringidos na presença do

etanol devido à diminuição da polaridade da fase aquosa. 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 (SCHNEIDER, 2005).

E também, pode ocorrer a interferência na migração dos hidrocarbonetos na zona não saturada. As características hidrofílicas do etanol, na zona não saturada do solo, podem reduzir a tensão superficial LNAPL e a tensão interfacial LNAPL-água, alterando a natureza do fenômeno da capilaridade, afetando a infiltração e a distribuição do LNAPL no ambiente subterrâneo (McDOWELL e POWERS, 2003).

2.5. Avaliação da intemperização

A atenuação natural inclui uma variedade de processos físicos, químicos e/ou biológicos que agem sem intervenção humana para reduzir a massa ou concentração dos contaminantes na água subterrânea. Nesses processos incluem a biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização, química ou biológica estabilização, transformação ou destruição do contaminante (NEWEEL et al., 2002). A redução de massa que envolve o processo microbiano é a biodegradação, que está relacionada com uma determinada cinética.

Informações sobre a cinética de degradação de compostos químicos são de extrema importância porque possibilitam estimar a persistência dos contaminantes no ambiente, prever suas concentrações em um dado tempo de modo a determinar a possibilidade de completa degradação destes compostos, caracterizar a tendência das plumas de contaminação (encolher, expandir ou mostrando pouca variação) e estimar o tempo necessário para a remediação da área antes que atinjam sítios de exposição aos organismos (NEWEEL et al., 2002).

Diversos métodos gráficos e computacionais são utilizados para determinar a ordem e a velocidade de uma reação, sendo de suma importância conhecer as variáveis envolvidas no processo e os efeitos de temperatura (CHAPRA, 1997). Os métodos paramétricos são aplicados quando se conhece a distribuição que gerou os dados, admite-se ainda que a distribuição pode ser expressa analiticamente.

As reações cinéticas são consideradas métodos paramétricos e podem ser expressas quantitativamente pela lei da ação das massas (Equações 2.1 e 2.2) (CHAPRA, 1997).

$$\frac{dC_A}{dt} = -KC_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{Equação 2.1}$$

$$n = \alpha + \beta \quad \text{Equação 2.2}$$

C_A : concentração do composto A (moles/L);

C_B : concentração do composto B (moles/L);

α : coeficiente em relação ao composto A;

β : coeficiente em relação ao composto B;

K : coeficiente de biodegradação (unidade depende de α e β);

n : ordem global da reação (inteiro ou fracionário).

Esta relação é chamada lei das proporções, em que a reação depende, proporcionalmente, do produto da temperatura dependente da constante K (e a função das concentrações dos contaminantes $f(C_A, C_B, \dots)$), o aumento das concentrações está associado à ordem da reação. A equação pode ser simplificada para somente um contaminante, e a Equação 2.1 é reduzida na Equação 2.3 (CHAPRA, 1997).

$$\frac{dC}{dt} = -KC^n \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde C é a concentração do único composto e n a ordem da reação.

Com dados de campo é comum o surgimento de situações em que não se tem o conhecimento da distribuição dos dados ou mesmo possui uma distribuição não normal. A alta dispersão ou até mesmo assimetria, ou ambos, fazem com que o tratamento com os dados seja dificultado. Muitos casos destes existem técnicas de transformações nos dados que produzem novos resultados cuja distribuição se aproxime da normal. Outras vezes os dados existentes não permitem o cálculo de uma função como à cinética para representar a intemperização de fonte dada a oscilação constante dos mesmos. Caso isto não seja possível as técnicas não-paramétricas são uma alternativa para análise estatística, estes são menos restritivos do que os testes paramétricos, pois dispensam a normalidade dos dados (ROSSI, 2008), e permitem avaliar uma tendência, ainda que não seja possível atribuir um

valor (como no caso do coeficiente de cinética) que seria o caso dos métodos paramétricos. Um exemplo de teste não-paramétrico é o teste de Mann-Kendall, na qual é analisado se as tendências de aumento ou diminuição das concentrações são significativas dentro do intervalo de tempo analisado.

2.6. Valores de referência e legislação vigente para monoaromáticos e policíclicoaromáticos

O controle e a fiscalização da qualidade dos solos e da água subterrânea tem sido importante nos últimos anos devido o aumento da demanda dos recursos hídricos subterrâneos para o abastecimento público. Os órgãos ambientais internacionais, visualizando a problemática, criaram programas de prevenção e controle de contaminação de águas subterrâneas, com os quais buscam identificar os principais problemas de poluição desses ambientes e preparar subsídios tecnológicos para avaliação e prevenção, a fim de proteger a saúde pública (MAZZUCO, 2004).

Em geral, os valores orientadores são definidos com base no risco a saúde humana de acordo com um cenário genérico de exposição, considerando as condições mais conservadoras possíveis: (i) admite-se que o receptor está imediatamente sobre a fonte de contaminação, ou seja, onde se verificam as maiores concentrações; (ii) são consideradas todas as vias de exposição, ou seja, os caminhos de ingresso do contaminante no organismo: ingestão de solo/água, inalação de vapores/particulados e contato dérmico; (iii) para substâncias carcinogênicas o risco admitido para a saúde humana é de 10^{-4} a 10^{-6} significando que existe a possibilidade de ocorrer um caso adicional de tumor letal em cada 10.000 a 1 milhão de pessoas (CETESB, 2006).

A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa para avaliação de contaminação, a partir da formalização da “Lista Holandesa”, uma lista de valores orientadores utilizadas nas avaliações de risco em áreas contaminadas. Os valores orientadores são derivados de modelagens de avaliação de risco e consideram os efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos, sendo utilizados para enquadrar o solo e águas subterrâneas em níveis de qualidade (CASARINI et al., 2001).

No Brasil, foi estabelecida, em 2004, a Portaria N° 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de

potabilidade. E no ano passado, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA instituiu a Resolução N^o 396, de 03 de abril de 2008 (CONAMA, 2008), em que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Os valores determinados em cada parâmetro são subdividido em Valores Máximos Permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes e os limites de quantificação praticáveis (LQP), considerados como aceitáveis para aplicação desta Resolução. Essa Resolução não se aplica ao Estado de Santa Catarina, pois a aplicação depende do enquadramento dos recursos hídricos, ainda não realizada no Estado.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB determina na Metodologia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, uma lista de valores orientadores para diagnosticar a necessidade de proceder à avaliação de risco específica para o local. A lista dos Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2005) foi elaborada pelo princípio da “aptidão para o uso” e propõe três níveis de valores orientadores: (i) valor de referência de qualidade (VRQ), (ii) valor de prevenção (VP), (iii) valor de intervenção (VI).

O VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea. O VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. E o VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico (CETESB, 2005).

Na Tabela 2.6, encontram-se os valores orientadores nacionais para os HPA, Portaria N^o 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), Resolução CONAMA N^o 396 (CONAMA, 2008) (valores máximos permitidos para consumo humano) e os Valores de Intervenção Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Dentre as listas internacionais, foram consultados os Valores de Intervenção, na qual acima destes valores existem riscos a saúde humana e para o meio ambiente, da “Lista Holandesa” (MINISTRY OF VRON, 2008) para

comparação com os valores de orientação nacionais. Foi considerado um teor de argila de 25% e 10% de matéria orgânica.

Tabela 2.6 Valores de concentração orientadores nacionais e internacionais para os HPA nas águas subterrâneas.

Compostos	Fenantreno	Naftaleno	Benzo(a) antraceno	Criseno	Benzo(k) fluoranteno	Benzo(a) pireno	Dibenzo(a,h) antraceno	Indeno(1,2,3- c,d)pireno
Legislações	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)	(µg/L)
CETESB (2005)	140	140	1,75			0,7	0,18	0,17
CONAMA 396 (2008)			0,05	0,05	0,05	0,05		0,05
Portaria 518 (2004)						0,7		
Lista Holandesa (2008)	5	70	0,5	0,2	0,05	0,05		0,05

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo é baseado em um banco de dados pertencentes ao Projeto Ressacada, um projeto de parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a Petrobrás iniciado em 1994 com o objetivo de estudar o comportamento dos combustíveis em casos de derramamentos. No escopo deste projeto, foi realizada a liberação controlada de diesel em duas áreas distintas: uma com diesel puro e outra com diesel e etanol, em dezembro de 2000. Este banco de dados foi disponibilizado para este trabalho de conclusão de curso e, neste período, foi realizada mais uma análise para acompanhamento da intemperização das fontes de diesel e diesel com etanol em fevereiro de 2009, na qual teve a participação da autora deste trabalho.

3.1. Localização da área de estudo

O local de estudo é o Campo Experimental Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) que fica situado em Florianópolis, no bairro da Tapera, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz, cuja área é de 5.600 m² em região plana com cotas variando de 0,1m a 0,5m em relação ao nível do mar (FIGURA 3.1).

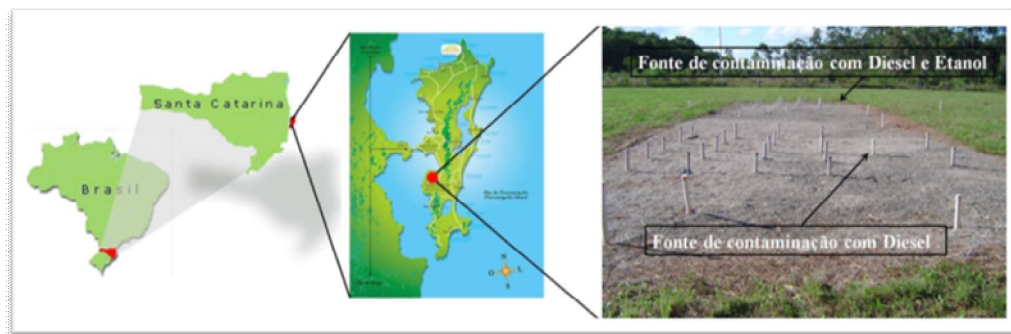


Figura 3.1 – Localização da área experimental.

3.2. Fonte de contaminação

Em 17 de dezembro de 2000, foram realizadas duas fontes de contaminação (cavas de 1m de comprimento x 1m de largura x 1m de profundidade), no nível do lençol freático. Em uma das fontes foram liberados 20 litros de óleo diesel puro (poço D3) e em outra, 20 litros de óleo diesel e 20 litros de etanol (poço DE3), adquiridos em posto automotivo próximo a UFSC (FIGURA 3.2).

Em ambas as fontes foram adicionadas uma solução contendo 750 g de brometo de potássio (KBr). O íon brometo foi utilizado como elemento traçador, por não sofrer degradação ou retardo e por não estar presente em concentração significativa na água subterrânea do local do experimento. O traçador permite indicar a direção do fluxo da água subterrânea e, também, mostrar qualitativamente que o processo principal da atenuação natural, pode estar ocorrendo com os contaminantes na área em estudo.

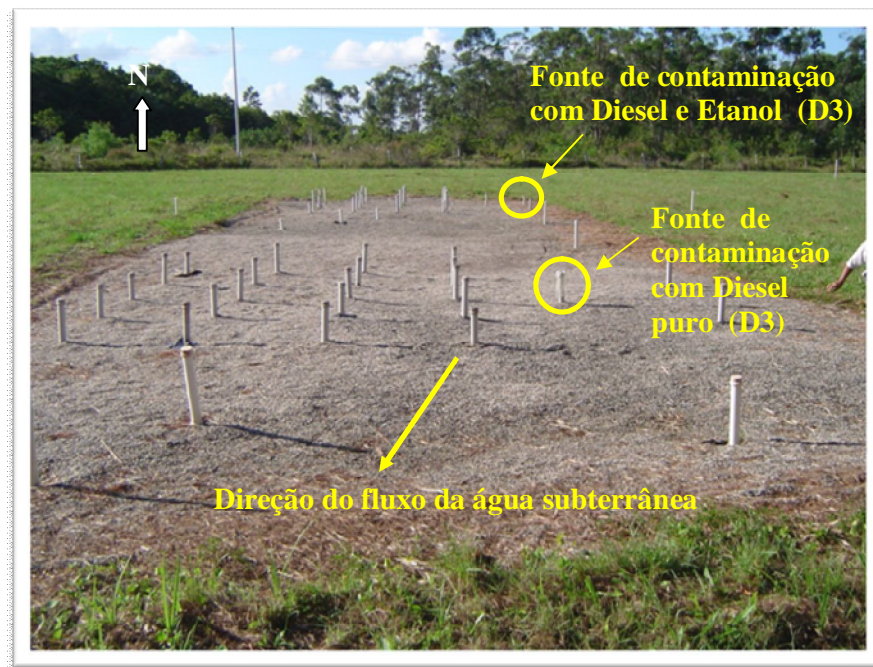


Figura 3.2 – Fontes de contaminações com óleo diesel puro e diesel e etanol.

Inicialmente, nessa área foram instalados 46 poços de monitoramento, cada poço possui 4 níveis de monitoramento (pontos amostrais) em profundidades de 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 metros em relação ao nível do terreno. Devido a algumas variações observadas no fluxo da água subterrânea após a contaminação, foram construídos poços adicionais: 6 poços em agosto de 2004 e 13 em setembro de 2006, conforme ilustrado na Figura 3.3. Ainda na Figura 3.3, estão destacados os poços das regiões das fontes que foram monitorados durante este trabalho de conclusão de curso e analisados em laboratório em 2009. Na área com diesel puro foi analisado a fonte de contaminação (poço D3) e os poços adjacentes (D4 e D5) e na área com diesel e

etanol foram considerados a fonte de contaminação (poço DE3) e os poços (DE4, DE5, DE9b e DE9c).

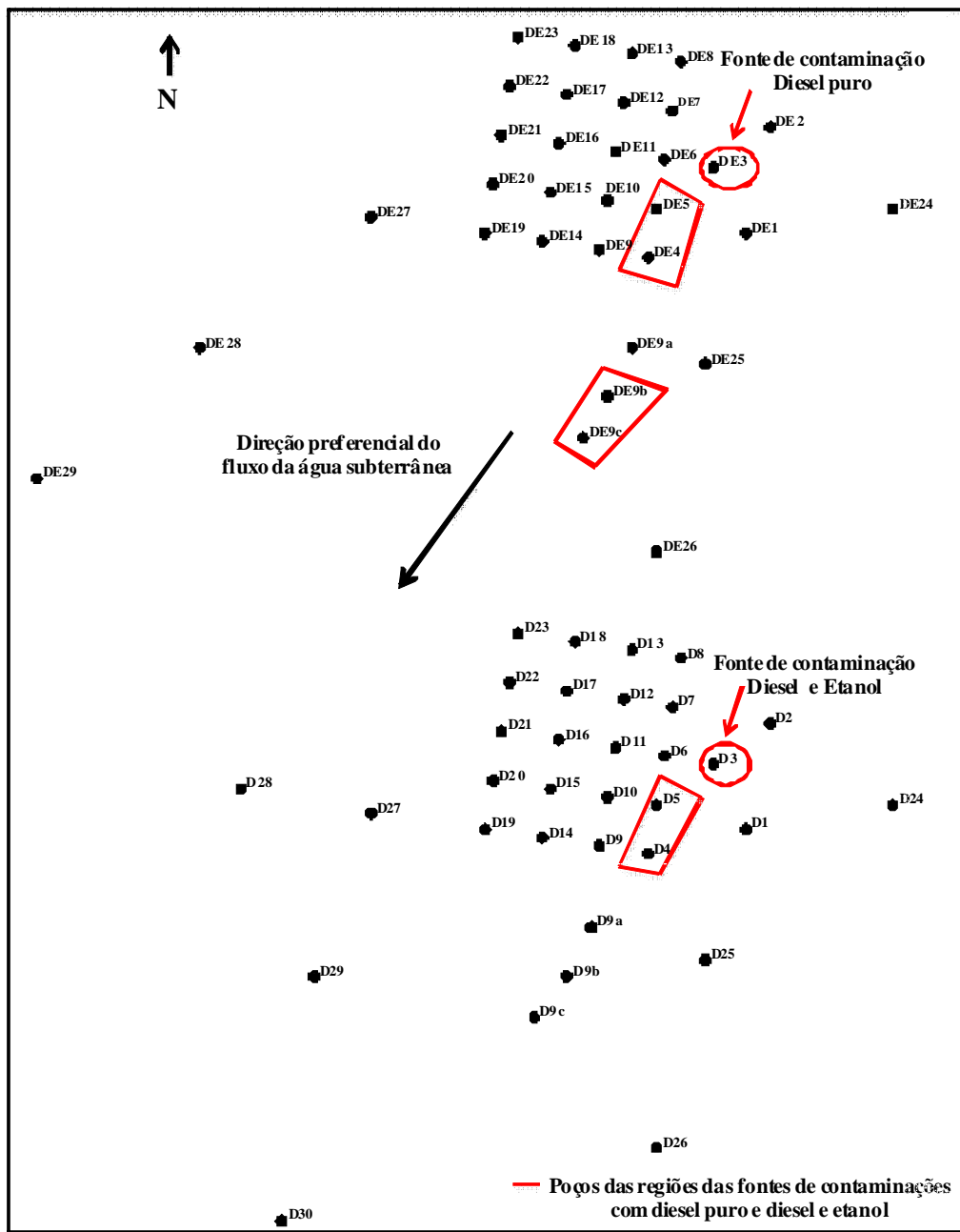


Figura 3.3 - Mapa de distribuição dos poços de monitoramento nas áreas experimentais de Diesel e Diesel com Etanol.

3.3. Caracterização da área em estudo

A caracterização da área experimental apresentada consiste na compilação das informações disponíveis em trabalhos anteriores realizados na Fazenda Experimental da Ressacada por diversos autores.

3.3.1 Hidrogeologia

Os parâmetros hidrogeológicos da área experimental foram determinados por meio de experimentos de campo, de laboratório e levantamento topográfico planialtimétrico. O solo foi caracterizado na camada da subsuperfície como areia fina, cinza, com granulometria uniforme e teor de silte e argila menor que 5%. Também foi realizada a análise da porosidade efetiva (n_e) do solo saturado, quantificada em 20%, conforme análise realizada no Laboratório de Solos da UFSC. A condutividade hidráulica média é de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s, obtida de 3 ensaios de carga em níveis variados em uma área experimental próxima (ensaios realizados por Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda) (NUNES, 2006).

3.3.2 Solo e água subterrânea

Para a caracterização geoquímica da água subterrânea foram coletadas amostras de solo saturado para análise do teor de carbono orgânico total e nutriente. As análises foram realizadas no Laboratório da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC).

As caracterizações do solo e da água subterrânea foram realizadas em diferentes pontos amostrais. As amostras de 62 solos foram coletadas nas seguintes profundidades: 0,82; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 metros para análise de carbono orgânico total e de nutrientes (cálcio, magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, enxofre, cobre e alumínio). Os resultados mostraram baixo teor de carbono orgânico de 0,06%, e baixas concentrações de nutrientes. As concentrações médias encontradas nas amostras de solo foram: cálcio - 0,2 mg/L; magnésio-0,1 mg/L; manganês- 0,7 ppm; alumínio – $0,4 \text{ Cmol/dm}^3$; potássio- 5ppm; sódio –traços; ferro total- 0,035 %; cobre- 0,005 ppm; enxofre- 0,01% (FERNANDES, 2002) .

As análises das amostras da água subterrânea, antes da contaminação, coletadas nas profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros estão apresentados na Tabela 3.1 (PALUDO, 2007; NUNES, 2006).

Tabela 3.1 – Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.

Parâmetros	Valores medidos
Temperatura	17-24°C
pH	5,0-5,3
Potencial de oxidação-redução	+32 - +169 Mv
Oxigênio dissolvido	5 – 8 mg/L
Nitrato	0,05 – 0,137 mg/L
Sulfato	0,3 – 4,3 mg/L
Sulfeto	0,006 – 0,012 mg/L
Ferro II	0 – 1,64 mg/L
Fosfato	0,05 – 0,54 mg/L
Metano	< 0,01mg/L
Alcalinidade	4 – 30 mg/L

3.3.3 Fluxo da água subterrânea

Estudos do Departamento de Ciências Agrárias da UFSC indicaram que o aquífero é livre e o fluxo da água subterrânea é radial devido à localização das águas superficiais e dos sistemas de drenagem que servem como áreas de descarga dos aquíferos em períodos de estiagem e recarga em períodos de precipitação (AMORIM, 2004).

Em novembro de 2000, estudos de geofísica, pelo método do potencial espontâneo, monitorando três piezômetros multiníveis alocados ao redor da área experimental, indicaram um deslocamento preferencial do fluxo da água subterrânea na direção Leste-Oeste a partir da fonte de contaminação. No entanto, após um contínuo monitoramento dos piezômetros entre o período de maio de 2001 a abril de 2002 e com o auxílio do traçador Brometo de Potássio (KBr), utilizado como simulador de fluxo, observou-se que a direção preferencial do fluxo da água subterrânea teve uma alteração seguindo a direção preferencial do fluxo da água subterrânea no sentido Nordeste-Sudoeste, logo, necessitou-se a instalação de novos poços de monitoramento para termos um real acompanhamento dos contaminantes.

Empregando o Método da Triangulação (FETTER, 1994) às leituras dos níveis piezométricos, KULKAMP (2003) constatou que a variação da direção do fluxo da água subterrânea na área experimental teve uma alteração de 74°. A velocidade

intersticial foi estimada na ordem de 6,6 m/ano, obtida pelo ajuste dos dados hidrológicos e das concentrações de brometo (observadas 1 ano e 5 meses após o derramamento) com o uso do modelo. Na Figura 3.2 pode-se observar a direção preferencial do fluxo da água subterrânea determinada no período de maio de 2001 a abril de 2002.

A cada leitura dos piezômetros, verificou-se a direção de fluxo da água seguindo a metodologia de triangulação recomendada por FETTER (1994). Com isso, determinou-se graficamente a variação do fluxo da água subterrânea. Essas variações são provocadas pelas flutuações do nível piezométrico que alteram o gradiente hidráulico. Os dados da concentração de brometo nos diversos pontos da área de controle, assim como os dados hidrogeológicos, foram aplicados em um modelo matemático para obtenção dos parâmetros de fluxo da água subterrânea. O modelo utilizado foi o BIOSCREEN Versão 1.3 - Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural (*Air Force Center for Environmental Excellence*). O objetivo do uso do modelo foi encontrar o valor real médio da velocidade intersticial nesta área (PALUDO, 2007; KULKAMP, 2003).

3.3.4 Pluviometria

O índice pluviométrico pode influenciar no nível do lençol freático (recarga do aquífero) e conseqüentemente, propiciar uma diluição nas concentrações dos contaminantes na subsuperfície (KULKAMP, 2003). Os dados de precipitação foram obtidos do Ajardinado Meteorológico do Departamento de Controle do Espaço Aéreo da Base Aérea de Florianópolis, localizado no Aeroporto Hercílio Luz, próximo da área experimental. A precipitação média anual no período de 2000 a março de 2008 é de 1458,0 mm. A Figura 3.4 mostra a precipitação total mensal no período de novembro de 2000 a março de 2008. A área experimental é recoberta com lona impermeável, a fim de simular o caso dos postos de serviço automotivos, onde os tanques de armazenamento estão sob um piso de concreto impermeável. Desta forma, a recarga ocorre somente nas adjacentes.

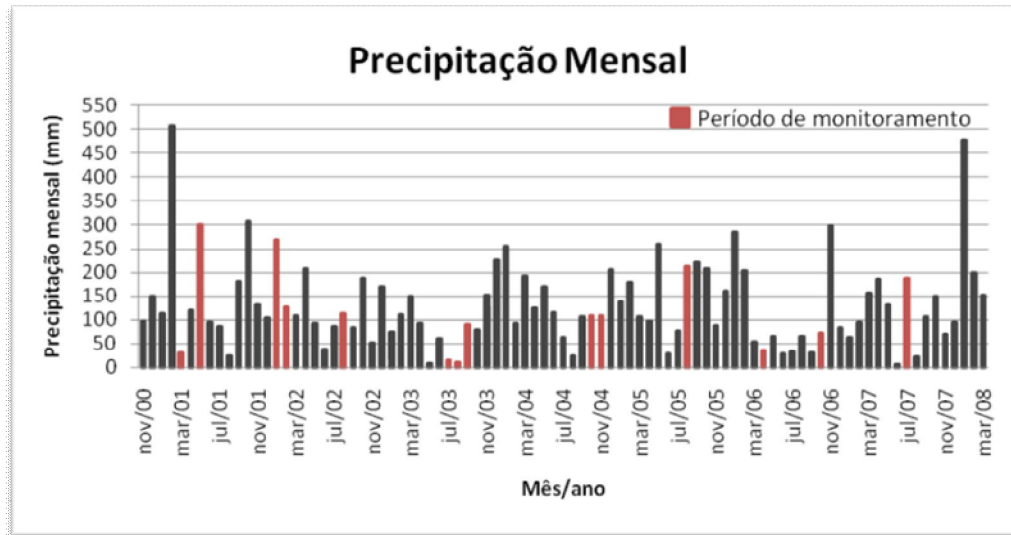


Figura 3.4 – Precipitação mensal na Fazenda Ressacada.

3.3.5 Monitoramento

Para o monitoramento dos processos de atenuação natural da pluma de contaminação de óleo diesel e diesel e etanol, foram coletadas amostras de água subterrânea dos poços de monitoramentos. Desde a liberação dos combustíveis, em dezembro de 2000 até fevereiro de 2009 foram realizados 13 monitoramentos na área do diesel puro e 10 na área de diesel com etanol. O banco de dados disponibilizado é correspondente ao monitoramento de 8,17 anos, pertencentes ao Projeto Ressacada.

Na Tabela 3.2 é mostrado o cronograma de coleta, o número de poços monitorados (P.M.) em relação ao total de poços instalados (P.I.) no período das coletas e o número de poços monitorados (P.M.) em relação aos poços da região da fonte (P.F.).

Tabela 3.2 – Monitoramentos realizados nas áreas experimentais.

Diesel (D)					Diesel com etanol (DE)				
Coleta	Período	Anos	P.M./ P.I.	P.M./ P.F.	Coleta	Período	Anos	P.M./ P.I.	P.M./ P.F.
1	Mar/01	0,25	3/23	1/3	1	Mar/01	0,25	3/23	1/5
2	Jun/01	0,50	13/23	2/3	2	Mai/01	0,42	13/23	2/5
3	Jan/02	1,08	16/23	3/3	3	Jan/02	1,08	16/23	3/5
4	Ago/02	1,67	23/23	3/3	4	Mai/02	1,42	18/23	3/5
5	Jul/03	2,58	12/23	3/3	5	Out/04	3,83	16/26	5/5
6	Ago/03	2,67	4/23	3/3	6	Ago/05	4,67	25/26	3/5
7	Set/03	2,75	4/23	3/3	7	Abr/06	5,33	23/26	3/5
8	Nov/04	3,92	26/26	3/3	8	Out/06	5,83	11/32	3/5
9	Ago/05	4,67	25/26	3/3	9	Jul/07	6,58	32/32	5/5
10	abr/06	5,33	22/26	2/3	10	Fev/09	8,17	3/32	5/5
11	Out/06	5,83	11/33	3/3					
12	Jul/07	6,58	32/33	3/3					
13	Fev/09	8,17	3/33	3/3					

3.3.6 Procedimentos de Coletas

As amostras foram coletadas utilizando bombas peristálticas Milan, modelo 601 e Millipore Easy-Load. Para sucção das amostras, em cada poço foi usada uma mangueira *Masterflex® Tygon*, que não reage com os hidrocarbonetos componentes do óleo diesel. Foi utilizado um analisador de água *Micropurge® FlowCell* modelo MP20 para determinação em campo da temperatura, pH, condutividade, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido. Todos os equipamentos utilizados na coleta de amostras foram montados, limpos e calibrados previamente em laboratório conforme as especificações do fabricante.

As amostras eram transferidas diretamente para três tipos de frascos de coleta: (i) 1 frasco de vidro de 40 mL com tampa plástica e septo de teflon contendo o conservante HCl (1 mol/L) para manter o pH < 2 a fim de inibir a atividade microbiana, estas amostras eram destinadas as análises de BTEX e etanol; (ii) 2 frascos âmbar de 300 mL com tampa plástica e tampulho plástico recoberto com teflon, um para as análises de HPAs (contendo o conservante tiosulfato de sódio, Na₂S₂O₃ 0,008%) e o outro para as demais análises físico-químicas (brometo, Fe II, sulfeto, sulfato, acetato, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato, acidez e alcalinidade).

A água era colocada, cuidadosamente, nos frascos para evitar a aeração das amostras e os fracos preenchidos totalmente, para evitar perdas por volatilização. As amostras foram analisadas em, no máximo, até 7 dias após a coleta. No caso dos

HPAs as amostras foram extraídas em, no máximo, 7 dias após a coleta e analisadas em até 40 dias após a extração. Todas as amostras após a coleta eram mantidas sob refrigeração (4°C) até análise (USEPA, 1996).

3.3.7 Análise química

HPA

As amostras de HPA foram extraídas com diclorometano pelo método de extração líquido-líquido em funil de separação, Método 3510B (USEPA, 1996). O extrato final foi concentrado em 1 mL com fluxo de nitrogênio. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6890N, equipado com detector por ionização em chama (FID) pelo método 8015B da EPA. As separações ocorreram em uma coluna capilar HP- 5 (5% difícil e 95% dimetilpolisiloxano) de 30 m x 0,53 mm de espessura do filme de 1 µm com a seguinte programação de temperatura no forno: temperatura inicial de 70°C com taxa de aquecimento 6°C/minuto até 200°C, seguido de 12°C/minuto, até 300°C e isoterma de 2 minutos. Gases: fluxo de H₂: 30 mL/minuto, fluxo de ar: 300mL/minuto, fluxo make-up (H_e): 30mL/minuto. A quantificação dos HPA foi realizada pelo método da padronização externa. Software Che,Station, versão (A.10.02). Os limites de detecção para os HPA (razão sinal-ruído de 3:1) foram: naftaleno (4µg/L), acenaftileno (5µg/L), acenafteno (6µg/L), fluoreno (6µg/L), fenantreno (7µg/L), antraceno (7µg/L), fluoranteno (7µg/L), pireno (7µg/L), benzo(a)antraceno (9µg/L), criseno (12µg/L), benzo(b)fluoranteno (7µg/L), benzo(k)fluoranteno (7µg/L), bem(a)pireno (7µg/L). O padrão utilizado para os HPAs foi: PAH-Mix 9 da empresa Ehrenstorfer GmbH.

3.4. Análise dos dados experimentais

3.4.1 Tratamento estatístico

Em virtude do grande número de amostras e resultados, para uma maior compreensão, foi necessário utilizar nesta etapa conhecimentos de estatística descritiva, com a ajuda do *Software Statistica 6.0*, por meio do qual foram feitos gráficos de dispersão e do diagrama de caixa (*boxplot*) para a interpretação dos resultados obtidos.

Os gráficos diagramas de caixa apresentam 5 valores para um dado conjunto de dados: os valores máximo e mínimo, a mediana (Md), e o primeiro ($Q1$, 25%) e o terceiro ($Q3$, 75%) quartil. Conforme ANDRADE e OGLIARI (2004) o objetivo do uso da mediana e dos quartis, é obter informações sobre a forma, o valor representativo, a dispersão e os valores discrepantes da distribuição dos dados observados. Além disso, sabe-se que a média e o desvio padrão são afetados, de forma exagerada, por valores extremos (valores altos ou baixos), e portanto não representam bem a realidade dos fatos. Desta forma, a mediana (Md) divide um conjunto de dados ao meio, onde 50% dos valores se posicionam abaixo da mediana, e 50% dos valores se posicionam acima da mediana.

Os quartis estão estritamente ligados à definição de mediana, pois estes são definidos como os divisores de um conjunto de dados em 4 partes iguais, sendo que aproximadamente 25% dos dados serão inferiores ao primeiro quartil, 50% dos dados ocupam posição inferior ao segundo quartil (Md), e aproximadamente 75% dos dados ocupam posição inferior ao terceiro quartil, o que significa que 25% dos valores estão localizados em posição superior ao $Q3$. A Figura 3.5 apresenta um típico gráfico diagrama de caixa (ANDRADE e OGLIARI, 2004).

A análise estatística permitirá cumprir com os objetivos: comparar a variação de concentração ao longo do tempo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de duas fontes distintas, a primeira com óleo diesel puro e a outra, com óleo diesel e etanol e analisar a influência do etanol na intemperização dos HPA presentes nas duas fontes supracitadas: diesel puro e diesel com etanol (Item 1.2). Os diagramas de caixa dos poços monitorados da região da fonte explicitarão a evolução das concentrações ao longo do tempo para as duas áreas analisadas (diesel puro e diesel com etanol), assim como a sua comparação subsidiará o estudo da influência do etanol na avaliação da biodegradação.

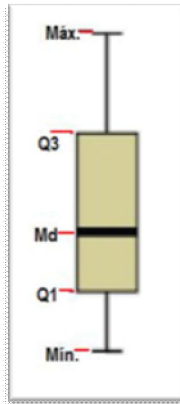


Figura 3.5 – Diagrama de caixa.

3.4.2 Avaliação da intemperização

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 de LNAPL, resultando na transferência de massa de contaminantes para a água subterrânea (SCHNEIDER, 2005). Este mecanismo afeta a substância sem alterar sua composição química. Entretanto, uma substância pode sofrer transformações químicas e bioquímicas (CHAPRA, 1997).

A partir de uma análise prévia dos dados de campo existentes (Tabelas A.1 e A.2 Anexo A), não foi possível calcular a cinética de biodegradação, pois há uma oscilação dos valores de concentração e não se observa períodos de biodegradação nas duas áreas em estudo (diesel e diesel e etanol), fato confirmado por um valor de coeficiente de correlação (R^2) muito reduzido. É possível que a utilização dos maiores valores de concentrações da fonte tenha incorporado os compostos ainda não dissolvidos e por isso, não foi possível avaliar a cinética. Talvez, para níveis mais inferiores (4 m), onde compostos na fase livre são mais difíceis de serem encontrados, seja possível avaliar a cinética. Porém, como a intenção é verificar a biodegradação na fonte em todos os níveis, optou-se por analisar a tendência de diminuição ou aumento da concentração através do teste não-paramétrico de Mann-Kendall. A vantagem da utilização desse método em relação aos métodos estatísticos paramétricos está no fato em que a análise independe da distribuição de frequência

dos dados ou que sejam realizadas transformações dos dados, em caso de não normalidade (SCHNEIDER, 2005).

Neste estudo o método estatístico de Mann-Kendall foi empregado na determinação da existência de tendência de aumento ou diminuição da concentração dos compostos estudados na análise de 4 a 10 variáveis, concentrações dos compostos, cada uma em um tempo determinado. O método é exemplificado através da Figura 3.6, em que foram analisados cinco eventos de concentração de um determinado contaminante. O método consiste na comparação seqüencial do evento 1 com o evento 2, e em seguida é comprado 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 do contaminante foi ocupada com valores, 1, 0 ou -1 em função das seguintes comparações:

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

Em que x_i é o valor é o 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 (WISCOSIN, 2003).

	Evento Amostra 1	Evento Amostra 2	Evento Amostra 3	Evento Amostra 4	Evento Amostra 5	
Concentração	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 de Mann-kendall (S) = -5

Figura 3.6 – Análise de tendência pelo método estatístico de Mann-Kendall.

Fonte: Adaptado de WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES (2003).

Para valores estatísticos de Mann-Kendall (S) maiores que zero os dados apresentam tendência de aumento de concentração (evento analisado) com nível de confiança superior a 90%. Caso o valor de S seja nulo, não há hipótese de tendência, e neste caso deve ser analisado o coeficiente de variação (CV) (razão entre o desvio padrão e a média aritmética da concentração de cada evento). Se CV for menor ou igual a 1, a fonte é considerada não intemperizada. Quando os valores de S são negativos existe a possibilidade de tendência de diminuição da concentração, mas deve ser verificado a Tabela 3.3, na qual para o número de variáveis analisadas (n), é estipulado um valor máximo para o valor estatístico de Mann-Kendall ($S_{m\acute{a}x}$) conforme o nível de confiança determinado (90% o valor de α é igual a 0,1 (1-0,9) e 80%, α é igual a 0,2 (1-0,8)). Caso o valor estatístico de Mann-Kendall (S) seja maior que o $S_{m\acute{a}x}$ deve-se analisar o coeficiente de variação (CV).

Tabela 3.3 – Tabela para valor estatístico de Mann-Kendall (S) negativo.

n	Faixa de S	$S_{m\acute{a}x} \alpha=0,1$	$S_{m\acute{a}x} \alpha=0,2$
4	-6 a +6	-6	-4
5	-10 a +10	-7	-5
6	-15 a +15	-8	-6
7	-21 a +21	-10	-7
8	-28 a +28	-11	-8
9	-36 a +36	-14	-10
10	-45 a +45	-16	-11

O teste de Mann-Kendall foi aplicado aos dados de variações das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) ao longo do tempo das duas áreas da fonte contaminada com diesel puro e diesel e etanol através de uma planilha eletrônica *Microsoft Excel* com a rotina de Mann-Kendall implementada pelo Wisconsin-DNR Remediation and Redevelopment Program (WISCONSIN DNR, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados deste trabalho são referentes a um banco de dados superior a 8 anos (98 meses) de monitoramento de campo de dois derramamentos controlados de óleo diesel e diesel e etanol. A autora deste trabalho participou da última coleta realizada em fevereiro de 2009. Através do estudo deste banco de dados foi realizado o tratamento estatístico das variações de concentrações de HPA_{total} , benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, antraceno e criseno na região da fonte dos dois experimentos e como não foi possível calcular a cinética de biodegradação com os dados existentes, conforme comentado no item 3.4.2, foi analisado a tendência de biodegradação dos compostos supracitados pelo método estatístico de Mann-Kendall conforme tabela implementada por WISCONSIN DNR (1999).

A escolha destes compostos foi devido à persistência deles na região da fonte e o cruzamento dos compostos monitorados com as legislações vigentes, Portaria do Ministério da Saúde N° 518 (BRASIL, 2004) e Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo (CETESB, 2005). Verifica-se que os compostos: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno e naftaleno são legislados pela CETESB (2005). O único legislado pela Portaria do Ministério da Saúde N° 518 (BRASIL, 2004) é o benzo(a)pireno, cujo valor orientador é o mesmo utilizado pela CETESB (2005). Para o criseno adotou-se o limite estabelecido pela Resolução CONAMA N° 396 (2008), já que a CETESB (2005) não previu para o mesmo valor orientador. Para os policíclicos aromáticos totais (HPA_{total}) os compostos avaliados nas duas áreas foram: naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno.

Na área com diesel foi estabelecido como poços da região da fonte o D3 (fonte de contaminação) e os poços adjacentes (D4 e D5) e na área contaminada com diesel e etanol os poços são o DE3 (fonte de contaminação), DE4, DE5, DE9b e DE9c (FIGURA 4.1). Os poços DE9b e DE9c foram analisados, ainda que distantes da fonte, devido a suas altas concentrações, nas coletas anteriores. As Tabelas A.1 e A.2 do Anexo A mostram as concentrações máximas encontradas em cada ano de

monitoramento considerando a região da fonte como um todo da área contaminada com diesel e diesel e etanol.

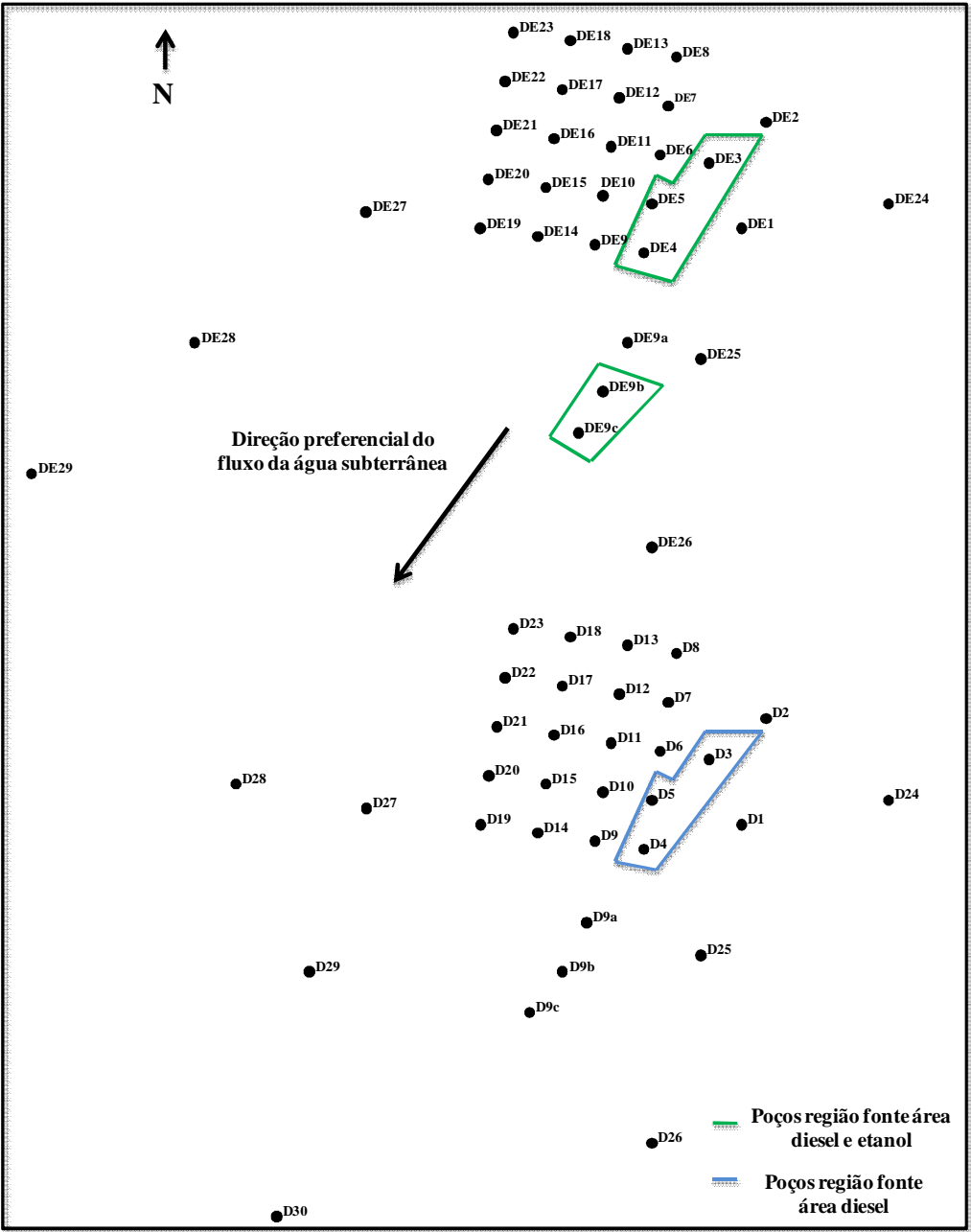


Figura 4.1 – Poços da região da fonte de contaminação com diesel e etanol (DE3, DE4, DE5, DE9b, DE9c) e com diesel puro (D3, D4 e D5).

4.1. Tratamento estatístico dos dados

Para análise estatística e resumo dos dados observados foi utilizado o programa *Statistica 6.0*, na qual, para a construção dos gráficos diagrama em caixa, foram empregados os percentis (25% e 75%), a mediana, além dos valores mínimos e máximos encontrados nos poços da região da fonte nas 2 áreas em estudo (diesel e diesel com etanol) ao longo do tempo. A média dos valores não foi utilizada devido os dados apresentarem uma distribuição não normal. Dada a grande faixa de variação dos dados de campo deu-se a preferência pela escala logaritmo para a apresentação dos dados.

Para a elaboração do diagrama de caixa, foram considerados os 4 níveis de monitoramento. A área da fonte contaminada com diesel puro são considerados ao todo 12 pontos (3 poços por 4 níveis) e para área contaminada com diesel e etanol são considerados 5 poços por 4 níveis, portanto 20 pontos. As Tabelas B.1 e B.2 do Anexo B mostram os resultados estatísticos dos logaritmos das concentrações dos compostos mencionados, durante os monitoramentos na área da fonte como um todo contaminada com óleo diesel e diesel e etanol respectivamente.

4.1.1 HPA_{total}

Na Figura 4.2 (Gráficos A e B), pode-se observar o logaritmo das variações de concentrações de HPA_{total} na região da fonte de contaminação. O gráfico A representa a área contaminada com diesel puro (poços D3, D4 e D5) e o Gráfico B ilustra a área contaminada com diesel e etanol (poços DE3, DE4, DE5, DE9b e DE9c). Na última análise (fevereiro/2009), na área com diesel, a concentração mais elevada de HPA_{total}, para este período de monitoramento foi de 331 µg/L e o mínimo foi igual a 50 µg/L. E na área contaminada com diesel e etanol, durante este período de monitoramento (fevereiro/2009), o maior valor foi de 372 µg/L e o mínimo em 37 µg/L. Para os 2 experimentos, observa-se que aproximadamente entre 2 e 5 anos de monitoramento há uma diminuição nas concentrações e um aumento entre 5 e 8 anos (Gráficos A e B), verifica-se também que a área do diesel apresentou as maiores concentrações, máxima de 6661,85 µg/L em 3,92 anos de monitoramento, enquanto na área com diesel e etanol a máxima concentração foi de 1377,56 µg/L em 3,82 anos de monitoramento. Provavelmente, a biomassa gerada pela biodegradação do

etanol influenciou positivamente a área contaminada com diesel e etanol, justificando a diferença nas concentrações dos policíclicos na área do diesel puro superior a uma ordem de grandeza em relação à área do diesel com etanol.

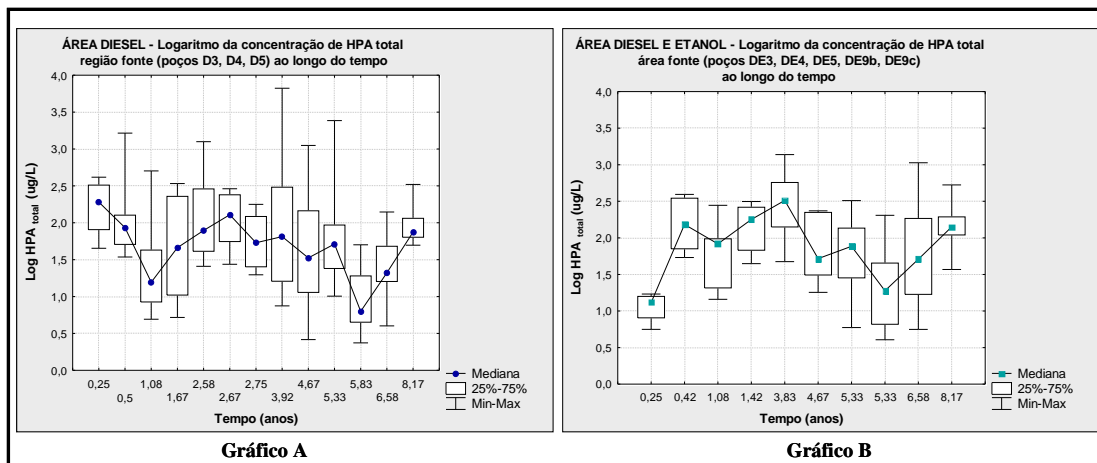


Figura 4.2 – Variação da concentração de HPA ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).

A fim de especificar a diferença nas duas áreas (diesel e diesel e etanol), em relação aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), como também analisar a variação da concentração dos mesmos ao longo do tempo, também foram elaborados os diagramas de caixa por composto. A escolha destes compostos foi devido à persistência deles na região da fonte e o cruzamento dos compostos monitorados com a existência de valores orientadores para os mesmos.

Nesta avaliação, foram consultados os valores orientadores contidos nas legislações nacionais: Lista de Valores Orientadores para Solos e águas subterrâneas do Estado de São Paulo (CETESB, 2005), destacado em azul, (benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno e naftaleno) e para o criseno a Resolução CONAMA N° 396 (2008), destacado em verde. O único hidrocarboneto policíclico aromático presente na Portaria N° 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) é o benzo(a)pireno, cujo valor limite é o mesmo da CETESB (2005). Para efeito de comparação com a legislação internacional, foi incluída a tabela internacional de “Valores de Intervenção” da “Lista Holandesa” (MINISTRY OF VOM, 2008).

Nos experimentos com diesel puro e diesel e etanol, foi observado que 8,17 anos após a liberação do combustível, dos compostos analisados (benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, naftaleno e criseno), ainda persistiam nas duas áreas monitoradas acima dos valores orientadores da CETESB (2005) os seguintes compostos: benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno (TABELAS 4.1 e 4.2). Também nas Tabelas 4.1 e 4.2 é observado que o criseno apresentou-se acima do valor máximo permitido para consumo humano estabelecido pelo CONAMA N° 396 (2008). O composto fenantreno está acima do determinado somente na área contaminada com diesel, já na área com diesel e etanol, o composto encontra-se abaixo do valor orientador da CETESB (2005) (TABELAS 4.1 e 4.2), o fenantreno é o segundo composto mais solúvel em água e pode ter sido influenciado positivamente pela presença do etanol, aumentando sua solubilidade devido ao efeito co-solvência e ter ficado mais biodisponível, facilitando a sua biodegradação. O naftaleno apresentou valores de concentrações abaixo do estabelecido pela legislação supracitada nas duas áreas (TABELAS 4.1 e 4.2), possivelmente por ser o composto mais solúvel dentre os analisados. Os demais compostos são muito pouco solúveis em água (benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e criseno) (TABELAS 4.1 e 4.2).

Ainda foi verificado que os valores de concentrações encontrados em campo são superiores aos valores de solubilidade efetiva (S_{ef}) em água para cada composto estudado. Esse evento indica a presença parcial do composto na fase livre e não somente na fase dissolvida. Os valores de S_{ef} foram determinados experimentalmente (naftaleno e fenantreno) ou pela Lei de Raoult (benzo(a)antraceno e criseno) por KAIPPER (2003) e para o benzo(a)pireno foi determinado por COSTA (2001). Destaca-se que os valores orientadores para água subterrânea para todos os compostos analisados, com exceção do naftaleno, são superiores aos valores de solubilidade efetiva (S_{ef}). De acordo com os estudos realizados por KAIPPER (2003), as concentrações máximas dos HPA não são representativas das concentrações mesmo dissolvidas, pois em contaminações por derivados de petróleo, pode ocorrer a emulsificação (dispersão) do LNAPL na água subterrânea e/ou associação dos hidrocarbonetos à partículas coloidais, como ácidos húmicos, ocasionando a amostragem do composto puro.

Tabela 4.1 – Área Diesel - Comparação das concentrações remanescentes dos HPA estudado nos poços da região da fonte, após 98 meses de monitoramento (fevereiro/2009) com valores orientadores e solubilidade efetiva (S_{ef})

Diesel – 98 meses					
Poços	Benzo(a)antraceno ($\mu\text{g/L}$)	Benzo(a)pireno ($\mu\text{g/L}$)	Fenantreno ($\mu\text{g/L}$)	Naftaleno ($\mu\text{g/L}$)	Criseno ($\mu\text{g/L}$)
S_{ef}	4×10^{-3}	3,8	5,37	145,53	6×10^{-3}
CETESB (2005)	1,75	0,7	140	140	
CONAMA 396 (2008) LQP					0,15
D3	54	19	159	120	27
D4	1	45	10	0	2
D5	0	106	12	16	0

Tabela 4.2 – Área Diesel e Etanol - Comparação das concentrações remanescentes dos HPA estudado nos poços da região da fonte, após 98 meses de monitoramento (fevereiro/2009), com valores orientadores.

Diesel e Etanol – 98 meses					
Poços	Benzo(a)antraceno ($\mu\text{g/L}$)	Benzo(a)pireno ($\mu\text{g/L}$)	Fenantreno ($\mu\text{g/L}$)	Naftaleno ($\mu\text{g/L}$)	Criseno ($\mu\text{g/L}$)
S_{ef}	4×10^{-3}	3,8	5,37	145,53	6×10^{-3}
CETESB (2005)	1,75	0,7	140	140	
CONAMA 396 (2008) LQP					0,15
DE3	4	153	9	3	0
DE4	0	44	6	22	0
DE5	4	47	61	0	3
DE9b	3	106	13	8	2
DE9c	2	101	11	1	72

4.1.2 Benzo(a)antraceno

Na Figura 4.3, os Gráficos A e B representam o logaritmo da concentração de benzo(a)antraceno na região da fonte ao longo do tempo para as áreas de contaminação com diesel (poços D3, D4, D5) e diesel e etanol (poços DE3, DE4, DE5, DE9b, DE9c) respectivamente. Ainda na Figuras 4.3 é ilustrado o logaritmo da concentração de benzo(a)antraceno especificado pela CETESB (2005) (1,75 µg/L).

As duas áreas (diesel e diesel e etanol) apresentam comportamento de variações de concentrações semelhantes. No entanto, nos primeiros 2 anos de monitoramentos, a área contaminada com diesel e etanol apresenta maiores valores de concentração (máxima de 37,47 µg/L em 1,42 anos de monitoramento). Possivelmente, por causa da presença do etanol, pode ter ocorrido o efeito co-solvência. Após esse período, a área com diesel puro apresentou os maiores valores de concentrações, a biomassa gerada pela biodegradação do etanol pode ter contribuído positivamente a área contaminada com diesel e etanol. Na última análise as duas áreas (diesel e diesel e etanol) não atendem a legislação da CETESB (2005) para o composto benzo(a)antraceno (1,75 µg/L) sendo que na área contaminada com diesel o valor máximo, determinado na última análise, foi de 54 µg/L e na área com diesel e etanol o máximo foi de 4 µg/L. Nas duas áreas, o valor de concentração é superior à solubilidade efetiva (S_{ef}) para o benzo(a)antraceno (4×10^{-3} µg/L), o que indica a presença parcial da fase livre do composto.

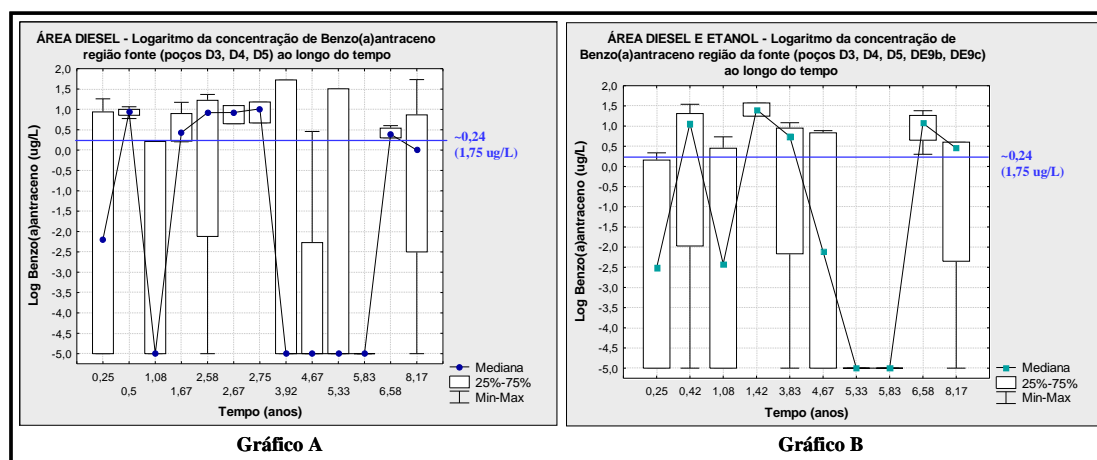


Figura 4.3 – Variação da concentração de benzo(a)antraceno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).

4.1.3 Benzo(a)pireno

O composto mais conhecido e também estudado entre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) é o benzo(a)pireno, além de ser persistente no ambiente, possui potente poder carcinogênico. É único HPA presente na Portaria N° 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), no padrão de potabilidade para substâncias químicas que apresentam riscos à saúde pública, o limite estabelecido para o composto é de 0,7 µg/L, mesmo valor determinado pela CETESB (2005), em destaque nas Figuras 4.4 o logaritmo da concentração limite para este composto.

Ainda é encontrado valores representativos de concentrações de benzo(a)pireno nas duas áreas em estudo (diesel e diesel e etanol) (Figura 4.4 Gráficos A e B). Na região da fonte como um todo, área contaminada com diesel (Gráfico A), a máxima concentração ocorreu em 5,33 anos de monitoramento (2093 µg/L) e na última análise foi de 106 µg/L. E na área contaminada com diesel e etanol (Gráfico B) a máxima concentração foi de 622 µg/L em 6,58 anos de monitoramento e na última análise foi de 153 µg/L. As duas áreas em estudo não atende ao valor limite estabelecido pela CETESB (2005) para o benzo(a)pireno (0,7 µg/L). Ainda, durante os anos de monitoramento, os valores de concentrações analisados são maiores do que o valor de solubilidade efetiva para o benzo(a)pireno (3,8 µg/L), indicando a presença parcial do composto na fase livre.

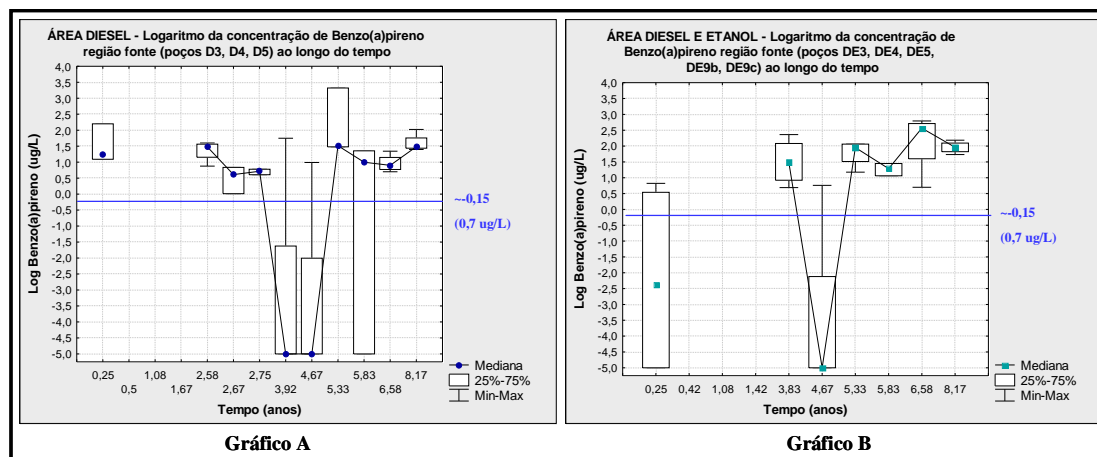


Figura 4.4 - Variação da concentração de benzo(a)pireno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).

4.1.4 Fenantreno

Na Figura 4.5, os Gráficos A e B representam o logaritmo das concentrações do fenantreno na região da fonte como um todo para a área contaminada com diesel e diesel e etanol respectivamente. Os Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea (CETESB, 2005) determinam um valor máximo de 140 µg/L para o fenantreno, e em destaque na Figura 4.5, o logaritmo da concentração limite deste composto.

Na área contaminada com diesel puro (Gráfico A), considerando-se a mediana, houve uma alternância entre a liberação do composto (0,5 a 1,08; 2,58 a 2,75; 4,67 a 5,33; 5,83 a 8,17) para o meio e a biodegradação (1,08 a 2,58; 2,75 a 4,67; 5,33 a 5,83). Na última análise, o valor máximo encontrado (159 µg/L) não atende o valor limite estabelecido pela legislação da CETESB (2005) para o fenantreno (140 µg/L). Na área contaminada com diesel e etanol (Gráfico B), também ocorre uma alternância, mas menos pronunciada que na área do diesel puro. É possível que a biomassa gerada pela biodegradação do etanol tenha influenciado positivamente a biodegradação do fenantreno, através disso, nesta área, o valor máximo encontrado na décima análise foi de 61 µg/L, abaixo do limite da CETESB (2005) para o composto (140 µg/L). Mas ainda acima do valor de intervenção da “Lista Holandesa” (MINISTRY OF VOM, 2008) para o fenantreno (5 µg/L). O valor limite da “Lista Holandesa” está abaixo do valor de solubilidade efetiva para o composto em água ($S_{ef} = 5,37 \mu\text{g/L}$), portanto mais coerente. Entre os compostos policíclicos aromáticos estudado o fenantreno é o segundo com maior solubilidade efetiva em água ($S_{ef} = 5,37 \mu\text{g/L}$) e nas duas áreas (diesel e diesel e etanol) as concentrações analisadas são acima do valor de S_{ef} , indicando a presença parcial da fase livre do composto.

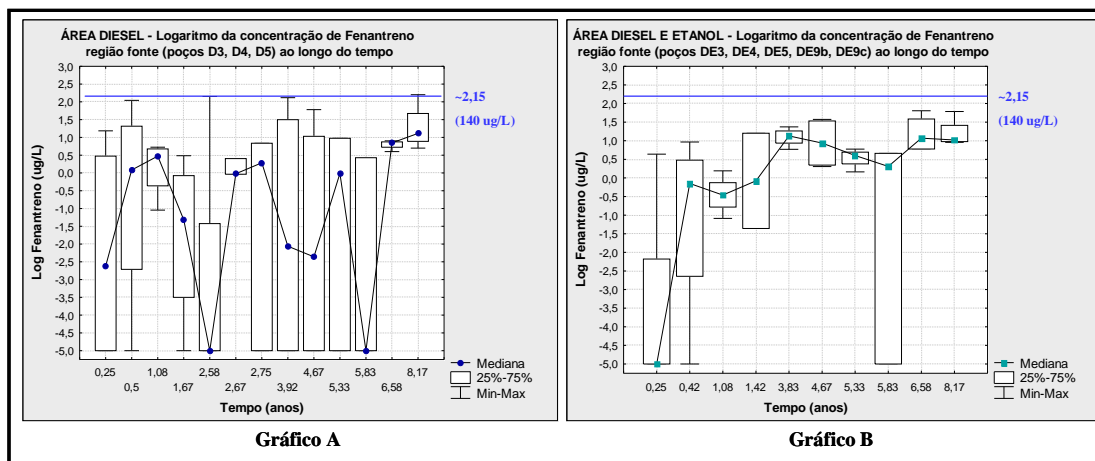


Figura 4.5 - Variação da concentração de fenantreno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).

4.1.5 Naftaleno

O naftaleno, também, é considerado um dos poluentes com maior contribuição na toxicidade total em amostras de sedimentos e rejeitos líquidos, passando a ser enquadrado na lista prioritária de contaminantes orgânicos persistentes, no entanto, entre os compostos analisados, é o que possui a maior solubilidade efetiva em água ($S_{ef} = 145,53 \mu\text{g/L}$). O valor limite determinado pela CETESB (2005) para o naftaleno é de $140 \mu\text{g/L}$, esse valor é menor do que a S_{ef} do composto, portanto é possível encontrar essa concentração em água. Em destaque na Figura 4.6 o logaritmo da concentração do composto estabelecido pela CETESB (2005). Na Figura 4.6, os Gráficos A e B ilustram o logaritmo da concentração do naftaleno na área da fonte contaminada com diesel puro e diesel e etanol, respectivamente, ao longo do tempo.

Na área contaminada com diesel puro (Gráfico A), os valores de concentração, para o naftaleno ao longo do tempo, são mais elevados do que na área contaminada com diesel e etanol (Gráfico B), indicando a presença maior da fase livre do composto na área com diesel. Provavelmente, na área com diesel e etanol, a presença da biomassa gerada na biodegradação do etanol e a maior solubilidade efetiva do composto ($S_{ef} = 145,53 \mu\text{g/L}$) contribuíram para uma maior biodegradação nesta área de estudo. As duas áreas possuem uma concentração máxima em aproximadamente 4 anos de monitoramento, $1138 \mu\text{g/L}$ na área com diesel e $238 \mu\text{g/L}$ na área com diesel

e etanol. Ainda, na área com diesel e etanol é apresentado uma maior disposição de diminuição de concentração nos últimos 6 monitoramentos. As duas fontes de contaminação (diesel e diesel e etanol) se enquadram na legislação da CETESB (2005) para o naftaleno (140 µg/L) na última análise, apresentando valores máximos iguais a 120 µg/L e 22 µg/L respectivamente. E apenas a área com diesel e etanol se enquadra no limite determinado pela “Lista Holandesa” (MINISTRY OF VOM, 2008) para o naftaleno (70 µg/L).

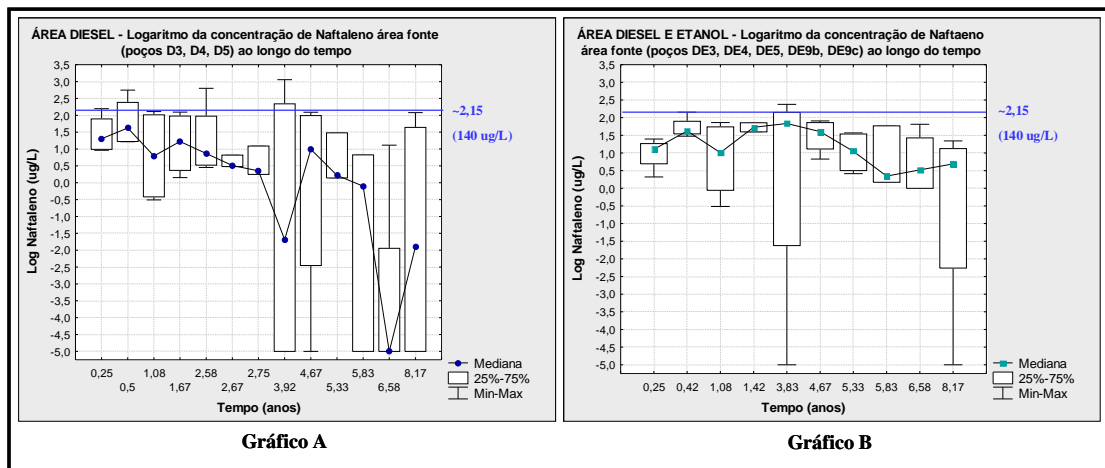


Figura 4.6 - Variação da concentração de naftaleno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).

4.1.6 Criseno

Em 3 de abril de 2008 entrou em vigor a Resolução CONAMA N° 396 que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Como comentado no item 2.6, essa Resolução ainda não se enquadra ao Estado de Santa Catarina, pois a aplicação depende do enquadramento dos recursos hídricos, ainda não realizado no Estado. No entanto, devido a ausência de valor orientador na CETESB (2005) utilizou-se o valor máximo permitido para o criseno em água subterrâneas para consumo humano (0,05 µg/L), esse valor é superior ao valor de solubilidade efetiva do composto em água ($S_{ef} = 6 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$). Em destaque na Figuras 4.7 o logaritmo da concentração do criseno estabelecido pelo CONAMA N° 396 (2008). Na Figura 4.7 é mostrada a variação do logaritmo da concentração do

criseno ao longo do tempo para área da fonte como um todo contaminado com diesel (Gráfico A) e diesel e etanol (Gráfico B).

O criseno apresenta um baixo valor de solubilidade efetiva (S_{ef}) em água ($6 \times 10^{-3} \mu\text{g/L}$) e nas duas áreas em estudo (diesel e diesel e etanol) foi encontrado valores de concentrações acima da S_{ef} , indicando a presença parcial da fase livre do composto. Na área com diesel (Gráfico A) a máxima concentração de criseno ocorreu em 2,67 anos de monitoramento (158 $\mu\text{g/L}$), e após esse período teve tendência de queda de concentração. Na última análise foi determinada uma concentração do composto de 27 $\mu\text{g/L}$. Na área contaminada com diesel e etanol (Gráfico B), a máxima concentração analisada ocorreu em 3,83 anos de monitoramento (537 $\mu\text{g/L}$) e apresentou uma concentração igual a 72 $\mu\text{g/L}$ na última análise. Nas duas áreas em estudo (diesel e diesel e etanol) a concentração do composto, na última análise, está bem elevada comparando com o limite determinado pelo CONAMA N° 396 (2008) (0,05 $\mu\text{g/L}$).

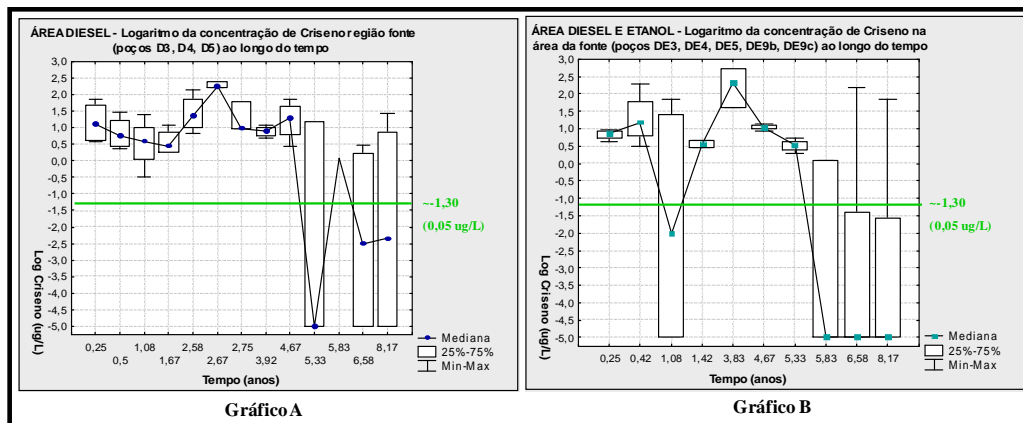


Figura 4.7 – Variação da concentração de criseno ao longo do tempo nas áreas contaminadas com diesel (A) e diesel e etanol (B) (escala log).

4.2. Avaliação da tendência de intemperização

Conforme discutido no item 3.4.2, através dos dados existentes, não foi possível calcular a cinética de biodegradação, pois durante os monitoramentos realizados, parte dos valores de campo representa a fase livre, isto é, superiores aos valores de solubilidade efetiva (S_{ef}) para os compostos e a biodegradação ocorre na fase dissolvida. E com isso, não se encontrou uma seqüência de dados que apresentassem a diminuição de concentrações, sendo os coeficientes de determinação (R^2) encontrados muito baixos. Desta forma, foi avaliado, através do teste não paramétrico de Mann-kendall, implementado na planilha de cálculo de WISCOSIN DNR (2001), se as tendências de diminuição ou aumento das concentrações são significativas dentro do intervalo de tempo analisado. Devido à grande faixa de variação dos dados de campo, deu-se a preferência pelo logaritmo das concentrações.

O estudo foi aplicado para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (HPA_{total}) e os compostos presentes na Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea (CETESB, 2005): benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno e naftaleno. Mesmo ausente na legislação supracitada, o composto criseno também foi estudado devido ao valor limite estabelecido na Resolução CONAMA N° 396 (CONAMA, 2008).

Para isso, considerou-se a região da fonte como um todo, na área contaminada com diesel (poços D3, D4 e D5) e diesel com etanol (poços DE3, DE4, DE5, DE9b e DE9c). Em cada ano analisado, utilizou-se o maior valor de concentração apresentado entre os 12 pontos da área com diesel (3 poços versus 4 níveis de monitoramento) e 20 pontos da área com diesel e etanol (5 poços versus 4 níveis de monitoramento). Nas Tabelas B.1 e B2 do Anexo B são mostrados as maiores concentrações utilizadas para cada ano de monitoramento nas duas áreas em estudo, diesel e diesel e etanol respectivamente.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 são encontrados os resultados da análise estatística de Mann-Kendall para as áreas contaminadas com diesel puro e diesel e etanol respectivamente. Os dados foram inseridos a partir da data de maior concentração encontrada nos monitoramentos a partir da qual foi observada uma tendência de intemperização. Através disso, obtém-se o valor estatístico de Mann-kendall (S), a

média e o desvio padrão das concentrações, o coeficiente de variação (CV) e o nível de confiança da tendência de diminuição ou aumento das concentrações.

Na área contaminada com diesel puro (Figura 4.8), o HPA_{total} apresentou uma tendência de diminuição na concentração com um nível de confiança de 80%, sendo considerado o nível mínimo de confiança aceitável. O decaimento do HPA_{total} representa a análise dos HPA: naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno. O composto naftaleno e criseno apresentaram uma tendência de diminuição da concentração com 80% de nível de confiança. Os compostos benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e fenantreno, mesmo apresentando valores estatísticos de Mann-kendall (S) menor que zero (-2, -2 e -3 respectivamente) não apresentaram tendência de intemperização. Pois segundo a Tabela 3.4, para o benzo(a)antraceno, o valor de $S_{máx}$, para 5 variáveis analisadas ($n=5$), é de -7 e -5 para um nível de confiança de 90% e 80% respectivamente. Para o benzo(a)pireno o valor de $S_{máx}$, para 4 valores de concentração ($n=4$), é de -6 para nível de confiança de 90% e -4 para 80% de nível de confiança. E para o fenantreno, possuindo 6 valores de concentração ($n=6$), o valor de $S_{máx}$ é de -8 e -6 para um nível de confiança de 90% e 80% respectivamente. Para os 3 compostos (benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e fenantreno), mesmo não havendo tendência de intemperização, o valor do coeficiente de variação (CV) foi menor igual a um, ou seja, o modelo considera a fonte como não intemperizada.

Na área contaminada com diesel e etanol (Figura 4.9), o HPA_{total} apresentou um valor estatístico de Mann-kendall (S) igual a -1, para 6 valores de concentração ($n=6$), consultando a Tabela 3.4, o valor de $S_{máx}$ para 90% e 80% de nível de confiança é de -8 e -6 respectivamente. Por isso, o HPA_{total} não apresentou tendência de intemperização. O coeficiente de variação (CV) foi menor igual a um, caracterizando, segundo o modelo, uma fonte não intemperizada. O benzo(a)antraceno e o naftaleno apresentaram tendência de diminuição com um nível de confiança de 80% e 90% respectivamente. Os compostos benzo(a)pireno e fenantreno apresentaram valor estatístico de Mann-kendall (S) maior que zero ($S=2$), no entanto inferior ao $S_{mín}$ estabelecido. Analisando a Tabela 3.4 o $S_{mín}$ para 90% e

80% de nível de confiança e 4 valores de concentrações (n) é igual a 6 e 4 respectivamente e para 5 concentrações analisadas (n) é de 7 e 5 respectivamente. Os dois compostos (benzo(a)pireno e fenantreno) apresentaram coeficiente de variação (CV) igual ou menor a 1, sendo considerado fonte não intemperizada. O criseno apresentou um valor estatístico de Mann-kendall (S) igual a -3 e segundo a Tabela 3.4, o valor de $S_{máx}$ para n (número variáveis analisadas) igual a 6 é de -8 e -6 para 90% e 80% de nível de confiança respectivamente. Por isso, não apresentou uma tendência de intemperização e analisando o coeficiente de variação (CV), na qual apresentou menor igual a 1, a fonte é considerada não intemperizada.

Com isso, através do teste estatístico de Mann-Kendall, conclui-se que na área contaminada com diesel puro, o HPA_{total} e os compostos naftaleno e criseno apresentaram tendência de diminuição das concentrações ao longo dos anos de monitoramento. E na área contaminada com diesel e etanol apenas os compostos benzo(a)antraceno e naftaleno apresentaram tendência de diminuição das concentrações ao longo dos anos monitorados.

Através dos resultados, são observados variações nos valores de concentração dos compostos estudados ao longo do tempo, por isso, não foi possível calcular a cinética de biodegradação. Essa oscilação é um indicativo da persistência do processo de dissolução, devido, principalmente, a baixa solubilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). E num derramamento simultâneo de diesel e etanol, em que as fontes não são contínuas, a presença do etanol não é significativa na dissolução dos HPA na área da fonte de contaminação.

Site Name = ÁREA CONTAMINADA COM ÓLEO DIESEL		BRRTS No. = -				Well Number =	
Event Number	Compound -> Sampling Date (most recent last)	HPA _{total} Concentration (leave blank if no data)	B(A)antraceno Concentration (leave blank if no data)	B(a)pireno Concentration (leave blank if no data)	Fenantreno Concentration (leave blank if no data)	Naftaleno Concentration (leave blank if no data)	Criseno Concentration (leave blank if no data)
1	28/ago/03						2,38
2	09/set/03						1,77
3	03/nov/04	3,82	1,72		2,12	3,05	1,09
4	18/ago/05	3,05	0,46		1,78	2,09	1,84
5	06/abr/06	3,38	1,50	3,32	0,98	1,48	1,19
6	18/out/06	1,70		1,35	0,43	0,82	0,09
7	01/jul/07	2,15	0,60	1,34	0,84	1,11	
8	10/fev/09	2,52	0,73	2,03	2,20	2,08	1,43
9							
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		-7,0	-2,0	-2,0	-3,0	-7,0	-9,0
Number of Rounds (n) =		6	5	4	6	6	7
Average =		2,77	1,00	2,01	1,39	1,77	1,40
Standard Deviation =		0,793	0,569	0,931	0,739	0,807	0,724
Coefficient of Variation(CV)=		0,286	0,567	0,464	0,531	0,456	0,518
Error Check, Blank if No Errors Detected							
Trend ≥ 80% Confidence Level		DECREASING	No Trend	No Trend	No Trend	DECREASING	DECREASING
Trend ≥ 90% Confidence Level		No Trend	No Trend	No Trend	No Trend	No Trend	No Trend
Stability Test, if No Trend Exists at 80% Confidence Level		NA	CV <= 1 STABLE	CV <= 1 STABLE	CV <= 1 STABLE	NA	NA
Data Entry By = ASS		Date = 18/jun/09		Checked By = ASS			

Figura 4.8 – Área Diesel – Análise estatística de Mann-Kendall para o HPA_{total}, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, naftaleno e criseno (valores em log). Planilha desenvolvida por Wiscosin DNR (2001).

Site Name = ÁREA CONTAMINADA COM OLEO DIESEL E ETANOL		BRRTS No. = -				Well Number =	
Event Number	Compound -> Sampling Date (most recent last)	HPA _{total} Concentration (leave blank if no data)	B(a)antraceno Concentration (leave blank if no data)	B(a)pireno Concentration (leave blank if no data)	Fenantreno Concentration (leave blank if no data)	Naftaleno Concentration (leave blank if no data)	Criseno Concentration (leave blank if no data)
1	22/mar/02		1,57				
2	20/out/04	3,14	1,08			2,38	2,73
3	15/ago/05	2,37	0,89		1,57	1,91	1,14
4	04/abr/06	2,51		2,06	0,77	1,57	0,72
5	18/out/06	2,31		1,45	0,66	1,77	0,08
6	01/jul/07	3,03	1,38	2,79	1,81	1,81	2,19
7	21/fev/09	2,72	0,60	2,18	1,78	1,34	1,86
8							
9							
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		-1,0	-6,0	2,0	2,0	-9,0	-3,0
Number of Rounds (n) =		6	5	4	5	6	6
Average =		2,68	1,10	2,12	1,32	1,80	1,45
Standard Deviation =		0,346	0,385	0,549	0,560	0,350	0,986
Coefficient of Variation(CV)=		0,129	0,349	0,259	0,425	0,195	0,678
Error Check, Blank if No Errors Detected							
Trend ≥ 80% Confidence Level		No Trend	DECREASING	No Trend	No Trend	DECREASING	No Trend
Trend ≥ 90% Confidence Level		No Trend	No Trend	No Trend	No Trend	DECREASING	No Trend
Stability Test, if No Trend Exists at 80% Confidence Level		CV <= 1 STABLE	NA	CV <= 1 STABLE	CV <= 1 STABLE	NA	CV <= 1 STABLE
Data Entry By = ASS		Date = 18/jun/09		Checked By = ASS			

Figura 4.9– Área Diesel e Etanol – Análise estatística de Mann-Kendall para o HPA_{total}, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, naftaleno e criseno (valores em log). Planilha desenvolvida por Wiscosin DNR (2001).

Na Tabela 4.3 é apresentado o resumo dos resultados obtidos nesse trabalho de conclusão do curso. Entre os compostos estudados (HPA_{total}, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno, naftaleno e criseno), na área contaminada com diesel puro apenas o composto naftaleno apresentou valores de concentração menores do que estabelecido pela legislação da CETESB (2005) (140 µg/L). Na avaliação da tendência de intemperização para esta área o HPA_{total} e os compostos naftaleno e criseno apresentaram tendência de diminuição da concentração e os outros compostos (benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e fenantreno) apresentaram fonte não intemperizada. Na área contaminada com diesel e etanol, os compostos naftaleno e fenantreno tiveram valores de concentração, na última análise, inferiores aos valores orientadores da CETESB (2005) que é de 140 µg/L para os dois compostos. Os compostos benzo(a)antraceno e naftaleno apresentaram tendência de diminuição de concentração nessa área e os outros compostos estudados (benzo(a)pireno, fenantreno e criseno) foram considerados fonte não intemperizada.

Tabela 4.3 – Resumo dos resultados obtidos nesse trabalho para as áreas com diesel puro e diesel e etanol.

Compostos	DIESEL PURO		DIESEL E ETANOL	
	Legislação	Tendência intemperização	Legislação	Tendência intemperização
HPA _{total}	X	Sim	X	Fonte não intemperizada
Benzo(a)antraceno	Não	Fonte não intemperizada	Não	Sim
Benzo(a)pireno	Não	Fonte não intemperizada	Não	Fonte não intemperizada
Fenantreno	Não	Fonte não intemperizada	Sim	Fonte não intemperizada
Naftaleno	Sim	Sim	Sim	Sim
Criseno	Não	Sim	Não	Fonte não intemperizada

5. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a intemperização por atenuação natural dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na área da fonte de contaminação de dois experimentos com liberação controlada de óleo diesel puro e diesel e etanol, localizados na Fazenda Experimental da Ressacada e desenvolvido no Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS), da Universidade Federal de Santa Catarina, em parceria com a PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A.). As conclusões obtidas através deste estudo são baseadas em resultados de 8,17 anos de monitoramento, sendo que a autora deste trabalho participou da análise realizada em fevereiro de 2009.

Foram verificadas concentrações elevadas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nos 2 experimentos. O maior tempo de residência dos HPA em relação a outros compostos, na área da fonte, ocorreu em função da baixa solubilidade dessa classe de compostos. Cruzando os compostos HPA monitorados em laboratório com a legislação vigente, foi estabelecido o estudo dos compostos benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, fenantreno e naftaleno presentes nos Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea (CETESB, 2005) e o criseno na Resolução CONAMA N° 396 (2008), sendo que este não possui valor orientado na CETESB (2005).

Na área contaminada com óleo diesel puro e diesel e etanol ainda persistem em valores acima do determinado pela CETESB (2005) os compostos benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno que possuem valor limite de 1,75 e 0,7 µg/L respectivamente. A concentração do fenantreno está superior a legislação supracitada, limite de 140 µg/L, apenas na área contaminada com diesel puro e o naftaleno, sendo o composto mais solúvel entre os estudados encontra-se abaixo do estabelecido pela CETESB (2005) que é de 140 µg/L nas duas áreas em estudo. Em relação ao criseno, presente na Resolução CONAMA N° 396 (2008) é encontrado em valores superiores a legislação nas duas áreas em estudo, sendo o valor limite igual a 0,05 µg/L.

Através do tratamento estatístico dos dados foi observado um comportamento semelhante dos compostos supracitados nas duas áreas em estudo (diesel e diesel e etanol), visto que as concentrações de etanol na água subterrânea não foram suficientes para provocar o aumento da solubilidade efetiva (S_{ef}) dos HPA devido a

sua rápida transferência para a água subterrânea e degradação no meio. No entanto, após a total biodegradação do etanol, a elevada biomassa remanescente na fonte pode ter contribuído para a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo, esse fato observado devido à menor concentração dos compostos em até uma ordem de grandeza na área contaminada com diesel e etanol.

Através dos dados existentes, não foi possível calcular a cinética de biodegradação, pois durante os monitoramentos realizados, parte dos valores de campo representa a fase livre, isto é, superiores aos valores de solubilidade efetiva (S_{ef}) para os compostos. Com isso, calculou-se a tendência de aumento ou diminuição das concentrações através do teste não-paramétrico de Mann-Kendall, implementado na planilha de cálculo de WISCOSIN DNR (2001). Na área contaminada com diesel, os resultados mostraram uma tendência de diminuição dos HPA_{totais} e compostos naftaleno e criseno, com um nível de confiança de 80%, sendo considerado o nível mínimo de confiança aceitável. Os compostos benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e fenantreno apresentaram coeficiente variação (CV) menor igual a um, ou seja, a fonte é considerada não intemperizada. Na área com diesel e etanol, não foi observado tendência de diminuição nas concentrações de HPA_{totais} , benzo(a)pireno, fenantreno e criseno e o modelo considera a fonte como não intemperizada, pois o coeficiente de variação (CV) foi menor igual a um. Apenas os compostos benzo(a)antraceno e naftaleno apresentaram tendência de diminuição das concentrações com um nível de confiança de 80 e 90% respectivamente.

Devido à crescente utilização do etanol como combustível automotivo, a continuidade dos estudos sobre a influência do etanol no comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo em ambiente subterrâneo, principalmente os HPA que persistem mais tempo no meio, é fundamental para o desenvolvimento de alternativas adequadas para o gerenciamento ambiental de áreas impactadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D.G.; DUCAN, H. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuel in soil. **Science of The Total Environment**, v. 286, p.15-25, 2002.

AFCEE – AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites**. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, September 1999, 92p.

_____. **Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites 2003 Update**. . Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, Texas, August 2003, 211 p.

ALVAREZ, P. J. J.; HUNT, C.S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. **Revista Latinoamericana de Microbiologia**, v. 44, n.2, p. 83-104, 2002.

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

AMORIM, C.J.J. **Calibração do modelo SCBR para determinação do fluxo advectivo e dispersivo da água subterrânea na área experimental da ressacada**. 2004. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

ANDRADE, D. F.; OGLIARI, P. J. **Estatística básica aplicada às ciências agrônomicas e biológicas (com noções de experimentação)**. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2004.

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

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for fuel oils**. Sciences International, INC. Atlanta, Georgia, 1995.

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

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria Ministerial N^o. 518 de 25 de março de 2004. Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_ms518.pdf>. Acesso em: 21 de abril de 2009.

CASARINI D.C.P. et al. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. Ed. CETESB: São Paulo, p.73, 2001.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relação de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo**. Novembro de 2006. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp. Acesso: 25 de setembro de 2008.

_____. **Dispõe sobre a Aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências**. Decisão de Diretoria N°. 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. CETESB, 2005.

CHAPELLE, F.H. **Groundwater Microbiology and geochemistry**. 2ª.Ed. John Wiley and Sons: New York. p. 477, 2001.

CHAPRA, S.C. **Surface Water-Quality Modeling**. Mc Graw Hill Series in the Water. **Resources and Environmental Engineering**, New York, NY, 1997.

CHIANG, C.Y. et al. Aerobic biodegradation of benzene, toluene and xilene in a sandy aquifer – data analysis and computer modeling. **Ground Water**, v.27, n.6, p. 823-834, 1989.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências**. Resolução CONAMA N°. 396 de 03 de abril de 2008. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso: em 21 de abril de 2009.

CORSEUIL, H. X.; NUNES, C. C. **Importância do Etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina**. Ed. Abes. v. 12, n. 3, p. 380-386, 2007.

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. 14449-1456, 2004.

CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Natural biorremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol misture. **Revista de Microbiologia**, v.27, n1, p. 19-26, Jan/Mar. 1996.

COSTA, A. F. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: determinação de 1-hidroxi pireno urinário**. 2001. 80p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2001. Disponível em: www.portalteses.cict.fiocruz.br/pdf/FIOCRUZ/2001/costaafm/capa.pdf. Acesso em: 30 de junho de 2009.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina.** 1997. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1997.

_____. **Atenuação da Contaminação de Aquífero submetido a Derramamento de gasolina.** 2002. 212 p. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

FETTER, C.W. **Applied Hydrogeology.** 3^a.ed. Prentice Hall PTR: New Jersey, NJ, 1994, 691p.

FINGAS, M. **Basics of oil spill cleanup.** 2^a ed. Lewis Publishers: Canadá, 2000.

JERNIGAN, J.D.; BASS, R.; PAUSTENBACH, D.J. A cost effect approach to regulation contaminated soil: set de minims concentrations for eight different exposure scenarios. In: CALABRESE, E.J.; KOSTECKI, P. **Hydrocarbon contaminated soil and groundwater.** Volume II. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1990. Chapter 2, p 11-46.

KAIPPER, B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel.** 2003. 179 p. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

KULKAMP, S. M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol.** 2003. 212p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

LEE, L. S.; HAGWALL, M.; DELFINO, J. J.; RAO, P. S. C. Parttioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n.11, p. 2104-2109, 1992.

MAZZUCO L. M. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados com Óleo Diesel.** 2004. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós- Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

McDOWELL, C.J.; POWERS, S.E. Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n.9, p. 1803-1810, 2003.

MACKAY, D.M.Ç ROBERTS, P.V.Ç CHERRY, J.A. Transport of organic contaminants in groundwater. **Environmental Science and Technology.** v. 19, n. 5, p. 384-392, 1985.

MINISTRY OF VRON. **Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment. Groundwater and soil remediation intervention values.** 2008. Disponível em: www.vrom.nl/Docs/internationaal/Soil20%Remediation20%Circular2006pdf.pdf Acesso em: 06 de maio de 2009.

NEWEEL, C.J. et al. Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies. **National Risk Management Research Laboratory Cincinnati, OH.** November, 2002.

NEWEEL, C.J.; ACREE, S.D.; ROSS, R.R. HULING, S.G. **Light Nonaqueous Phase Liquids.** U.S.EPA. Ground water Issue, EPA/540/S-95/500.1995

NUNES, C. C.; CORSEUIL, X.C. **Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina.** Revista Engenharia e Ambiental, Rio de Janeiro, V.12, N. 3, p. 259-265, 2007.

NUNES, C. C. **Dinâmica de variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamento de gasolina com etanol.** 2006, 244p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **El agua, una esponsabilidad compartida.** 2º Informe das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos no Mundo. 2006. Disponível em: http://www.unesco.org/water/wwap/index_es.shtml. Acesso em: 25 de setembro de 2008.

PALUDO, D. **Intemperização de fontes de contaminação de óleo diesel em águas subterrâneas na presença e ausência de etanol.** 2007. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

PATNAIK, P. **Handbook of environmental analysis: chemical pollutants in air, water, soil and wates.** CRC Lewis Publishers: Boca Raton, Flórida. p. 584, 1996.

POWERS, S.E. et al. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. **CRC Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 1, p. 79-123, 2001a.

POWERS, S.E. et al. Will ethanol blended gasoline affect groundwater quality? **Environmental Science and Technology**, v.35, n.1, p.24A-30A, 2001b.

RICE, W.D. et al. **Risk-informed Decision Making at Petroleum Contaminated Site.** Department of Defense, Petroleum Hydrocarbon Cleanup Demonstartion, Program Final Report. Lawrence Livermore National Laboratory, California, October, 1998, UCRL-AR-131771.

ROSSI, R.M. **Curso de Estatística: Métodos Não-Paramétricos**. Fundação Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Estatística. 2008. Disponível em: <http://www.des.uem.br/docentes/robson/cursos/disciplina/naoparam.htm> Acesso em: 07 de julho de 2009.

SCHNEIDER, M.R. **Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina e Álcool e a Influência sobre o risco à Saúde Humana**. 2005. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

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

SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, P. M.; IMBODEM, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. 2^a. Ed. Wiley Interscience: New York, NY, 2003. 1313p.

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

SEAGREN, E.A.; RITTMAN, B.E.; VALOCHI, A.J. Quantitative Evaluation of Flushing and Biodegradation for Enhancing In Situ Dissolution of Nonaqueous Liquid. **Jornal of Contaminant Hidrology**, v.12 p. 103-132, 1994.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro. Livro Técnico e Científico, 1922. 436p.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. John Wiley & Sons: New York, NY, 1981.

TPHCWG – TOTAL PETROLEUM HYDROCARBON CRITERIA WORKING GROUP. **Selection of Representative TPH fractions based on fate and transport considerations**. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v. 3. Amherst Scientific Publishers, 1997.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Integrated Risk Information System**. IRIS Substance List. Disponível em: <http://cfpub.epa.gov/ncea/Iris/index.cfm>. Acesso em: 06 de maio de 2009.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Emergency and Remedial Responses. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. EPA/540/R-95/128. Washington, DC.1996.

WIEDEMEIER, T.H. et al. **Natural Attenuation of fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface**. John Wiley & Sons, New York, NY, 1999. 617p.

WISCONSIN – DNR. WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCE. **Guidance on natural attenuation for Petroleum Release**. PUB-RR-614, Madison, WI. 2003. 104p.

WISCONSIN – DNR. WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCE. **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: 18 de junho de 2009.

YANG, X.Y.; McCARTY, P.L. Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n.14, p. 2979-2984, 2000.

YANG, X.Y.; ERICSON, L.E.; FAN, L.T. A study of the dissolution rate – limited bioremediation of soil contaminated by residual hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v.41 (2-3), p. 299-313, 1995.

ANEXOS

ANEXO A – TABELAS DAS CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS ENCONTRADAS EM CADA ANO DE MONITORAMENTO CONSIDERANDO A REGIÃO DA FONTE COMO UM TODO DA ÁREA CONTAMINADA COM ÓLEO DIESEL E DIESEL E ETANOL.

ANEXO B – TABELAS DOS RESULTADOS ESTATÍSTICOS DOS LOGARITMOS DAS CONCENTRAÇÕES DOS COMPOSTOS DAS ÁREAS DAS FONTES CONTAMINADAS COM ÓLEO DIESEL PURO E EDIESEL E ETANOL

ANEXO A – Tabelas das concentrações máximas encontradas em cada ano de monitoramento considerando a região da fonte como um todo da área contaminada com diesel e diesel e etanol.

Tabela A.1 Área Diesel – Concentrações máximas encontradas em cada ano de monitoramento considerando a região da fonte como um todo (poços D3, D4, D5).

ÁREA DIESEL						
Data coleta	HPA_{total}	B(a)antraceno	B(a)pireno	Fenantreno	Naftaleno	Criseno
0,25	415,24	18,20	158,55	15,32	157,00	70,38
0,50	1641,96	11,62	na	110,22	557,41	28,49
1,08	206,63	1,63	na	5,31	129,14	24,53
1,67	339,86	14,92	na	3,06	123,95	12,00
2,58	1255,79	23,30	39,69	141,81	630,95	138,27
2,67	289,34	12,41	6,86	2,53	6,59	238,78
2,75	161,13	15,20	6,00	6,85	12,29	58,49
3,92	6661,85	52,98	56,08	131,13	1138,18	12,31
4,67	1117,37	2,87	9,75	60,45	122,98	69,66
5,33	2425,55	32,06	2093,12	9,47	30,22	15,61
5,83	50,34	0,00	22,61	2,69	6,70	1,24
6,58	140,00	4,00	22,00	7,00	13,00	1,00
8,17	330,89	54,00	106,00	159,00	120,00	27,00

na = não analisado

Tabela A.2 Área Diesel e Etanol – Concentrações máximas encontradas em cada ano de monitoramento considerando a região da fonte como um todo (poços DE3, DE4, DE5, DE9b e DE9c).

ÁREA DIESEL E ETANOL						
Data coleta	HPA_{total}	B(a)antraceno	B(a)pireno	Fenantreno	Naftaleno	Criseno
20/03/2001	17,06	2,17	6,66	4,37	24,80	9,59
31/05/2001	393,13	34,67	na	9,26	142,64	196,60
29/01/2002	278,80	5,42	na	1,55	72,68	70,82
22/05/2002	314,19	37,47	na	15,90	71,58	4,48
20/10/2004	1377,56	12,14	229,97	23,55	238,08	537,33
15/08/2005	234,39	7,72	5,75	37,40	80,89	13,80
04/04/2006	323,32	0,00	116,27	5,96	36,96	5,32
18/10/2006	203,40	0,00	28,06	4,58	58,69	1,21
01/07/2007	1065,58	24,00	622,00	64,00	65,00	154,00
21/02/2009	529,78	4,00	153,00	61,00	22,00	72,00

na = não analisado

ANEXO B – Tabelas dos resultados estatísticos dos logaritmos das concentrações dos compostos das áreas da fonte contaminadas com óleo diesel puro e diesel e etanol.

Tabela B.1 – Área Diesel – Resultados estatísticos dos logaritmos das concentrações dos compostos na área da fonte como um todo (poços D3, D4, D5)

HPA _{total} (µg/L)							Benzo(a)antraceno (µg/L)						
Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx	Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx
1	0,25	1,65	1,91	2,28	2,51	2,62	1	0,25	-5,00	-5,00	-2,19	0,94	1,26
2	0,5	1,54	1,71	1,93	2,10	3,22	2	0,5	0,78	0,86	0,94	1,00	1,07
3	1,08	0,69	0,93	1,19	1,63	2,70	3	1,08	-5,00	-5,00	-5,00	0,21	0,21
4	1,67	0,72	1,02	1,66	2,36	2,53	4	1,67	0,20	0,22	0,43	0,90	1,17
5	2,58	1,41	1,61	1,90	2,46	3,10	5	2,58	-5,00	-2,12	0,92	1,22	1,37
6	2,67	1,44	1,75	2,11	2,38	2,46	6	2,67	0,65	0,65	0,92	1,09	1,09
7	2,75	1,30	1,40	1,73	2,09	2,25	7	2,75	0,67	0,67	1,01	1,18	1,18
8	3,92	0,87	1,21	1,81	2,48	3,82	8	3,92	-5,00	-5,00	-5,00	1,72	1,72
9	4,67	0,42	1,06	1,52	2,16	3,05	9	4,67	-5,00	-5,00	-5,00	-2,27	0,46
10	5,33	1,01	1,38	1,71	1,97	3,38	10	5,33	-5,00	-5,00	-5,00	1,51	1,51
11	5,83	0,37	0,65	0,80	1,28	1,70	11	5,83	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00
12	6,58	0,60	1,20	1,32	1,68	2,15	12	6,58	0,30	0,30	0,39	0,54	0,60
13	8,17	1,70	1,80	1,87	2,06	2,52	13	8,17	-5,00	-2,50	0,00	0,87	1,73
Benzo(a)pireno (µg/L)							Fenantreno (µg/L)						
Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx	Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx
1	0,25	1,09	1,09	1,23	2,20	2,20	1	0,25	-5,00	-5,00	-2,62	0,47	1,19
2	0,5						2	0,5	-5,00	-2,71	0,08	1,32	2,04
3	1,08						3	1,08	-1,05	-0,36	0,47	0,68	0,73
4	1,67						4	1,67	-5,00	-3,50	-1,32	-0,08	0,49
5	2,58	0,88	1,15	1,48	1,56	1,60	5	2,58	-5,00	-5,00	-5,00	-1,42	2,15
6	2,67	0,02	0,02	0,61	0,84	0,84	6	2,67	-0,04	-0,04	-0,02	0,40	0,40
7	2,75	0,61	0,61	0,72	0,78	0,78	7	2,75	-5,00	-5,00	0,29	0,84	0,84
8	3,92	-5,00	-5,00	-5,00	-1,63	1,75	8	3,92	-5,00	-5,00	-2,06	1,50	2,12
9	4,67	-5,00	-5,00	-5,00	-2,01	0,99	9	4,67	-5,00	-5,00	-2,36	1,03	1,78
10	5,33	1,48	1,48	1,52	3,32	3,32	10	5,33	-5,00	-5,00	-0,01	0,98	0,98
11	5,83	-5,00	-5,00	1,00	1,35	1,35	11	5,83	-5,00	-5,00	-5,00	0,43	0,43
12	6,58	0,70	0,77	0,90	1,15	1,34	12	6,58	0,60	0,72	0,85	0,87	0,90
13	8,17	1,40	1,44	1,48	1,76	2,03	13	8,17	0,70	0,89	1,11	1,67	2,20
Naftaleno (µg/L)							Criseno (µg/L)						
Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx	Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx
1	0,25	0,96	0,99	1,30	1,89	2,20	1	0,25	0,56	0,62	1,10	1,68	1,85
2	0,5	1,22	1,22	1,62	2,38	2,75	2	0,5	0,36	0,44	0,74	1,20	1,45
3	1,08	-0,51	-0,42	0,79	2,01	2,11	3	1,08	-0,49	0,04	0,59	0,99	1,39
4	1,67	0,15	0,37	1,22	1,98	2,09	4	1,67	0,25	0,25	0,44	0,85	1,08
5	2,58	0,45	0,52	0,87	1,97	2,80	5	2,58	0,84	1,01	1,36	1,84	2,14
6	2,67	0,48	0,48	0,51	0,82	0,82	6	2,67	2,20	2,20	2,24	2,38	2,38
7	2,75	0,25	0,25	0,35	1,09	1,09	7	2,75	0,96	0,96	0,97	1,77	1,77
8	3,92	-5,00	-5,00	-1,69	2,34	3,06	8	3,92	0,68	0,76	0,88	1,01	1,09
9	4,67	-5,00	-2,45	0,99	1,99	2,09	9	4,67	0,44	0,79	1,29	1,65	1,84
10	5,33	0,14	0,14	0,22	1,48	1,48	10	5,33	-5,00	-5,00	-5,00	1,19	1,19
11	5,83	-5,00	-5,00	-0,10	0,83	0,83	11	5,83			0,09		
12	6,58	-5,00	-5,00	-5,00	-1,94	1,11	12	6,58	-5,00	-5,00	-2,50	0,24	0,48
13	8,17	-5,00	-5,00	-1,90	1,64	2,08	13	8,17	-5,00	-5,00	-2,35	0,87	1,43

Tabela B.2 – Área Diesel e Etanol – Resultados estatísticos dos logaritmos das concentrações dos compostos na área da fonte como um todo (poços DE3, DE4, DE5, DE9b, DE9c).

ÁREA DIESEL E ETANOL													
HPA _{total} (µg/L)							Benzo(a)antraceno (µg/L)						
Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx	Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx
1	0,25	0,75	0,91	1,12	1,20	1,23	1	0,25	-5,00	-5,00	-2,51	0,16	0,34
2	0,42	1,73	1,85	2,18	2,54	2,59	2	0,42	-5,00	-1,97	1,07	1,31	1,54
3	1,08	1,16	1,32	1,92	1,99	2,45	3	1,08	-5,00	-5,00	-2,42	0,45	0,73
4	1,42	1,65	1,83	2,25	2,42	2,50	4	1,42	1,25	1,25	1,41	1,57	1,57
5	3,83	1,68	2,15	2,51	2,76	3,14	5	3,83	-5,00	-2,17	0,74	0,95	1,08
6	4,67	1,25	1,49	1,72	2,35	2,37	6	4,67	-5,00	-5,00	-2,11	0,83	0,89
7	5,33	0,77	1,45	1,88	2,13	2,51	7	5,33	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00
8	5,83	0,61	0,82	1,28	1,66	2,31	8	5,83	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00	-5,00
9	6,58	0,75	1,23	1,71	2,27	3,03	9	6,58	0,30	0,65	1,07	1,26	1,38
10	8,17	1,57	2,04	2,15	2,29	2,72	10	8,17	-5,00	-2,35	0,45	0,60	0,60
Benzo(a)pireno (µg/L)							Fenantreno (µg/L)						
Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx	Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx
1	0,25	-5,00	-5,00	-2,37	0,54	0,82	1	0,25	-5,00	-5,00	-5,00	-2,18	0,64
2	0,42						2	0,42	-5,00	-2,64	-0,15	0,48	0,97
3	1,08						3	1,08	-1,09	-0,78	-0,46	-0,13	0,19
4	1,42						4	1,42	-1,36	-1,36	-0,08	1,20	1,20
5	3,83	0,69	0,92	1,48	2,08	2,36	5	3,83	0,77	0,94	1,13	1,26	1,37
6	4,67	-5,00	-5,00	-5,00	-2,12	0,76	6	4,67	0,31	0,34	0,94	1,53	1,57
7	5,33	1,18	1,51	1,95	2,06	2,07	7	5,33	0,16	0,38	0,60	0,69	0,77
8	5,83	1,06	1,06	1,29	1,45	1,45	8	5,83	-5,00	-5,00	0,31	0,66	0,66
9	6,58	0,70	1,60	2,57	2,71	2,79	9	6,58	0,78	0,78	1,07	1,58	1,81
10	8,17	1,73	1,82	1,96	2,09	2,18	10	8,17	0,95	0,98	1,02	1,41	1,79
Naftaleno (µg/L)							Criseno (µg/L)						
Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx	Coleta	Anos	mín	25%	Mediana	75%	máx
1	0,25	0,32	0,69	1,10	1,27	1,39	1	0,25	0,62	0,73	0,86	0,93	0,98
2	0,42	1,47	1,54	1,62	1,90	2,15	2	0,42	0,49	0,79	1,18	1,78	2,29
3	1,08	-0,52	-0,06	1,01	1,74	1,86	3	1,08	-5,00	-5,00	-2,02	1,41	1,85
4	1,42	1,60	1,60	1,73	1,85	1,85	4	1,42	0,45	0,45	0,55	0,65	0,65
5	3,83	-5,00	-1,62	1,84	2,15	2,38	5	3,83	1,59	1,59	2,30	2,73	2,73
6	4,67	0,83	1,11	1,60	1,86	1,91	6	4,67	0,94	0,99	1,04	1,09	1,14
7	5,33	0,41	0,50	1,05	1,54	1,57	7	5,33	0,28	0,39	0,51	0,62	0,73
8	5,83	0,17	0,17	0,35	1,77	1,77	8	5,83	-5,00	-5,00	-5,00	0,08	0,08
9	6,58	0,00	0,00	0,52	1,43	1,81	9	6,58	-5,00	-5,00	-5,00	-1,41	2,19
10	8,17	-5,00	-2,26	0,69	1,12	1,34	10	8,17	-5,00	-5,00	-5,00	-1,57	1,86