

BEATRIZ INÊS ALMEIDA KAIPPER

**INFLUÊNCIA DO ETANOL NA SOLUBILIDADE DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Henry X. Corseuil

FLORIANÓPOLIS

2003

Dedico ao meu amor, uma pessoa maravilhosa...
Obrigada pelo incentivo, paciência e compreensão em
tantos momentos difíceis desta fase.

AGRADECIMENTOS

Ao Dom da Vida por essa oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

À minha mãe que sempre me incentivou, apoiou e auxiliou em meus projetos.

Ao Curso de Pós-graduação da Química pela obtenção da bolsa junto ao CNPq, e ao CNPq pela concessão da bolsa.

Ao Prof. Dr. Henry pela orientação de todo trabalho e pesquisa a serem realizados, o que resultou nesta tese.

Ao CENPES pelo financiamento da pesquisa.

Ao Mário pelo acompanhamento da pesquisa e pela amizade.

Ao pessoal da Biblioteca Setorial da Química, em especial à Selma pela atenção e carinho.

À Graça e ao Jadir pela atenção e trabalho sério.

Ao pessoal do Laboratório REMAS: Fernanda, Carlos, Marcela, Ana Paula, Érico, Mário, Márcio, Jéferson, Alexandre e Cristina. Em especial à Viviane, por sua prestatividade em trabalhar e ajudar, principalmente nos vários fins de semana de trabalho (Ô DIONEX, não é Vivi?!...) e também por sua amizade. Em especial também à Vânia por ter dividido as tarefas comigo desde quando chegou ao lab. e também por seu companheirismo e amizade. Em especial também aos amigos Lúcia, Fernando e Alípio.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xx
I INTRODUÇÃO	1
II REVISÃO DA LITERATURA	11
II.1 Contaminação por vazamentos ou derramamentos de derivados de petróleo.....	11
II.2 Propriedades físico-químicas importantes de alguns hidrocarbonetos de petróleo.....	15
II.3 Legislação vigente e valores orientadores propostos pela CETESB para solo e águas subterrâneas para alguns hidrocarbonetos de petróleo.....	20
II.3.1 Portarias N° 36/GM de 19 de janeiro de 1990 e N° 1469, de 29 de dezembro de 2000 – Ministério da Saúde.....	20
II.3.2 Valores de referência de qualidade e de intervenção para o solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.....	21
II.4 Uso do etanol como combustível e combustíveis oxigenados.....	23
II.5 Comportamento dos compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs) e efeitos da presença do etanol na subsuperfície.....	28
II.5.1 Comportamento dos compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs) na subsuperfície.....	28

II.5.2 Efeitos do etanol no comportamento dos COHs na subsuperfície	34
II.6 Partição de equilíbrio de hidrocarbonetos do óleo diesel para a fase aquosa.....	39
II.6.1 Solubilidade de misturas de compostos orgânicos: Lei de Raoult	39
II.6.2 Efeito do etanol na partição de equilíbrio de hidrocarbonetos do óleo diesel para a fase aquosa.....	42
II.6.2.1 Co-solvência	45
II.6.2.1.1 Modelo co-solvência log-linear	48
II. 6.2.1.2 Modelo co-solvência log-linear utilizando o coeficiente de partição.....	52
II.7 Resistência de transferência de massa	54
III - MATERIAL E MÉTODOS	57
III.1 Experimentos conduzidos em laboratório	57
III.1.1 Estudo da co-solvência do etanol para os hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos puros	57
III.1.2 Estudo da co-solvência do etanol para hidrocarbonetos do óleo diesel.....	59
III.1.2.1 Estudo da co-solvência do etanol para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) do óleo diesel	61
III.1.2.2 Estudo da co-solvência do etanol para os hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (HTPvoláteis) e hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) do óleo diesel	63
III.1.2.3 Controle de qualidade dos métodos da EPA (Recuperação de <i>Surrogates</i>).....	64
III.1.2.4 Análise de erros	66

III.2 Experimentos de campo	67
III.2.1 Localização da área experimental Ressacada.....	68
III.2.2 Caracterização hidrogeológica da área experimental.....	69
III.2.3 Monitoramento da fonte de contaminação do experimento de Diesel e Diesel mais etanol.....	70
III.2.3.1 Coleta das amostras	71
III.2.3.2 Análise dos hidrocarbonetos.....	72
III.2.3.3 Análise do brometo.....	73
III.3 Limpeza de vidraria.....	74
III.4 Índice pluviométrico da área experimental da Ressacada.....	74
IV RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
IV.1 Energia de Co-solvência para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos puros.....	76
IV.1.1 Correlação entre a Energia de co-solvência e o coeficiente de partição octanol- água, K_{ow}	81
IV.2 Caracterização de um óleo diesel comercial brasileiro	85
IV.3 Determinação da fração molar para alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos em combustíveis comerciais brasileiros e efeito co-solvência do etanol na solubilidade aquosa destes hidrocarbonetos no óleo diesel.....	89
IV.3.1 Efeito co-solvência do etanol para monoaromáticos e poliaromáticos no óleo diesel.....	94
IV.3.2 Análise de erros	102
IV.3.3 Modelo Log-linear utilizando coeficiente de partição	103

IV.4 Co-solvência para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (HTPvoláteis) do óleo diesel.....	107
IV.5 Resultados dos experimentos de campo.....	110
IV.5.1 Efeito co-solvência do etanol na subsuperfície.....	112
IV.5.2 Extensão da dissolução aquosa para alguns hidrocarbonetos do óleo diesel na subsuperfície (área experimental da Ressacada).....	122
IV.5.3 Extensão da dissolução aquosa para os hidrocarbonetos totais de petróleo e totais voláteis do óleo diesel em escala real na subsuperfície (área experimental da Ressacada)	128
IV.5.4 Cenários de contaminação de ambientes subterrâneos por derivados de petróleo e etanol.....	134
V - CONCLUSÃO	137
Propostas para trabalhos futuros	142
REFERÊNCIAS	144
APÊNDICE A	159
ANEXO A	167
ANEXO B	169
ANEXO C	172
ANEXO D	176

LISTA DE FIGURAS

FIGURA I.1 Esquema ilustrativo das regiões da subsuperfície e de diferentes fases da água subterrânea existentes no aquífero.....	2
FIGURA I.2 Esquema ilustrativo de uma contaminação por derivados de Petróleo e a sua distribuição na subsuperfície	6
FIGURA II.1 Fórmula estrutural para alguns monoaromáticos e poliaromáticos de petróleo	15
FIGURA II.2 Processos gerais que governam o destino dos COHs na subsuperfície..	29
FIGURA III.1 Derramamento para o experimento de diesel mais etanol.....	68
FIGURA III.2 Vista geral da área experimental Ressacada, indicando a fonte do experimento de diesel e diesel mais etanol.....	69
FIGURA III.3 Ilustração da coleta das amostras de água subterrânea para os compostos voláteis.....	72
FIGURA III.4 Índice pluviométrico de Florianópolis no período de monitoramento dos hidrocarbonetos do diesel na área experimental Ressacada.....	75
FIGURA IV.1 Log da concentração aquosa do naftaleno puro no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol.....	80
FIGURA IV.2 Log da concentração aquosa do antraceno puro no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol.....	81
FIGURA IV.3 Log da concentração aquosa do pireno puro no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol.....	81
FIGURA IV.4 Energia de co-solvência, σ , em função do log do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) para os HPAs puros estudados.....	82

FIGURA IV.5 Energia de co-solvência, σ , dos hidrocarbonetos BTX e HPAs em função do log do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})	85
FIGURA IV.6 Distribuição dos hidrocarbonetos poliaromáticos no óleo diesel, referentes aos HPAs apresentados na Tabela IV.6	89
FIGURA IV.7 Concentrações aquosas do benzeno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) estimadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol.....	99
FIGURA IV.8 Concentrações aquosas do tolueno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) estimadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol.....	99
FIGURA IV.9 Concentrações aquosas do o-xileno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) estimadas pelo modelo log-linear e experimentais..... em função do aumento da fração volumétrica de etanol	100
FIGURA IV.10 Concentrações aquosas do naftaleno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) calculadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol	100
FIGURA IV.11 Coeficientes de partição para o benzeno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol.....	105
FIGURA IV.12 Coeficientes de partição para o tolueno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol.....	106

FIGURA IV.13 Coeficientes de partição para o o-xileno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol.....	106
FIGURA IV.14 Coeficientes de partição para o naftaleno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol.....	106
FIGURA IV.15 Log da concentração aquosa dos HTPs no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 em função da fração volumétrica de etanol.....	110
FIGURA IV.16 Log da concentração aquosa dos HTPvoláteis no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 em função da fração volumétrica de etanol.....	110
FIGURA IV.17 Concentrações aquosas de benzeno na fonte de diesel (D) e de diesel+etanol (DE) em relação ao nível de profundidade do terreno na área experimental Ressacada	112
FIGURA IV.18 Concentrações do co-solvente etanol na fonte em função do tempo após derramamento de 20L de diesel mais 20L etanol, na área experimental da Ressacada	115
FIGURA IV.19 Concentrações dos monoaromáticos na fonte (nível 1,0m de profundidade) do experimento de diesel e diesel + etanol em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Xilenos referem-se a soma dos xilenos orto, meta e para. TMBs referem-se a soma dos hidrocarbonetos 1,2,4 trimetil-benzeno e 1,3,5 trimetil-benzeno.....	115

- FIGURA IV.20 Concentrações dos poliaromáticos na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Para os HPAs que não foram detectados no nível de 1,0 m foi plotado o dado do nível subsequente, no qual foi encontrado (Apêndice A) 117
- FIGURA IV.21 Concentrações do traçador brometo na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada..... 121
- FIGURA IV.22 Extensão de dissolução dos hidrocarbonetos mono e poliaromáticos totais na fonte do experimento de diesel e diesel+etanol, para o nível de 1,0 m de profundidade 122
- FIGURA IV.23 Grau máximo de saturação aquosa alcançada para alguns hidrocarbonetos na fonte de contaminação (de diesel ou de diesel+etanol) da área experimental da Ressacada, em relação às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório. 126
- FIGURA IV.24 Concentrações aquosas para os hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (HTPvoláteis), na fonte de diesel e diesel + etanol, no nível de 1,0 m de profundidade. *Concentrações aquosas máximas dos HTPvoláteis superiores às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório..... 130
- FIGURA IV.25 Concentrações aquosas para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), na fonte de diesel e diesel + etanol no nível de 1,0 m de

profundidade. *Concentrações aquosas máximas dos HTPs superiores às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório.....	130
FIGURA IV.26 Cromatograma ilustrativo de hidrocarbonetos no óleo diesel puro .	132
FIGURA IV.27 Cromatograma de HTPs na fonte do experimento de diesel, para o nível de 1,0m de profundidade	132
FIGURA IV.28 Cromatograma de HTPvoláteis na fonte do experimento de diesel, para o nível de 1,0m de profundidade	132

LISTA DE TABELAS

TABELA II.1 Propriedades físico-químicas de derivados de petróleo e etanol.....	12
TABELA II.2 Propriedades físico-químicas para alguns COHs de petróleo e para o etanol	19
TABELA II.3 Padrões de potabilidade estabelecidos pelas portarias N° 36/GM de 19 de janeiro de 1990 e N°1469 de 29 de dezembro de 2000-Ministério da Saúde	21
TABELA II.4 Valores de referência de qualidade para a água subterrânea, segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM para amostras de água	22
TABELA II.5 Valores orientadores para águas subterrâneas no Estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo	23
TABELA III.1 Eficiência de recuperação para alguns hidrocarbonetos do óleo diesel e o etanol para 4 amostras	66
TABELA IV.1 Verificação do tempo de equilíbrio de cada HPA puro em água na proporção 1:40	76
TABELA IV.2 Concentrações aquosas de HPAs puros no sistema HPA-água na proporção de 1:40 obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de etanol.....	77
TABELA IV.3 Valores da energia de co-solvência para outros HPAs do óleo diesel prioritários da EPA em função do log de K_{ow} , estimados através da equação IV.1	83

TABELA IV.4 Propriedades físico-químicas para o óleo diesel	86
TABELA IV.5 Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel	86
TABELA IV.6 Concentração e fração molar para alguns HPAs de um óleo diesel comercial da Petrobrás	88
TABELA IV.7 Fração molar para alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos em um óleo diesel e gasolina comerciais brasileiros	92
TABELA IV.8 Comparação da fração molar dos BTEX para alguns óleos diesel	94
TABELA IV.9 Concentrações aquosas experimentais de hidrocarbonetos no sistema óleo diesel-água (1:10) em diferentes frações volumétricas de etanol.....	95
TABELA IV.10 Erros de inclinação e precisão para as solubilidades aquosas dos hidrocarbonetos do óleo diesel em sistemas água-óleo diesel-etanol, utilizando o modelo log-linear	103
TABELA IV.11 Concentrações aquosas de HTP e HTPv no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de etanol.....	107
TABELA IV.12 Comparação das concentrações aquosas experimentais de hidrocarbonetos do óleo diesel em equilíbrio (sistema óleo diesel-água 1:10) e concentrações aquosas reais obtidas na subsuperfície (1m) após derramamento de diesel	124

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo

ASTM - American Society for Testing and Materials (EUA)

BTEX - Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos

BTX – Benzeno, tolueno e xilenos

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás

CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CG-DIC - Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama

CG-DEM - Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas

CIDASC - Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina

CLAE-DUV - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Ultra Violeta

CLAE-DFL - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Fluorescência

CLSA – Compostos levemente solúveis na água

COH - Composto ou contaminante Orgânico Hidrofóbico

ELL - Extração líquido-líquido

HPAs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HTPs- Hidrocarbonetos totais de petróleo

HTPvoláteis - Hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis

LD - Limite de detecção

NAPL - Fase líquida não aquosa. Do inglês: non-aqueous phase liquid

LNAPL - Fase líquida não aquosa leve. Do inglês: light non-aqueous phase liquid

MCN - Mistura complexa não-resolvida

MTBE - Éter metil-t-butílico

RBCA - Ação Corretiva Baseada no Risco. Do inglês: Risk based corrective action

REMAS - Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Do inglês: United States Environmental Protection Agency

RESUMO

O etanol é um co-solvente que pode aumentar as concentrações dos hidrocarbonetos de petróleo em contaminações de águas subterrâneas. Desta forma, este trabalho avaliou o efeito co-solvente do etanol nas concentrações de hidrocarbonetos do óleo diesel, tanto em experimentos de laboratório, como no próprio ambiente subterrâneo. A co-solvência do etanol foi estudada para os hidrocarbonetos monoaromáticos, poliaromáticos e hidrocarbonetos totais do óleo diesel. Os experimentos de laboratório consistiram da avaliação da concentração de equilíbrio destes hidrocarbonetos puros em água e também em sistemas de equilíbrio de fases água-óleo diesel-etanol. As porcentagens de etanol utilizadas foram 1, 5, 10 e 20%. Os experimentos de campo consistiram no derramamento de 20L de diesel, e 20L de diesel mais 20L de etanol em área experimental da Fazenda Ressacada da UFSC, onde foi monitorada a fonte de contaminação, a qual pode ser afetada pelo efeito co-solvente do etanol. Nos experimentos de laboratório, a magnitude da concentração de equilíbrio para, por exemplo, o benzeno, tolueno e naftaleno foi de 8,6 mg L⁻¹, 18,23 mg L⁻¹ e 145,53 µg L⁻¹, respectivamente, demonstrando ser dependente da solubilidade aquosa e fração molar no diesel. As concentrações aquosas de equilíbrio no sistema diesel-água apresentaram um aumento de 29% (benzeno), 34% (tolueno), naftaleno (168%), na presença de 20% de etanol. O modelo de co-solvência log-linear mostrou-se adequado para prever as concentrações aquosas máximas de equilíbrio na mistura diesel-água-etanol. Os monoaromáticos apresentaram-se como os hidrocarbonetos mais perigosos à saúde humana para os experimentos na subsuperfície. As concentrações aquosas

foram maiores para os monoaromáticos e também a máxima dissolução atingida na subsuperfície para estes compostos (de 16% a 31% da concentração de saturação) foi bem inferior às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório. Isto demonstrou uma maior dissolução e transferência dos monoaromáticos para a água subterrânea. O efeito co-solvência do etanol não foi observado nas condições de realização dos experimentos na subsuperfície. Com a transferência rápida do etanol para a água subterrânea, e/ou o seu intemperismo na subsuperfície, não foi possível observar o efeito co-solvência nas concentrações aquosas dos hidrocarbonetos.

ABSTRACT

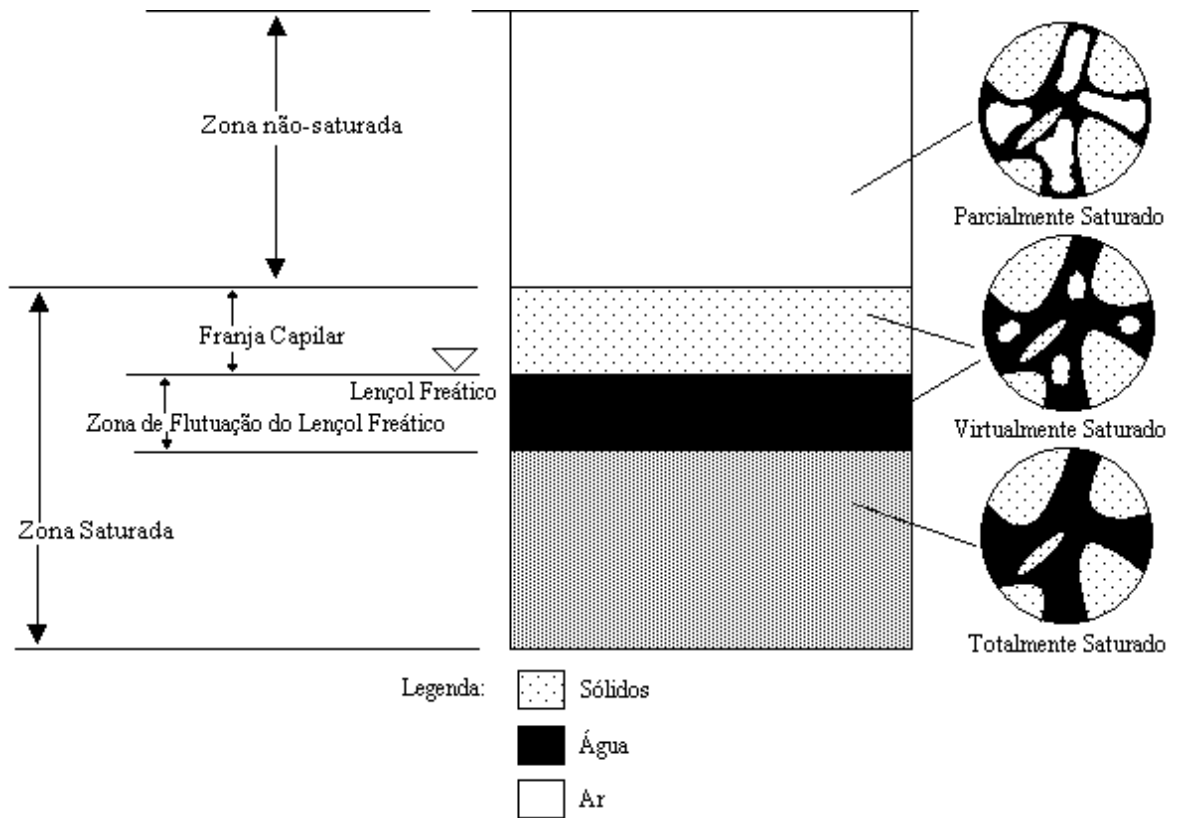
Ethanol is a co-solvent that may increase oil's hydrocarbon concentration in groundwater. Therefore, this study evaluated ethanol co-solvent effect on diesel's constituents in laboratory and field experiments. The ethanol co-solvent effect was studied for diesel's monoaromatic, poliaromatic and total hydrocarbons. The experiments consisted in evaluation of these pure hydrocarbons equilibrium concentration on water and also on water-diesel oil-ethanol phase equilibrium system. The ethanol percentage used was 1%, 5%, 10% and 20%. Two spills were conducted at Ressacada UFSC's farm, the first with 20 liters of diesel and 20 liters of ethanol and other with only 20 liters of diesel. On both spills the plumes were monitored in order to evaluate the ethanol co-solvent effect. Laboratory experiments showed that the equilibrium concentration of benzene, toluene and naphthalene were, respectively 8,6 mg L⁻¹, 18,23 mg L⁻¹ e 145,53 µg L⁻¹, without ethanol. Aqueous equilibrium concentration on diesel-water system increased 29% for benzene, 34% for toluene and 168% for naphthalene in the presence of 20% of ethanol. A log-linear model adequately predicted the maximum aqueous equilibrium concentration of the diesel-water-ethanol mixture. In Ressacada's field experiments, monoaromatics hydrocarbons had the highest aqueous concentration. The monoaromatics aqueous concentrations were larger, and also the maximum dissolution reached in the subsurface for these compounds (of 16% to 31% of the saturation concentration) it was very inferior to the equilibrium concentrations observed at laboratory. This demonstrated a larger dissolution and transfer of the monoaromatics for the

groundwater. Because of ethanol the fast transference to groundwater and/or because of its depletion on subsurface, it wasn't possible to recognize co-solvent effect on hydrocarbons aqueous concentration during field experimental.

I. INTRODUÇÃO

Tendo em vista que os recursos hídricos tornam-se cada vez mais escassos, devido ao crescimento populacional e à industrialização, muitos acreditam que a água é a principal questão de segurança para sustentabilidade das gerações futuras (BIO, 2002). Nas últimas décadas, com a crescente deterioração das águas superficiais dos meios urbanos, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento, constituindo uma grande reserva estratégica de água doce do planeta, em virtude da sua abundância, qualidade, baixo custo de exploração e facilidade de captação nos locais onde carecem demanda. Entretanto, a qualidade dos mananciais subterrâneos vem sendo questionada devido à contaminação por produtos perigosos à saúde.

O termo “água subterrânea” se refere a qualquer água encontrada na zona saturada na subsuperfície. Os espaços entre os sólidos do solo na zona saturada estão totalmente preenchidos por líquidos. Um esquema hidrogeológico da subsuperfície está ilustrado na Figura I.1. A subsuperfície compreende a zona não-saturada e a zona saturada do solo e estas zonas definem a distribuição principal de vapor e água na subsuperfície. A zona insaturada se estende desde a superfície do chão até o topo da franja capilar, contendo água no estado de vapor e uma quantidade menor de água no estado líquido. A zona saturada é uma região abaixo da franja capilar, na qual os interstícios do solo estão totalmente preenchidos por água. A franja capilar é a porção acima da zona saturada, na qual a água se encontra com saturações que vai de 100% na superfície do lençol freático a valores menores, devido a forças capilares atuantes no meio poroso (Fetter, 1996).



FONTE: Adaptado de Bedient, 1996

FIGURA I.1 - Esquema ilustrativo das regiões da subsuperfície e de diferentes fases da água subterrânea existentes no aquífero

A precipitação pluviométrica é responsável pela maior parte da recarga de água subterrânea. A definição técnica de lençol freático é a superfície na qual a pressão da água nos vazios é igual à pressão atmosférica local. Na prática, o lençol freático é o lugar por onde a água entra e se aloja em um poço raso, uma sondagem ou uma escavação, e sua elevação pode flutuar durante todo o ano (Fetter, 1996).

Um aquífero é uma camada que contém água, composta de rocha permeável, areia ou cascalho e que pode transportar quantidades significativas de água subterrânea

para poços e nascentes. Os hidrogeólogos comumente classificam os aquíferos como não confinados (lençol freático) e confinados (artesiano). Aquíferos não confinados são lençóis freáticos próximos à superfície e são mais afetados por vazamentos de contaminantes que os aquíferos confinados. Aquíferos confinados formam-se quando um aquífero é coberto por uma camada confinante (uma unidade geológica que retarda a movimentação do fluido) (Fetter, 1996).

Além da abundância, qualidade e fácil exploração, os aquíferos são caracterizados por sofrerem menor influência externa como variações sazonais, processos de assoreamento, perdas por evaporação e são mananciais mais protegidos de poluição (Petter, 1994). Segundo o relatório da “World Watch Institute” (aguaonline, 2000), mais de 1,5 bilhão de pessoas dependem atualmente da água subterrânea nos cinco continentes, sendo que 90% da população rural depende desses mananciais. No Brasil, 62% dos municípios utilizam os mananciais subterrâneos para abastecimento humano, estando as regiões norte, centro-oeste e sul com percentuais acima de 70% de uso destes mananciais (BIO, 2002). São Paulo tem um aproveitamento de 90% e Curitiba de 80% de seus mananciais subterrâneos. No Estado de São Paulo, estima-se a existência de 30.000 poços que captam, numa reserva de água subterrânea, aproximadamente 45 milhões de m³ por ano, abastecendo totalmente ou parcialmente 71,6% dos municípios, o que mostra a extensão do uso deste recurso hídrico para abastecimento público (CETESB, 1997, 2001). Concomitante à acentuação dessa dependência dos mananciais subterrâneos para a irrigação, indústria ou abastecimento, começam a aparecer sinais de poluição originados há cerca de 40 anos em várias partes do mundo.

As águas subterrâneas vêm perdendo qualidade devido à contaminação por pesticidas, fertilizantes, intrusão salina, fraturas em oleodutos, poços abandonados ou mal selados, resíduos industriais, contaminação através de fossas sépticas, aterros sanitários e depósitos subterrâneos de produtos químicos (EPA, 2002a). Adicionalmente, tem-se observado um aumento de vazamentos em tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis ou derramamentos de petróleo. Dos vários contaminantes orgânicos encontrados em águas subterrâneas, os mais comuns são solventes industriais e hidrocarbonetos aromáticos derivados de produtos de petróleo (Mackay e Cherry, 1989).

Acidentes ambientais na exploração, refinamento, transporte e armazenamento são constantes nas indústrias de petróleo e seus derivados. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) relatou que mais de 415.000 vazamentos foram detectados em todo território norte-americano até 2001 (EPA, 2002b). No Brasil existem cerca de 30.000 postos de armazenamento de combustíveis (ANP, 2001). As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de combustível vêm crescendo em diversas cidades do país, como Curitiba, que já possui legislação sobre o tema. Em Joinville, a prefeitura constatou que dos 65 postos somente um não continha problema de contaminação do lençol freático (Corseuil e Marins, 1997). Em São Paulo, dos 2.500 postos de gasolina, 2.098 foram mapeados pela CONTRU (Departamento de Controle e Uso de Imóveis) e 56% apresentaram irregularidades, e de 20 a 25%, riscos de explosão por causa de vazamento. A poluição ambiental de São Paulo aumentou em 15% somente nos primeiros cinco meses de 1999, comparada com o mesmo período do ano anterior (CETESB,2002). Segundo

dados da EPA, o custo de recuperação ambiental é da ordem de US\$ 125 mil para extração do combustível e tratamento do solo na área de um posto e nas circunvizinhanças (EPA,2002b).

Além dos postos de serviço, existem os acidentes envolvendo dutos que atravessam várias cidades, propriedades rurais e industriais, estradas, bacias hidrográficas e extensas áreas de recarga de aquíferos, como o da Formação de Botucatu, um dos principais aquíferos do Brasil. A extensa malha de dutos da Petrobrás para transporte de combustível pode vir a apresentar um grande impacto com relação a ambientes subterrâneos em todo Brasil (Petrobrás, 2000).

A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo em tanques de armazenamento é uma preocupação em nível mundial e tem sido muito discutida também no Brasil (Corseuil et al, 1996, Corseuil e Alvarez, 1996, Corseuil, 1997, Corseuil e Marins, 1997, Corseuil e Fernandes, 1999). A liberação de líquidos de fase não aquosa mais leves que a água, denominados LNAPL, como o óleo diesel, é geralmente caracterizada por duas regiões na subsuperfície, a área da fonte (LNAPL puro) e uma pluma de contaminação, na qual os contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs) dissolvidos são transportados com o fluxo da água subterrânea (Figura I.2).

A maior consequência indesejada deste fato é a possibilidade desses COHs nocivos atingirem fontes para abastecimento de água potável, levando a sérios problemas de saúde pública. A contaminação humana pode ocorrer também por inalação e contato com a pele durante o banho, não somente por ingestão direta da água (CETESB, 2001).

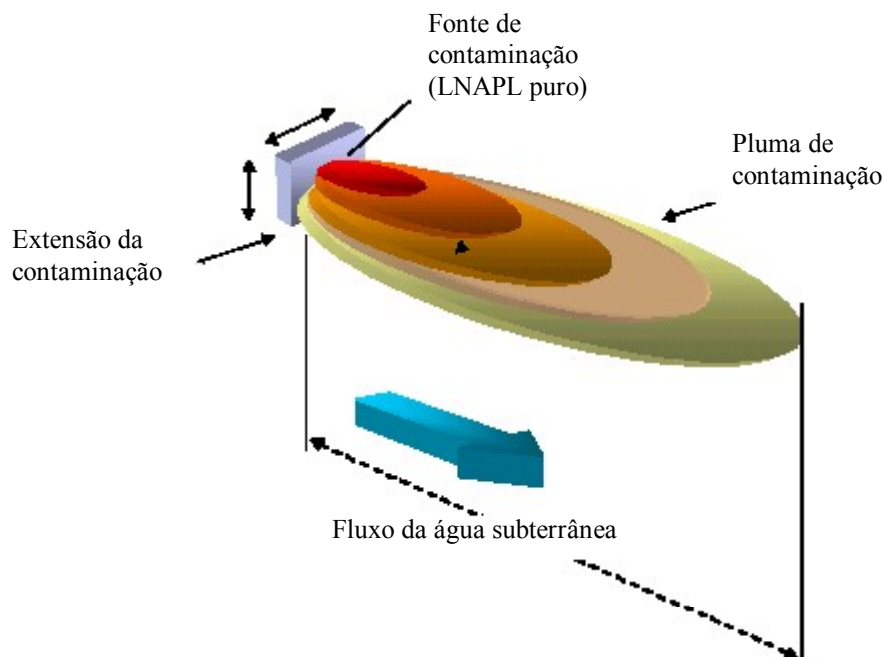


FIGURA I.2 – Esquema ilustrativo de uma contaminação por derivados de petróleo e a distribuição do LNAPL na subsuperfície

Os hidrocarbonetos do petróleo são levemente solúveis em água, mas em geral, a preocupação com a saúde pública aumenta com a possível presença do etanol na subsuperfície quando ocorre um vazamento simultâneo de etanol puro e derivados de petróleo, ou de derivados de petróleo misturados com etanol (oxigenados). O etanol é um composto oxigenado totalmente solúvel na água e também em NAPLs e assim pode influenciar na magnitude e extensão da solubilidade de hidrocarbonetos tóxicos (efeito co-solvência) em uma contaminação por derivados de petróleo. Neste contexto, a peculiaridade do óleo diesel está na sua maior porcentagem de aromáticos totais (~24,8%), incluindo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) altamente tóxicos, se comparado à gasolina automotiva (~16,5%).

O aumento da solubilidade aquosa de hidrocarbonetos monoaromáticos na presença de etanol foi observado por Fernandes (1996) e Ferreira (2000), sendo que

esse aumento foi proporcional à hidrofobicidade dos compostos. Desta forma, outro aspecto de um vazamento de óleo diesel está no fato de que como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são mais hidrofóbicos, esses compostos podem sofrer um maior efeito da presença do etanol, apresentando maiores solubilidades aquosas na subsuperfície.

Atualmente há uma grande tendência de um aumento da produção do etanol, seja devido à questão ambiental, com o uso de um combustível renovável e limpo, ou devido a fatores político-econômicos. Desta forma, é de se esperar que haja um aumento considerável dos tanques subterrâneos de armazenamento de etanol, e em caso de vazamentos de combustíveis, grandes quantidades de etanol, juntamente com o óleo diesel podem vir a contaminar os aquíferos.

Neste trabalho, o estudo do efeito co-solvência do etanol em condições de equilíbrio em laboratório e também no próprio ambiente subterrâneo (fonte da pluma de contaminação de diesel e diesel com etanol), permitirá verificar a extensão deste efeito na concentração dos compostos orgânicos hidrofóbicos. O modelo de co-solvência log-linear foi utilizado para estimar as concentrações aquosas de equilíbrio para alguns hidrocarbonetos de petróleo (na presença do etanol) e comparar com as observadas em ensaios de laboratório.

Concomitante ao interesse mundial pelo uso etanol, torna-se importante a realização de estudos dos impactos deste composto no meio ambiente. O etanol é usado no Brasil há mais de 20 anos, embora não se tenha registros de investigações sistemáticas do seu uso na solubilidade de hidrocarbonetos tóxicos de petróleo nas águas subterrâneas. No entanto, muitos estudos de laboratório têm comprovado o

aumento da solubilidade aquosa de compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs) na presença de etanol. A revisão bibliográfica feita neste trabalho revelou que há uma carência de dados de concentração do etanol e de seus efeitos em casos reais de vazamentos de combustíveis. Primeiramente porque em contaminações subterrâneas, geralmente o etanol não é determinado, visto que não é considerado um contaminante. Segundo porque em outros países não é permitido pelos órgãos ambientais experimentos reais de contaminação de sítios.

Devido a ausência destes dados foi realizado um derramamento de diesel (20L) e um de diesel mais etanol (20L de diesel e 20L de etanol) em escala real, na fazenda experimental da Ressacada (Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC). No entanto, vale ressaltar que no próprio ambiente subterrâneo, as concentrações aquosas dos hidrocarbonetos poderão ser afetadas por diversos processos e a co-solvência do etanol pode não ser significativa no aumento da solubilidade dos contaminantes do diesel.

Neste contexto, este trabalho é uma continuidade dos estudos já conduzidos no Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS-UFSC) em parceria com o Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES/RJ), que desenvolvem experimentos pioneiros no Brasil e no mundo, dos efeitos reais do etanol em contaminações subterrâneas por derivados de petróleo.

Em vista do exposto, tem-se como objetivos específicos neste trabalho:

↳ Avaliar o efeito co-solvente do etanol na solubilidade de HPAs puros em equilíbrio de fases, determinando-se a solubilidade dos HPAs na fase aquosa e

posteriormente o aumento da solubilidade em diferentes frações volumétricas de etanol.

↳ Aplicar o Modelo de co-solvência de equilíbrio log-linear aos dados experimentais de solubilidade em misturas de etanol-água-HPA para determinar a energia de co-solvência para os HPAs puros.

↳ Caracterizar os constituintes do óleo diesel comercial brasileiro para verificar quais hidrocarbonetos podem causar um maior impacto em contaminações subterrâneas por este combustível. A determinação da fração molar dos hidrocarbonetos no diesel também possibilitará o uso do modelo log-linear para previsão das concentrações aquosas em sistemas de equilíbrio

↳ Avaliar o efeito co-solvente do etanol na solubilidade dos hidrocarbonetos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno), HPAs e também dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTPs) e Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis (HTPvoláteis) do óleo diesel em equilíbrio de fases, determinando-se a solubilidade destes compostos na fase aquosa, e posteriormente, em diferentes frações volumétricas de etanol.

↳ Aplicar o modelo de co-solvência log-linear aos dados experimentais de solubilidade dos HPAs, BTEX, HTPs e HTPvoláteis em misturas de etanol-água-óleo diesel para avaliar o comportamento log-linear das concentrações aquosas desses hidrocarbonetos do óleo diesel e verificar a validade deste modelo de equilíbrio para misturas de etanol-água-óleo diesel.

↳ Avaliar em escala real a extensão de dissolução dos compostos BTEX, HPAs, HTPs e HTPvoláteis na interface do NAPL (fonte de contaminação) para a

água subterrânea. Principalmente avaliar também o potencial efeito co-solvente do etanol na solubilidade destes hidrocarbonetos para o cenário de contaminação na presença do etanol.

II - REVISÃO DA LITERATURA

II.1 - Contaminação por vazamentos ou derramamentos de derivados de petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, constituindo a maior classe atualmente de contaminantes encontrados em sítios para investigação e remediação por profissionais da área ambiental (Xie et al., 1999). O craqueamento ou destilação do óleo cru produz várias frações do petróleo, com aplicações comerciais definidas. Essas frações são distinguidas pelo seu número de carbono e ponto de ebulição, incluindo 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). Algumas propriedades de derivados de petróleo e do etanol estão apresentadas na Tabela II.1.

O óleo diesel é uma mistura complexa de destilados intermediários do óleo cru, com hidrocarbonetos variando de C_8 a C_{30} , sendo composto de aproximadamente 40% de n-alcanos, 40% de iso e cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e pequena porcentagem de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. O diesel pode também conter vários aditivos como inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e ignição (Lee, et al., 1992).

TABELA II.1 - Propriedades físico-químicas de derivados de petróleo e etanol

PROPRIEDADES	ETANOL	GASOLINA	ÓLEO DIESEL
Fórmula	C ₂ H ₅ OH	~C ₄ a C ₁₂	~ C ₈ a C ₂₅
Peso Molecular (g mol ⁻¹)	46,07	~100,00-105,00	~ 200,00-220,00
Densidade relativa a 20/24 °C (g mL ⁻¹)	0,79	0,72-0,78	0,80-0,89
Viscosidade cinemática a 40 (cSt)	1,19	0,37-0,44	2,6-4,1
Pressão de vapor, (mmHg)	118,91	413,00-775,00	10,34
Ponto inicial de Ebulição (°C)	-	-	139,10
Ponto de fulgor	12,78	-42,78	73,89

FONTE: API (1993)

A especificidade de uma contaminação por óleo diesel reside no fato de que o óleo diesel é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo, incluindo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), 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. Nos EUA, a EPA determinou, em nível mundial, a inclusão destes 16 HPAs na lista dos contaminantes orgânicos prioritários, devido à elevada toxidez, ao potencial carcinogênico e mutagênico de vários destes compostos e ao fato de serem resistentes à biodegradação (Gabardo et al., 1995, Fran Lai et al., 1995, Bouzigue et al., 1999, Manole et al., 1999). De uma forma geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de câncer no homem (Netto et al., 2000). Estes pesquisadores fizeram uma avaliação da contaminação humana tanto pelos HPAs,

quanto por seus derivados nitrados. As principais fontes antropogênicas destes compostos no meio ambiente estão relacionadas a derramamento de óleos ou derivados e à combustão incompleta de combustíveis fósseis, quando queimados sob condições deficientes de oxigênio. Tal combustão está associada aos processos contemporâneos de emissões veiculares, aquecimento residencial e geração de energia por óleo e carvão (Krahn et al., 1993, Gabardo et al., 1995). Os HPAs também podem ser transformados em intermediários mutagênicos e citotóxicos por exposição à luz solar e outras fontes de radiação (Bark e Force, 1991).

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (HTPvoláteis) são usados para avaliação da extensão e pontos de maior concentração (*hot spots*) de COHs em plumas de contaminação de petróleo na área ambiental. Os HTPs e HTPvoláteis são definidos como a soma de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos do petróleo, representando melhor um parâmetro coletivo do que compostos individuais (Xie et al., 1999, EPA, 2000a). Os HTPs compreendem os compostos alifáticos ou saturados e compostos poliaromáticos mais pesados do petróleo e os HTPvoláteis compreendem os compostos mais voláteis de baixo peso molecular, como os compostos BTEX. Desta forma, os HTPs têm um caráter mais hidrofóbico e têm maior importância em investigações de contaminação de solo. Já os HTPvoláteis são mais solúveis e voláteis, sendo importante a determinação deste parâmetro na fase de vapor do solo (zona insaturada) e na água subterrânea. Em vista dos HTPs ou HTPvoláteis não possuírem dados toxicológicos e representarem a soma total de hidrocarbonetos de petróleo, estes parâmetros não devem ser usados na avaliação de risco, como a Ação Corretiva Baseada no Risco

(RBCA) para compostos individuais, pois a magnitude geral dos HTPs ou também dos HTPvoláteis não providencia informação sobre o risco potencial de hidrocarbonetos individuais (ASTM, 1994).

A RBCA é uma metodologia homologada pela ASTM (American Society for Testing and Materials, EUA) chamada de Ação Corretiva Baseada em Risco que foi desenvolvida especificamente para hidrocarbonetos de petróleo e descreve uma seqüência de atividades e decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas de remediação de locais contaminados por produtos perigosos (ASTM, 1994, Finotti, 1997, CETESB, 2001). No entanto, a medida dos HTPs em solos contaminados por óleo diesel tem sido aceita por agências reguladoras ambientais (EPA, 2000a) para avaliação e monitoramento de processos de remediação de áreas contaminadas, bem como para critérios de remediação (Huesemann e Moore, 1994, Prince et al., 1994, Douglas et al., 1994, Troy e Jerger, 1994, Norris et al., 1994). Neste trabalho, a determinação dos HTPs e HTPvoláteis em sistemas de equilíbrio e na fonte de contaminação de diesel e diesel com etanol, permitirá verificar e comparar a magnitude de quais tipos destes hidrocarbonetos são mais afetados pelo efeito co-solvência do etanol. A fórmula estrutural para alguns monoaromáticos (BTEX) e HPAs do diesel está apresentada na Figura II.1.

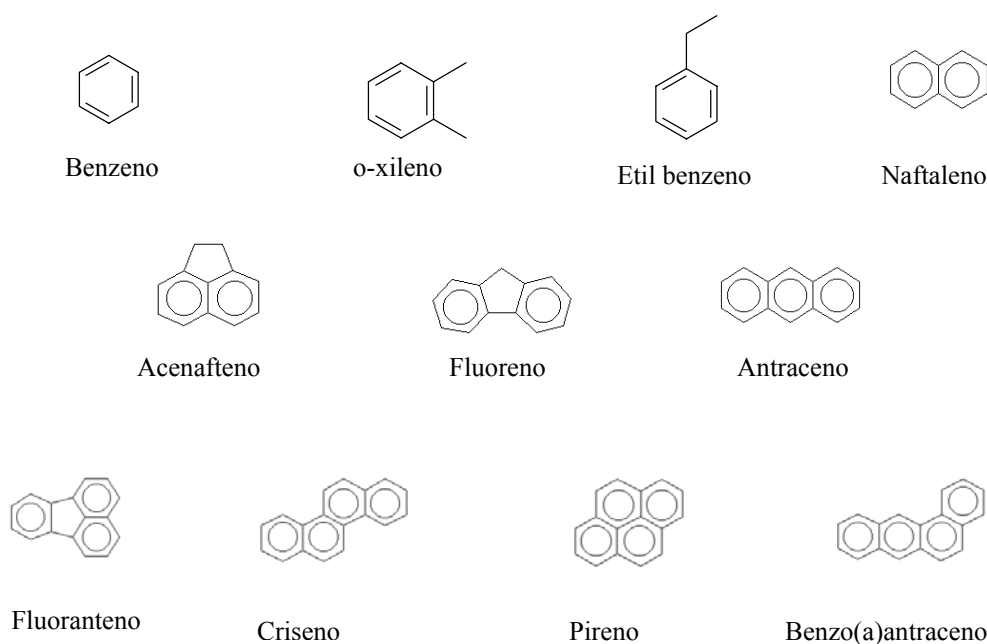


FIGURA II.1 - Fórmulas estruturais para alguns monoaromáticos e poliaromáticos de petróleo

II.2 - Propriedades físico-químicas importantes de alguns hidrocarbonetos de petróleo

A avaliação de experimentos laboratoriais ou de vazamentos ou derramamentos de petróleo no ambiente e seus impactos começa com o conhecimento das propriedades físico-químicas do líquido de fase não-aquosa (NAPL) e também de seus constituintes. O primeiro passo para avaliação do risco ambiental, em caso de contaminação, é examinar as propriedades físico-químicas de cada composto, as quais irão determinar as concentrações, o destino e o transporte dos contaminantes no meio ambiente. Algumas propriedades físico-químicas importantes para alguns COHs do petróleo estão apresentadas na Tabela II.2.

Dos parâmetros que afetam a partição de um COH no ambiente, a solubilidade em água é um dos mais importantes. Moléculas altamente solúveis são rapidamente distribuídas no ciclo hidrogeológico. Estas moléculas tendem a ser menos volatilizadas da água, possuem coeficientes de adsorção para solos/sedimentos e fatores de bioconcentração de organismos aquáticos relativamente baixos, sendo desta forma, mais rapidamente biodegradáveis pelos microorganismos do ambiente (Bedient et al., 1994). Outros meios de degradação (por exemplo, fotólise, hidrólise e oxidação) e transporte também são afetados pela extensão da solubilidade em água. A solubilidade é comumente definida como a abundância de um soluto por unidade de volume na 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 específicas (por exemplo, a 25° e 1 atm) (Schwarzenbach, 1993). Dentre os hidrocarbonetos estudados, os monoaromáticos apresentam maior solubilidade aquosa (Tabela II.2).

A solubilidade aquosa pode ser obtida experimentalmente ou estimada através de relações termodinâmicas ou relações empíricas de coeficientes de partição e estrutura molecular (Mackay and Shiu, 1977). Muitos pesquisadores têm correlacionado, através de várias equações de regressão, a solubilidade aquosa com os coeficientes de partição K_{ow} (octanol/água) e K_{oc} (carbono orgânico/água) para diferentes classes de compostos (Kenaga e Goring, 1980, Lyman et al., 1982, Bedient et al., 1994, Winegardner, 1995, Pankow e Cherry, 1996). Estes estudos são importantes para verificação da hidrofobicidade de classes de compostos. As solubilidades aquosas de COHs em misturas orgânicas, como o óleo diesel ou

gasolina, podem ser calculadas a partir da relação de equilíbrio através da lei de Raoult (Corapcioglu e Baehr, 1987, Shiu et al., 1988, Poulsen, et al., 1992).

O K_{oc} é uma medida do potencial de sorção, e indica a tendência de um composto orgânico ser adsorvido no solo ou sedimento quando 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 de carbono orgânico total do solo (f) ($K_{oc} = K_d / f$). K_{oc} é uma medida importante da mobilidade de um COH na matriz sólida porque é independente das propriedades do solo, somente das propriedades do composto. Um baixo K_{oc} indica um maior potencial de lixiviação do contaminante do solo para a água subterrânea, seguido por um rápido transporte através do aquífero. Valores de K_{oc} têm sido estimados através de equações de correlação com propriedades específicas dos compostos, como a solubilidade e o K_{ow} , quando os valores de K_{oc} experimentais não são disponíveis (Fu et al. 1986, Jernigan et al., 1990, Howard, 1990, Feenstra et al., 1991, Bedient et al., 1994, Winegardner, 1995, Pankow e Cherry, 1996, Chiou et al., 1998). Dos hidrocarbonetos apresentados na Tabela II.2, os HPAs tendem a apresentar um menor potencial de mobilidade na matriz do aquífero.

A pressão de vapor e a constante de Henry são duas medidas da tendência de um sólido ou líquido se volatilizarem e são importantes para estimar a liberação do composto para a fase de vapor. A constante de Henry combina pressão de vapor, solubilidade aquosa e peso molecular para caracterizar a habilidade de um composto volatilizar-se do meio aquoso ou de um solo úmido. Para propósitos práticos, a constante 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). Dos compostos apresentados na Tabela II.2, os monoaromáticos apresentaram alta solubilidade e baixos valores de K_h , distribuindo-se preferencialmente para a fase aquosa.

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é definido como a razão da concentração de um composto entre o octanol e sua concentração na fase aquosa. Quanto maior esta relação, menor será a concentração do composto químico dissolvido na fase aquosa. Desta forma, o K_{ow} descreve a tendência de partição um composto entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. Atualmente o K_{ow} tem se tornado uma importante ferramenta no estudo do destino de contaminantes no ambiente e tem sido correlacionado com fatores de bioconcentração em organismos aquáticos e coeficientes de adsorção de solo ou sedimento. Compostos com baixos valores de K_{ow} (menor que 10) podem ser considerados menos hidrofóbicos. Em contrapartida, compostos químicos com altos valores de K_{ow} (maior que 10^4) possuem maior hidrofobicidade (Lyman et al., 1982, Schwarzenbach, 1993).

TABELA II.2 - Propriedades físico-químicas para alguns COHs de petróleo e para o etanol

Hidrocarbonetos	Fórmula condensada	PF (°C)	PE (°C)	Peso Molecular (g mol ⁻¹) ⁽²⁾	Densidade (g cm ⁻³) ^(1,2)	Solubilidade água ^(1,2,3,4) , S_w , 25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor ^(1,2,4) (atm)	Constante de Henry ^(2,4) , K_h (atm m ³ mol ⁻¹)	Log K_{ow} ^(1,3,4) (25°C)	Log K_{oc} ⁽⁵⁾
Etanol	C ₂ H ₆ O	⁽¹⁾ 46,07	78,50	46,07	0,79	∞	7,80 x 10 ⁻²	6,30 x 10 ⁻⁶	-0,31 ^b	-
Benzeno	C ₆ H ₆	5,53	80,00	78,10	0,880	1780,00	1,25 x 10 ⁻¹	5,50 x 10 ⁻³	2,13	1,69
Tolueno	C ₇ H ₈	-95,00	111,00	92,10	0,867	515,00	3,70 x 10 ⁻²	6,60 x 10 ⁻³	2,69	2,53
Etil-benzeno	C ₈ H ₁₀	-95,00	136,20	106,20	0,867	152,00	1,25 x 10 ⁻²	8,70 x 10 ⁻³	3,13	3,10
p-xileno	C ₈ H ₁₀	13,20	138,00	106,20	0,860	198,00	8,95 x 10 ⁻³	5,00 x 10 ⁻³	3,15	--
m-xileno	C ₈ H ₁₀	-	-	106,20	-	187,00	8,03 x 10 ⁻³	5,00 x 10 ⁻³	3,20	-
o-xileno	C ₈ H ₁₀	-	144,40	106,20	0,880	175,00	6,97 x 10 ⁻³	4,00 x 10 ⁻³	3,12	-
1,3,5-TMB	C ₉ H ₁₂	-44,70	164,70	120,20	0,865	48,00	3,21 x 10 ⁻³	-	3,58	-
1,2,4-TMB	C ₉ H ₁₂	-	169,40	120,20	0,889	57,00	3,03 x 10 ⁻³	6,00 x 10 ⁻³	3,65	-
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	80,20	218,00	128,17	1,025	32,0	3,00 x 10 ⁻⁴	1,50 x 10 ⁻³	3,35	3,00
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	92,00	265,00	152,19	-	3,93	-	-	4,08	-
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	96,00	279,00	154,21	-	3,4	-	-	4,32	-
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	116,00	293,00	166,22	-	1,9	7,90 x 10 ⁻⁸	-	4,18	-
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	101,10	340,00	178,23	0,980	1,3	8,90 x 10 ⁻⁷	3,50 x 10 ⁻⁵	4,57	4,20
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	216,20	340,00	178,23	1,283	0,05 - 0,07	7,90 x 10 ⁻⁹	-	4,63	-
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	111,0	383,00	202,25	-	2,6x10 ⁻¹	1,20 x 10 ⁻⁹	-	5,22	-
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	156,0	360,00	202,25	1,271	1,4x10 ⁻¹	5,92 x 10 ⁻⁹	-	5,22	4,97
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	158,00	400,0	228,29	-	1,0x10 ⁻²	6,30 x 10 ⁻⁹	5,75 x 10 ⁻⁶	5,60	-
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	255,00	441,00	228,29	-	2,0x10 ⁻³	3,80 x 10 ⁻¹¹	-	5,79	-
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	167,00	-	252,31	-	1,2x10 ⁻³	-	-	6,60	-
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	217,00	480,00	252,31	-	5,5x10 ⁻³	-	-	6,85	-
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	175,00	496,00	252,30	-	3,8x10 ⁻³	2,30 x 10 ⁻¹⁰	1,20 x 10 ⁻⁶	6,04	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	163,0	-	276,33	-	6,2x10 ⁻²	-	-	7,70	-
Benzo(ghi)perileno	C ₂₂ H ₁₂	222,00	-	276,33	-	2,6x10 ⁻⁴	-	-	7,00	-
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	262,00	-	278,35	-	5,0x10 ⁻⁴	-	-	6,00	-

FONTE: (1) Schnoor (1996), (2) Mackay and Shiu (1990), (3) Manoli e Sâmara (1999), (4) Reisinger et al. (1994), (5) Winegardner (1995), Chiu et al. (1998).

NOTAS: PF: Ponto de fusão, PE: Ponto de ebulição, K_{ow} : Coeficiente octanol-água, K_{oc} : Coeficiente carbono-água

II.3 - Legislação vigente e valores orientadores propostos pela CETESB para solo e águas subterrâneas para alguns hidrocarbonetos de petróleo

O controle e a fiscalização da qualidade dos solos e das águas subterrâneas tem sido importante nos últimos anos em função do aumento da demanda dos recursos hídricos subterrâneos para abastecimento público. A CETESB (2001) no uso de suas atribuições para prevenção e controle da poluição no Estado de São Paulo elaborou um relatório para implementação de ações específicas e valores orientadores para proteção da qualidade do solo e das águas subterrâneas em áreas contaminadas. Este item visa apresentar a legislação vigente para as águas subterrâneas de alguns hidrocarbonetos de petróleo. O conhecimento destes valores permitidos pela legislação é importante para uma avaliação da magnitude da concentração dos hidrocarbonetos encontrada em caso de contaminação por derivados de petróleo.

II.3.1 - Portarias N° 36/GM de 19 de janeiro de 1990 e N° 1469, de 29 de dezembro de 2000 – Ministério da Saúde

A Portaria N° 36 trata apenas das normas e dos padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, a ser observado no território nacional. Já a Portaria N° 1469, revisou estes valores e os complementou, estabelecendo ainda, os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água de abastecimento. Os valores estabelecidos por estas Portarias, de relevância para este trabalho estão apresentados na Tabela II.3, abaixo:

TABELA II.3 - Padrões de potabilidade estabelecidos pelas portarias N° 36/GM de 19 de janeiro de 1990 e N°1469 de 29 de dezembro de 2000-Ministério da Saúde

Hidrocarbonetos	Portaria N° 36/GM (19/01/1999)	Portaria N° 1469 (29/12/2000)
benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10,00	5,00
benzo-a-pireno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,01	0,70
tolueno (mg L^{-1})	-	0,17
etilbenzeno (mg L^{-1})	-	0,20
xilenos (mg L^{-1})	-	0,30

II.3.2 - Valores de referência de qualidade e de intervenção para o solo e água subterrânea no Estado de São Paulo

A CETESB (2001) adotou valores orientadores denominados de referência de qualidade e de intervenção. Estes valores orientadores são usados para subsidiar decisões e controlar as áreas contaminadas ou suspeitas de contaminação. O valor de referência de qualidade indica a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em ações de prevenção da poluição e no controle de áreas contaminadas. Estes valores de referência de qualidade para as águas subterrâneas foram adotados com base nos limites de detecção (LD) dos métodos analíticos adotados pela CETESB (Tabela II.4). Para os compostos cuja análise não é executada pela CETESB, adotou-se os LD da ASTM (EUA).

TABELA II.4 - Valores de referência de qualidade para a água subterrânea, segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM para amostras de água

Hidrocarbonetos	Valores de referência de qualidade para a água subterrânea	
	CETESB ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ASTM ($\mu\text{g L}^{-1}$)
benzeno	1,00	-
tolueno	1,00	-
estireno	-	5,00
xileno	1,00	-
naftaleno	-	3,00
antraceno	-	5,00

O valor de intervenção indica o limite de contaminação do solo e das águas subterrâneas, acima do qual existe risco potencial à saúde humana, e será utilizado em caráter corretivo no gerenciamento de áreas contaminadas e, quando excedido requer alguma forma de intervenção na área avaliada, como interceptação das vias de exposição e realização de uma análise de risco (RBCA). Os valores orientadores para as águas subterrâneas no Estado de São Paulo compreendem somente alguns hidrocarbonetos de petróleo (Tabela II.5). Estes valores serão adotados pela CETESB por um período de 4 anos, podendo sofrer futuras alterações ou adaptações. Vale ressaltar que os valores de intervenção de compostos na água subterrânea foram estabelecidos como sendo o padrão de potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde.

TABELA II.5 - Valores orientadores para águas subterrâneas no Estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo

HIDROCARBONETOS	ÁGUAS SUBTERRÂNEAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Intervenção
benzeno	⁽¹⁾ 5,00
tolueno	⁽²⁾ 170,00
xilenos	⁽¹⁾ 300,00
estireno	⁽¹⁾ 20,00
naftaleno	⁽³⁾ 100,00

FONTES: (1) Padrão de Potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde (29 de dezembro de 2000) para substâncias que apresentam risco à saúde

(2) Padrão de Potabilidade da Portaria 1.469 do Ministério da Saúde (29 de dezembro de 2000) para aceitação de consumo (critério organoléptico)

(3) Com base no Cenário Agrícola/Área de Proteção Máxima (APMax)

II.4 – Uso do etanol como combustível e combustíveis oxigenados

Atualmente tem-se observado uma grande expansão do uso do etanol como combustível no Brasil e também dos combustíveis oxigenados (combustíveis com uma porcentagem de etanol) em diversos países do mundo, não obstante o seu uso já há muito tempo em alguns países, como por exemplo, no Brasil. Esse fato tem origem na constante preocupação com a questão ambiental devido a sérios problemas de poluição atmosférica existente nos grandes centros urbanos e também pelo incentivo financeiro e político, já que o etanol é um combustível renovável, além do alto custo do petróleo. A dependência crescente da importação de petróleo é um problema de natureza estratégica e econômica, motivando a produção alternativa de combustíveis.

A poluição do ar nas grandes cidades e o aquecimento global são alguns dos argumentos da RFA (*Renewable Fuels Association*) na defesa do uso do etanol. Atualmente, a China é o segundo maior emissor mundial de CO₂, vindo na produção e

uso do etanol como combustível uma medida prática para reduzir sua emissão. A União Européia tem como objetivo a substituição de 20% dos combustíveis fósseis por aqueles de origem renovável até 2020, a fim de uma redução de consumo de petróleo e atendimento do limite de emissão de escapamento de 140g kg^{-1} de CO_2 , que entrará em vigor em 2008.

Nos EUA, com a Lei do Ar Limpo de 1990, cerca de 15% da gasolina vendida contém 10% de etanol. Tem-se ainda o combustível E-85, com 85% de etanol em carros que funcionam também a gasolina, além de já terem lançado o óleo diesel com etanol em escala comercial. Vários projetos de lei correntes nos EUA podem resultar em um aumento do uso de uma porcentagem de etanol nos combustíveis (Powers e McDowell, 2001). Cita-se como exemplo, a lei *Renewable Fuels Act of 2001*, que proíbe o uso do MTBE (éter metil-t-butílico) e incentiva o uso de um combustível renovável, e a *Ethanol and Biodiesel Promotion Act of 2001*, a qual incentiva a venda de misturas de etanol e biodiesel, entre outros projetos em tramitação. No Brasil, a preocupação com a poluição atmosférica está começando, citam-se as cidades de Curitiba e Belo Horizonte que participaram da avaliação da mistura diesel-etanol nos ônibus coletivos (Petrobrás, 2001).

No Brasil, a partir de 1931, o uso de AEAC (álcool etílico anidro combustível) passou a ser obrigatório em toda gasolina comercializada no país, inicialmente em uma proporção de 5% v/v. Esta porcentagem variou ao longo dos anos. Santos et al. (2002a) fez uma revisão histórica do uso do etanol e suas porcentagens, crise do petróleo e criação do PROALCOOL. Atualmente, a gasolina brasileira apresenta de 20 a 26 % de etanol anidro, sendo um combustível singular em relação a outros países.

Tem-se também o etanol como combustível puro, na forma de etanol hidratado (5%). O oxigenado MTBE foi usado na cidade de Porto Alegre de março de 1996 a abril de 1997 (15% MTBE e 85% de gasolina) e é usado em diferentes frações volumétricas em muitas cidades dos EUA, México e em vários países da Europa, como a Itália (Grosjean et al., 1998). No entanto, o uso do MTBE tende a ser abolido por vários países, já que é considerado tóxico e possui baixa biodegradabilidade (Achten e Puttmann, 2000) no subsolo. As refinarias têm interesse no uso de derivados do petróleo, como os iso-octanos e iso-pentanos (comumente denominados alquilados) para atender à exigência de octano. Os alquilados são sintetizados para produzir alto teor de octano através de alcanos ramificados (chamados iso-octanos). Como exemplo, cita-se o 2,2,4-trimetil-pentano (Marchetti et al., 1999). Outra alternativa proposta pelas refinarias seria o uso do TAME (éter metil terc-amilíco) e o ETBE (éter etil terc-butílico), mas este oxigenado é similar ao MTBE e seus efeitos no meio ambiente ainda não são conhecidos (Petrus Commodities, 2002).

O etanol adicionado ao combustível, além de promover uma economia de petróleo, pois aumenta a sua octanagem e conseqüentemente, o rendimento do motor, diminui a poluição atmosférica (Grosjean et al., 1998). A emissão de CO₂ é reduzida em 50% e de hidrocarbonetos em 40%. O transporte no Brasil corresponde por 40% da poluição atmosférica, índice que supera até mesmo as emissões provenientes do setor industrial (COPPE, 2002). Um estudo realizado no centro da cidade de Porto Alegre indicou que 98,9% das emissões de CO originam-se de emissões veiculares (Grosjean et al., 1998). Contudo, ainda com relação ao uso do etanol, a magnitude da redução da emissão de CO é incerta e na oxidação ou queima do etanol ou metanol há produção

de acetaldeídos na atmosfera e subseqüentemente pode formar o peroxiacil nitrato (PAN). Pode haver também a formação de formaldeídos. A presença de formaldeído e acetaldeído, o qual é um agente lacrimojante e mutagênico, altera a concentração de ozônio na atmosfera local (Grosjean et al., 1998, Gaffney et al., 1997 apud Benetti, 1999).

O etanol puro como combustível apresenta índice de octanagem superior ao da gasolina e tem uma pressão de vapor inferior, resultando em menores emissões evaporativas. A combustão no ar é inferior ao da gasolina, o que reduz o risco de fogo nos veículos (MCT, 2002). Goldemberg e Macedo (1994) apresentam as propriedades e características, com ênfase às diferenças, do etanol e gasolina como combustíveis. A comercialização do carro a álcool cresceu 145% no primeiro trimestre de 2002, atribuição dada aos aumentos de combustíveis e à isenção de impostos com a aquisição do carro a álcool (Jornalcana, 2002).

Devido à poluição atmosférica nos grandes centros urbanos, vários países têm avaliado a adição de etanol também ao óleo diesel, usado nos ônibus de transporte coletivo. No Brasil, em Curitiba com a adição de 8% de etanol ao diesel, observou-se uma redução nas emissões de fumaça e no consumo do combustível. Este foi um programa do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). Santos et al. (2002b) relata o perfil histórico das tentativas de implantação de etanol ao óleo diesel. Vale lembrar que o Brasil é um país muito dependente do transporte rodoviário, no qual o consumo de gasolina e de óleo diesel cresce a cada ano. Segundo dados da Agência Nacional de

Petróleo (ANP, 2002), do consumo total de derivados de petróleo no Brasil em 1999, 40% foi de óleo diesel e 26% de gasolina automotiva.

Não obstante a discussão do uso do etanol como combustível e de combustíveis oxigenados no Brasil e no mundo com relação à poluição atmosférica, em contaminações de derivados de petróleo nas águas subterrâneas, o etanol tem um comportamento negativo, já que pode aumentar o impacto de poluentes tóxicos na água subterrânea que venha ser usada para consumo humano. Desta forma, torna-se importante esclarecer o potencial do etanol no aumento da solubilidade aquosa de alguns hidrocarbonetos do diesel, tanto em experimentos de laboratório, como na solubilização desses compostos na fonte de contaminação das plumas de diesel e diesel com etanol também no ambiente subterrâneo.

A natureza higroscópica da mistura gasolina-etanol impede sua preparação na refinaria e distribuição por oleoduto. Desta forma, as distribuidoras de gasolina recebem a gasolina e o etanol separadamente, para serem misturados no tanque do caminhão de entrega e posteriormente fica armazenada nos tanques subterrâneos dos postos de vendas de combustíveis. Em vista disso, há dois cenários principais de vazamentos de etanol e combustíveis, os quais são os vazamentos destes combustíveis já misturados nos postos de venda e/ou vazamentos em tanques separados de etanol e outros combustíveis armazenados nas distribuidoras. Entre estes dois cenários, espera-se que a concentração de etanol na água subterrânea, em caso de vazamento, possa variar bastante, levando a diferentes riscos associados ao uso do etanol (Powers, 2001).

II.5 - Comportamento dos Compostos Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) e efeitos da presença do etanol na subsuperfície

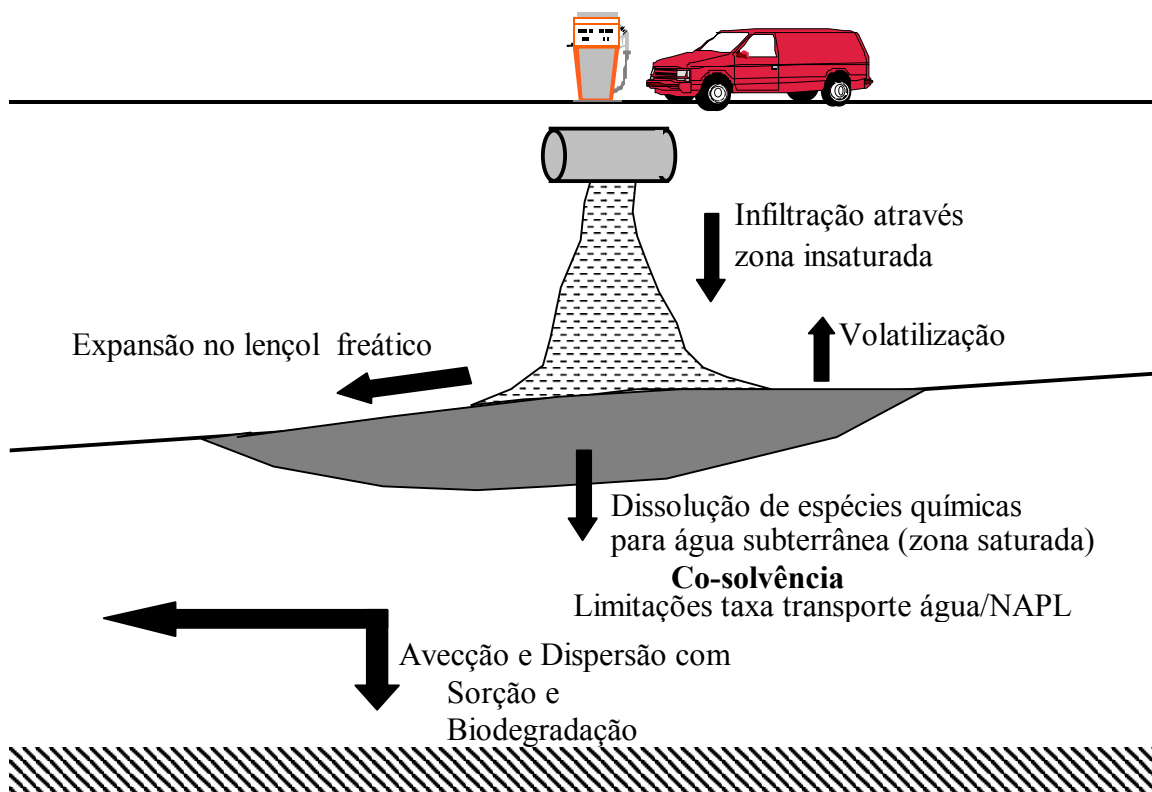
II.5.1 - Comportamento dos Compostos Orgânicos Hidrofóbicos (COHs) na subsuperfície

Para compreensão do comportamento de COHs na subsuperfície, vale mencionar o que ocorre na subsuperfície após um vazamento de petróleo (o caminho percorrido pelo NAPL) e outros processos que também podem afetar as concentrações dos contaminantes, independentemente da presença do etanol.

Em geral, os contaminantes no meio ambiente podem ser adsorvidos pelo solo, dissolverem em corpos d'água, serem transferidos do solo para água, volatilizarem do solo ou água para a atmosfera ou podem ser sorvidos do solo pela vegetação. Esses são conhecidos como processos de transporte. Um composto também pode sofrer degradação foto ou microbiológica. A habilidade de um composto se mover de uma matriz para outra será governada pelas suas propriedades físico-químicas, as quais irão afetar o transporte e destino desses contaminantes (Jernigan et al., 1990). Desta forma, na liberação de um NAPL na subsuperfície, a massa total dos poluentes será distribuída entre várias fases do meio poroso (NAPL, água, ar e sólidos) que compreende as zonas insaturada e saturada.

Vários processos podem afetar a concentração dos contaminantes orgânicos na subsuperfície. Geralmente esses processos incluem a infiltração do NAPL na zona insaturada da subsuperfície por força gravitacional e capilaridade, migração no topo da franja capilar e expansão do NAPL no lençol freático (pluma de contaminação), dissolução do NAPL na água, transporte com a água subterrânea em direção a um

ponto potencial, bem como perdas por vaporização, sorção e biodegradação (Figura II.2) (Powers et al., 2001).



FONTE: Powers et al. (2001)

FIGURA II.2- Processos gerais que governam o destino dos COHs na subsuperfície

A migração de um NAPL na subsuperfície é largamente governada por sua densidade e viscosidade, para meios poucos reativos (areias, argilas bilaminares), e adicionalmente por sua polaridade, para meios constituídos por argilas expansivas muito reativas, como foi demonstrado no trabalho de Oliveira (2001). No caso do óleo diesel ou gasolina que são menos densos que a água, a pluma de contaminação flutuará no topo do lençol freático, e devido à baixa solubilidade, permanecerá como uma fase denominada LNAPL. DNAPL são plumas de contaminação de hidrocarbonetos

clorados (como exemplo, tricloroetileno), também imiscíveis em água, as quais por serem mais densas que a água são capazes de atravessar a zona saturada do meio poroso e se movimentarem abaixo do nível do lençol freático na subsuperfície (Mackay et al., 1985).

Na zona insaturada, uma fração de NAPL pode ficar retida nos poros vazios do solo devido a forças interfaciais, criando uma fase de saturação residual (Powers, 2001). Nesta zona insaturada, o soluto pode estar presente na fase aquosa, na fase de vapor (nos poros vazios do solo), no NAPL, tanto nos poros quanto sorvido pela matriz sólida do aquífero. As transferências entre estas fases e transformações químicas podem alterar a composição do NAPL (Corapcioglu end Baehr, 1987).

A concentração dos COHs e do etanol no ambiente subterrâneo será governada pelo processo de dissolução na vizinhança do NAPL. O potencial de dissolução é definido como a taxa e extensão com que os COHs são dissolvidos no aquífero (Holman e Javandel, 1996). Este processo é controlado pela taxa de difusão dos componentes dentro do NAPL (Page et al., 2000). Somente após o processo de dissolução, a concentração de COHs e etanol será controlada por processos advectivos e dispersivos, bem como por perdas associadas à sorção e à biodegradação. Os processos de transferência de massa na vizinhança do NAPL dependem das condições hidrodinâmicas, composição química das fases, difusão molecular, área superficial entre as fases e a solubilidade específica dos constituintes do NAPL. Compostos mais solúveis na água, como exemplo, o benzeno, dissolvem mais rapidamente na fase aquosa, e contribuirão para a expansão da pluma de contaminação na subsuperfície (Mackay et al., 1985). O processo de transferência de massa na vizinhança do NAPL

será abordado posteriormente, já que pode influenciar nas concentrações de equilíbrio dos COHs na fonte de contaminação de NAPLs no ambiente subterrâneo (Powers et al., 2001).

Os contaminantes passam primeiro através da zona insaturada. Nesta zona geológica, os contaminantes podem ser transferidos para a fase de vapor existente nos vazios dos poros, ou podem ser sorvidos pela matéria orgânica do meio poroso. Parte do NAPL também pode ficar presa aos vazios do solo, formando um NAPL residual. No entanto, os processos que são importantes e geralmente são mais estudados são os que ocorrem na zona saturada após o NAPL migrar verticalmente para fase aquosa, passando a flutuar e espalhar-se ao longo do lençol freático. O comportamento dos contaminantes na fase aquosa é de suma importância, pois o transporte dos solutos e os processos de transformações ocorrem predominantemente na fase aquosa (Lane et al., 1992).

Zemanek et al. (1997) fizeram uma avaliação da distribuição de HPAs em solos contaminados com óleo e observaram que os HPAs permaneceram predominantemente na fase oleosa residual, com baixas proporções associadas à matéria orgânica do solo e à fase aquosa. Esses resultados sugerem que a fase oleosa residual parece ser o primeiro depósito para os HPAs, apesar de geralmente estarem associados à matéria orgânica pela sua alta hidrofobicidade. Este fato também tem limitado as técnicas de remediação em sítios contaminados, indicando que o foco da remediação precisa considerar também a fase oleosa residual.

Os processos de dissolução e transporte (por advecção, dispersão e difusão) dos contaminantes são afetados por processos físicos, químicos e biológicos, tanto

relacionados às condições hidrodinâmicas e características de cada aquífero quanto pelas propriedades físico-químicas do NAPL. (Powers et al., 2001). É importante observar que todos estes processos podem ocorrer simultaneamente e muitas vezes é difícil prever quais deles efetivamente influenciam no comportamento observado da pluma. Portanto, a compreensão destes processos é fundamental, inclusive para aplicação em modelos matemáticos de transporte, os quais permitem uma ilustração quantitativa da extensão destes processos na subsuperfície (Mackay et al., 1985).

Os processos hidrodinâmicos são aqueles que influenciam no transporte dos compostos em relação ao fluxo da água subterrânea, os quais incluem a advecção e dispersão. No processo de advecção, o movimento do soluto é governado pelo fluxo da água subterrânea. O fluxo de água subterrânea geralmente ocorre no sentido do decréscimo do potencial hidráulico, na ausência de outras variações de potencial (pressão externa, termodinâmica). Quanto ao processo de dispersão, responsável pelo espalhamento (e conseqüente diluição) dos contaminantes no caminho do fluxo, resulta de dois processos: a difusão molecular, entendida como o movimento de solutos de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração, e a dispersão mecânica, causada por processos resultantes de diferentes trajetórias (longitudinais e transversais) em relação ao fluxo da água subterrânea, devido a tortuosidade do meio poroso. Esses processos atuam reduzindo a concentração dos contaminantes através do transporte pelo meio poroso, mas não a massa total do sistema (Bedient, 1994).

Alguns contaminantes dissolvidos na água subterrânea podem interagir por sorção com partículas sólidas do aquífero, diminuindo a concentração na fase aquosa e

retardando o movimento dos contaminantes em relação ao fluxo da água subterrânea. A sorção atua reduzindo a massa dos contaminantes que se distribuem entre as fases sólida e aquosa, porém é um processo reversível e não age removendo o contaminante da subsuperfície. Segundo Mackay et al.(1985) e Mackay, Cherry (1989), o processo de dessorção do solo limita os processos de remediação (extração do solo ou bioremediação) em sítios contaminados, já que será uma fonte contínua de contaminante para a água subterrânea, aumentando o tempo requerido para alcançar o padrão de *cleanup* ou de potabilidade da água, além de aumentar o volume total de água que precisa ser extraído, em caso de bombeamento da pluma de contaminação, e conseqüentemente, os custos operacionais das técnicas.

Os contaminantes orgânicos também podem ser transformados em outros por uma série de mecanismos químicos e biológicos. A principal classe de reações químicas que pode afetar os contaminantes em água é a das reações de hidrólise e oxidação. Contudo, acredita-se que as reações químicas envolvendo os hidrocarbonetos de petróleo são reduzidas em ambiente subterrâneo, se comparadas com as transformações mediadas pelos microorganismos (Mackay et al., 1985, Guiguer, 1996). A biodegradação dos compostos orgânicos hidrofóbicos por microorganismos do subsolo, quando ocorre, pode remover definitivamente a massa desses compostos em fase dissolvida, sem a necessidade da remoção mecânica dos mesmos no local contaminado. Na reação de degradação mediada pelos microorganismos, o composto orgânico é oxidado e aceptores de elétrons, como o O_2 (condições aeróbicas), NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2 (condições anaeróbicas) se reduzem com

o ganho desses elétrons, resultando em subprodutos como, NO_2^- , Fe^{2+} , H_2S , CH_4 (Bedient et al., 1994).

II.5.2 - Efeitos do etanol no comportamento dos COHs na subsuperfície

O etanol quando presente em contaminações de petróleo pode afetar outros processos na subsuperfície, além da solubilidade dos hidrocarbonetos. Desta forma, neste item, serão expostos alguns efeitos conhecidos e pesquisados do etanol na subsuperfície, além do seu potencial efeito co-solvência. Toda teoria envolvendo a distribuição dos COHs na fase aquosa e a teoria co-solvência do etanol serão expostas posteriormente.

O etanol no ambiente pode estar presente na fase de vapor, no solo e na água. O etanol no ar distribui-se para a água, segundo a constante de Henry de $6,30 \times 10^{-6}$ atm $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ (Mackay e Shiu, 1990). Em sistemas solo/água, o etanol distribui sempre exclusivamente para a fase aquosa, apresentando coeficiente de partição octanol/água na faixa de -0,3 a -0,20. (Machay e Shiu, 1990, Koester, 1999). Deste modo, a água é o grande reservatório do etanol no ambiente subterrâneo. Quando um combustível oxigenado como o etanol entra em contato com a água, este tende a se separar do combustível e a migrar para a água. Desta forma, em uma pluma de contaminação na subsuperfície o etanol tende a se deslocar mais que os constituintes menos solúveis do NAPL (Rice, 1999 a).

Para Powers e McDowell (2001), o etanol muda duas propriedades principais que controlam o destino do NAPL na subsuperfície. A distribuição do etanol entre o NAPL e a fase aquosa é significativamente maior que a distribuição dos

hidrocarbonetos de petróleo, podendo levar a um aumento no fluxo dos contaminantes para a água subterrânea. Uma fração significativa do etanol, em caso de NAPL misturado com etanol, distribui-se para a fase residual durante a infiltração do NAPL na zona insaturada. O esquema representando as regiões da subsuperfície está ilustrado na Figura I.1. Dependendo do volume do vazamento, este etanol poderá escoar levemente na pluma e pode criar uma região com alta concentração de etanol. O restante da pluma é similar a um vazamento sem etanol. Outra mudança na presença do etanol verificada no caso de NAPL misturado com etanol é a redução nas tensões superficial e interfacial. Esta redução nas tensões superficial e interfacial pode levar a uma completa drenagem do fluido da região e atua no tamanho e forma da pluma de contaminação, já que afeta a infiltração e distribuição do NAPL (Powers e Heermann, 1999, Powers e McDowell, 2001).

Na subsuperfície, no processo de partição, o etanol pode agir como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos COHs (Banerjee and Yalkowsky, 1988, Groves et al., 1988, Pinal et al., 1990, Poulsen et al., 1992, Li e Yalkowsky, 1994, Chem et al., 1997), já que afetará a dissolução, processo relacionado à transferência de massa dos componentes para a água, caso o NAPL entre em contato com a água subterrânea. O aumento da solubilidade de COHs na presença de co-solventes tem mostrado estar relacionado à hidrofobicidade dos contaminantes. Desta forma, os compostos policíclicos aromáticos (HPAs), em vista da sua maior hidrofobicidade em relação aos monoaromáticos, apresentam-se como os compostos potencialmente agravantes da co-solvência em uma contaminação de petróleo no ambiente subterrâneo. Segundo Chen e Delfino (1997), os HPAs possuem baixa

solubilidade aquosa e podem ser sorvidos no solo. A solubilização desses HPAs ou outros COHs previamente sorvidos pode ser induzida por co-solventes, representando uma contaminação secundária para fase aquosa.

Os compostos BTEX também podem ser muito afetados pelo efeito co-solvência do etanol, em vista da alta solubilidade destes compostos. Em um derramamento de etanol, em um sítio já contaminado por hidrocarbonetos de petróleo, verificou-se que a concentração de benzeno aumentou por um fator de 15, cinco meses após o vazamento. Esta concentração permaneceu 10 vezes acima do nível observado anteriormente, sugerindo a evidência do efeito co-solvente do etanol e da baixa taxa de biodegradação para o benzeno na presença deste composto (Powers e McDowell, 2001).

Além dos efeitos do aumento da solubilidade dos COHs, os oxigenados podem reduzir a eficiência de sistemas de remediação, como a natural (Poulsen et al., 1992, Corseuil, 1997, Heermann et al., 1997, Heermann e Powers, 1997). Vários microorganismos presentes na subsuperfície são capazes de usar o etanol como fonte de energia. A presença do etanol pode dificultar a biodegradação natural dos COHs, aumentando a persistência desses compostos em água subterrânea, já que é biodegradado preferencialmente e consome todo o oxigênio necessário para a degradação dos mesmos (Corseuil et al., 1996, Santos, 1996, Corseuil, 1998, Corseuil e Fernandes, 2000, Powers et al., 2001).

Várias pesquisas de campo e em laboratório do efeito do etanol na biodegradação natural dos compostos BTEX têm sido realizadas comprovando a persistência destes compostos quando se tem a presença do etanol (Barker et al., 1987,

Corseuil et al., 1996, Corseuil e Alvarez, 1996, Santos, 1996, Benetti, 1999, Molson et al., 2000, Corseuil et al., 1998, Fernandes, 2002). Fernandes (2002), em um experimento recente de um derramamento controlado de gasolina oxigenada observou uma maior extensão e persistência da pluma do benzeno devido à presença do etanol.

A remediação natural é uma alternativa para a descontaminação de solos e águas subterrâneas que vem recentemente ganhando aceitação principalmente em locais contaminados por derramamentos de derivados de petróleo. A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais, envolvendo processos físicos, químicos e biológicos que facilitam a remoção dos contaminantes puros ou dissolvidos na água, na qual, conforme já exposto, a presença do etanol pode dificultar a biodegradação natural dos COHs. O aumento da massa dos COHs na fase aquosa, devido à presença do etanol, pode onerar sensivelmente os custos de remediação natural dos locais contaminados. (Corseuil et al, 1996, Corseuil e Alvarez, 1996, Corseuil, 1997, Corseuil e Marins, 1997, Corseuil e Fernandes, 1999). A remediação natural é usada quando se realiza uma avaliação de riscos de sítios contaminados e verifica-se que não há fontes de exposição próximas à pluma de contaminação, necessitando-se somente o monitoramento da pluma de contaminação.

Outra consequência da presença do etanol em ambientes subterrâneos é a redução da sorção dos COHs no solo, já que o etanol é completamente solúvel na água, ocasionando uma maior solubilidade dos COHs na fase aquosa. O etanol sendo completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos COHs em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e óleo diesel, visto que compostos altamente solúveis têm um menor potencial de sorção, apresentando uma

maior mobilidade que os COHs em água subterrânea (Rao et al.,1990, Powers, et al., 2001). Muitos experimentos conduzidos em laboratório e em sítios contaminados (Zemanek et al., 1997) têm comprovado a redução na sorção de COHs com aumento da fração de co-solventes, sendo que muitos destes estudos são relativos à sorção dos HPAs (Rao et al., 1985, Nkedi-kizza et al., 1985, Fu et al. 1986, Rao et al., 1990, Wood et al., 1990, Kimble e Chin, 1994, Chen e Delfino (1997), Bagchi et al., 2001).

Um estudo realizado por Pereira (2000) mostra que o etanol afetará também a viscosidade do NAPL. Um NAPL menos viscoso tem maior mobilidade. Em experimentos com a gasolina pura e gasolina com 24 % de etanol, observou-se uma redução da tensão interfacial entre a água e a gasolina, provocando também uma maior mobilidade do combustível em experimentos realizados em coluna. Desta forma, um combustível que contém etanol, pode apresentar maior mobilidade em um ambiente subterrâneo que um combustível puro.

O etanol não é considerado tóxico e também tem sido usado em tecnologias de remediação de locais contaminados por petróleo, como co-solvente no *flushing* de NAPLs residuais nos poros da subsuperfície. O etanol reduz a tensão interfacial água-gasolina e aumenta a velocidade do fluido usado para remoção dos resíduos no meio poroso. A porcentagem mínima do fluido (mistura água-etanol) consiste de 88% de etanol e 12% de água para uma remoção eficiente da fase oleosa no meio poroso. Esta mistura é mais densa que a fase da gasolina pura e ajuda no deslocamento dos resíduos de NAPL no meio poroso (Oliveira et al., 1997, Oliveira et al., 1999).

II.6 - Partição de equilíbrio de hidrocarbonetos do óleo diesel para a fase aquosa

II.6.1 - Solubilidade de misturas de compostos orgânicos: Lei de Raoult

A solubilidade é uma das propriedades que mais afeta o comportamento e transporte dos COHs no meio ambiente. A taxa de dissolução de NAPLs geralmente aumenta com o aumento da solubilidade aquosa de seus constituintes. A solubilidade de compostos orgânicos não iônicos depende de seu volume molecular e de sua polaridade. A solubilidade diminui com o aumento da área de superfície hidrofóbica das moléculas (Schwarzenbach, et al., 1993).

As condições de equilíbrio termodinâmicas para partição de COHs entre NAPL e fase aquosa podem ser definidas pela atividade de cada espécie entre as fases:

$$a^o = a^w \quad \text{ou}$$

$$\gamma^o X^o = \gamma^w X^w \quad (\text{II.1})$$

Em que, a é a atividade do soluto dentro de uma dada fase. Os sobrescritos o e w se referem à fase orgânica e aquosa. X é a fração molar e γ é o coeficiente de atividade.

Na dissolução de um líquido orgânico puro em água, a fração molar do soluto na fase aquosa é considerada pequena, se comparada com a fração molar do soluto na fase orgânica, e X^o é aproximadamente 1. O soluto mostra um comportamento ideal em sua fase líquida saturada com a água, então $\gamma^o=1$. Desta forma, para dissolução de um líquido orgânico puro na água, a sua fração molar ou solubilidade é dada por

$$S_w = 1/\gamma^w$$

Para a dissolução de hidrocarbonetos de petróleo (NAPL) no equilíbrio, γ^o é considerado igual à unidade, visto que as interações entre compostos com estruturas

químicas similares (NAPL) são consideradas desprezíveis (Banerjee, 1984, Shiu et al., 1988, Lee et al., 1992, Lane, et al., 1992, Schwarzenbach, et al., 1993). Da solubilidade de um líquido puro, tem-se $\gamma^w = 1/S^w$ (Mackay et at, 1991). Com essas considerações, a equação II.1, para NAPLs, pode ser reduzida à Lei de Raoult para estimar a solubilidade aquosa de equilíbrio, S_w , em termos da solubilidade aquosa do líquido puro, S_w^o e fração molar do soluto na fase orgânica (Shiu et al., 1988, Mackay et at, 1991, Lee et al., 1992, Lane, et al., 1992, Poulsen, et al., 1992, Schwarzenbach, et al. 1993):

$$S_w = X^o S_w^o \quad (\text{II.2})$$

A solubilidade em água, S_w , também denominada solubilidade efetiva, descreve o comportamento de solutos em uma mistura ideal de duas fases, na qual a fase aquosa está em equilíbrio com a fase orgânica (mistura óleo diesel-água). De acordo com a lei de Raoult, a concentração de um constituinte orgânico na fase aquosa em equilíbrio com uma mistura orgânica ideal é proporcional à fração molar deste constituinte na fase orgânica. Desta forma, é necessário conhecer a composição do NAPL. As propriedades de uma mistura orgânica complexa são determinadas pelas propriedades de seus componentes puros e suas concentrações na mistura (Lee et al., 1992). A aplicabilidade da lei de Raoult para prever a concentração de hidrocarbonetos na fase aquosa tem sido apresentada para várias misturas, como a gasolina (Cline et al., 1991), óleo diesel (Lee et al., 1992) e até para alcatrão de hulha (Lee et al., 1992, Lane at al., 1992). A extensão de desvios do comportamento ideal na

distribuição de hidrocarbonetos aromáticos nestas misturas tem sido praticamente desprezível.

É importante observar que NAPLs contêm compostos orgânicos dissolvidos, como os HPAs, que são sólidos em seus estados puros, na temperatura ambiente. Desta forma, a solubilidade do composto sólido não é apropriada para estimar a solubilidade dos compostos quando estão dissolvidos no NAPL. A solubilidade na fase sólida é convertida na solubilidade líquida subresfriada, baseando-se na solubilidade na fase sólida do composto, ponto de fusão e temperatura, segundo a seguinte equação (Shiu et al., 1988, Lee et al., 1992, Lane e Loehr, 1992, Yalkowsky e Banerjee, 1992, Schwarzenbach et al., 1993, Pankow e Cherry, 1996):

$$\log S_{w,sub} = \log S_w + 0,01(pf - T) \quad (\text{II.3})$$

Em que, $S_{w,sub}$ é a solubilidade líquida subresfriada, S_w é a solubilidade do composto puro sólido, pf , é o ponto de fusão (°C) do soluto, e T é a temperatura, por exemplo a 25°C. (Miller et al., 1985, Lyman, 1992). Para solutos sólidos, como por exemplo, o naftaleno, é necessário levar em consideração o efeito inibitório da estrutura do cristal na solubilidade. A solubilidade de solutos cristalinos em um dado solvente depende de certas propriedades do cristal, como a entropia total de fusão. Os valores da solubilidade na fase líquida podem ser consideravelmente maiores que os na fase sólida, sendo esta diferença maior para compostos com alto ponto de fusão (Feenstra et al., 1991, Yalkowsky e Banerjee, 1992). Desta forma, a solubilidade para compostos puros em estado sólido (termo S_w , Lei de Raoult), como os HPAs, é determinada a partir de $S_{w,sub}$.

Na presença de co-solventes, entretanto, a Lei de Raoult não pode ser diretamente usada para modelagem do equilíbrio de partição entre NAPLs e água. Para comportamentos não ideais, dois procedimentos são usados: Relações empíricas baseadas em medidas experimentais podem ser usadas para estimar diretamente a distribuição de COHs entre duas fases (Modelo Log-Linear) ou uma aproximação termodinâmica mais geral e rigorosa para estimar os coeficientes de atividade (Modelo UNIFAC: “Universal Funcional-Group Activity Coefficients”). O uso de ambos esses métodos, às vezes, é complicado devido à complexa e desconhecida composição da fase orgânica (Heermann e Powers, 1998, Powers e Heermann. 1999).

II.6.2 - Efeito do etanol na partição de equilíbrio de hidrocarbonetos do óleo diesel para a fase aquosa

Co-solventes orgânicos têm sido ferramentas poderosas de solubilização para um grande número de eletrólitos fracos. O mecanismo de solubilização por co-solventes tem sido estudado há anos, e na ausência de um conhecimento em nível molecular de solubilização, uma aproximação prática para compreensão da co-solvência é o desenvolvimento de modelos baseados no estabelecimento de teorias e dados experimentais. Atualmente estes modelos são usados tanto na formulação de drogas na área farmacêutica, como na modelagem ambiental de poluentes ou misturas em solo e em corpos d'água (Li e Yalkowsky, 1994). No decorrer deste item serão apresentadas as teorias de solubilidade encontradas que envolvem a partição de solutos aquosos na presença de co-solventes, bem como uma revisão de experimentos já concluídos do efeito co-solvência na solubilidade aquosa de solutos. O uso do Modelo

Log-Linear mostra-se interessante devido a sua larga faixa de aplicação e a sua simplicidade, sendo o modelo utilizado neste trabalho para a previsão do aumento da solubilidade aquosa de solutos na presença do co-solvente etanol.

Na partição dos COHs entre a pluma de contaminação (NAPL) e a fase aquosa, o processo de dissolução irá definir as concentrações dos COHs e do etanol na água subterrânea nas vizinhanças da pluma. Nesta região, o etanol pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos devido ao efeito co-solvência. (Molson et al., 2000). O processo de dissolução será uma função das concentrações de equilíbrio de cada fase, da solubilidade e da taxa de transferência de massa dos compostos entre o NAPL e a água. A solubilidade aquosa é um parâmetro importante no processo de dissolução e será discutido posteriormente. A mudança de espécies químicas na interface entre as duas fases ocorrerá até a condição de equilíbrio ser alcançada (Powers et al., 2001, Ferreira, 2000), sendo que esta condição é prontamente alcançada em experimentos fechados de equilíbrio com determinadas proporções água-NAPL. Na fonte de contaminação do NAPL na subsuperfície, esta condição pode ocorrer se a taxa de difusão molecular, controlada pelo gradiente de concentração, de compostos levemente solúveis na água (CLSA) dentro do NAPL for mais rápida que a taxa de transporte advectivo-dispersivo dos CLSA dissolvidos para longe da interface água-NAPL (Holman e Javandel, 1996). Desta forma os CLSA podem alcançar as concentrações de equilíbrio ao longo da interface água-NAPL. A resistência de transferência de massa na pluma de contaminação pode afetar essas concentrações de equilíbrio na fonte de contaminação.

O etanol é completamente miscível em óleo diesel e água, e quando presente em ambas as fases, particionará preferencialmente na fase aquosa, aumentando a solubilidade dos COHs em água e reduzindo a tensão interfacial NAPL-água. Contudo, quando o etanol está em grande proporção no sistema, particionar-se-á também no NAPL. O NAPL e a água tornam-se completamente miscíveis e uma única fase é formada (Powers et al. ,2001, Powers e McDowell, 2001). Em um caso real de contaminação por petróleo na subsuperfície, esta proporção de etanol, quando presente, também pode influenciar a solubilização de CLSA de dentro do NAPL para a interface água-NAPL (Molson et al., 1999).

Uma das maneiras que tem sido utilizada para considerar a condição de equilíbrio na presença de co-solvente é o diagrama ternário, o qual considera o NAPL como fase única (Oliveira, 1997, Powers e Heermann, 1999, Powers et al, 2001). Conforme experimentos realizados por Oliveira (1997), a água, o etanol e a gasolina existem como uma única fase em todas as combinações relativas de água e gasolina quando o etanol excede 70% em peso. Ou seja, para altas proporções de etanol, o diagrama ternário passa a ter fase única.

Desta forma, o diagrama ternário é usado para definir mudanças no comportamento de partição do NAPL em contato com a fase aquosa, na presença do etanol, não sendo apropriado para avaliar as concentrações aquosas de COHs individuais. Outra forma utilizada para a condição de equilíbrio na presença do etanol é a de partição considerando componentes individuais entre as fases (co-solvência) (Powers et al.,2001).

II.6.2.1 - Co-solvência

A presença ou adição de solventes orgânicos mais polares que são completamente miscíveis em água (como o metanol, etanol e MTBE) em uma mistura de hidrocarbonetos e água tem um potencial efeito co-solvente, resultando no aumento da concentração aquosa dos hidrocarbonetos. Co-solvência é definida como o efeito de solventes orgânicos altamente solúveis em água na solubilidade e sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos. Essa miscibilidade do etanol em água age reduzindo a polaridade da água, causando uma redução no coeficiente de atividade da fase aquosa e permitindo altas concentrações de COHs em tal fase. Isto pode ser explicado também em termos da mudança da energia livre de Gibbs associada com as moléculas de COHs na água sendo envolvidas pelo co-solvente, bem como pelas moléculas de água. As moléculas do co-solvente influenciam na cavidade aquosa que envolve o soluto, reduzindo o custo energético que geralmente envolve a formação desta cavidade em dissolução de COHs na água (Groves, et. al. 1988, Schwarzenbach, et. al. 1993, Chen e Delfino, 1997, Powers et. al. , 2001). A energia requerida para criar essa “cavidade” no solvente e inserir um soluto é considerada o principal determinante da solubilidade. Esta energia é dependente da área superficial molecular e da tensão de superfície interfacial existente entre o soluto e o solvente (Rao et al., 1985).

Segundo Chen e Delfino (1997) e Pinal et al. (1990), a co-solvência de solventes orgânicos completamente miscíveis aumenta com a concentração e decréscimo da sua polaridade. Desta forma, a co-solvência para um dado soluto decrescerá na seguinte ordem destes oxigenados: MTBE, etanol e metanol. Outro fator que afeta a magnitude da co-solvência é a sorção, já que esta é inversamente

proporcional à solubilidade. A fração de volume dos constituintes do NAPL também influencia na co-solvência. Um composto como o naftaleno tem um efeito significativo na concentração aquosa devido a sua abundância na gasolina (0,2-0,5% de volume). Assim, mais naftaleno tenderá a se dissolver na mistura água-co-solvente.

Poulsen et al. (1992), em seu trabalho, mostrou que para um dado volume de gasolina oxigenada, o efeito co-solvente na concentração dos BTEX foi balanceado pela reduzida massa destes compostos na gasolina devido à presença inicial do oxigenado. As concentrações aquosas de equilíbrio de misturas gasolina-metanol foram as mesmas da gasolina pura. Poulsen et al. (1992) também demonstraram que as concentrações aquosas dos compostos BTEX em experimentos de equilíbrio foram essencialmente constantes em um volume fixo de gasolina com variação no volume de água até uma proporção de gasolina/água 1:20.

Poulsen et al. (1992) em outro experimento de uma simulação de um vazamento real de gasolina verificaram que o efeito co-solvência produziu maiores concentrações de benzeno no caso de gasolina com 85% de metanol, do que em experimentos com a gasolina livre de composto oxigenado.

No Brasil, o efeito co-solvência do etanol foi estudado por Fernandes (1997) e Ferreira (2000) para o benzeno, tolueno e o-xileno (BTX) que são os constituintes mais solúveis da gasolina. A partir de uma mistura de 10:1 (água-BTX) foram feitos experimentos até uma concentração de 22,0% de etanol. Foi constatado que com apenas 1% de etanol já ocorre um aumento na solubilidade desses compostos. Com 10% de etanol a solubilidade dos BTX aumentou em cerca de 40%, sendo que o efeito

foi maior para o xileno (composto mais hidrofóbico), seguido de tolueno e benzeno (Fernandes, 1997).

Os HPAs, e também os HTPs, podem apresentar um efeito co-solvência maior, já que são mais hidrofóbicos (Chen e Delfino, 1997). Além disso, muitos trabalhos estão sendo realizados em laboratório, nos quais se tem observado o efeito co-solvência do etanol. No entanto, é importante verificar se esse comportamento ocorre em plumas de diesel misturadas com etanol no próprio ambiente subterrâneo.

O crescente interesse na adição de oxigenados nos combustíveis ou no uso do próprio etanol como combustível tem motivado o uso de modelos matemáticos para investigação do potencial efeito de solventes na concentração aquosa de COHs de derivados de petróleo. Estes modelos podem ser empíricos, como o log-linear (Morris et al., 1988, Pinal et al., 1990, Poulsen et al. 1992, Corseuil e Fernandes (1999) e Ferreira (2000), Li e Yalkowsky, 1994, Chen e Delfino, 1997), e termodinâmicos que estimam os coeficientes de atividade dos compostos, como o Modelo UNIFAC: *Universal Funcional-Group Activity Coefficients* (Banerjee, 1984, Munz e Roberts, 1986, Groves et al., 1988, El-Zoobi et al., 1990, Pinal et al., 1990, Lee et al., 1992, Kan e Tomson, 1996). Outros modelos incluem o *Excess Free Energy* (EFE), que aplica uma equação para descrever o excesso de energia livre do co-solvente na mistura e estima a solubilidade do soluto, e o modelo ARSOL (Aromatic Solute Solubility in Solvent-water Mixtures) (Fu e Luthy, 1986 a). O modelo de co-solvência log-linear foi aplicado por Poulsen et. al. (1992), Corseuil e Fernandes (1999) e Ferreira (2000) para descrever a partição dos BTX na gasolina, observando-se uma concordância entre as concentrações aquosas estimadas e experimentais para esses hidrocarbonetos.

II.6.2.1.1 - Modelo co-solvência log-linear

O efeito dos co-solventes hidrofílicos na solubilidade de COHs dependerá da natureza do soluto e do sistema solvente-co-solvente. Uma relação simples para descrever a influência do co-solvente na solubilidade de um soluto em um sistema de solventes misturados é o modelo de equilíbrio co-solvência log-linear (Yalkowsky e Roseman, 1981, Rubino e Yalkowsky, 1987, Cline et al., 1991, Chen e Delfino, 1997, Li e Yalkowsky, 1994, Li e Yalkowsky, 1998b, An Li, 2001), equação II.4:

$$\log S_m = \log S_w + \sigma f \quad (\text{II.4})$$

O modelo log-linear descreve o aumento logarítmico da solubilidade do COH relativo a sua solubilidade aquosa como função do aumento da concentração do co-solvente (Pinal, 1990). S_m é a solubilidade do soluto na mistura água-co-solvente-diesel, S_w é a solubilidade em água pura (dada pela Lei de Raoult, equação II.2), f é a fração de volume do co-solvente na fase aquosa, σ é capacidade de co-solvência, ou seja, é a medida da capacidade relativa do co-solvente solubilizar os COHs e é única para cada sistema particular soluto-co-solvente-água. A energia de co-solvência pode ser determinada por experimentos de solubilidade e será dada pela inclinação da curva do log da solubilidade do COH na mistura água-co-solvente-hidrocarboneto puro (S_m) em função da fração do co-solvente. Esta energia de co-solvência tem sido relacionada à hidrofobicidade do soluto (Li e Yalkowsky, 1998b, Zemanek et al., 1997, Chen e Delfino, 1997, An Li, 2001). Similarmente, para um sistema com múltiplos co-solventes, a equação II.4 pode ser reescrita pela II.5.

$$\log S_m = \log S_w + \sum \sigma f \quad (\text{II.5})$$

Além da estimativa da solubilidade aquosa de fármacos e poluentes em caso de contaminação por misturas de compostos no meio ambiente, a magnitude da energia de co-solvência é usada para prever a quantidade de co-solvente necessária para alcançar as concentrações requeridas em técnicas de remediação de *flushing* de misturas de água e co-solvente em sítios subterrâneos contaminados (Oliveira, 1997). A determinação dos valores de σ também é importante para estudos de equilíbrio de sorção de COHs em contaminação por misturas de compostos. A adição de co-solventes decresce o coeficiente de partição do COH e aumenta a sua mobilidade na fase aquosa (Zemanek et al., 1997).

A energia de co-solvência pode ser vista como um coeficiente de partição hipotético para COHs entre um co-solvente e água. O logaritmo da razão das solubilidades de COHs em um co-solvente puro e em água pura, S_w , é igual à energia de co-solvência σ (Chine et al., 1991, Li e Yalkowsky, 1994):

$$\sigma = (\log S_c / S_w) \quad (\text{II.6})$$

Em que, S_c , é a solubilidade do soluto no co-solvente puro. Substituindo a expressão (II.6) na equação (II.4), tem-se:

$$\log Sm = f_c \log S_c + (1 - f_c) \log S_w \quad (\text{II.7})$$

Para Banerjee e Yalkowsky (1988), em frações do co-solvente (f_c) de 0,1-0,2, a relação entre solubilidade e co-solvente pode apresentar comportamento linear:

$$Sm = Sw + \sigma f \quad (\text{II.8})$$

Para álcoois de cadeia pequena, esse desvio do comportamento log-linear tem sido atribuído a mudanças nas interações água - co-solvente (Rubino e Yalkowsky, 1987,

Banerjee e Yalkowsky, 1988, Li e Yalkowsky, 1994). Em baixas frações de volume de etanol, as moléculas de etanol podem ser parcialmente segregadas das moléculas de água via esferas de hidratação. Em altas frações de etanol, a hidratação não é um processo de solubilização dominante e os COHs tem acesso às moléculas de água e co-solvente em proporção aproximada de suas frações de volume. Desta forma, como neste trabalho realizaram-se os experimentos para baixas frações de etanol, e será testado o comportamento dos hidrocarbonetos estudados em relação ao modelo linear de solubilidade.

Para prever σ , Yalkowsky e Roseman (1981) propuseram outra maneira para prever a influência de co-solventes na solubilidade de COHs (equação II.9), a qual mostra a correlação entre a energia de co-solvência e o coeficiente de partição octanol-água para um dado COH.

$$\sigma = a \log K_{ow} + b \quad (\text{II.9})$$

Em que, K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água. Enquanto σ é um valor específico para um determinado sistema soluto-co-solvente-água. Os parâmetros de regressão a e b são específicos para um co-solvente e independentes dos solutos. Devido à natureza universal com respeito aos solutos, a e b podem ser vistos como medidas da polaridade do co-solvente (Li e Yalkowsky, 1998a, Li e Yalkowsky, 1998b). Li e Yalkowsky (1998b) observaram uma correlação entre o valor de a com o coeficiente de partição octanol/água para os co-solventes, indicando que a hidrofobicidade do co-solvente é um importante fator na determinação de sua capacidade de solubilização. Co-solventes orgânicos menos hidrofóbicos, como o MTBE, etanol e metanol, terão maior capacidade de aumentar a solubilidade de

solutos hidrofóbicos. Os valores de a e b têm sido relatados para diversos co-solventes como metanol, etanol, acetona e propileno glicol (Li e Yalkowsky, 1994). Resultados obtidos da correlação entre a energia de co-solvência e \log de K_{ow} têm mostrado que esta equação é válida para estimar a energia de co-solvência para COHs (quando o K_{ow} é conhecido) em sistemas com oxigenados (Morris et al., 1988, Chen e Delfino, 1997, Li e Yalkowsky, 1998a). Li e Yalkowsky (1998b) correlacionaram a energia de co-solvência com várias propriedades físico-químicas de co-solventes, como coeficiente de partição octanol-água, solubilidade, tensão interfacial, viscosidade e ligação de hidrogênio. A solubilidade é um parâmetro do co-solvente que mais tem sido usado na correlação com o potencial de solubilização de solventes orgânicos. Segundo Li e Yalkowsky (1998b), a capacidade de ligação de hidrogênio também pode ter um papel importante não somente nas interações co-solvente-água, mas também nas interações co-solvente-soluto.

A validade do modelo log-linear tem sido observada por diversos autores (Morris et al., 1988, Lane, 1992, Li e Yalkowsky, 1994, Chen e Delfino, 1997, Heermann et al., 1997, Corseuil et al. 1999, Ferreira, 2000). Desvios do modelo log-linear geralmente são resultantes de interações água-co-solvente, interações co-solvente-sorbente (sorção decresce log-linearmente como o aumento da fração de co-solvente), interações soluto-soluto e co-solvente-água-soluto (Rubino e Yalkowsky, 1987, Pinal et al., 1991, Li e Yalkowsky, 1994, Chen e Delfino, 1997). Segundo Banerjee (1984), misturas de compostos orgânicos hidrofóbicos aproximam do comportamento ideal na fase orgânica, e na fase aquosa o coeficiente de atividade praticamente não é afetado pela presença de co-solutos. Em contrapartida, compostos

mais hidrofílicos podem apresentar um maior desvio da idealidade. O grau de não-idealidade pode ser ou não importante, dependendo do caso em estudo. Em estudo de solubilidade de COHs por solventes orgânicos completamente miscíveis (SOCM), como por exemplo metanol ou etanol, o grau de não-idealidade é mínimo. No entanto, se o solvente orgânico não é completamente miscível com água, a solubilidade de COHs pode exibir maiores desvios do comportamento log-linear (Pinal et al., 1991).

II. 6.2.1.2 - Modelo co-solvência log-linear utilizando o coeficiente de partição

A distribuição de COHs em água é afetado pela solubilidade de cada composto em água pura e pela composição do NAPL. Uma alternativa tem sido o uso de coeficiente de partição (equação II.11), o qual se baseia na porcentagem em peso ou na concentração dos COHs no NAPL, ao invés da fração molar (Cline et al., 1991, Heermann e Powers, 1998). Desta forma, a relação entre as concentrações dos constituintes no NAPL, e na fase aquosa, pode ser estimada usando-se o coeficiente de partição (Poulsen et al.(1992). A distribuição para o naftaleno, por exemplo, entre a fase orgânica (diesel) e fase aquosa pode ser descrita pela equação:

$$K_{dw}^n = c_d^n / c_w^n \quad (\text{II.10})$$

Da equação II.2, tem-se a concentração aquosa do naftaleno (com apenas uma mudança na terminologia):

$$c_w^n = x_d^n S^n \quad (\text{II.11})$$

Visto que a solubilidade do naftaleno é baixa, a mudança da sua concentração no diesel é assumida como negligenciável. Então, o coeficiente de partição pode ser expresso pela equação:

$$K_{dw}^n = (y_{d}^n \rho^n) / (x_{d}^n S^n) \quad (\text{II.12})$$

Em que, y_{d}^n é a fração de volume do naftaleno no diesel e ρ^n é a densidade do naftaleno. Naturalmente, o valor do coeficiente de partição para um determinado COH pode ser determinado experimentalmente, medindo-se a concentração do composto nas fases aquosa e orgânica. Aplicando o Modelo Log-linear e utilizando o coeficiente de partição (K_{dw}), o efeito co-solvência pode ser expresso também como:

$$\log K_{dw}^c = \log K_{dw} - \sigma f \quad (\text{II.13})$$

Em que, K_{dw} é o coeficiente de partição na ausência do co-solvente, σ é a energia de co-solvência e f é a fração volumétrica do co-solvente (Cline et al., 1991, Lane et al., 1992, Lee et al. 1992, Zemank et al., 1997, Heermann e Powers, 1998).

Fu e Luthy (1986b) observaram uma redução do coeficiente de partição com o aumento da hidrofobicidade do soluto em misturas co-solvente-água. Segundo Cline et al. (1991), as concentrações de hidrocarbonetos monoaromáticos em extratos aquosos de 31 gasolinas variaram em uma ordem de magnitude, refletindo a diversidade na composição da gasolina. No entanto, o coeficiente de partição para alguns monoaromáticos variou menos de 30% para estas amostras. Lee et al., 1992 estimou a concentração aquosa de equilíbrio para vários HPAs através do coeficiente de partição, encontrando uma boa concordância entre os valores estimados e medidos. O coeficiente de partição solo-água também foi usado por Kimble e Chin (1994) para verificar o efeito na solubilidade ou sorção de HPAs com a adição de co-solvente (0 a 30% de metanol). Para todos os solutos, observou-se um decréscimo no coeficiente de

partição com o aumento da concentração do co-solvente. O decréscimo no coeficiente de partição foi maior para os solutos mais hidrofóbicos.

II.7 – Resistência de transferência de massa

O modelo de co-solvência log-linear e medidas experimentais são utilizados para avaliação do impacto do etanol em sistemas subterrâneos aquosos, no caso de contaminação por derivados de petróleo. No entanto, na subsuperfície pode ocorrer uma resistência de transferência de massa em ambas as fases, aquosa e do NAPL, que poderá afetar as concentrações aquosas dos contaminantes. Com a resistência de transferência de massa do NAPL para a fase aquosa, concentrações aquosas menores poderão ser observadas na fonte da pluma de contaminação, se comparadas às concentrações previstas por modelos de equilíbrio, como o de co-solvência log-linear. Segundo Hunt et al.(1988), devido a este limite de transferência de massa, o tempo requerido para a dissolução de NAPLs para a água subterrânea é da ordem de décadas.

A dissolução e transporte de compostos levemente solúveis na água (CLSA), definidos assim por Holman e Javandel (1996) em uma pluma de contaminação na subsuperfície envolvem três passos, que são: a difusão molecular dos CLSA de dentro da pluma até a interface NAPL/água; a dissolução dos CLSA na interface e o transporte destes compostos da interface para o aquífero por advecção, dispersão ou difusão. Cada passo ocorre em uma taxa determinada pelas propriedades físico-químicas do sistema NAPL/água e pelas condições hidrogeológicas da subsuperfície, como por exemplo, a velocidade do fluxo da água subterrânea. Se a taxa de difusão dos CLSA dentro do NAPL para a interface NAPL/água for mais rápida que a de

transporte advectivo-dispersivo destes compostos fora da interface, as suas concentrações ao longo da interface NAPL/água alcançarão o equilíbrio termodinâmico. Se a taxa de difusão dos CLSA dentro do NAPL para a interface NAPL/água for mais lenta que a de transporte advectivo-dispersivo destes compostos para fora da interface, as suas concentrações ao longo da interface NAPL/água não alcançam o equilíbrio. Sob essas condições, as concentrações aquosas do CLSA na subsuperfície poderão ser menores que as de equilíbrio. Este limite de difusão na transferência de massa de hidrocarbonetos tem sido reportado por diversos autores (Hunt et al., 1988, Miller et al., 1990, Inhoff et al., 1993, Holman e Javandel, 1996, Powers e Heermann, 1999, Powers et al., 2001).

A resistência de transferência de massa de hidrocarbonetos e de etanol na interface entre o NAPL e a água pode ser expressa como o produto do coeficiente de transferência de massa e a diferença de concentração:

$$N = K(C^{*w} - C^w) \quad (\text{II.14})$$

Em que, N é o fluxo do composto, K é o coeficiente de transferência de massa, C^{*w} é a concentração de equilíbrio e C^w é a concentração real na fase aquosa. O K reflete as limitações de taxa de transferência de massa na interface resultante de transporte não-instantâneo de compostos para e fora da interface (Hunt, 1988, Miller et al., 1990, Holman e Javandel, 1996, Schnoor, 1996, Pankow e Cherry, 1996, Powers et al., 2001, Schluep et al., 2001). Desta forma, os hidrocarbonetos são transportados através do NAPL para a interface e posteriormente para fora da interface com a água subterrânea. A rapidez com que ocorre estes processos definirá a magnitude das concentrações aquosas dos hidrocarbonetos perto da fonte em um determinado sítio de contaminação

por derivados de petróleo. Já o etanol pode ser transportado rapidamente, devido a sua alta dissolução na água, e a sua persistência e concentração na subsuperfície próximo à fonte de contaminação indicará a magnitude do efeito co-solvência na interface do NAPL.

III - MATERIAL E MÉTODOS

III.1- Experimentos conduzidos em laboratório

Neste item serão apresentados os procedimentos e metodologias utilizados para verificar a influência do etanol na solubilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) puros, e determinar a energia de co-solvência (σ) para estes compostos. Posteriormente serão apresentados os procedimentos para verificar o efeito do etanol na solubilidade dos hidrocarbonetos mono e poliaromáticos e hidrocarbonetos totais no óleo diesel.

III.1.1 - Estudo da co-solvência do etanol para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos puros

Os HPAs naftaleno, antraceno e pireno foram selecionados entre os 16 contaminantes orgânicos prioritários da EPA. A acetonitrila utilizada foi grau HPLC (99,9% de pureza, marca JT Baker), e os padrões naftaleno antraceno e pireno (99,9%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical Representações Ltda. O etanol foi obtido da Merck. A água utilizada nos experimentos e no cromatógrafo a gás como eluente foi ultra-pura, obtida pelo Compact Ultrapure Water System Easy pure RF.

Inicialmente, foi determinado o tempo de equilíbrio destes HPAs (solubilidade máxima) em um sistema água-hidrocarboneto, para posteriormente realizar os experimentos na presença de diferentes porcentagens de etanol no tempo máximo de equilíbrio observado para cada HPA. Os sistemas foram preparados em triplicata na proporção de 1:40 de HPA-água. Esta proporção foi utilizada a fim de obter um excesso do composto em água. Foi pesado 0,25g de naftaleno, antraceno e pireno em

frascos de 20mL e adicionados 10 mL de água ultra-pura. Todos os experimentos com compostos puros foram realizados na presença de um único HPA (composto sólido). Após o preparo dos frascos com o sistema água-HPA, os mesmos foram lacrados sob pressão com tampa de teflon e lacres de alumínio e posteriormente foram colocados em agitador mecânico, com uma temperatura ambiente a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A agitação e temperatura foram mantidas constantes até o tempo máximo de equilíbrio observado para cada HPA em água (solubilidade máxima em água). Este tempo de equilíbrio foi monitorado em 7, 10, 15, 22 e 30 dias, quando previamente à análise por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência), os frascos foram colocados em uma centrífuga por 30 minutos a 3000 rpm, para garantir uma boa separação do composto puro da água. Finalmente uma alíquota da amostra foi analisada por CLAE com Detector de Ultra-Violeta (DUV) para o naftaleno e o Detector de Fluorescência (DFL) para o antraceno e pireno (EPA, 1996a). A análise dos HPAs puros em água foi realizada por CLAE, já que com esta técnica é possível a análise direta dos HPAs na fase aquosa, sem os passos de manuseio da amostra (extração) e posterior troca de solvente (para por exemplo, acetonitrila). Com a concentração de saturação dos HPAs na fase aquosa, consegue-se uma boa sensibilidade com a técnica de CLAE.

O tempo de equilíbrio observado para o naftaleno, antraceno e pireno foi de 15 dias. Neste tempo de equilíbrio foi montado o mesmo experimento citado acima, porém com o sistema água-HPA-etanol, em quantidades de 1, 5, 10, e 20% de etanol.

Condições de análise:

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido, modelo Hewlett Packard 1050, equipado com Detectores de Ultra-Violeta (UV) e Fluorescência (FL)

programáveis, e uma bomba quaternária. O sistema de injeção tem como modelo a válvula Rheodyne 7150, com injeção manual e alça de amostragem de 20 μ L. As separações ocorreram em uma coluna de fase reversa, C18, 25cm, 4,6mm de diâmetro interno e partícula de 5 μ m. O fluxo da fase móvel foi de 1mL min⁻¹, com uma programação de eluição isocrática por 6 min com acetonitrila/água 9:1. A quantificação dos analitos foi realizada pelo método de padronização externa, com média de três injeções para cada triplicata analisada. Os valores de concentração da curva de calibração compreenderam a respectiva concentração aquosa para cada HPA na amostra. O detector de absorvância no Ultravioleta e Visível (DUV) utilizado foi o modelo 1050, da Hewlett Packard (HP), com lâmpada de deutério, do tipo comprimento de onda variável de 190 a 600 nm. O comprimento de onda para o naftaleno no DUV foi de 218nm. O detector de fluorescência (DFL) utilizado foi o da HP, modelo 1046 A, e lâmpada de xenônio com faixa de 190 a 800nm. No DFL, o comprimento de onda de excitação para o antraceno foi de 252 nm e emissão em 378 nm, para o pireno a excitação foi em 236nm e a emissão em 417nm.

III.1.2 - Estudo da co-solvência do etanol para hidrocarbonetos do óleo diesel

O estudo co-solvência do etanol para os hidrocarbonetos foi realizado com óleo diesel comercial de Florianópolis. O etanol (99% de pureza) foi obtido da Merck. A água utilizada no experimento foi água ultra-pura, obtida pelo Compact Ultrapure Water System Easy pure RF. O CH₂Cl₂ utilizado foi marca JT Baker (para análise de resíduos) com 99,9% de pureza. O Na₂SO₄ anidro granular, da JT Baker, foi utilizado como agente secante, sendo previamente aquecido por 400°C por 4 h. A lã de vidro

silanizada específica para a análise de resíduos, da Alltech, foi previamente extraída 3 vezes em ultra-som. A mistura padrão dos BTEX (99,9%) e dos HPAs (99,9%) foi obtida junto à SUPELCO.

A determinação da concentração de equilíbrio dos BTEX, HTPs, HTPvoláteis e HPAs do óleo diesel dissolvidos na fase aquosa foi feita preparando-se sistemas em triplicata na proporção de 1:10 de diesel/água em frascos de 100 mL. Os mesmos sistemas foram preparados em diferentes frações de etanol de 1, 5, 10 e 20%. Os frascos contendo diesel-água e diesel água-etanol foram preparados sem *headspace*, já que se trata também de análise de voláteis. Em todos os frascos foi adicionado 1000 mg L⁻¹ de azida de sódio à fase aquosa, como agente bactericida. Após o preparo dos frascos com o sistema diesel-água e diesel-água-etanol, os mesmos foram lacrados sob pressão com septo de teflon e lacres de alumínio e posteriormente foram colocadas em um agitador mecânico, a uma temperatura ambiente constante de 25°C ± 2°C. As amostras foram analisadas em 49 dias de equilíbrio. Neste tempo verificou-se que o equilíbrio foi atingido, já que as concentrações se aproximaram das de equilíbrio, estimadas de acordo com a Lei de Raoult (equação II.2), para o experimento sem etanol. Após este tempo, os frascos foram colocados em uma centrífuga por 30 minutos a 4000 rpm, para garantir uma boa separação entre as fases. Posteriormente foram retiradas alíquotas da fase aquosa dos sistemas diesel-água e diesel-água-etanol, para prosseguir com a determinação dos BTEX, HTPs, HTPvoláteis e HPAs. A fase aquosa foi retirada após a inversão dos frascos (água é mais densa que o óleo diesel), furando-se o septo com a ajuda de uma seringa. A seguir são apresentados os métodos

de extração e análise para os hidrocarbonetos estudados a partir das amostras de fase aquosa obtidas após o equilíbrio com o óleo diesel.

III.1.2.1 - Estudo da co-solvência do etanol para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) do óleo diesel

Para determinação das concentrações de equilíbrio dos HTPs e HPAs utilizou-se uma alíquota de 40 mL da fase aquosa dos sistemas diesel-água e diesel-água-etanol, conforme procedimento relatado acima. Esta fase aquosa, juntamente com o branco, foi extraída por 3 min. (3 vezes) com diclorometano pelo método de Extração Líquido-Líquido (ELL) (EPA, 1996d) em funil de separação. O método de ELL foi modificado na escala de extração, utilizando-se 4 mL de CH_2Cl_2 em cada etapa de extração. Os extratos de fase orgânica, após 10 min. de repouso, foram eluídos do funil de separação, sendo passados em uma mini-coluna de vidro com cerca de 1 cm de Na_2SO_4 anidro sobre uma camada de lã de vidro. A lã de vidro foi previamente extraída (3 vezes) com CH_2Cl_2 em ultra-som e o Na_2SO_4 foi pré-aquecido em uma mufla a 400°C por 4 horas. O extrato final foi concentrado com um leve fluxo de nitrogênio, sendo aferido em tubos calibrados para 1mL. Finalmente $1\mu\text{L}$ do extrato foi analisado em relação aos HTPs e HPAs por CG-DIC (EPA, 2000a). As condições de análise dos HPAs e HTPs foram as mesmas, conforme relatado abaixo, porém com diferenças na curva de calibração, a qual foi realizada com o próprio óleo diesel para os HTPs.

Condições de análise:

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6890, equipado com um detector por ionização em chama a 320°C. As injeções (1 µL) foram manuais com injetor do tipo “split/splitless” a 260°C, com fluxo do gás carreador constante de 3 mL/min. Modo de injeção: splitless. As separações ocorreram em uma coluna megabore HP-5 (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) de 30m x 0,53 mm di e espessura do filme de 1 µm com a seguinte programação de temperatura no forno: 40°C por 3 min. com taxa de aquecimento 8°C/min. até 80°C, depois 12°C/min. até 300°C e isoterma de 2 min. Gases: fluxo de H₂: 30 mL/min, fluxo de ar: 300 mL/min, fluxo *make-up* (He): 30 mL/min. A quantificação dos HTPs e dos HPAs foi realizada pelo método da padronização externa, sendo que a curva de calibração para os HTPs foi feita com soluções do próprio óleo diesel em CH₂Cl₂ (EPA, 2000a). Os valores de concentração da curva de calibração compreenderam a respectiva concentração aquosa para os HPAs e HTPs na amostra. O modo de integração utilizado para os HTPs foi o *Summed Peaks Report*, somando-se a área de todos os picos do cromatograma (Software ChemStation, versão A. 05.01). Os HTPs detectáveis por CG são definidos como a soma de resolvidos e não-resolvidos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de petróleo, representando melhor um parâmetro coletivo (incluindo compostos com uma faixa larga de número de carbono) e não compostos individuais. Desta forma, para quantificação dos HTPs com CG-DIC, utiliza-se a área total dos compostos resolvidos e não-resolvidos de petróleo, o que difere dos métodos convencionais para compostos individuais (Xie et al., 1999, EPA, 2000a)

III.1.2.2 - Estudo da co-solvência do etanol para os hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (HTPvoláteis) e hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) do óleo diesel

Para determinação das concentrações aquosas de equilíbrio dos BTEX e HTPvoláteis do óleo diesel utilizou-se uma alíquota de 10 mL de fase aquosa dos sistemas diesel-água e diesel-água-etanol. A análise dos BTEX e HTPvoláteis foi realizada por CG-DIC acoplado ao amostrador automático Headspace (EPA, 1996c). Desta forma, não houve extração da amostra, e uma alíquota de 10 mL da fase aquosa (frascos específicos do Headspace) foi analisada diretamente por Headspace. O método específico para análise de voláteis, foi usado para os HTPvoláteis, sendo que foi tomado o cuidado de se aumentar a rampa de aquecimento no forno do CG para análise dos analitos mais pesados.

Condições de análise para os monoaromáticos e os HTPvoláteis:

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 5890, equipado com um detector por ionização em chama a 320^oC. As injeções (1 µL) foram com o amostrador automático headspace estático, injetor a 260^oC e com fluxo do gás carreador constante de 3 mL/min. Modo de injeção: splitless. As separações ocorreram em uma coluna megabore HP-1 (100% dimetilpolisiloxano) de 30m x 0,53 mm di e espessura do filme de 2,65 µm, com a seguinte programação de temperatura no forno para os HTPvoláteis: 70^oC por 2 min. com taxa de aquecimento 5^oC/min. até 210^oC. Gases: fluxo de H₂: 40 mL/min , fluxo de ar: 450 mL/min, fluxo *make-up* (He): 50 mL/min. A quantificação dos BTEX e HTPvoláteis foi realizada pelo método da padronização externa, sendo que a calibração para os HTPvoláteis foi

feita com soluções do próprio óleo diesel em água ultra-pura (EPA, 2000a). Os valores de concentração da curva de calibração compreenderam a respectiva concentração aquosa para os monoaromáticos e HTPvoláteis na amostra de água. O modo de integração utilizado foi o *Summed Peaks Report*, somando-se a área de todos os picos do cromatograma (Software ChemStation, versão A. 05.01).

Condições de análise do headspace para HTPvoláteis:

As análises foram realizadas no sistema de Headspace Estático da HP, modelo 7694, com a seguinte programação: forno: 75⁰C, alça de amostragem: 80⁰C, Linha de transferência: 80⁰C.

III.1.2.3 - Controle de qualidade dos métodos da EPA (Recuperação de *Surrogates*)

A recuperação dos padrões *surrogates* foi realizada para controle de qualidade dos métodos utilizados, segundo normas da EPA (1996b, 1996f). O controle de qualidade é requerido para os laboratórios que utilizam os métodos da EPA, e é realizado para estabelecer a eficiência e o controle do método em questão (exatidão e precisão dos passos amostrais e do equipamento). O *surrogate* é um padrão ou substituto do padrão que tem o mesmo comportamento do analito da amostra, e desta forma, pode ser utilizado para estudos de recuperação analítica. A concentração do *surrogate* utilizada foi uma intermediária da respectiva curva de calibração de cada analito.

Os padrões utilizados foram: O naftaleno (98%) e antraceno (98%), da Aldrich. Os padrões benzeno e etil-benzeno da SUPELCO (99,9%) e o etanol da

MERCK, 99,9% de pureza. Os padrões o-terfenil (99,8%) e hexadecano d_{34} (98,4%) foram da marca Dr. Ehrenstorfer (*Reference Materials for Residue Analysis*).

Os hidrocarbonetos benzeno e etil-benzeno foram escolhidos para representar os monoaromáticos e os HTPvoláteis, sendo analisados diretamente por CG-DIC acoplado ao amostrador automático Headspace (EPA, 1996c). Os métodos para determinação dos HPAs e HTPs (EPA, 2000a), juntamente com o procedimento de extração das amostras aquosas pelo método de ELL em funil de separação (EPA, 1996d), foram avaliados pela recuperação dos *surrogates* naftaleno, antraceno, hexadecano d_{34} e o-terfenil. Estes compostos representam diferentes grupos de analitos do óleo diesel. A fortificação dos *surrogates* foi avaliada para 4 alíquotas de água pura. A eficiência de recuperação para os hidrocarbonetos, nos respectivos métodos utilizados, encontra-se na Tabela III.1. A porcentagem de recuperação, p_s , foi calculada através da seguinte equação (EPA, 1996b):

$$p_s = 100(A/T)\% \quad (\text{III.1})$$

Em que, A é o valor medido e T é o valor verdadeiro de fortificação (100%). O limite de controle de qualidade (CQ) expressa a porcentagem de exatidão do método no intervalo de:

$$p - 2dp \text{ e } p + 2dp \quad (\text{III.2})$$

Em que, p é a média das recuperações para as 4 amostras diferentes, e dp é o desvio padrão da porcentagem de recuperação para as alíquotas analisadas, p_s .

Tabela III.1 - Eficiência de recuperação para alguns hidrocarbonetos do óleo diesel e o etanol para 4 amostras

Analitos	Recuperação (%)				Limite Controle Qualidade (CQ)
Etanol	98,7	101,5	98,5	99,5	96,8 - 102,3
Benzeno	88,7	99,9	102,4	99,3	85,4 - 109,7
Etil-benzeno	87,8	95,6	97,5	100,8	84,4 - 106,5
Naftaleno	95,4	87,9	98,7	99,9	84,7 - 106,3
Antraceno	110	98,4	99,5	102,3	92,1 - 113,0
Hexadecano d ₃₄	105	99,5	106,4	98,9	94,8 - 110,1
o-terfenil	97,5	89,7	104,6	98,9	85,4 - 110,0

III.1.2.4 - Análise de erros

A análise de erros foi realizada para a avaliação do modelo empírico log-linear na estimativa das concentrações em relação às concentrações aquosas experimentais obtidas para os hidrocarbonetos no sistema água-óleo diesel e água-óleo diesel-etanol. Segundo Fu e Luthy (1986a) o procedimento para análise de erros é o de cálculo e a raiz quadrada do erro quadrático médio. Esses erros foram utilizados para avaliar o modelo log-linear na previsão das solubilidades aquosas para os HPAs no sistema água-óleo diesel-etanol.

$$Erro = y = \log(C_{prevista}) - \log(C_{Experimental}) \quad (III.3)$$

O erro médio é calculado como:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n (\log C_{prevista} - \log C_{Experimental})}{n} \quad (III.4)$$

em que n é o número de dados experimentais, $C_{Experimental}$ é a média das concentrações experimentais e $C_{prevista}$ é a concentração calculada pela equação II.4. A inclinação é dada por:

$$\text{Inclinação}(\%) = 10^{\bar{y}} \cdot 100\% \quad (\text{III.5})$$

Uma inclinação de 100% representa uma previsão correta para as concentrações aquosas dos HPAs.

A raiz quadrada do erro quadrático médio, $rms(y)$, e a precisão dos resultados são dadas por:

$$rms(y) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\log C_{prevista} - \log C_{Experimental})^2}{n}} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{precisão}(\%) = 10^{rms(y)} \cdot 100\% \quad (\text{III.7})$$

A precisão de um conjunto de medidas é similar ao desvio padrão que é sempre representado por um valor igual ou superior a 100%.

III.2 - Experimentos de campo

Na Fazenda Experimental da UFSC (Ressacada) foi conduzido um experimento que consta de dois derramamentos no nível do lençol freático, um de 20L de diesel (comercial brasileiro) e outro de 20L de diesel mais 20L de etanol (álcool hidratado). A contaminação da área experimental foi realizada no dia 18 de dezembro de 2000. Nos dois cenários de contaminação foi adicionado também 750g de KBr, que funciona como traçador (não é sorvido e não degrada) e indica o fluxo da água subterrânea. A Figura III.1 mostra o derramamento do experimento de diesel mais etanol. O derramamento para os dois cenários de contaminação foi realizado a 1,0 m de profundidade do nível do terreno, e constou de 23 poços de monitoramento, como ilustrado no Anexo A. Em cada poço de monitoramento foram instaladas 4 sondas,

possibilitando a coleta das amostras de águas subterrâneas nas profundidades de 1, 2, 3 e 4 m de profundidade em relação ao nível do terreno. A orientação do conjunto de poços de monitoramento foi realizada de acordo com a direção do fluxo da água subterrânea, que corresponde ao fluxo dos contaminantes, conforme está ilustrado no Anexo A.

O efeito co-solvência do etanol na dissolução dos contaminantes do óleo diesel foi avaliado nas fontes de contaminação, representada pelos poços *D3* e *DE3* (fonte do diesel e diesel mais etanol) (Anexo A). Os outros poços de monitoramento referem-se a outros estudos de transporte e atenuação natural conduzidos no laboratório REMAS.



FIGURA III.1 - Derramamento para o experimento de diesel mais etanol

III.2.1 - Localização da área experimental Ressacada

A Fazenda Experimental Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, localiza-se na região sul da Ilha de Santa Catarina, no bairro

Tapera, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz, em Florianópolis. A Figura III.2 mostra a vista geral da área experimental, indicando a fonte de diesel e de diesel mais etanol. A área dos experimentos foi cercada para evitar presença de animais e de pessoas



FIGURA III.2 - Vista geral da área experimental Ressacada, indicando a fonte do experimento de diesel e diesel mais etanol

III.2.2 - Caracterização hidrogeológica da área experimental

Os parâmetros hidrogeológicos da área da Ressacada foram determinados através de experimentos de campo e de laboratório realizados pelo Laboratório de Geologia (Departamento de Geociências - UFSC). As sondagens e análises granulométricas do solo na área experimental revelaram um perfil sedimentológico, no horizonte superior, areno-argiloso, pouco siltoso, de coloração cinza escura. No horizonte inferior, a 1 m de profundidade (nível aproximado do lençol freático), o solo foi classificado como areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila. As análises de carbono orgânico total foram feitas pela CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina). Os resultados

mostraram um baixo conteúdo de carbono orgânico (0,06%) nos níveis de 2,5 a 3,5 m de profundidade. Estes resultados estão apresentados no Anexo B. A porosidade efetiva (n_e) do solo saturado foi determinada pelo Laboratório de Solos da Universidade Federal de Santa Catarina, apresentando um valor de 0,2 para os três ensaios realizados. A porosidade efetiva (n_e) é uma medida dos espaços vazios entre os sólidos individuais da matriz do aquífero, e que permite o fluxo da água (Fetter 1994).

A velocidade intersticial real média da água subterrânea na área experimental foi determinada pelo Modelo BIOSCREEN Versão 1.3 - Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural (Air Force Center for Environmental Excellence - 1996). Uma versão deste modelo foi desenvolvida no Laboratório REMAS-UFSC, através da planilha Microsoft Excel. Os dados hidrogeológicos e a concentração de brometo nos diversos pontos da área de controle (Anexo A) foram aplicados ao Modelo BIOSCREEN por Kulkamp (2003), observando-se uma velocidade média da água subterrânea de 6,6 m/ano.

III.2.3 - Monitoramento da fonte de contaminação do experimento de diesel e diesel mais etanol

Para a avaliação do efeito co-solvência do etanol na fonte para os dois cenários de contaminação foram monitorados os seguintes parâmetros na água subterrânea: hidrocarbonetos mono e poliaromáticos, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e totais voláteis (HTPv), juntamente com as concentrações aquosas do traçador brometo (Br^-). As duas fontes de contaminação foram monitoradas nos níveis de 1, 2, 3 e 4,0 metros de profundidade em relação ao nível do terreno. Após a

contaminação da área (dia 18 de dezembro de 2000), foram realizados 5 monitoramentos das amostras de águas subterrâneas: meses de março de 2001 (1ª coleta), junho de 2001 (2ª coleta), janeiro de 2002 (3ª coleta), maio de 2002 (4ª coleta - somente fonte diesel+etanol) e agosto de 2002 (5ª coleta - somente fonte diesel).

III.2.3.1 - Coleta das amostras

As amostras de águas subterrâneas foram coletadas com a ajuda de uma bomba peristáltica (modelo Milan 601), através de mangueiras Masterflex Tygon (material inerte) instaladas nas fontes de contaminação. Cada mangueira foi etiquetada de acordo com o nível de profundidade do terreno. As coletas foram realizadas seguindo a ordem de profundidade de 4, 3, 2 e 1 m. Logo após o bombeamento das amostras, prosseguiu-se com a leitura do pH e da temperatura das mesmas, através do Analisador de Água Micropurge Flow cell, modelo FC4000. A faixa de pH e temperatura (°C) para as amostras na 1ª coleta (março de 2001), tanto da fonte de Diesel, como de Diesel mais Etanol foi de 4 - 5,7 e 26°C - 28°C, respectivamente. Na 2ª coleta (junho de 2001): 4 - 5,7 e 21°C - 24°C. Na 3ª coleta (janeiro de 2002): 5 - 6 e 25°C - 27,5°C. Na 4ª coleta (maio de 2002): 4 - 5 e 24°C - 25°C. Na 5ª coleta (agosto de 2002): 4 - 9 e 21°C - 23°C.

Para determinação do etanol, dos monoaromáticos e dos HTP voláteis foram utilizados frascos de 40 mL com tampa de teflon, contendo o conservante HCl para manter o pH < 2. A Figura III.3 ilustra a coleta das amostras. A coleta era realizada lentamente para evitar borbulhamento da amostra, e os frascos eram preenchidos totalmente, sem *headspace*. As amostras foram analisadas em, no máximo, até 7 dias

após a coleta (EPA, 1996e). Para a determinação dos HPAs e HTPs foram utilizados frascos âmbar de 250 mL, contendo o conservante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,008% (98%, JTbaker). As amostras foram analisadas em, no máximo, até 7 dias após a coleta, e no máximo até 40 dias após extração. Para a determinação do Brometo foram utilizados frascos de 200 mL. Todas as amostras após a coleta eram mantidas sob refrigeração (4°C) até análise (EPA, 1996e).



FIGURA III.3 - Ilustração da coleta das amostras de água subterrânea para os compostos voláteis

III.2.3.2 - Análise dos hidrocarbonetos

A determinação do etanol, dos monoaromáticos e dos HTP voláteis foi feita retirando-se uma alíquota de 10 mL das amostras de água subterrânea com uma seringa da Hamilton e analisadas diretamente por Headspace acoplado a um CG-DIC (EPA, 1996c), conforme condições de análise especificadas no item III.1.2.2. O limite

de detecção para o etanol e BTEX, estimado a partir de uma concentração mínima do analito necessária para resultar em um pico com razão sinal-ruído de 3:1, foram os seguintes: etanol ($73 \mu\text{g L}^{-1}$), benzeno ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), tolueno ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), etil-benzeno ($0,5 \mu\text{g L}^{-1}$), m,p-xileno ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$), o-xileno ($0,6 \mu\text{g L}^{-1}$), 1,3,5 trimetil-benzeno ($0,6 \mu\text{g L}^{-1}$) e 1,2,4 trimetil-benzeno ($0,6 \mu\text{g L}^{-1}$).

Para determinação dos HPAs e HTPs (EPA, 2000a), foram extraídos 100mL das amostras de águas subterrâneas (EPA, 1996d), conforme procedimento e análise relado no item III.1.2.1. O limite de detecção para os HPAs (razão sinal-ruído de 3:1) foram os seguintes: naftaleno ($4 \mu\text{g L}^{-1}$), acenaftileno ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), acenafteno ($6 \mu\text{g L}^{-1}$), fluoreno ($6 \mu\text{g L}^{-1}$), fenantreno ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), antraceno ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), fluoranteno ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), pireno ($7 \mu\text{g L}^{-1}$), benzo(a)antraceno ($9 \mu\text{g L}^{-1}$) e criseno ($12 \mu\text{g L}^{-1}$). Na prática para os HPAs, foi usado para as análises, um limite de quantificação de $40 \mu\text{g L}^{-1}$, o qual foi o primeiro ponto da curva de calibração. Concentrações abaixo deste valor foram expressas como $< 0,4 \mu\text{g L}^{-1}$, já que o fator de pré-concentração foi de 100:1. Os valores de concentração da curva de calibração compreenderam a respectiva concentração aquosa para todos os hidrocarbonetos na amostra de água subterrânea.

III.2.3.3 - Análise do brometo

A determinação do brometo foi realizada por cromatografia líquida, através do cromatógrafo Dionex DX 120, com detector de condutividade iônica. O método utilizado foi o Chromatography with Chemical Suppression of Eluent Conductivity da American Public Health Association (APHA, Standard Methods, 1992). O padrão de brometo de potássio foi da VETEC (98%) de pureza. A coluna cromatográfica

utilizada foi a AS4A-SC, com um fluxo de fase móvel de 2 mL/min. O eluente utilizado foi o carbonato de sódio/bicarbonato de sódio nas seguintes concentrações: $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

III.3 - Limpeza de vidraria

Todas as vidrarias foram lavadas com detergente Detertec neutro, específico para cromatografia. O enxágüe foi feito com água deionizada e água ultrapura quente. Posteriormente as vidrarias foram secas à temperatura de 100°C em estufa, e foram cobertas com filme de PVC para proteção contra partículas em suspensão no ar. As vidrarias utilizadas em experimentos com óleo diesel foram primeiramente descontaminadas com acetona para posteriormente proceder à lavagem normal com detergente, devido a não solubilização do diesel na água.

III.4 - Índice pluviométrico da área experimental da Ressacada

O índice pluviométrico pode influenciar no nível do lençol freático (recarga do aquífero), e conseqüentemente, propiciar uma diluição nas concentrações dos contaminantes na subsuperfície. Os índices pluviométricos de Florianópolis (Figura III.4) foram obtidos junto ao Destacamento de Proteção ao Vôo (DPV) de Florianópolis, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz. Os maiores índices pluviométricos coincidiram com o 1º (março de 2001) e 3º (janeiro de 2002) monitoramentos das concentrações dos contaminantes. Os picos ressaltados em bordô representam o período de coleta das amostras de água subterrânea.

Regime de chuva semanal da Ressacada

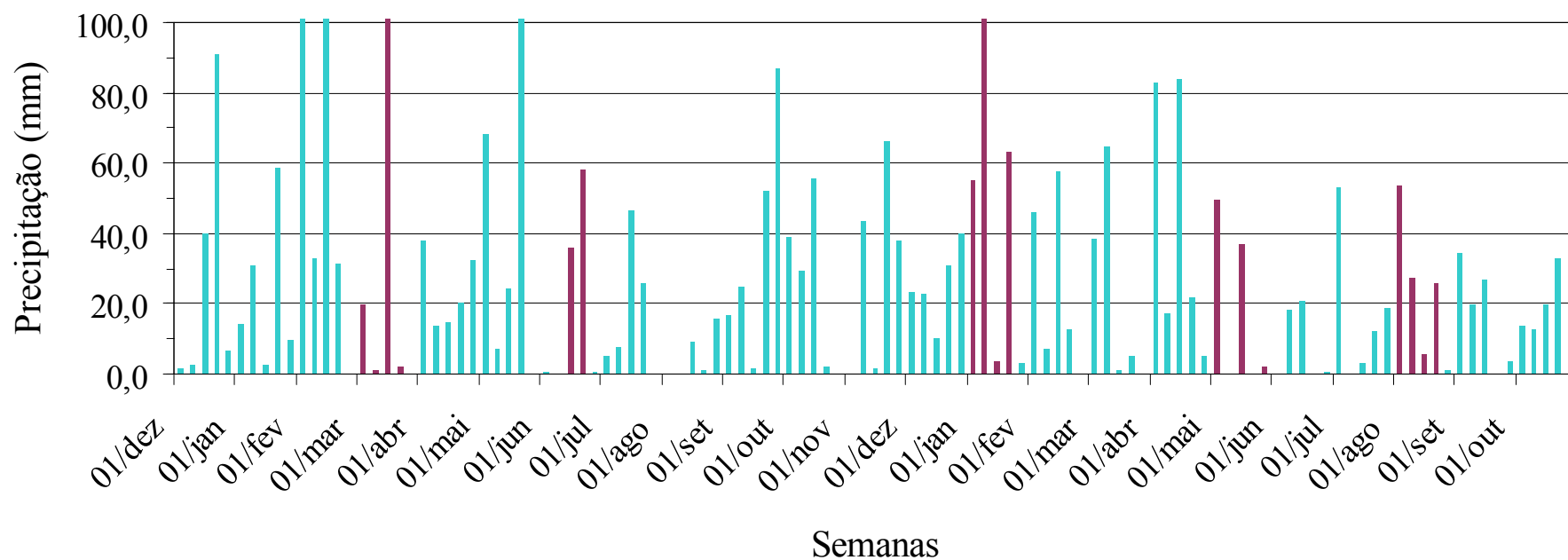


FIGURA III.4 - Índice pluviométrico de Florianópolis no período de monitoramento dos hidrocarbonetos do diesel na área experimental Ressacada.

OBS: os picos representam a soma do índice pluviométrico de cada semana do respectivo mês. Os picos em bordô indicam o período de amostragem das fontes de contaminação.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - Energia de co-solvência para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos puros

Anteriormente ao início dos experimentos em sistemas de equilíbrio na presença do co-solvente etanol, foi determinado o tempo de equilíbrio de cada HPA puro em água na proporção de 1:40. As concentrações aquosas de equilíbrio para o naftaleno, antraceno e pireno foram alcançadas em 15 dias (Tabela IV.1). Este tempo de equilíbrio foi utilizado em função de uma estabilização na concentração observada neste período.

TABELA IV.1 - Verificação do tempo de equilíbrio de cada HPA puro em água na proporção 1:40

Tempo (dias)	Naftaleno \pm dp ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	Antraceno \pm dp ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	Pireno \pm dp ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)
7	28,89 \pm 1,16	0,040 \pm 0,002	0,21 \pm 0,03
10	37,75 \pm 0,76	0,030 \pm 0,001	0,24 \pm 0,07
15	36,21 \pm 0,36	0,060 \pm 0,005	0,15 \pm 0,03
22	35,55 \pm 0,14	0,060 \pm 0,004	0,150 \pm 0,008
30	36,68 \pm 1,10	0,060 \pm 0,003	0,150 \pm 0,009

(1) Desvio padrão para três replicatas

Posteriormente ao tempo de equilíbrio de 15 dias observado para cada HPA na fase aquosa (Tabela IV.1), o sistema HPA-água na proporção 1:40 foi preparado em diferentes frações volumétricas de etanol para verificação do efeito co-solvência deste composto oxigenado no aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos estudados. A solubilidade dos HPAs em relação ao aumento da fração volumétrica de etanol na fase

aquosa está apresentada na Tabela IV.2. Com apenas 1% de etanol, as solubilidades dos HPAs ultrapassaram a solubilidade em água pura. Na concentração de 20% de etanol, observou-se um aumento da solubilidade para o naftaleno, antraceno e pireno na fase aquosa em 147,7%, 283,3% e 322,7%, respectivamente. O aumento na solubilidade dos HPAs estudados seguiu a hidrofobicidade dos compostos. A mesma tendência foi observada na literatura para os compostos BTEX puros (Fernandes, 1996, Ferreira, 2000).

TABELA IV.2 - Concentrações aquosas de HPAs puros no sistema HPA-água na proporção de 1:40 obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de etanol

Etanol (%)	Naftaleno $\pm dp^{(1)}$ (mg L ⁻¹)	Antraceno $\pm dp^{(1)}$ (mg L ⁻¹)	Pireno $\pm dp^{(1)}$ (mg L ⁻¹)
0	36,07 \pm 0,36	0,060 \pm 0,004	0,22 \pm 0,07
1	41,41 \pm 1,24	0,08 \pm 0,01	0,26 \pm 0,05
5	52,21 \pm 1,04	0,09 \pm 0,01	0,30 \pm 0,06
10	62,42 \pm 1,87	0,130 \pm 0,005	0,50 \pm 0,05
20	89,33 \pm 2,68	0,230 \pm 0,006	0,93 \pm 0,09

(1) Desvio padrão para três replicatas

A partir do modelo log-linear (Equação II.4), a energia de co-solvência, σ , para os COHs pode ser determinada através da inclinação da curva (coeficiente angular) do log da solubilidade na mistura água-co-solvente (S_m) em função da fração co-solvente (Figuras IV.1, IV.2 e IV.3). Conforme previsto por Yalkowsky e Roseman

(1981), obteve-se um alto coeficiente de correlação para os HPAs estudados, com um aumento exponencial da concentração em função da fração de etanol.

Os valores da energia de co-solvência, de 1,85, 2,72, 3,12 (coeficiente angular das retas, Figuras IV.1, IV.2, IV.3) para o naftaleno, antraceno e pireno, respectivamente, mostraram ser dependentes de suas hidrofobicidades. Quanto mais hidrofóbico o HPA, maior a sua solubilidade com o aumento da fração do co-solvente etanol. A energia de co-solvência para os HPAs aumentou com a hidrofobicidade dos hidrocarbonetos, da mesma forma que os valores obtidos previamente por Fernandes (1996) para os hidrocarbonetos BTX (0,65, 1,27, 1,66, respectivamente), em condições experimentais similares.

Os valores de energia de co-solvência obtidos para o naftaleno (1,85), antraceno (2,72) e pireno (3,12) foram similares aos apresentados por Kimble e Chin (1994) para hidrocarbonetos puros de hidrofobicidades próximas, também para baixas frações de metanol (de 0 a 20%). Kimble e Chin (1994) obtiveram uma energia de co-solvência de 2,13, 2,54 e 3,78, para o metil-naftaleno, fenantreno e pireno, respectivamente. Contudo, têm-se observado valores de energia de co-solvência maiores na literatura (Morris et al., 1988, Pinal et al., 1990, Poulsen et al., 1991, Chen e Delfino, 1997, Ferreira, 2000). Esta discrepância pode ser explicada em função dos experimentos terem sido realizados para baixas frações de etanol (0 a 20%) e também porque a energia de co-solvência foi determinada em sistemas água-soluto-co-solvente. Segundo Kimble e Chin (1994), a magnitude absoluta da energia da co-solvência, σ , é dependente de propriedades do soluto e do sistema de solventes. Em baixas frações de co-solvente, compostos orgânicos apresentam valores de energia de

co-solvência significativamente menores (Kimble e Chin, 1994). As diferenças entre a energia de co-solvência de compostos individuais em baixa e alta concentração do co-solvente podem variar por um fator de 2. Neste trabalho realizaram-se os experimentos do estudo da solubilidade para baixas frações de etanol, já que no ambiente subterrâneo em derramamentos de combustíveis oxigenados geralmente não são encontradas concentrações de co-solvente próximas da fonte superiores a 20%.

Poulsen et al. (1991) e Ferreira (2002) realizaram experimentos em baixa fração de etanol, porém a energia de co-solvência foi determinada para os hidrocarbonetos em sistemas gasolina-água-etanol e não em soluções aquosas saturadas do hidrocarboneto puro.

Chen e Delfino (1997) também determinaram a energia de co-solvência em sistemas de alcatrão de hulha-água-etanol. Para Lane e Loehr (1992), os valores da σ não foram consistentes para compostos individuais em diferentes amostras de solo e também não mostrou correlação com a hidrofobicidade dos HPAs. Esta não proporcionalidade da energia de co-solvência com a polaridade dos compostos foi atribuída a interações solvente-sorbente. Pinal et al. (1990) e Morris et al. (1988) obtiveram a energia de co-solvência para hidrocarbonetos puros, porém em altas frações volumétricas de etanol (frações até 0,5 e 1,0, respectivamente). Portanto, em vista dos resultados, valores da energia de co-solvência reportados na literatura parecem variar para baixas e altas concentrações de co-solvente no sistema e também para diferentes matrizes envolvidas no sistema água-co-solvente.

Os resultados obtidos, para os quais tem-se uma maior energia de co-solvência para compostos mais hidrofóbicos, em concordância com resultados observados na

literatura (Pinal et al., 1990, Lee et al., 1992, Chen e Delfino, 1997, Fernandes, 1996, Ferreira, 2000), sugerem que em ambientes subterrâneos contaminados por petróleo, os HPAs, os compostos mais hidrofóbicos, apesar de menos solúveis em água, podem apresentar um maior efeito co-solvência. Maiores solubilidades aquosas destes hidrocarbonetos poliaromáticos podem aumentar o risco de contaminações subterrâneas no caso do óleo diesel e etanol, e também dificultar a remediação destes sítios contaminados.

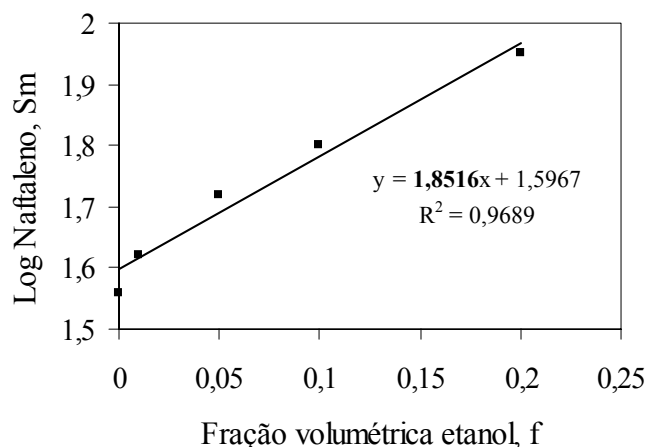


FIGURA IV.1 - Log da concentração aquosa do naftaleno puro no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol

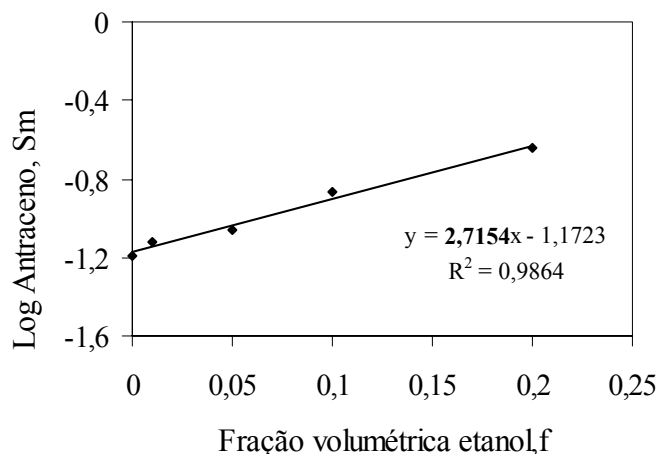


FIGURA IV.2 - Log da concentração aquosa do antraceno puro no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol

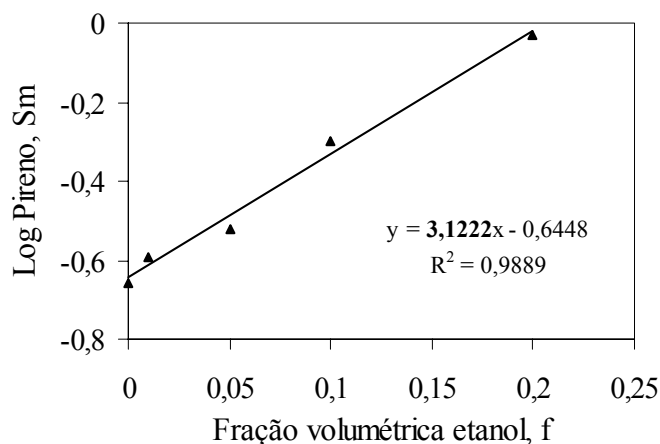


FIGURA IV.3 - Log da concentração aquosa do pireno puro no sistema HPA-água na proporção de 1:40 em função da fração volumétrica de etanol

IV.1.1 - Correlação entre a energia de co-solvência e o coeficiente de partição octanol-água, K_{ow}

Como foi discutido, devido ao efeito co-solvência, compostos altamente hidrofóbicos (e tóxicos), assim como os HPAs do óleo diesel, podem estar presentes em maior quantidade nas águas subterrâneas. Usando-se a Equação II.9 é possível determinar a energia de co-solvência para outros constituintes poliaromáticos do óleo

diesel (Morris et al., 1988, Howard, 1990, Chem et al., 1997, Li et al., 1998). Os coeficientes da equação são obtidos da energia de co-solvência em função do $\log k_{ow}$ para o naftaleno, antraceno e pireno (Figura IV.4). Os valores dos coeficientes de partição octanol-água utilizados estão na apresentados na Tabela II.2.

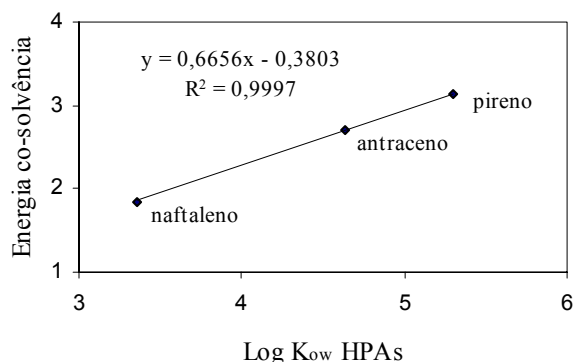


FIGURA IV.4 - Energia de co-solvência, σ , em função do log do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) para os HPA's puros estudados

Desta forma a energia de co-solvência pode ser determinada para outros HPA's do óleo diesel usando a seguinte equação:

$$\sigma = 0,67 \log K_{ow} - 0,38 \quad (\text{IV.1})$$

O alto coeficiente de correlação observado para diferentes valores de K_{ow} mostra que esta equação é válida para prever a energia de co-solvência dos HPA's em sistemas água-co-solvente, quando o K_{ow} do composto é conhecido. Os valores da energia de co-solvência (σ), para outros HPA's, estimados pela equação acima, estão apresentados na Tabela IV.3. A estimativa da energia de co-solvência foi feita para os 16 HPA's considerados contaminantes orgânicos prioritários da EPA, com exceção do naftaleno, antraceno e pireno, para os quais a energia de co-solvência foi determinada

experimentalmente (Figuras IV.1, IV.2 e IV.3). Os resultados mostram que quanto mais hidrofóbico o composto (maior K_{ow}), maior a energia de co-solvência, sendo que esta energia de co-solvência pode ser usada para previsão da solubilidade aquosa de COHs na presença do co-solvente etanol.

TABELA IV.3 - Valores da energia de co-solvência para outros HPAs do óleo diesel prioritários da EPA em função do log de K_{ow} , estimados através da equação IV.1

HPAs	Log K_{ow}	Energia Co-solvência, σ
Acenaftileno	4,08	2,34
Fluoreno	4,18	2,40
Acenafteno	4,32	2,50
Fenantreno	4,57	2,66
Fluoranteno	5,22	3,09
Benzo(a)antraceno	5,60	3,35
Criseno	5,79	3,47
Benzo(a)pireno	6,04	3,64
Dibenzo(a,h)antraceno	6,00	3,61
Benzo(b)fluoranteno	6,60	4,01
Benzo(k)fluoranteno	6,85	4,18
Benzo(ghi)perileno	7,00	4,28
Indeno(1,2,3-cd)pireno	7,70	4,74

Fernandes (1996) em experimentos com os hidrocarbonetos BTX puros encontrou uma energia de co-solvência de 0,65, 1,26, 1,66 para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente. Plotando-se estes valores com a energia de co-solvência encontrada para os poliaromáticos (coeficiente angular da reta, Figuras IV.1, IV.2 e IV.3), observa-se uma concordância dos resultados, mostrando que a Equação II.9 continua sendo válida para predizer a energia de co-solvência de COHs em função do

K_{ow} (Figura IV.5). Isso comprova os resultados anteriores, demonstrando que quanto mais hidrofóbico o composto, maior a energia de co-solvência.

Segundo Li e Yalkowsky, (1998a), os valores de a de b (Equação II.9) são específicos para um determinado co-solvente e têm sido considerados como uma medida da polaridade do co-solvente. Desta forma, valores de a têm sido correlacionados com o coeficiente de partição octanol-água dos co-solventes (Chen e Delfino, 1997, Li e Yalkowsky, 1998b), demonstrando que a hidrofobicidade do co-solvente é importante para determinação da solubilidade de COHs na fase aquosa. O co-solvente etanol apresentou energia de co-solvência intermediária entre o metanol e o MTBE para os HPAs (Chen e Delfino, 1997). No entanto, além disso, observou-se, pelos dados de regressão dos valores de energia de co-solvência dos HPAs (Figura IV.4) e dos HPAs e BTEX (Figura IV.5), uma dependência dos valores de a e b também em relação ao $\log K_{ow}$ dos hidrocarbonetos. Segundo Li e Yalkowsky (1998a), para solutos com valores próximos de $\log K_{ow}$ de $\leq 0,01-2,99$ e ≥ 3 , a regressão da energia de co-solvência e o $\log K_{ow}$ para o co-solvente etanol apresenta uma inclinação (valor a) de 0,84, 0,79, e 0,69, respectivamente. O valor de a (0,67) observado (Figura IV.4) para os HPAs com valores próximos de $\log K_{ow} \geq 3$ (Tabela II.2) foi próximo ao valor encontrado por Li e Yalkowsky (1998a). Após a inclusão da energia de co-solvência dos BTX (menor $\log K_{ow}$), observou-se um maior valor de a (0,76) (Figura IV.5), conforme previsto para Li e Yalkowsky (1998a) para os compostos com \log de K_{ow} próximo de 2,0. Desta forma, a energia de co-solvência pode ser estimada através do $\log K_{ow}$ (Equação II.9). No entanto, a sua utilização parece ser mais

indicada para valores próximos de $\log K_{ow}$, de acordo com a classe de compostos de interesse ambiental que se deseja prever os valores da energia de co-solvência.

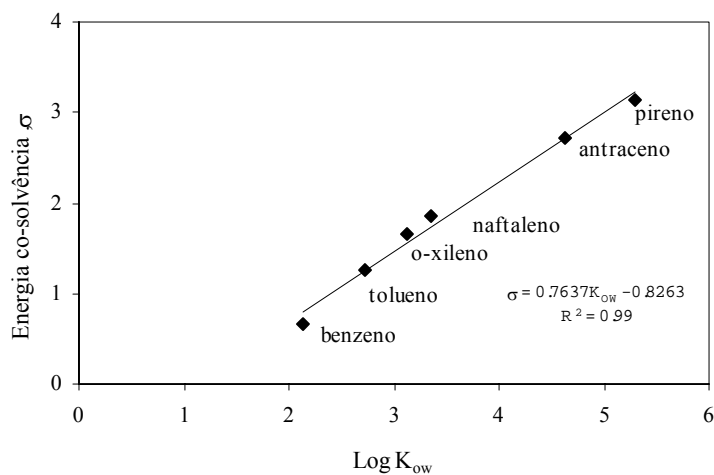


FIGURA IV.5 - Energia de co-solvência, σ , dos hidrocarbonetos BTX e HPAs em função do log do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})

IV. 2 - Caracterização de um óleo diesel comercial brasileiro

Uma caracterização de um óleo diesel comercial da Petrobrás foi realizada pelo CENPES-Petrobrás. O óleo diesel foi caracterizado em relação a algumas propriedades físico-químicas (Tabela IV.4) e também com relação aos tipos de hidrocarbonetos presentes, conforme ilustrado pela Tabela IV.5.

Tabela IV.4 - Propriedades físico-químicas para o óleo diesel

Propriedades	Óleo diesel
Fórmula	~ C ₈ a C ₃₀
Peso Molecular (g mol ⁻¹)	200,00-220,00
Densidade relativa a 20/24 °C (g mL ⁻¹)	0,8376
Viscosidade cinemática a 40 (cSt)	2,880
Pressão de vapor, mmHg	10,34
Ponto inicial de Ebulição (°C)	139,10
Ponto de fulgor (°C)	45,00

FONTE: CENPES/Petrobrás

Conforme pode ser observado pela Tabela IV.5, os hidrocarbonetos alquilados ou saturados compõem a maior porcentagem do óleo diesel. Dos hidrocarbonetos aromáticos totais (24,8%), os monoaromáticos estão em maior quantidade, representando (17%) destes hidrocarbonetos. Desta forma, os monoaromáticos, como os BTEX, são os compostos que podem causar um maior impacto em caso de vazamento subterrâneo de diesel, já que estão em maior quantidade, além de ser a fração mais solúvel em água.

TABELA IV.5 - Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel

Hidrocarbonetos	Óleo diesel, (% em massa)
Saturados + olefinas	74,8+0,4
Monoaromáticos	17,7
Diaromáticos	5,0
Poliaromáticos	2,1
Aromáticos Totais	24,8

FONTE: CENPES/Petrobrás

Este mesmo óleo diesel comercial da Petrobrás foi caracterizado em relação aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. A concentração e respectiva fração molar para os HPAs determinados estão apresentadas na Tabela IV.6. Estas análises foram feitas no CENPES (Petrobrás) e o laudo encontra-se no ANEXO C. A fração molar para alguns HPAs do óleo diesel foi calculada com o peso molecular dos HPAs apresentado na Tabela II.2 e do óleo diesel na Tabela IV.4. Uma distribuição dos HPAs quanto ao número de anéis aromáticos presentes no óleo diesel é apresentada na Figura IV.6. Esta distribuição foi feita com os dados de concentração dos HPAs no óleo diesel estudado (Tabela IV.6). A porcentagem apresentada equivale aos HPAs detectados e não a uma caracterização total de HPAs do óleo diesel. Com base nos resultados, observa-se uma maior porcentagem de naftalenos (79%), principalmente dos alquilados e de poliaromáticos de 3 anéis (19%) como, os fenantrenos e fluorantenos. Já os policíclicos de maior peso molecular (4 a 6 anéis) estão em menor quantidade no óleo diesel.

TABELA IV.6 - Concentração e fração molar para alguns HPAs de um óleo diesel comercial da Petrobrás

HPAS	CONC. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FRAÇÃO MOLAR
naftaleno	622,40	$9,71 \times 10^{-4}$
2- metil naftaleno	2341,10	$3,29 \times 10^{-3}$
1- metil naftaleno	1496,70	$2,11 \times 10^{-3}$
C2 naftalenos	3534,50	$4,53 \times 10^{-3}$
C3 naftalenos	3677,20	$4,53 \times 10^{-3}$
C4 naftalenos	1430,60	$1,55 \times 10^{-3}$
SOMA naftalenos	13102,50	$1,70 \times 10^{-2}$
acenafteno	14,80	$1,92 \times 10^{-5}$
acenaftileno	5,40	$7,10 \times 10^{-6}$
fluoreno	76,40	$9,19 \times 10^{-5}$
C1 fluorenos	129,00	$1,43 \times 10^{-4}$
C2 fluorenos	193,10	$1,99 \times 10^{-4}$
C3 fluorenos	212,10	$2,04 \times 10^{-4}$
fenantreno	265,50	$2,98 \times 10^{-4}$
C1 fenantrenos	758,20	$7,89 \times 10^{-4}$
C2 fenantrenos	691,00	$6,70 \times 10^{-4}$
C3 fenantrenos	603,40	$5,48 \times 10^{-4}$
C4 fenantrenos	182,60	$1,56 \times 10^{-4}$
antraceno	6,90	$7,74 \times 10^{-6}$
fluoranteno	10,70	$1,06 \times 10^{-5}$
pireno	18,20	$1,80 \times 10^{-5}$
C1 pirenos	58,30	$5,40 \times 10^{-5}$
C2 pirenos	129,20	$1,12 \times 10^{-4}$
benzo(a)antraceno	3,50	$3,06 \times 10^{-6}$
criseno	16,30	$1,43 \times 10^{-5}$
C1 crisenos	63,60	$5,30 \times 10^{-5}$
C2 crisenos	75,50	$5,89 \times 10^{-5}$
benzo(b)fluoranteno	1,50	$1,19 \times 10^{-6}$
benzo(k)fluoranteno	nd	-
benzo(a)pireno	1,70	$1,35 \times 10^{-6}$
indeno(1,2,3-cd)pireno	⁽¹⁾ nd	-
dibenzo(a,h)antraceno	⁽¹⁾ nd	-
benzo(ghi)perileno	0,20	$1,45 \times 10^{-7}$
Total de HPAs	16620,00	$2,04 \times 10^{-2}$

FONTE: CENPES (Laboratório de Espectrometria de Massas/LABEM), EPA (1996g)

NOTA: C2, C3, C4 corresponde ao número de carbonos que podem ser grupos metil, etil, propil ou butil em diferentes posições.

(1) não detectado.

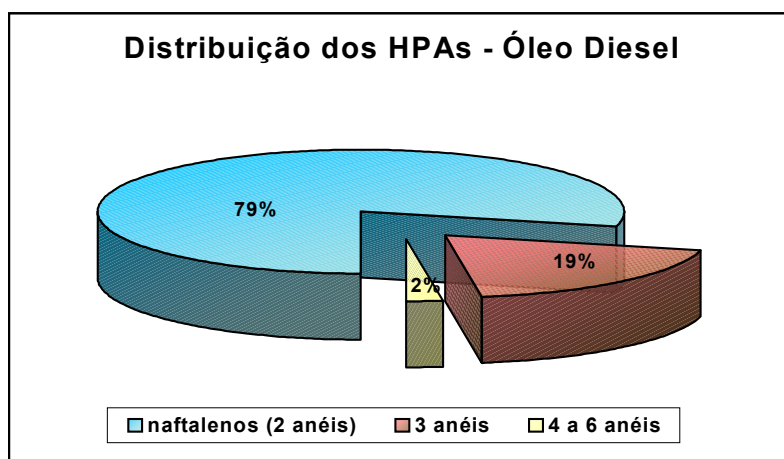


FIGURA IV.6 - Distribuição dos hidrocarbonetos poliaromáticos no óleo diesel, referentes aos HPAs apresentados na Tabela IV.6

IV.3 - Determinação da fração molar para alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos em combustíveis comerciais brasileiros e efeito co-solvência do etanol na solubilidade aquosa destes hidrocarbonetos no óleo diesel

O conhecimento da fração molar dos hidrocarbonetos no combustível é importante porque permite avaliar a magnitude da concentração aquosa de equilíbrio desses hidrocarbonetos, e desta forma, também prever o aumento da solubilidade com o aumento da fração do co-solvente, através do modelo de co-solvência log-linear. Neste item, será apresentada a fração de alguns monoaromáticos e poliaromáticos determinados no óleo diesel e também será apresentada a fração de alguns poliaromáticos determinados na gasolina. A gasolina e o óleo diesel utilizados para este experimento foram adquiridos em postos de serviços da cidade de Florianópolis, representando combustíveis comerciais comuns.

A concentração e respectiva fração molar observada para alguns HPAs e monoaromáticos no óleo diesel e HPAs na gasolina encontram-se na Tabela IV.7. As análises dos HPAs no óleo diesel foram feitas no CENPES (Petrobrás) e o laudo encontra-se no ANEXO D. A fração molar para os BTEX e HPAs do óleo diesel foi calculada com o peso molecular destes compostos apresentado na Tabela II.2 e do óleo diesel (200 g mol^{-1}) na Tabela IV.5. A fração molar para os HPAs na gasolina foi calculada com o peso molecular também apresentado na Tabela II.2 e peso molecular da gasolina (105 g mol^{-1}) apresentado na Tabela II.1. Observa-se que os hidrocarbonetos monoaromáticos estão presentes em maior quantidade, em relação aos poliaromáticos, tanto no diesel, como na gasolina comerciais brasileiros. Além disso, os hidrocarbonetos monoaromáticos como os BTX, estão presentes no óleo diesel em maior quantidade ($\sim 11\%$ em fração molar) em relação à gasolina comercial brasileira ($\sim 9\%$ em fração molar) (Tabela IV.7), conforme dados previamente reportados por Fernandes (1996). Vale salientar que a gasolina comercial brasileira possui menos hidrocarbonetos que a gasolina pura, já que contém 20-26% de etanol. Desta forma, em caso de vazamento ou derramamento tanto de gasolina como de óleo diesel, os compostos BTEX podem estar presentes na subsuperfície. Este conhecimento é importante, já que geralmente os compostos BTEX eram associados somente à gasolina. Além disso, observa-se também na Tabela IV.7 que a classe dos HPAs de maior peso molecular é mais importante no caso de vazamentos com óleo diesel, não sendo realmente importante no caso da gasolina, com exceção dos HPAs, naftaleno (mais abundante), acenafteno e acenaftileno de menor peso molecular.

A fração molar de um determinado hidrocarboneto pode variar de um combustível para outro, como pode ser observado comparando-se as frações molares dos HPAs obtidas para um óleo de Florianópolis (Tabela IV.7), com as obtidas na Tabela IV.6, referentes a um óleo diesel comercial da Petrobrás. No entanto, observa-se a mesma tendência nos dois óleos analisados, para os quais os naftalenos são mais abundantes, e os HPAs de maior peso molecular estão em menor concentração e alguns, como exemplo o benzo(k)fluoranteno, não foram detectados. Um fator que também pode contribuir para estas diferenças é a incerteza na composição molar do diesel (Shiu et al., 1988, Poulsen et al., 1992). Lee et al. (1992) também verificaram uma variação na concentração de HPAs para quatro óleos diesel analisados. Por exemplo, para o naftaleno, fluoreno e o fenantreno, observou-se uma variação na faixa de 350-1500 mg L⁻¹, 350-900 e 100-1500 mg L⁻¹, respectivamente.

Com a determinação da fração dos monoaromáticos e poliaromáticos no diesel é possível obter, através da Lei de Raoult (Equação II.2), uma aproximação da concentração aquosa máxima destes hidrocarbonetos que poderia ser encontrada no derramamento de diesel (Fazenda Ressacada) no ambiente subterrâneo. Como exemplo, a solubilidade do benzeno é de 1780 mg L⁻¹, mas a concentração máxima resultante do equilíbrio entre o diesel e a água é somente 9,79 mg L⁻¹. Isto ocorre porque a concentração ou solubilidade efetiva depende da abundância do hidrocarboneto no combustível (Pankow e Cherry, 1996).

TABELA IV.7 - Fração Molar para alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos em um óleo diesel e gasolina comerciais brasileiros

continua

Hidrocarbonetos	Conc. óleo diesel ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fração Molar óleo diesel	Fração Molar gasolina
benzeno	2000,00	$5,50 \times 10^{-3}$	⁽³⁾ $6,30 \times 10^{-3}$
tolueno	18000,00	$3,93 \times 10^{-2}$	⁽³⁾ $3,41 \times 10^{-2}$
etil-benzeno	24000,00	$4,54 \times 10^{-2}$	⁽⁴⁾ -
m,p-xileno	22000,00	$4,14 \times 10^{-2}$	⁽³⁾ $3,59 \times 10^{-2}$
o-xileno	15000,00	$2,80 \times 10^{-2}$	⁽³⁾ $1,41 \times 10^{-2}$
1,3,5-TMB ⁽¹⁾	76000,00	$1,27 \times 10^{-1}$	⁽⁴⁾ -
1,2,4-TMB ⁽¹⁾	94000,00	$1,57 \times 10^{-1}$	⁽⁴⁾ -
SOMA monoaromáticos	251000,00	$4,44 \times 10^{-1}$	$9,04 \times 10^{-2}$
naftaleno	807,70	$1,26 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-3}$
2-metil naftaleno	3080,40	$4,33 \times 10^{-3}$	⁽⁴⁾ -
1-metil naftaleno	2024,20	$2,85 \times 10^{-3}$	⁽⁴⁾ -
C2 naftalenos	5430,40	$6,95 \times 10^{-3}$	⁽⁴⁾ -
C3 naftalenos	5892,60	$6,93 \times 10^{-3}$	⁽⁴⁾ -
C4 naftalenos	3630,50	$3,94 \times 10^{-3}$	⁽⁴⁾ -
SOMA naftalenos	20865,80	$2,63 \times 10^{-2}$	-
acenafteno	24,20	$3,14 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-4}$
acenaftileno	1,80	$2,37 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-4}$
fluoreno	126,40	$1,52 \times 10^{-4}$	nd
C1 fluorenos	185,80	$2,06 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
C2 fluorenos	33,80	$3,48 \times 10^{-5}$	⁽⁴⁾ -
C3 fluorenos	293,40	$2,64 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
antraceno	10,90	$1,22 \times 10^{-5}$	nd
fenantreno	360,40	$4,05 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
C1 fenantrenos	1147,40	$1,19 \times 10^{-3}$	⁽⁴⁾ -
C2 fenantrenos	824,90	$8,00 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
C3 fenantrenos	622,40	$5,65 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
C4 fenantrenos	343,20	$2,93 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
fluoranteno	13,40	$1,32 \times 10^{-5}$	nd
pireno	24,30	$2,37 \times 10^{-5}$	nd
C1 pirenos	150,2	$1,39 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
C2 pirenos	138,6	$1,20 \times 10^{-4}$	⁽⁴⁾ -
Benzo(a) Antraceno	23,60	$2,07 \times 10^{-5}$	nd
criseno	17,30	$1,52 \times 10^{-5}$	nd
C1 crisenos	48,10	$3,97 \times 10^{-5}$	⁽⁴⁾ -
C2 crisenos	69,10	$5,39 \times 10^{-5}$	⁽⁴⁾ -
benzo(b) fluoranteno	2,90	$2,30 \times 10^{-6}$	nd
benzo(k)fluoranteno	⁽²⁾ nd	-	nd

TABELA IV.7 - Fração Molar para alguns hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos em um óleo diesel e gasolina comerciais brasileiros

conclusão

Hidrocarbonetos	Conc. no óleo diesel ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fração Molar óleo diesel ^a	Fração Molar gasolina
Benzo(a)pireno	nd	-	nd
Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	-	nd
Dibenzo(a,h)antraceno	nd	-	nd
Benzo(ghi)perileno	nd	-	nd
SOMA HPAs	25327,90	-	-

NOTAS: C2, C3, C4 corresponde ao número de carbonos que podem ser grupos metil, etil, propil ou butil em diferentes posições. Gasolina e óleo diesel comerciais brasileiros (Florianópolis). Os HPAs foram determinados por EPA (1996g) (CENPES- Laboratório de Espectrometria de Massas-LABEM), e Monoaromáticos por EPA (1996c).

(1) Trimetil-benzeno.

(2) não detectado.

(3) Fernandes (1996)

(4) - não analisado.

Os compostos BTEX geralmente eram associados somente à gasolina, provavelmente porque estes compostos possuem uma fração molar muito pequena em óleos diesel de outros países, e desta forma não são encontrados ou são encontrados em baixas concentrações em sítios contaminados por óleo diesel. A critério de comparação com o óleo diesel estudado neste trabalho (Tabela IV.7), a Tabela IV.8 ilustra os menores valores de fração molar observadas para óleos diesel internacionais, como no caso de um óleo dos EUA (Alasca) e também de outros óleos, como os tipos 1 e 2 (EPA, 2002c).

A fração molar total para os BTEX do diesel do Alasca, dos diesel tipo 1 e tipo 2 foram da ordem de 6,8; 20,7 e 32,7 vezes inferiores à fração molar observada em um óleo no Brasil (Tabela IV.7). Schluep et al. (2001) também relatam valores de

fração molar para os BTEX em um óleo diesel da Suíça bem inferiores, na faixa de $2,39 \times 10^{-4}$ - $1,6 \times 10^{-3}$, em relação ao óleo estudado no Brasil. Isto demonstra que a presença dos compostos BTEX no diesel deve ser vista com parcimônia, pois apesar de alguns óleos possuírem baixa fração de BTEX, principalmente os internacionais, estes hidrocarbonetos estão presentes no óleo diesel e não devem ser associados somente à contaminação por gasolina.

TABELA IV.8 - Comparação da fração molar dos BTEX para alguns óleos diesel

BTEX	Óleos Diesel			
	Diesel (Alaska) ⁽¹⁾	Diesel tipo 1 ⁽¹⁾	Diesel tipo 2 ⁽¹⁾	Brasil ⁽²⁾
benzeno	$8,15 \times 10^{-4}$	$7,76 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-4}$	$5,50 \times 10^{-3}$
tolueno	$4,55 \times 10^{-3}$	$6,83 \times 10^{-4}$	$2,09 \times 10^{-3}$	$3,93 \times 10^{-2}$
etil-benzeno	$2,68 \times 10^{-3}$	$3,73 \times 10^{-4}$	$9,43 \times 10^{-4}$	$4,54 \times 10^{-2}$
xilenos	$1,57 \times 10^{-2}$	$6,62 \times 10^{-3}$	$1,62 \times 10^{-3}$	$6,94 \times 10^{-2}$
Soma	$2,37 \times 10^{-2}$	$7,75 \times 10^{-3}$	$4,90 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-1}$

FONTE: (1) EPA, 2002c

NOTA: (2) Referente a um diesel comercial do Brasil, conforme Tabela IV.7.

IV.3.1 - Efeito co-solvência do etanol para monoaromáticos e poliaromáticos no óleo diesel

As concentrações aquosas de equilíbrio para alguns hidrocarbonetos do óleo diesel em diferentes porcentagens de etanol estão apresentadas na Tabela IV.9. Os sistemas foram preparados na proporção diesel-água (1:10), e colocados em equilíbrio por 49 dias. O óleo diesel utilizado no experimento foi um óleo comercial adquirido em postos de serviços de Florianópolis. Um aumento considerável foi observado nas concentrações aquosas para todos os compostos, com o aumento da fração do co-

solvente etanol. Como exemplo, na presença de 20% de etanol observou-se um aumento nas concentrações aquosas do benzeno, tolueno, o-xileno, naftaleno e fenantreno de 29%, 34%, 80%, 168% e 231%, respectivamente. Esse aumento das concentrações aquosas demonstrou ser proporcional à hidrofobicidade dos compostos, ou seja, quanto mais hidrofóbico o composto, maior a influência do etanol na solubilidade aquosa. A mesma tendência foi observada para os experimentos com os HPAs puros em água, conforme apresentado anteriormente.

TABELA IV.9 - Concentrações aquosas experimentais de hidrocarbonetos no sistema óleo diesel-água (1:10) em diferentes frações volumétricas de etanol

Hidrocarbonetos	CONCENTRAÇÃO mono e poliaromáticos $\pm dp^{(2)}$				
	Porcentagem etanol (%)				
	0	1	5	10	20
benzeno (mg L ⁻¹)	8,58 \pm 0,19	8,99 \pm 0,16	9,38 \pm 0,13	10,24 \pm 0,12	11,09 \pm 0,21
tolueno (mg L ⁻¹)	18,23 \pm 1,44	19,24 \pm 0,68	19,71 \pm 0,58	21,34 \pm 0,84	24,45 \pm 1,56
etil-benzeno(mg L ⁻¹)	4,64 \pm 0,31	4,81 \pm 0,24	5,29 \pm 0,38	6,77 \pm 0,18	7,85 \pm 0,89
m,p-xileno(mg L ⁻¹)	13,11 \pm 0,34	14,90 \pm 0,61	15,43 \pm 0,64	19,34 \pm 0,58	21,16 \pm 1,23
o-xileno(mg L ⁻¹)	3,62 \pm 0,21	3,87 \pm 0,13	4,23 \pm 0,16	5,16 \pm 0,08	6,53 \pm 0,52
1,3,5 TMB ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	5,64 \pm 0,72	6,15 \pm 0,38	6,78 \pm 0,28	8,27 \pm 0,53	12,61 \pm 1,26
1,2,4 TMB ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	9,02 \pm 0,78	9,57 \pm 0,15	10,54 \pm 0,34	16,83 \pm 0,12	18,06 \pm 1,89
naftaleno (μ g L ⁻¹)	145,53 \pm 5,32	169,63 \pm 2,32	179,31 \pm 4,96	244,34 \pm 2,83	390,54 \pm 3,47
acenafteno (μ g L ⁻¹)	1,09 \pm 0,01	1,15 \pm 0,03	1,47 \pm 0,04	1,96 \pm 0,02	3,49 \pm 0,04
fluoreno (μ g L ⁻¹)	3,89 \pm 0,02	4,17 \pm 0,05	5,10 \pm 0,06	6,57 \pm 0,03	11,63 \pm 0,08
fenantreno (μ g L ⁻¹)	5,37 \pm 0,21	5,71 \pm 0,35	7,40 \pm 0,28	9,90 \pm 0,91	17,82 \pm 1,04

(1) Trimetil-benzeno

(2) Desvio padrão para n =3

Estes resultados sugerem que em caso de vazamento subterrâneo de diesel com etanol, os HPAs são os compostos mais vulneráveis ao efeito de co-solvência do

etanol, devido ao maior aumento na solubilidade aquosa (incremento de 168% e 231% na solubilidade aquosa do naftaleno e fenantreno, se comparado a um aumento de 29%, 34%, 80% na solubilidade do benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente).

No entanto, observa-se que a concentração aquosa no sistema água-co-solvente-óleo diesel é diferenciada para cada hidrocarboneto em função da solubilidade aquosa e da fração molar no óleo diesel. Ou seja, apesar de os HPAs apresentarem um maior aumento da solubilidade aquosa na presença do etanol, a concentração aquosa de equilíbrio destes compostos é bem inferior à de equilíbrio dos BTEX (Tabela IV.9). Isto ocorre devido à maior solubilidade aquosa dos BTEX e à maior fração molar destes compostos no diesel, em relação aos HPAs, conforme caracterização realizada para o óleo diesel (Tabela IV.7). Neste contexto, os monoaromáticos podem apresentar maior risco, já que poderão estar em maior quantidade em um aquífero contaminado com óleo diesel e etanol. Assumindo que o óleo diesel estudado seja representativo para os outros, a Tabela IV.9 apresenta faixas de concentrações aquosas máximas para os BTEX e HPAs que podem estar presentes em um sítio contaminado com diesel e etanol.

A solubilidade aquosa e a fração molar são parâmetros importantes na distribuição dos hidrocarbonetos do diesel para a fase aquosa. Um hidrocarboneto, como o benzeno (solubilidade de 1780 mg L^{-1}), que apresenta uma fração molar no diesel de 0,55% (Tabela IV.7), resultou em uma concentração dissolvida de $8,58 \text{ mg L}^{-1}$. O 1,3,5 trimetil-benzeno (solubilidade 48 mg L^{-1}), que apresenta uma fração no diesel de 12,7%, resultou em uma concentração dissolvida de $5,64 \text{ mg L}^{-1}$. Já o tolueno que possui uma solubilidade aquosa de 515 mg L^{-1} e uma fração molar de 3,95% no

diesel apresentou uma solubilidade aquosa de 18,23 mg L⁻¹. Portanto, a magnitude da solubilidade na fase aquosa será balanceada tanto pela solubilidade aquosa, como pela abundância do hidrocarboneto no combustível.

As concentrações aquosas de equilíbrio dos hidrocarbonetos, benzeno, tolueno, o-xileno e naftaleno no sistema diesel-água (1:10) e água-diesel-etanol foram estimadas pelo modelo de co-solvência log-linear através da Equação II.4 (seção II.6.2.2) e foram comparadas com as concentrações aquosas de equilíbrio obtidas experimentalmente (Figuras IV.7, IV.8, IV.9 e IV.10). A previsão das concentrações aquosas foi feita com os hidrocarbonetos, para os quais se tinha a fração molar no diesel e a energia de co-solvência obtida experimentalmente. Para a previsão da concentração dos BTEX através do modelo log-linear, a solubilidade em água (Lei de Raoult, Equação II.2), S_w , foi calculada com a fração molar no diesel apresentada na Tabela IV.7, e a solubilidade aquosa do composto puro (S_w) apresentada na Tabela II.2. A energia de co-solvência, σ , para os hidrocarbonetos puros, benzeno (0,65), tolueno (1,26) e para o o-xileno (1,66), foi determinada por Fernandes (1996), em seu trabalho do estudo efeito co-solvência do etanol para monoaromáticos na gasolina. Como continuação, neste trabalho priorizou-se a determinação da energia de co-solvência para os poliaromáticos e também a determinação das concentrações aquosas de equilíbrio de hidrocarbonetos no diesel.

Para o naftaleno, a solubilidade do composto puro sólido, S_w , foi primeiramente convertida na solubilidade líquida subresfriada ($S_{w,sub}$) a 25°C (Equação II.3). O ponto de fusão utilizado para este cálculo está na Tabela II.2. A

partir de $S_{w,sub}$ e da fração molar no óleo diesel (Tabela IV.7) obteve-se S_w (Lei de Raoult, Equação II.2). A energia de co-solvência para o naftaleno (1,85) é dada pelo coeficiente angular da reta para os HPAs puros (Figura IV.1). Conforme os resultados observados (Figuras IV.7, IV.8, IV.9 e IV.10), as concentrações aquosas calculadas pelo modelo log-linear demonstraram a mesma tendência em relação às concentrações aquosas experimentais. Isto demonstra que o modelo log-linear pode ser usado na previsão destas concentrações aquosas de equilíbrio em função do aumento da fração volumétrica de etanol. No entanto, embora tenha a mesma tendência pode ser observada discrepância significativa entre os dados experimentais e aqueles calculados pelo modelo.

Segundo Banerjee e Yalkowsky (1988), em concentrações baixas de etanol, com f de 0,1 a 0,2, tem-se uma relação linear de S_m do soluto em função da fração de etanol. A critério de comparação com o modelo log-linear, plotou-se a S_m dos HPAs em função da fração de etanol, observando-se um alto coeficiente de correlação também com o modelo linear. No entanto, as concentrações aquosas estimadas pelo modelo log-linear aproximaram-se mais das concentrações reais de equilíbrio observadas para os compostos estudados. Desta forma, neste trabalho o modelo log-linear mostrou-se mais adequado para previsão destas concentrações.

Com ressalvas a variações na fração molar para diferentes óleos diesel, o modelo log-linear estima faixas de concentrações aquosas máximas para os BTEX e HPAs que podem estar presentes em um sítio contaminado com diesel e etanol. Resultados observados na literatura (AFCEE, 1999 apud M&E, 1993) mostram

disparidades de 20% a 30% entre valores de concentrações aquosas medidas e estimadas, devido a diferenças inerentes à fração molar no combustível.

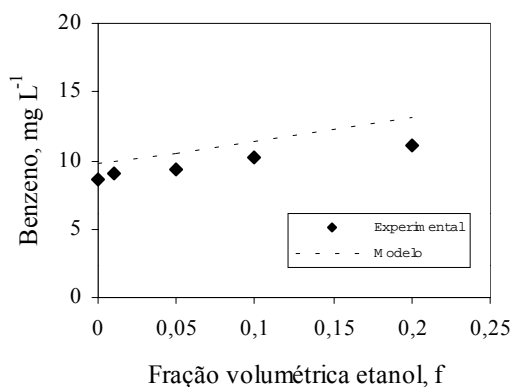


FIGURA IV.7 - Concentrações aquosas do benzeno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) estimadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol

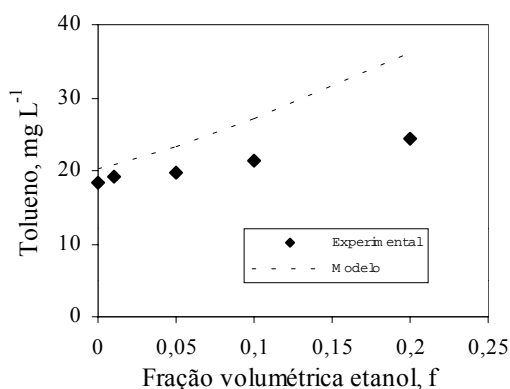


FIGURA IV.8 - Concentrações aquosas do tolueno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) estimadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol

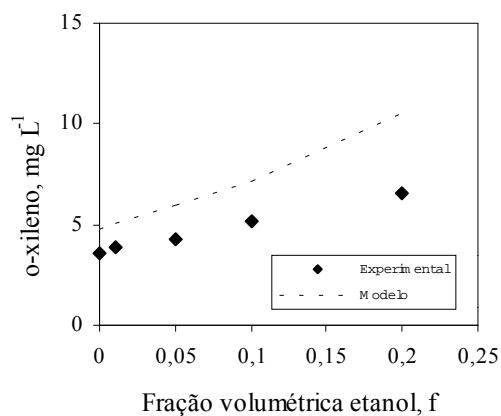


FIGURA IV.9 - Concentrações aquosas do o-xileno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) estimadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol

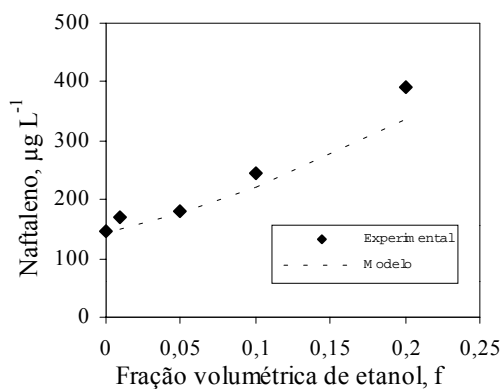


FIGURA IV.10 - Concentrações aquosas do naftaleno no óleo diesel (proporção diesel-água 1:10) calculadas pelo modelo log-linear e experimentais em função do aumento da fração volumétrica de etanol

A previsão feita pelo modelo log-linear das concentrações aquosas dos hidrocarbonetos no óleo diesel na presença de uma determinada fração volumétrica de etanol fornece uma estimativa aproximada da concentração aquosa máxima dos compostos que poderá ser encontrada posteriormente a um vazamento de diesel. As concentrações dos contaminantes dissolvidos do NAPL em ambientes subterrâneos podem não atingir estes valores estimados. Bedient et al. (1994) relata que concentrações menores que 10% da solubilidade efetiva máxima de equilíbrio são tipicamente encontradas. No ambiente subterrâneo, o fluxo de água que passa pelo NAPL é constantemente renovado, o que ocasiona uma diluição dos COHs, reduzindo as suas concentrações em relação às observadas no laboratório. Estes questionamentos poderão ser respondidos com a comparação destas concentrações aquosas de equilíbrio com as concentrações reais na fonte da pluma de Diesel e de Diesel mais Etanol (experimento de derramamento de diesel e diesel com etanol na Fazenda Ressacada da UFSC). Segundo Baker (1999), na fonte de contaminação, próximo ao NAPL puro, as concentrações dos contaminantes aproximam-se do equilíbrio, e nesta região o etanol pode afetar a solubilidade dos hidrocarbonetos.

As concentrações aquosas de equilíbrio experimentais para os hidrocarbonetos estudados (Tabela IV.9) apresentaram valores bem superiores aos padrões de potabilidade e valores de intervenção das águas subterrâneas (Tabelas II.3 e II.5). Isto demonstra um grande risco à saúde humana caso estas concentrações de equilíbrio sejam encontradas na subsuperfície em locais de contato direto com os pontos de

exposição críticos. Além disso, o etanol apresentou-se como um potencial agravante, já que causou um aumento nas concentrações aquosas dos hidrocarbonetos.

IV.3.2 - Análise de erros

A análise de erros foi realizada para avaliar se o modelo empírico log-linear é adequado para prever as concentrações aquosas dos hidrocarbonetos no sistema água-óleo diesel-etanol. A análise de erros foi feita para os hidrocarbonetos, para os quais foi feita a previsão com o modelo log-linear. Para a análise de erros foram utilizadas as Equações III.4 a III.7, apresentadas no item III.1.2.4. O cálculo da inclinação e precisão (Tabela IV.10) foi feito usando todos os dados experimentais e calculados pelo modelo log-linear, para cada hidrocarboneto em diferentes frações de etanol. Os resultados foram satisfatórios para os hidrocarbonetos, tendo em vista que 100% representa uma previsão eficiente com o modelo log-linear. Portanto, o modelo log-linear pode ser aplicado para estimar as concentrações aquosas de COHs em sistemas água-óleo diesel e água-óleo diesel-etanol em equilíbrio, principalmente devido a sua simplicidade, quando se conhece os dados experimentais de solubilidade e energia de co-solvência para os COHs. A dificuldade está em, muitas vezes, conhecer a exata fração molar dos hidrocarbonetos no óleo diesel e também a composição molar exata do próprio diesel.

TABELA IV.10 - Erros de inclinação e precisão para as solubilidades aquosas dos hidrocarbonetos do óleo diesel em sistemas água-óleo diesel-etanol, utilizando o modelo log-linear

Óleo diesel	Modelo Log-Linear	
	Inclinação(%)	Precisão (%)
benzeno	113,44	113,77
tolueno	121,80	125,38
o-xileno	140,68	141,78
naftaleno	92,39	110,31

IV.3.3 - Modelo log-linear utilizando coeficiente de partição

O coeficiente de partição é uma outra forma de expressar o efeito co-solvência para os sistemas água-NAPL-co-solvente através do Modelo Log Linear e pode ser usado para estimar os coeficientes de partição dos COHs para a fase aquosa. Os valores do coeficiente de partição para os hidrocarbonetos foram estimados pelo Modelo Log-Linear (Equação II.13) e comparados com os dados experimentais (Figuras IV.11 a IV.14). Para o cálculo do coeficiente de partição (Equação II.12) a partir dos dados experimentais foram usadas as concentrações dos BTEX e HPAs na fase aquosa (Tabela IV.9) e orgânica (Tabela IV.7). As concentrações aquosas obtidas para os hidrocarbonetos são referentes à proporção de óleo diesel-água 1:10. Para os cálculos do K_{dw} (coeficiente de partição na ausência de etanol) através do modelo log-linear (Equação II.13), foram utilizadas as concentrações na fase orgânica (Tabela IV.7), considerando a densidade do diesel de $0,8376 \text{ g mL}^{-1}$, e na fase aquosa (Lei de Raoult, Equação II.2). Com as concentrações na fase aquosa e fase orgânica, foi calculado o K_{dw} para os hidrocarbonetos estudados, segundo a Equação II.13. No

entanto, para os cálculos do K_{dw} para o naftaleno, a solubilidade do composto puro sólido, S_w (Tabela II.2), foi primeiramente convertida na solubilidade líquida subresfriada $S_{w,sub}$ (Equação II.3). A partir de $S_{w,sub}$ e das frações molares dos hidrocarbonetos no óleo diesel (Tabela IV.7) obteve-se S_w (Lei de Raoult, Equação II.2). O cálculo do coeficiente de partição foi realizado para os hidrocarbonetos, para os quais se conhecia a energia de co-solvência. A energia de co-solvência, σ , para os hidrocarbonetos puros, benzeno (0,65), tolueno (1,26) e para o o-xileno (1,66), foi determinada por Fernandes (1996) e para o naftaleno (1,85) é dada pelo coeficiente angular da reta para os HPAs puros (Figura IV.1).

O efeito co-solvência do etanol foi observado utilizando o coeficiente de partição para os hidrocarbonetos (Figuras IV.11 a IV.14), com uma redução no coeficiente de partição dos hidrocarbonetos com o aumento da fração de etanol, demonstrando uma maior distribuição dos compostos da fase orgânica (diesel) para a fase aquosa, na presença do co-solvente. Considerando-se os dados experimentais, com 20% de etanol, obteve-se uma redução no coeficiente de partição dos hidrocarbonetos na fase orgânica de 23%, 25%, 41%, 45% e 63% para por exemplo, o benzeno, tolueno, etil-benzeno, o-xileno e naftaleno, respectivamente. Este resultado demonstra o maior efeito do etanol na partição dos compostos mais hidrofóbicos, como o naftaleno, para a fase aquosa. Neste trabalho, observaram-se coeficientes de partição diesel-água para o naftaleno, fluoreno e fenantreno, de 4.649, 27.217 e 56.214, respectivamente. Estes valores foram muito próximos a uma média de coeficientes de partição para HPAs encontrados por Lee et al. (1992) em 4 óleos diesel

diferentes, para os quais se observou uma média de 4.786, 30.199 e 48.977 para o naftaleno, fluoreno e fenantreno, respectivamente. Esta comparação é difícil para os compostos BTEX, pois em geral na literatura observam-se estudos somente para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no óleo diesel.

A maior distribuição de COHs para a fase aquosa na presença do co-solvente tem sido observado também por diversos autores (Cline et al., 1991, Kimble e Chin, 1994, Chen e Delfino, 1997) em estudos de redução na sorção dos COHs na presença do co-solvente. Isto demonstra que o coeficiente de partição também pode ser usado na previsão do aumento da solubilidade de COHs em águas subterrâneas na presença de co-solvente.

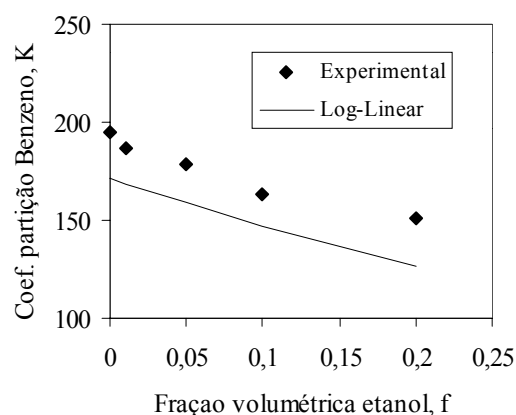


FIGURA IV.11 - Coeficientes de partição para o benzeno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol

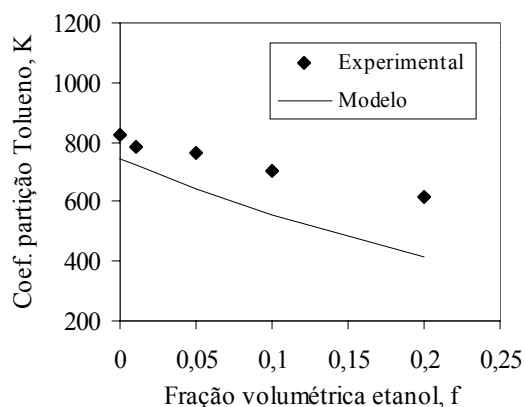


FIGURA IV.12 - Coeficientes de partição para o tolueno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol

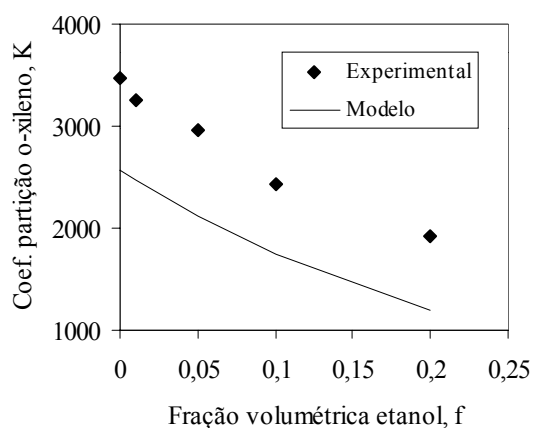


FIGURA IV.13 - Coeficientes de partição para o o-xileno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol

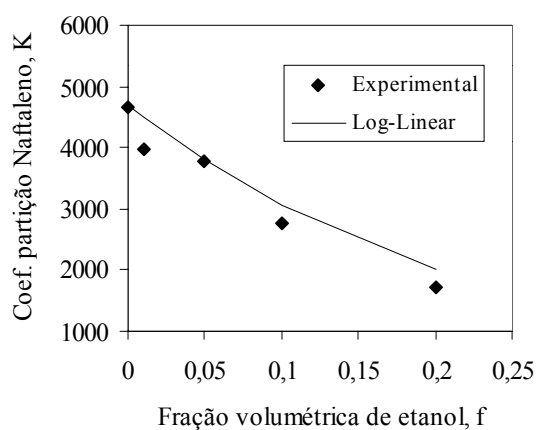


FIGURA IV.14 - Coeficientes de partição para o naftaleno experimentais e estimados pelo modelo log-linear em função do aumento da fração de etanol

IV.4 - Co-solvência para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e hidrocarbonetos totais de petróleo voláteis (HTPvoláteis) do óleo diesel

Os hidrocarbonetos totais de petróleo têm sido largamente usados para avaliar a extensão de contaminações por derivados de petróleo no meio ambiente. Além de estarem sujeitos também ao efeito co-solvência do etanol em ambientes subterrâneos, os HTPs e os HTPvoláteis são parâmetros coletivos que podem ser rapidamente medidos e monitorados. As concentrações dos HTPs e HTPvoláteis na fase aquosa após o equilíbrio em diferentes frações do co-solvente etanol são apresentadas na Tabela IV.11.

TABELA IV.11 - Concentrações aquosas de HTP e HTPv no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 obtidas experimentalmente em função do aumento da proporção volumétrica de etanol

Etanol (%)	HTP \pm dp ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)	HTPv \pm dp ⁽¹⁾ (mg L ⁻¹)
0	26,86 \pm 2,44	64,89 \pm 2,78
1	27,84 \pm 1,90	69,58 \pm 1,78
5	30,55 \pm 3,06	73,41 \pm 2,68
10	35,55 \pm 2,03	90,01 \pm 6,35
20	56,47 \pm 5,31	103,8 \pm 9,64

(1) Desvio padrão para n=3

Este experimento para determinação dos HTPs e HTPvoláteis mostra a extensão da solubilidade aquosa destes hidrocarbonetos em sistemas de equilíbrio água-óleo diesel. Conforme o esperado, observou-se um aumento das concentrações aquosas dos HTP e HTPv com o aumento da fração volumétrica de etanol.

Comparando-se as concentrações aquosas de equilíbrio dos HTP e HTPv, pode-se observar um aumento na concentração aquosa dos HTPs de 110% e um aumento de 60% para a fração mais volátil do diesel, representada pelos HTPvoláteis. O maior aumento na solubilidade aquosa para os HTPs do diesel demonstra que este parâmetro é mais influenciado pelo efeito co-solvência do etanol. Os HTPs representam os hidrocarbonetos mais hidrofóbicos, os quais, como foi verificado para os hidrocarbonetos puros, são mais influenciados pelo efeito co-solvência do etanol. No entanto, apesar do incremento na solubilidade dos HTPs ter sido maior, os HTPvoláteis apresentaram maiores concentrações aquosas, mesmo na ausência de co-solvente. Isto ocorreu em função dos compostos mais voláteis, como os monoaromáticos do óleo diesel, provavelmente estarem em maior concentração no parâmetro dos HTPvoláteis detectados e também pela maior solubilidade aquosa destes compostos. A caracterização do óleo diesel apresentada na Tabela IV.5 ilustra a porcentagem de monoaromáticos presentes no óleo diesel em relação ao total de aromáticos. Os HTPs contêm hidrocarbonetos alifáticos ou poliaromáticos, mas estes compostos possuem menor solubilidade aquosa, e os poliaromáticos também estão em baixa fração no diesel. Vale ressaltar que os HTPvoláteis são analisados com uma metodologia específica para compostos orgânicos voláteis em Headspace (EPA, 1996c) e os HTPs são analisados com extração da amostra (EPA, 1996d, 2000a), o que leva a uma perda de voláteis. Desta forma, o parâmetro dos HTPs não engloba os hidrocarbonetos mais voláteis, que são os mais solúveis na fase aquosa, e tem demonstrado ser mais importante na análise de hidrocarbonetos em solo (Downey et al., 1994).

Posteriormente estas concentrações aquosas de equilíbrio dos HTPs e HTPvoláteis serão comparadas com as concentrações aquosas reais destes hidrocarbonetos na fonte do experimento de diesel e diesel com etanol na subsuperfície e permitirá verificar a extensão da dissolução destes parâmetros em sítios reais de contaminação por derivados de petróleo.

O modelo log-linear foi aplicado também para as concentrações dos HTPs e HTPvoláteis (Figuras IV.15 e IV.16). Isto foi realizado fazendo-se uma regressão logarítmica de S_m em função da fração de etanol, f , na fase aquosa. Obteve-se um alto coeficiente de correlação para HTPs e HTPvoláteis do óleo diesel (Figuras IV.15 e IV.16). O aumento da solubilidade aquosa dos HTPs e HTPvoláteis do óleo diesel também apresentaram um comportamento log-linear na presença de etanol. O coeficiente angular das curvas corresponde à energia de co-solvência, σ , para os hidrocarbonetos totais, obtendo-se um valor de 1,59 para os HTPs e 1,01 para os HTPvoláteis. Isto comprova o caráter mais hidrofóbico dos HTPs, o que leva a um maior efeito co-solvência do etanol, conforme observado anteriormente para os hidrocarbonetos puros. Vale lembrar que a energia de co-solvência obtida para os HTPs e HTPvoláteis representa uma mistura de compostos e não a energia de co-solvência de compostos individuais. Desta forma, esta energia de co-solvência é somente ilustrativa em relação ao efeito do etanol na solubilidade destes hidrocarbonetos totais e totais voláteis, e não é indicada para a previsão de solubilidade de compostos individuais na presença do etanol.

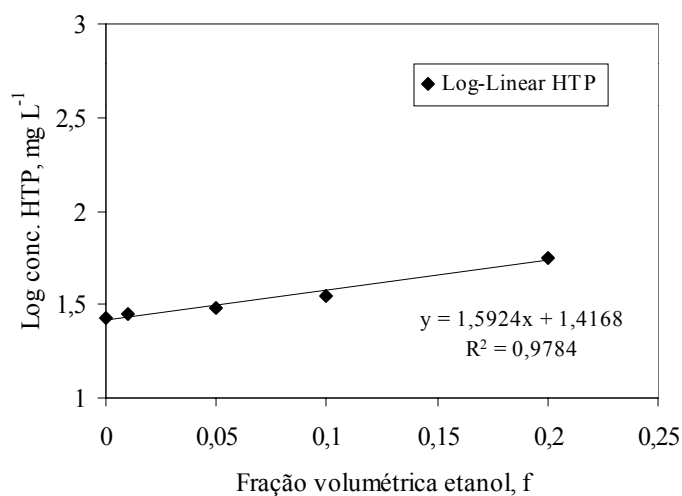


FIGURA IV.15 - Log da concentração aquosa dos HTPs no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 em função da fração volumétrica de etanol

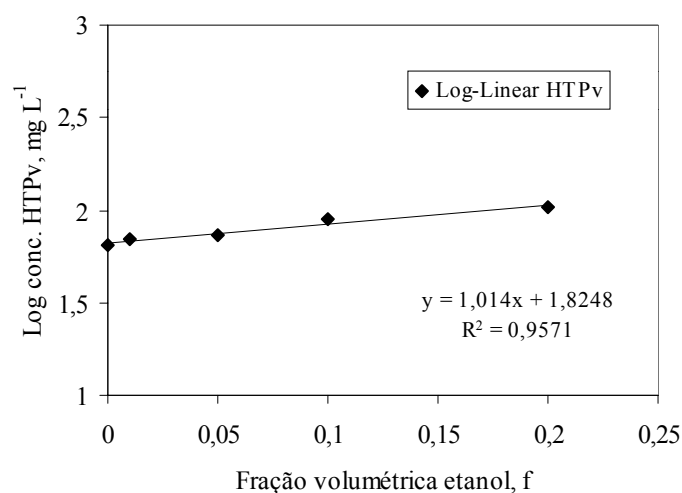


FIGURA IV.16 - Log da concentração aquosa dos HTP voláteis no sistema óleo diesel-água na proporção de 1:10 em função da fração volumétrica de etanol

IV.5 - Resultados dos experimentos de campo

A concentração aquosa dos COHs foi investigada na fonte de contaminação dos experimentos de campo de diesel e diesel+etanol, ou seja, próximo ao NAPL puro

derramado, já que estas concentrações podem ser comparadas com as de equilíbrio verificadas em laboratório. Nesta região, o etanol pode afetar as solubilidades dos hidrocarbonetos em termos do efeito co-solvência. Posteriormente, com a fase aquosa em áreas mais distantes da fonte, as concentrações dos COHs e o conteúdo de etanol serão afetados por outros processos (dispersivos, biodegradação) e o efeito co-solvência pode não mais ocorrer (Molson et al., 2000).

As concentrações aquosas para os hidrocarbonetos mono e poliaromáticos, hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e totais voláteis (HTPvoláteis), juntamente com as concentrações aquosas do traçador brometo (Br^-) para o experimento de campo de diesel e diesel mais etanol são apresentadas nas Tabelas de 1 a 5 no Apêndice A. Os poços de monitoramento relativo à fonte de contaminação de diesel e diesel+etanol refere-se aos poços D3 e DE3, conforme pode ser observado no Anexo A.

As concentrações aquosas mostraram ser dependentes do nível de profundidade em relação ao NAPL, como pode ser observado para, por exemplo, o benzeno nos 4 monitoramentos realizados, tanto para a fonte de diesel como a de diesel + etanol (Figura IV.17). Em geral, as maiores concentrações foram observadas a 1,0 metro de profundidade do NAPL, para todos os parâmetros estudados. Desta forma, a discussão dos dados de solubilidade aquosa neste trabalho, da fonte de diesel ou diesel+etanol, priorizará as concentrações referentes ao nível de 1,0 metro de profundidade do NAPL.

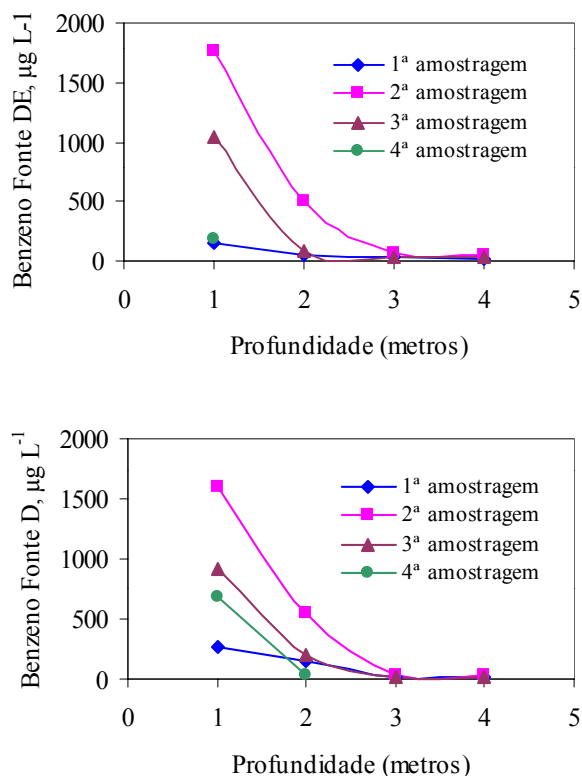


FIGURA IV.17 - Concentrações aquosas de benzeno na fonte de diesel (D) e de diesel+etanol (DE) em relação ao nível de profundidade do terreno na área experimental Ressacada

IV.5.1 - Efeito co-solvência do etanol na subsuperfície

As concentrações aquosas para os hidrocarbonetos mono e poliaromáticos, e do brometo, na fonte de diesel e diesel+etanol, juntamente com as concentrações do etanol na fonte (diesel+etanol), em função do tempo são apresentadas nas Figuras de IV.18 a IV.21. De uma forma geral, a magnitude das concentrações aquosas para praticamente todos os hidrocarbonetos da fonte de diesel foi superior à magnitude das concentrações aquosas para os hidrocarbonetos da fonte de diesel+etanol. Estes dados também podem ser vistos nas Tabelas das concentrações experimentais de campo (Apêndice A). A mesma tendência foi observada para as concentrações do traçador brometo (Figura IV.21), comprovando que realmente houve uma diferença na

magnitude de concentração para os compostos nos dois cenários de contaminação, já que o brometo é recalcitrante e não sofre biodegradação. Desta forma, verificou-se que o efeito co-solvência do etanol, o qual atuaria em um aumento das concentrações aquosas dos hidrocarbonetos na subsuperfície na fonte de diesel+etanol, não foi observado para as condições de realização do experimento (liberação de 20L de diesel mais 20L de etanol). Quando há presença do etanol na subsuperfície ou este co-solvente entra em contato com um NAPL, e este NAPL entra em contato com a fase aquosa, o etanol tende a particionar-se completamente para a água (Rice, 1999b). Desta forma, no caso em estudo, com 20L de etanol (densidade de $0,79 \text{ g mL}^{-1}$) na fonte de contaminação e um volume de água de 800 L^1 , obter-se-ia uma concentração máxima de etanol de 19750 mg L^{-1} na subsuperfície. A concentração máxima de etanol (Figura IV.18) observada na área experimental foi de 9604 mg L^{-1} , o que equivale a somente 48% do total da concentração de etanol que poderia ser encontrada na água subterrânea. Além disso, após 18 meses do derramamento de diesel mais etanol, já não foi observado etanol na fonte de contaminação (Figura IV.19). Isto ocorreu devido à alta solubilidade do etanol na fase aquosa e, conseqüentemente, alta taxa de dissolução para a fase aquosa. Desta forma, com a rápida transferência do etanol para a água subterrânea, houve pouco tempo para o mesmo influenciar na taxa de dissolução inicial dos contaminantes na fonte. Atualmente tem-se observado que a magnitude e efeitos do etanol em águas subterrâneas podem variar muito dependendo do cenário de

¹ O volume de água na fonte foi estimado através da altura de fonte (2 m), seção transversal (2:1) e porosidade efetiva do meio de 0,2.

contaminação. Estes cenários de contaminação serão abordados posteriormente, devido à relevância para este trabalho.

Diversos autores (Corseuil et al., 1996, Rice et al., 1999a, Corseuil e Fernandes, 2000, Powers et al.2001) também têm relatado sobre o rápido decaimento do etanol na subsuperfície, via atenuação natural. No entanto, a biodegradação não será discutida neste trabalho, somente os reais efeitos do etanol na dissolução dos hidrocarbonetos nas fontes dos dois cenários de contaminação na subsuperfície. De qualquer forma, para o cenário de contaminação estudado, observou-se um rápido intemperismo do etanol na subsuperfície, e assim não foi observado o efeito co-solvente do etanol em escala real. Estas constatações são inéditas para vazamentos de diesel mais etanol, e contribuem para a avaliação do real efeito co-solvente do etanol para contaminações no próprio ambiente subterrâneo.

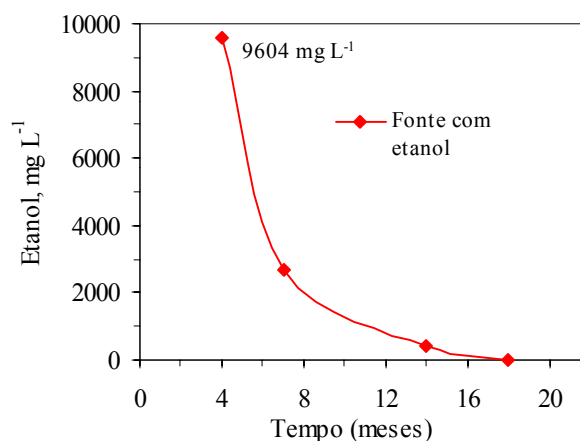
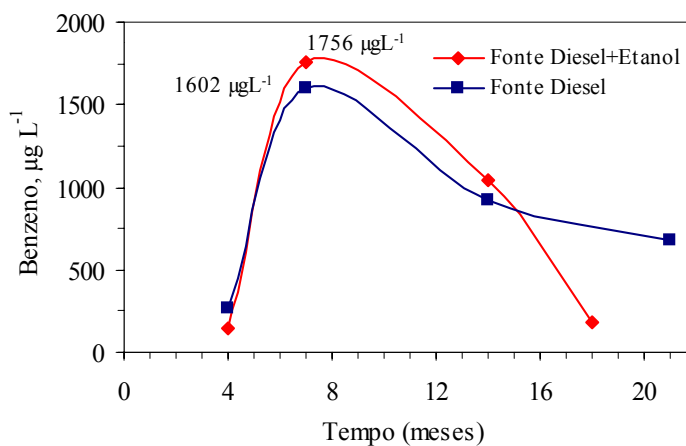
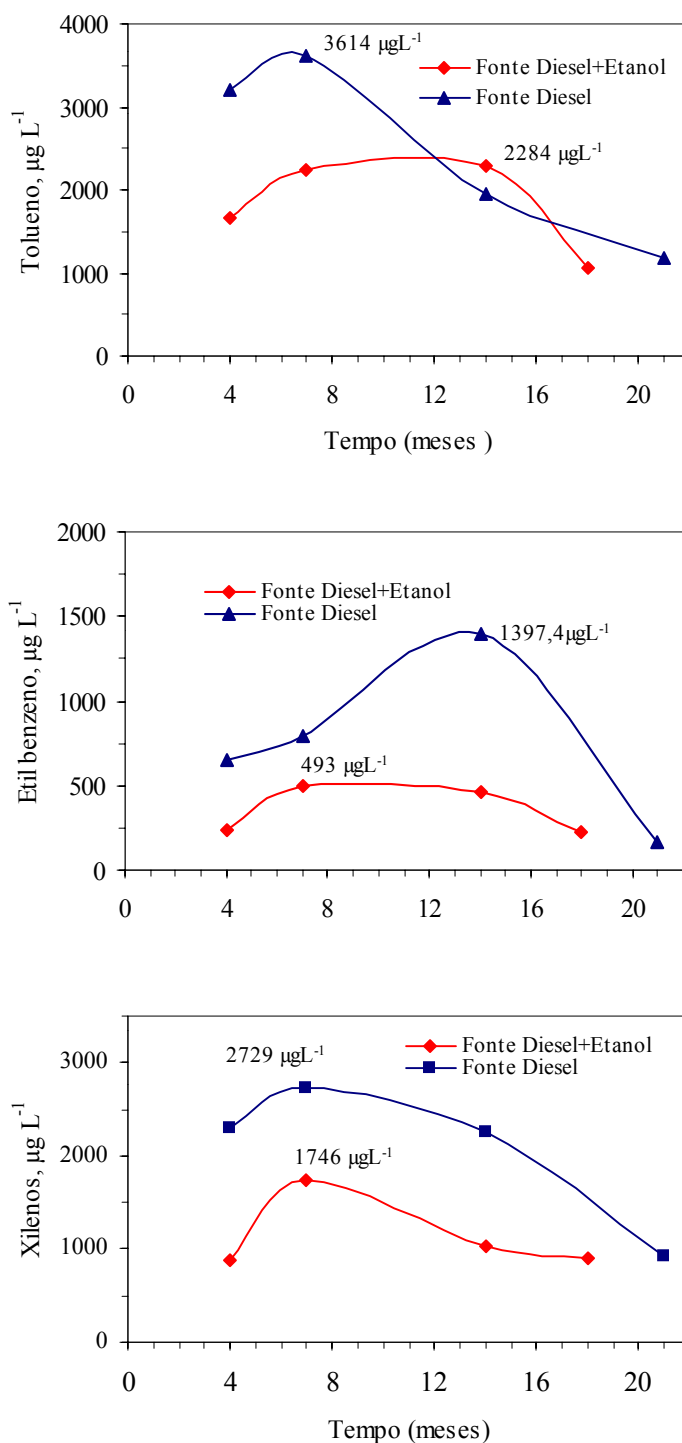


FIGURA IV.18 - Concentrações do co-solvente etanol na fonte em função do tempo após derramamento de 20L de diesel mais 20L etanol, na área experimental da Ressacada



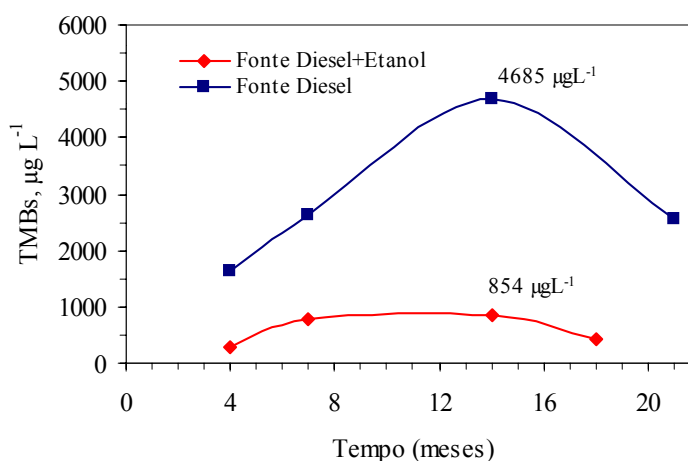
continua

FIGURA IV.19 - Concentrações dos monoaromáticos na fonte (nível 1,0m de profundidade) do experimento de diesel e diesel + etanol em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Xilenos referem-se a soma dos xilenos orto, meta e para. TMBs referem-se a soma dos hidrocarbonetos 1,2,4 trimetil-benzeno e 1,3,5 trimetil-benzeno



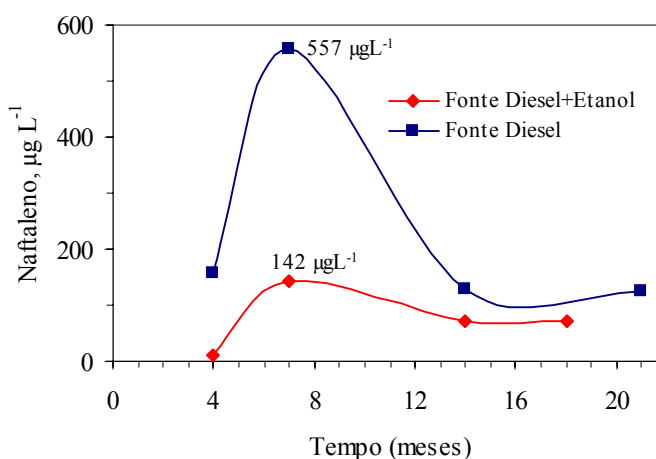
continua

FIGURA IV.19 – Concentrações dos monoaromáticos na fonte (nível 1,0m de profundidade) do experimento de diesel e diesel + etanol em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Xilenos referem-se a soma dos xilenos orto, meta e para. TMBs referem-se a soma dos hidrocarbonetos 1,2,4 trimetil-benzeno e 1,3,5 trimetil-benzeno



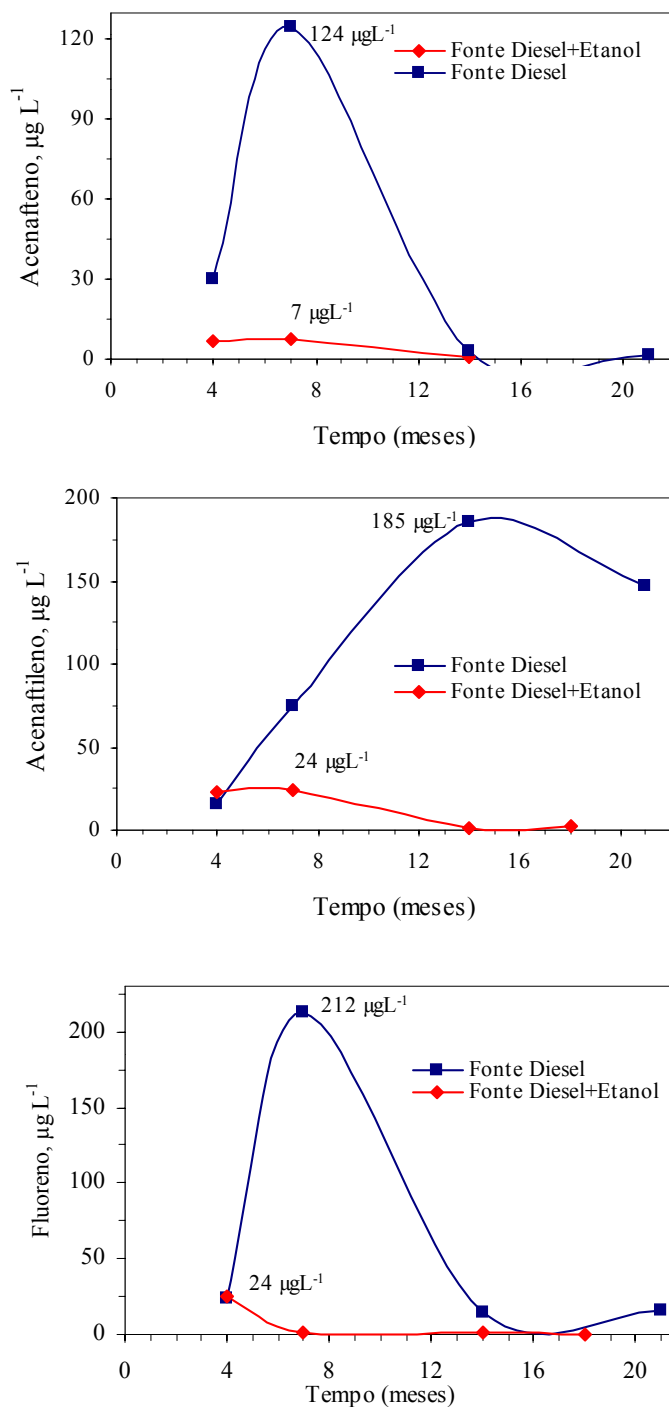
conclusão

FIGURA IV.19 - Concentrações dos monoaromáticos na fonte (nível 1,0m de profundidade) do experimento de diesel e diesel + etanol em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Xilenos referem-se a soma dos xilenos orto, meta e para. TMBs referem-se a soma dos hidrocarbonetos 1,2,4 trimetil-benzeno e 1,3,5 trimetil-benzeno



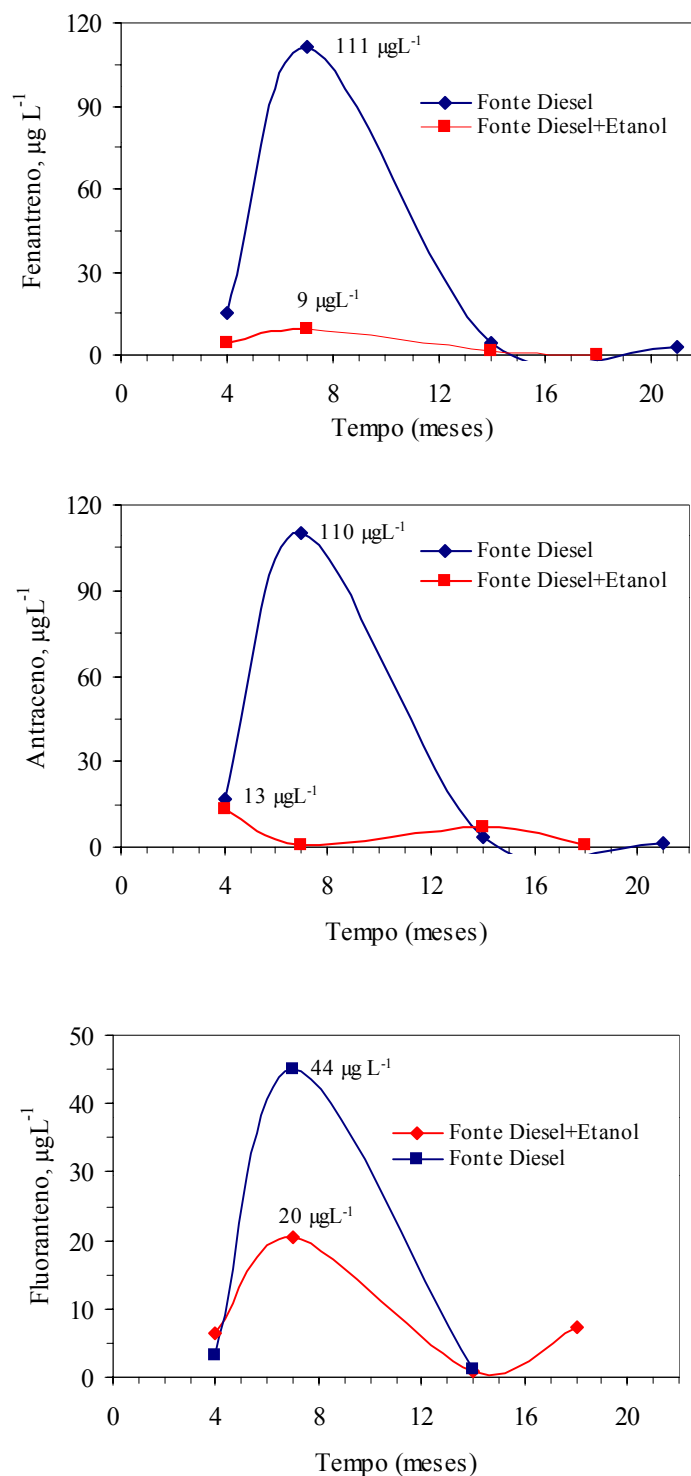
continua

FIGURA IV.20 - Concentrações dos poliaromáticos na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Para os HPAs que não foram detectados no nível de 1,0 m foi plotado o dado do nível subsequente, no qual foi encontrado (Apêndice A)



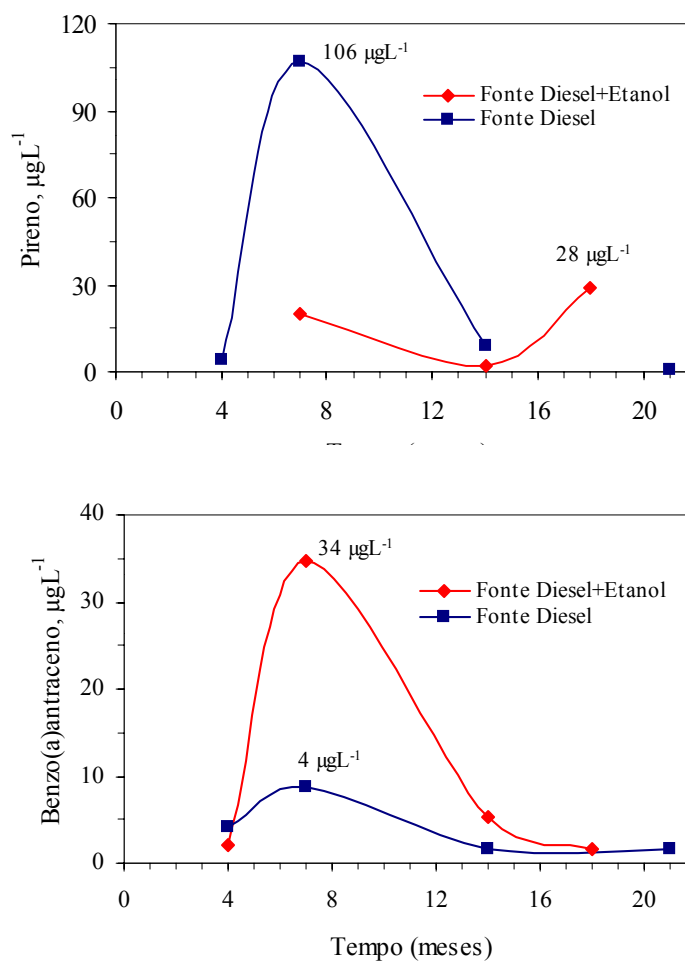
continua

FIGURA IV.20 - Concentrações dos poliaromáticos na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Para os HPAs que não foram detectados no nível de 1,0 m foi plotado o dado do nível subsequente, no qual foi encontrado (Apêndice A)



continua

FIGURA IV.20 - Concentrações dos poliaromáticos na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Para os HPAs que não foram detectados no nível de 1,0 m foi plotado o dado do nível subsequente, no qual foi encontrado (Apêndice A)



conclusão

FIGURA IV.20 - Concentrações dos poliaromáticos na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada. Para os HPAs que não foram detectados no nível de 1,0 m foi plotado o dado do nível subsequente, no qual foi encontrado (Apêndice A)

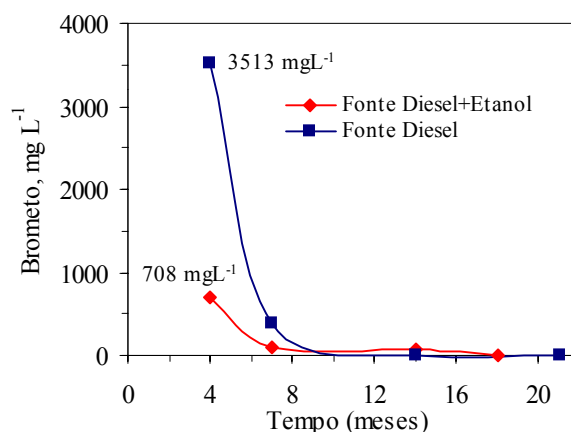


FIGURA IV.21 - Concentrações do traçador brometo na fonte do experimento de diesel e diesel + etanol (nível 1,0m de profundidade) em função do tempo, na área experimental da Ressacada

IV.5.2 - Extensão da dissolução aquosa para alguns hidrocarbonetos do óleo diesel na subsuperfície (área experimental da Ressacada)

Conforme foi discutido anteriormente, foram observadas concentrações aquosas menores para os contaminantes na fonte do experimento de diesel+etanol, e assim, não houve influência do etanol para as condições de realização do experimento na área experimental da Ressacada. No entanto, independentemente do efeito co-solvência do etanol, é importante a discussão da dissolução máxima alcançada para os contaminantes estudados, e também a comparação desta dissolução em escala real, com relação às concentrações aquosas de equilíbrio observadas em laboratório.

Em geral, a magnitude das concentrações aquosas observadas na fonte de diesel para os mono e poliaromáticos foi superior às concentrações da fonte de diesel+etanol (Figuras IV.19 e IV.20), conforme já foi apresentado. A maior concentração dos hidrocarbonetos na fonte do experimento de diesel também pode ser observada pela soma, tanto dos hidrocarbonetos monoaromáticos, como dos HPAs,

ilustrada na Figura IV.22. Este comportamento provavelmente ocorreu devido a diferenças na distribuição física de cada NAPL na subsuperfície. Conforme relatado por Pankow e Cherry (1996), a área superficial de contato entre o NAPL puro e a água, e também a velocidade de fluxo da água subterrânea através e em torno do NAPL, dependendo de sua distribuição, podem influenciar substancialmente na magnitude da taxa de dissolução dos contaminantes em derramamentos na subsuperfície.

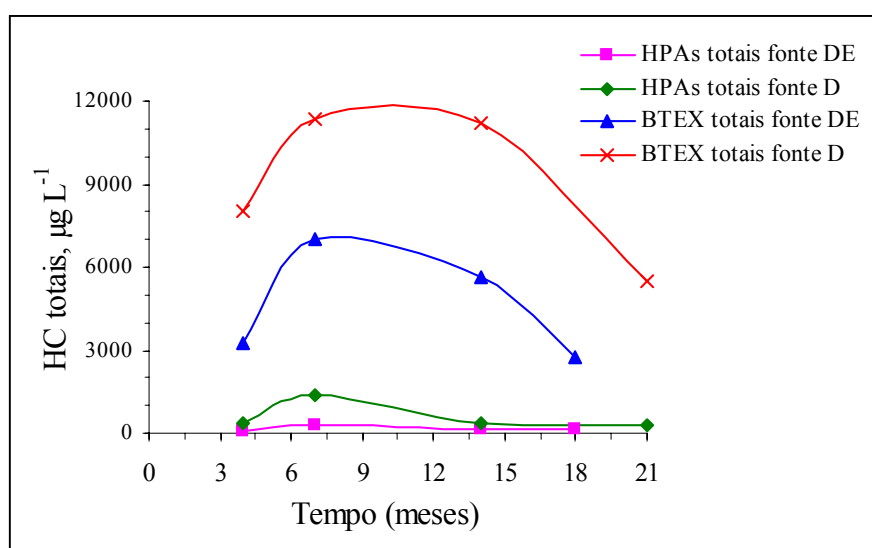


FIGURA IV.22 - Extensão de dissolução dos hidrocarbonetos mono e poliaromáticos totais na fonte do experimento de diesel e diesel+etanol, para o nível de 1,0 m de profundidade

Conforme previsto pelos experimentos e caracterização do diesel em laboratório, devido às maiores solubilidade e fração molar dos hidrocarbonetos monoaromáticos, a magnitude das concentrações destes compostos foi maior que a concentração dos HPAs na fase aquosa, tanto no experimento de diesel, como para o de diesel+etanol (Figuras IV.19 e IV.20). A maior concentração dissolvida dos monoaromáticos para a fonte do experimento de diesel e diesel+etanol também pode ser observada pelos mono e poliaromáticos totais, em todos os monitoramentos (Figura IV.22). No entanto, comparando-se a solubilidade máxima alcançada para os

monoaromáticos na subsuperfície, para o experimento de diesel sem etanol, com as respectivas solubilidades efetivas de equilíbrio obtidas em laboratório (Tabela IV.12), observam-se valores na subsuperfície bem inferiores aos de equilíbrio. As concentrações máximas observadas na água subterrânea para os BTEX e HPAs são ilustradas nas Figuras IV.19 e IV.20 e também nas Tabelas 1 e 2 (Apêndice A). Já a maior parte das concentrações dos HPAs apresentaram valores acima das concentrações de equilíbrio (Tabela IV.12 e ilustradas na Figura IV.20). Alguns poliaromáticos, como o naftaleno, fenantreno e acenafteno, apresentaram uma solubilidade máxima bem próxima à de equilíbrio, $142 \mu\text{g L}^{-1}$ para o naftaleno (2ª coleta), $4,4 \mu\text{g L}^{-1}$ para o fenantreno (1ª coleta) e $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para o acenafteno (5ª coleta) (Tabela IV.12). As solubilidades aquosas máximas de equilíbrio obtidas experimentalmente no laboratório para os monoaromáticos e HPAs são as apresentadas na Tabela IV.9. As solubilidades aquosas máximas para alguns HPAs, que não foram determinadas no equilíbrio, foram estimadas através da Lei de Raoult (Equação. II.2). A solubilidade do composto puro para os HPAs (termo S_w da Lei de Raoult), é a solubilidade líquida subresfriada calculada a partir da Equação II.3. A fração molar dos HPAs no diesel utilizada para os cálculos encontra-se na Tabela IV.7.

As concentrações máximas dos HPAs (Figuras IV.19 e IV.20) que ultrapassaram a solubilidade aquosa de equilíbrio, como ilustra a Tabela IV.12, não representam uma concentração real dissolvida destes compostos na subsuperfície. Diferentes faixas de concentrações de saturação podem ser encontradas em sítios contaminados por derivados de petróleo na vizinhança do NAPL puro (Pankow e Cherry, 1996). Em contaminações por petróleo, pode haver emulsificação (dispersão)

do NAPL na água subterrânea, e com isso pode ocorrer amostragem de compostos puros, de baixa solubilidade aquosa. Concentrações de saturação podem ser encontradas também para os BTEX, porém é mais difícil devido à maior solubilidade destes hidrocarbonetos. Conforme relatado por Mackay (2001), o aumento das concentrações aquosas para os HPAs em águas subterrâneas também pode estar relacionado à associação destes compostos a partículas coloidais, como os ácidos húmicos.

TABELA IV.12 - Comparação das concentrações aquosas experimentais de hidrocarbonetos do óleo diesel em equilíbrio (sistema óleo diesel-água 1:10) e concentrações aquosas reais obtidas na subsuperfície (1 m) após derramamento de diesel

Hidrocarbonetos óleo diesel	Solubilidades de Equilíbrio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Solubilidades máximas área experimental Ressacada ($\mu\text{g L}^{-1}$)
benzeno	⁽³⁾ 8580,0	⁽⁵⁾ 1756,7
tolueno	⁽³⁾ 18230,0	⁽⁵⁾ 3614,5
etil-benzeno	⁽³⁾ 4640,0	⁽⁵⁾ 1397,4
xilenos ⁽¹⁾	⁽³⁾ 16730,0	⁽⁵⁾ 2729,3
TMB ⁽²⁾	⁽³⁾ 14660,0	⁽⁵⁾ 4685,4
naftaleno	⁽³⁾ 145,5	⁽⁵⁾ 142,6
acenafteno	⁽³⁾ 1,0	⁽⁵⁾ 1,0
fenantreno	⁽³⁾ 5,4	⁽⁵⁾ 4,4
acenaftileno	⁽⁴⁾ 0,04	⁽⁶⁾ -
fluoreno	⁽⁴⁾ 2,35	⁽⁶⁾ -
antraceno	⁽⁴⁾ 0,05	⁽⁶⁾ -
fluoranteno	⁽⁴⁾ 0,03	⁽⁶⁾ -
pireno	⁽⁴⁾ 0,07	⁽⁶⁾ -
benzo(a)antraceno	⁽⁴⁾ 0,004	⁽⁶⁾ -
criseno	⁽⁴⁾ 0,006	⁽⁶⁾ -

NOTAS: (1) Soma dos orto, meta e para-xilenos.

(2) Soma dos 1,2,4 e 1,3,5-Trimetil-benzenos.

(3) Concentrações de equilíbrio já apresentadas na Tabela IV.9, referentes a experimentos de laboratório na ausência de etanol.

(4) Solubilidades estimadas pela Lei de Raoult.

(5) Concentrações máximas obtidas, fonte Diesel ou Diesel+Etanol, no nível de 1,0m de profundidade do NAPL puro, em diferentes monitoramentos.

(6) Concentrações aquosas na subsuperfície acima das concentrações de equilíbrio.

A saturação aquosa máxima alcançada para alguns hidrocarbonetos na fonte de contaminação da área experimental da Ressacada, em relação às concentrações de equilíbrio observadas em experimentos de laboratório, está ilustrada na Figura IV.23. O cálculo da saturação aquosa máxima dos hidrocarbonetos foi feito com base nos dados apresentados na Tabela IV.12. Os resultados demonstram que a concentração dissolvida na água subterrânea foi diferenciada de acordo com a solubilidade efetiva dos hidrocarbonetos e, portanto, diminuiu com uma maior hidrofobicidade dos compostos. Compostos como os BTX não apresentaram grau de saturação maior que 20% (Tabela IV.12). De acordo com AFCEE (1999) apud Bruce et al. (1991), concentrações dissolvidas dos compostos BTX raramente excedem 20% das concentrações de equilíbrio, a menos que estejam presentes como NAPL puro ou colóide. Compostos como, por exemplo, o benzeno e o tolueno, que apresentam maior solubilidade aquosa, possuem maior taxa de dissolução e com isso são mais rapidamente transportados através da água subterrânea. Desta forma, como estes compostos possuem maior taxa de transporte através água subterrânea, se comparada à difusão de dentro do NAPL para a interface, as suas concentrações não alcançam o equilíbrio ao longo da interface do NAPL. Em contrapartida, compostos mais hidrofóbicos como os trimetil-benzenos, e principalmente os HPAs, atingem mais facilmente a saturação aquosa na fonte de contaminação, já que possuem menor taxa de transporte para a água subterrânea, devido à baixa solubilidade destes compostos. Conforme relatado por Pankow e Cherry (1996), como a difusibilidade aquosa de muitos hidrocarbonetos é similar, o coeficiente de transferência de massa dos constituintes no NAPL também será similar. Conseqüentemente, para uma

determinada subsuperfície e velocidade de fluxo da água subterrânea, a taxa de dissolução dependerá primeiramente da solubilidade efetiva dos componentes. Isto foi confirmado neste trabalho, já que foi observada uma menor concentração de saturação (equilíbrio) para os hidrocarbonetos mais solúveis, como os monoaromáticos, em relação aos mais hidrofóbicos (HPAs).

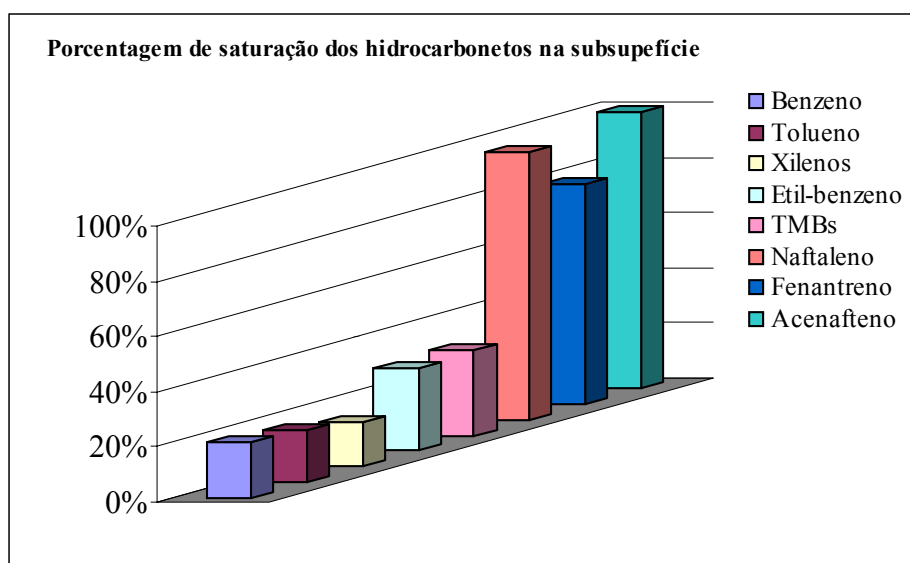


FIGURA IV.23 - Grau máximo de saturação aquosa alcançada para alguns hidrocarbonetos na fonte de contaminação (de diesel ou de diesel+etanol) da área experimental da Ressacada, em relação às concentrações de equilíbrio observadas em experimentos de laboratório.

O rápido intemperismo do NAPL em relação à fração mais solúvel, devido à maior concentração dissolvida e ao transporte destes compostos, tem sido relatado por diversos autores (Shiu et al., 1988, Mackay et al., 1991, Poulsen et al., 1992, Pankow e Cherry, 1996, AFCEE (1999), Schluep et al., 2001). A velocidade do fluxo da água subterrânea observada para a área experimental da Ressacada foi relativamente alta (6,6 m/ano). Desta forma, o processo de transporte dos contaminantes, após a

dissolução, é provavelmente por advecção, no qual o transporte do soluto é governado pelo fluxo da água subterrânea (Mackay et al., 1985). A velocidade do fluxo da água subterrânea pode afetar a rapidez de transferência de massa dos hidrocarbonetos do NAPL para a água subterrânea (Miller, 1990), sendo que esta transferência demonstrou ser dependente da solubilidade efetiva dos compostos.

Vale ressaltar que, além do esgotamento rápido da fração mais solúvel do NAPL, a concentração dissolvida dos monoaromáticos (BTEX) também pode ser afetada pela biodegradação (Corseuil et al., 1996, Rice et al., 1999a, Corseuil e Fernandes, 2000, Powers et al., 2001). De qualquer forma, os resultados mostram que os monoaromáticos são os hidrocarbonetos mais perigosos no caso de uma contaminação na subsuperfície por diesel, pois são os contaminantes mais facilmente transportados através da água subterrânea, e com isso há uma maior probabilidade de atingirem pontos de exposição críticos e ocasionarem risco à saúde humana. Como pode ser observado nas Tabelas 1 e 2 (Apêndice A), a maioria das concentrações dissolvidas dos BTEX do óleo diesel na subsuperfície, principalmente nos níveis de 1 e 2 metros de profundidade, apresentou valores superiores aos padrões de potabilidade. Os padrões de potabilidade para os BTEX são de 5, 170, 200, 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (Tabela II.3) (Ministério da Saúde, 2000). O naftaleno possui um valor de intervenção em águas subterrâneas de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (CETESB, 2001). Concentrações dissolvidas de naftaleno observadas em monitoramentos seqüentes foram da ordem de 157, 142, 104, 129 e 124 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As concentrações dos contaminantes estão mostrando uma tendência de redução com o tempo, após o 2º monitoramento (Figuras IV.19 a IV.23), e os períodos

de maior índice pluviométrico coincidiram somente com o 1º e 3º monitoramento das amostras de águas subterrâneas (Figura III.3). Portanto, a redução das concentrações tanto dos BTEX, como dos HPAs, parece não estar relacionada à diluição do aquífero por recarga. Desta forma, deve-se continuar o monitoramento dos contaminantes para verificar a magnitude de suas concentrações com o tempo.

IV.5.3 - Extensão da dissolução aquosa para os hidrocarbonetos totais de petróleo e totais voláteis do óleo diesel em escala real na subsuperfície (área experimental da Ressacada)

A verificação da extensão da concentração dos HTPs e dos HTPvoláteis na água subterrânea é importante, pois geralmente estes parâmetros são determinados somente para contaminação por derivados de petróleo em solo. Desta forma, com a determinação dos hidrocarbonetos totais na área experimental da Ressacada será possível verificar a extensão de dissolução destes hidrocarbonetos, os quais englobam todos os constituintes do óleo diesel que podem se solubilizar para a água subterrânea. A dissolução dos HTPs e HTPvoláteis também será avaliada quanto ao possível efeito co-solvência do etanol.

As concentrações aquosas para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) e os totais voláteis (HTPvoláteis), na fonte de diesel e diesel + etanol, estão apresentadas nas Tabelas 3 e 4 (Apêndice A). As Figuras IV.24 e IV.25 mostram a concentração destes hidrocarbonetos na água subterrânea, para o nível de 1,0m de profundidade na área experimental da Ressacada, em função do tempo.

As concentrações aquosas máximas dos HTPvoláteis (319 mg L^{-1} , 96 mg L^{-1} e 93 mg L^{-1}) e HTPs (214 mg L^{-1} , 51 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1}) observadas para os experimentos de campo foram superiores às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório (Tabela IV.11) para o experimento na ausência de etanol, e desta forma, não representam concentrações destes hidrocarbonetos totais dissolvidos na água subterrânea. Estas concentrações máximas observadas nos dois cenários de contaminação estão representadas nos gráficos por um asterisco (Figuras IV.24 e IV.25), e foram observadas em sua maioria para o nível de 1,0m de profundidade (Tabelas 3 e 4, Apêndice A), provavelmente devido à proximidade do NAPL puro. Na prática, estas concentrações de HTPs e HTPvoláteis na subsuperfície servem para mapeamento de uma contaminação, com a determinação de pontos de maior concentração de hidrocarbonetos, até mesmo como NAPL puro (ASTM, 1994, CETESB, 2001).

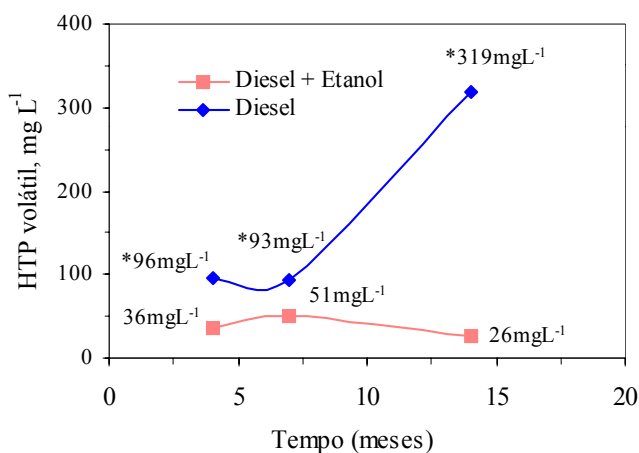


FIGURA IV.24 - Concentrações aquosas para os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis (HTPvoláteis), na fonte de diesel e diesel + etanol, no nível de 1,0 m de profundidade. *Concentrações aquosas máximas dos HTPvoláteis superiores às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório.

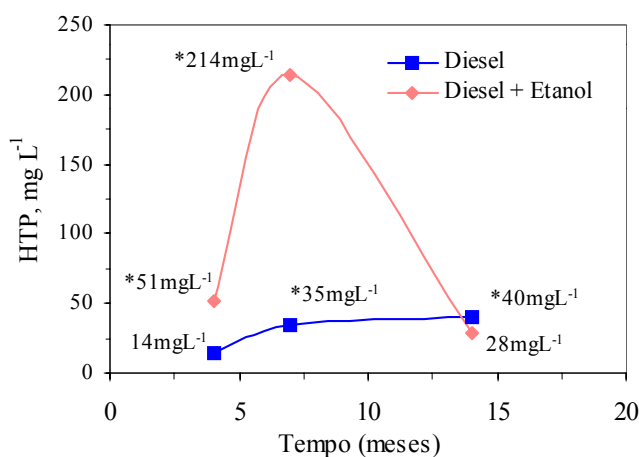


FIGURA IV.25 - Concentrações aquosas para os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), na fonte de diesel e diesel + etanol, no nível de 1,0 m de profundidade. *Concentrações aquosas máximas dos HTPs superiores às concentrações de equilíbrio observadas em laboratório.

Com exceção das concentrações acima das de equilíbrio, as maiores concentrações dissolvidas (Figuras IV.24 e IV.25) observadas para os HTPvoláteis (50 mg L⁻¹) e para os HTPs (14 mg L⁻¹) foram 78% e 51%, respectivamente, da concentração de equilíbrio. Isto demonstra que os HTPvoláteis ainda são os compostos que mais particionam para a água subterrânea. A seguir são apresentados cromatogramas do óleo diesel puro (Figura IV.26), e dos HTPs e HTPvoláteis particionados para a água subterrânea (Figuras IV.27 e IV.28) na fonte do experimento de diesel. Estes cromatogramas ilustrativos demonstram que, mesmo para os HTPs, os hidrocarbonetos mais leves (aparecem primeiro no cromatograma) são os mais representativos. Isto mostra que a análise dos HTPs na água não é muito importante, se comparada à maior quantidade de picos observados no cromatograma do óleo diesel puro (Figura IV.26). Vale salientar que a metodologia usada para os HTPvoláteis (Headspace) é diferente dos HTPs (Extração Líquido-Líquido), e o cromatograma dos HTPs é resultante de um fator de pré-concentração de 100 vezes, após extração com solvente.

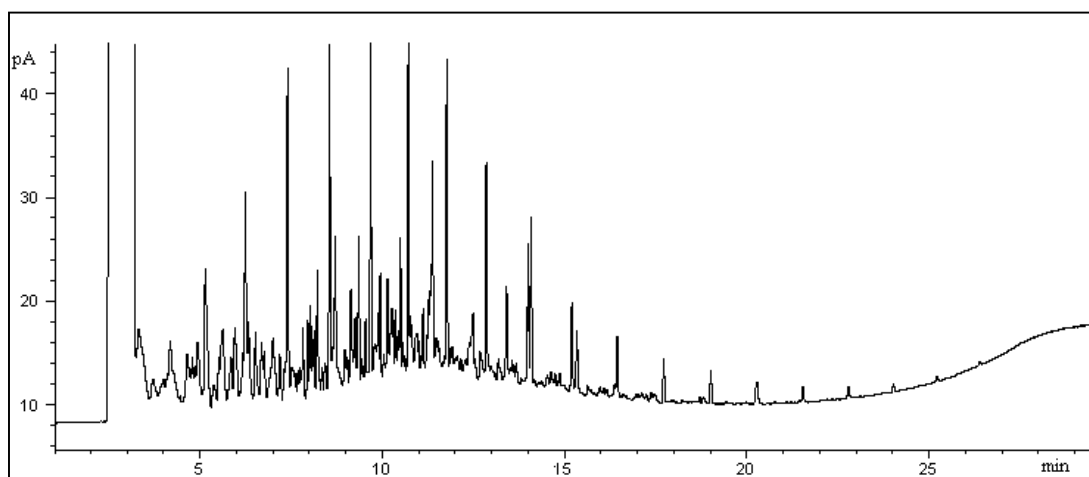


FIGURA IV.26 - Cromatograma ilustrativo de hidrocarbonetos no óleo diesel puro

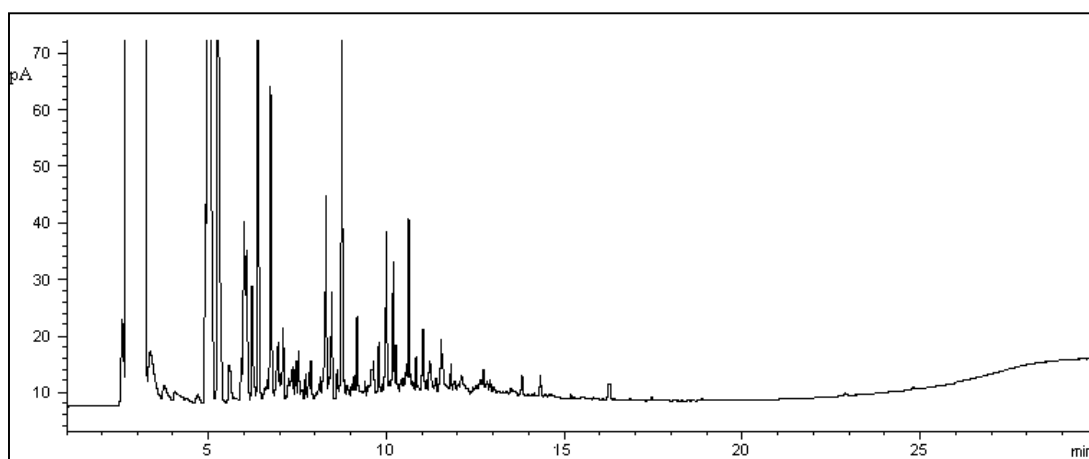


FIGURA IV.27 - Cromatograma de HTPs na fonte do experimento de diesel, para o nível de 1,0m de profundidade

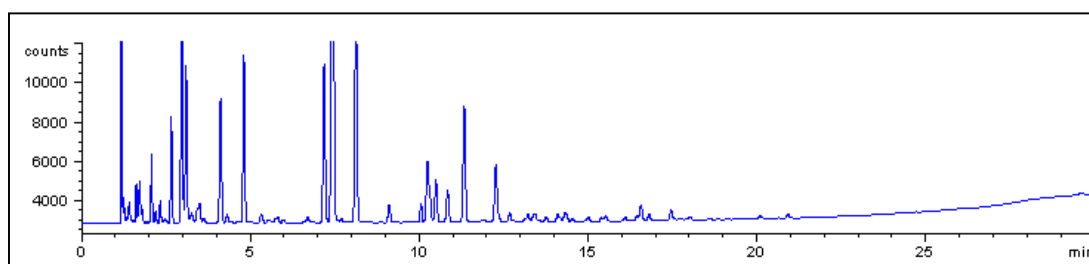


FIGURA IV.28 - Cromatograma de HTPvoláteis na fonte do experimento de diesel, para o nível de 1,0m de profundidade

Os resultados apresentados para os hidrocarbonetos totais e totais voláteis do óleo diesel (Figuras IV.24 e IV.25) mostram que o efeito co-solvência do etanol não foi verificado para estes hidrocarbonetos, visto que não foi observada uma tendência de maior concentração para a fonte do experimento de diesel + etanol. Conforme foi discutido anteriormente para os hidrocarbonetos individuais, com o rápido desaparecimento do etanol da fonte do NAPL e sua baixa concentração verificada na subsuperfície nesta região, em relação ao volume que foi adicionado (20L), não foi possível observar o efeito co-solvência do etanol também para os HTPs e HTPvoláteis. A diferença observada na concentração dos HTPvoláteis e HTPs nos dois cenários de contaminação (experimento do diesel e diesel + etanol), similarmente ao comportamento dos compostos individuais, BTEX e HPAs (Figuras IV.20 e IV.21), está associada a diferenças na distribuição física do NAPL na subsuperfície (Pankow e Cherry 1996), não demonstrando estar relacionada ao efeito co-solvência do etanol.

Segundo Miller (2001) muitos estados e agências reguladoras dos EUA têm se baseado em padrões de remediação de HTPs na faixa de 10 a 10000 mg kg⁻¹ em sítios contaminados. Hogg et al. (1994) e Miller (2001) consideraram uma concentração de TPH de 100mg Kg⁻¹ como critério de remediação de solos contaminados por gasolina ou óleo diesel. Previamente ao processo de remediação de uma área contaminada por gasolina em um posto automotivo, Downey et al. (1994) encontraram em amostras de solo (zona insaturada) contaminadas, uma concentração de TPH de 1200 mg kg⁻¹ e BTEX de 500 mg Kg⁻¹. Estes resultados sugerem que geralmente valores bem maiores de TPH são encontrados em solos contaminados por derivados de petróleo, em comparação às máximas concentrações destes parâmetros observadas na água

subterrânea. Entretanto, não é recomendado se basear em concentrações de hidrocarbonetos totais para critérios de remediação, pois não fornece informação sobre o risco potencial de hidrocarbonetos individuais. Para efeito de saúde pública, deve-se basear em concentrações de compostos individuais (ASTM, 1994), sendo que estes parâmetros de hidrocarbonetos totais são interessantes somente para determinação da distribuição e pontos de maior concentração de NAPLs em sítios contaminados.

IV.5.4 - Cenários de contaminação de ambientes subterrâneos por derivados de petróleo e etanol

Em geral, o potencial efeito co-solvente do etanol tem sido confirmado na literatura através de experimentos de laboratório. No entanto, em escala de campo, o impacto do etanol tem mostrado variar muito dependendo do cenário de contaminação, no qual são observadas altas concentrações de etanol. Em quais condições se pode observar altas concentrações de etanol na subsuperfície? Dois cenários de contaminação da subsuperfície são envolvidos: vazamentos de grandes quantidades de etanol, a partir de tanques subterrâneos de etanol puro, juntamente com derivados de petróleo ou em sítios já contaminados por derivados de petróleo. Outro cenário envolve vazamentos de grande quantidade de gasolina brasileira, o que permitiria que uma maior massa de etanol fosse transportada para a água subterrânea.

Estudos realizados por Barker et al. (1990), através de experimentos de simulação de subsuperfície, em colunas contaminadas por gasolina M85 (gasolina com 85% de co-solvente) demonstraram que ocorreu um aumento inicial das concentrações aquosas dos BTEX para grande quantidade de metanol. Posteriormente, as

concentrações dos BTEX declinaram a níveis geralmente associados com gasolina comum (benzeno $< 20 \text{ mg L}^{-1}$). Estes resultados também foram confirmados por Poulsen (1992) em experimentos com gasolina M85 (85% de metanol), para os quais foram observadas altas concentrações de BTEX, se comparadas às concentrações de BTEX na gasolina livre de metanol. Naturalmente, um combustível com alto conteúdo de oxigenado terá menor conteúdo de BTEX. Contudo, o efeito co-solvente do oxigenado altera a solubilidade do composto puro (termo S_w da Lei de Raoult, Equação II.2).

Cenários envolvendo vazamentos de grandes quantidades de álcool hidratado também têm evidenciado um aumento nas concentrações de BTEX, como resultado de altas concentrações de etanol. Um vazamento de 17.740 galões de etanol ocorreu em um terminal de distribuição em Tacoma (Washington), já previamente contaminado por derivados de petróleo. Concentrações de etanol na faixa de 5.600 a 81.000 mg L^{-1} foram detectadas. Concentrações observadas para o benzeno de dois a cinco anos após o vazamento foram de 10-20 mg L^{-1} , enquanto que três anos antes do vazamento de etanol, a concentração de benzeno era de 0,88 mg L^{-1} (Rice et al., 1999c). No Brasil não existem informações sobre derramamentos em tais proporções.

Outro vazamento de grande quantidade de etanol ocorreu em um terminal de distribuição no *Pacific Northwest*, com um volume estimado de mais de 10.000 galões de etanol, onde hidrocarbonetos de petróleo já estavam presentes. Concentrações de etanol na faixa de 0,2 a 20.000 mg L^{-1} foram detectadas. As concentrações dos BTEX na água subterrânea foram da ordem de um fator de 2 vezes maiores, em relação à análise preliminar do vazamento de etanol (Rice et al., 1999c). Desta forma, vê-se que

o efeito co-solvência do etanol para condições reais de vazamentos de combustíveis ainda deve ser visto com cautela, pois tem mostrado ser diretamente dependente dos cenários de contaminação.

V - CONCLUSÃO

Neste trabalho foram realizados experimentos de laboratório, em equilíbrio de fases, para verificar a influência do co-solvente etanol na solubilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos puros na fase aquosa. O modelo de co-solvência log-linear foi aplicado a esses dados experimentais para estimar a energia de co-solvência e o aumento da solubilidade aquosa destes hidrocarbonetos com o aumento da fração de etanol (1, 5, 10 e 20%). Uma caracterização de um óleo diesel comercial brasileiro foi realizada para verificar quais hidrocarbonetos deste combustível pode causar um maior impacto em contaminações subterrâneas. A influência do etanol também foi avaliada em experimentos de laboratório em equilíbrio de fases para os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), HPAs, HTPs e HTPvoláteis do próprio óleo diesel. O modelo de co-solvência log-linear foi aplicado aos dados de solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos, HPAs, HTPs e HTPvoláteis para avaliar o comportamento log-linear destas concentrações em sistemas de equilíbrio água-óleo diesel-etanol. O experimento real de derramamento de 20L diesel e de 20L de diesel mais 20L de etanol na área experimental da Fazenda Ressacada permitiu avaliar a extensão do efeito co-solvente do etanol na solubilidade destes hidrocarbonetos no próprio ambiente subterrâneo.

As solubilidades aquosas dos experimentos de laboratório, em equilíbrio de fases, dos policíclicos naftaleno, antraceno e pireno puros aumentaram em 147,7%, 283,3% e 322,7%, respectivamente, na presença de 20% de etanol. A energia de co-solvência do etanol aumentou com a hidrofobicidade dos compostos, ou seja, quanto maior o coeficiente de partição octanol-água de um composto (K_{ow}), maior o efeito do

etanol na sua solubilidade aquosa. A equação ($\sigma = 0,67 \log K_{ow} - 0,38$) obtida da regressão da energia de co-solvência e do log do K_{ow} para os HPAs puros mostrou ser válida para o cálculo da energia de co-solvência para outros contaminantes policíclicos prioritários que apresentam valores próximos de K_{ow} .

A caracterização dos constituintes do óleo diesel demonstrou a importância dos hidrocarbonetos monoaromáticos em sítios contaminados por óleo diesel. O óleo diesel comercial brasileiro caracterizado apresentou fração molar de monoaromáticos superior à fração molar de óleos diesel de outros países. Este resultado é importante, pois apesar de alguns óleos possuírem baixa fração de BTEX, principalmente os internacionais, estes hidrocarbonetos estão presentes no óleo diesel e não devem ser associados somente a contaminações por gasolina. Além disso, o óleo diesel caracterizado apresentou maior fração molar para, por exemplo, os compostos BTX (~11% em fração molar) que a gasolina automotiva (~9 % em fração molar). Portanto, estes dados inferem que maiores concentrações aquosas destes hidrocarbonetos monoaromáticos podem também ser encontradas em sítios contaminados por óleo diesel.

As concentrações aquosas dos monoaromáticos em equilíbrio de fases diesel-água apresentaram um aumento de 29% (benzeno), 34% (tolueno), 80% (o-xileno) e 1,3,5 trimetil-benzeno (124%) na presença de 20% de etanol. Já para os HPAs, o efeito co-solvência do etanol realmente foi mais expressivo, em vista da maior hidrofobicidade desses compostos. Compostos como o naftaleno, fluoreno e fenantreno apresentaram um aumento de 168%, 199% e 231%, respectivamente, na sua solubilidade aquosa na presença de 20% de etanol. No entanto, a magnitude da

concentração aquosa demonstrou ser função da solubilidade e fração molar destes hidrocarbonetos no óleo diesel. Desta forma, apesar de os HPAs serem mais influenciados pelo efeito co-solvência do etanol, a magnitude das concentrações aquosas observada para os monoaromáticos é maior, devido às maiores solubilidade e fração molar destes compostos do diesel.

Os experimentos de laboratório de equilíbrio de fases diesel-água demonstraram que os HTPs e os HTPvoláteis também foram influenciados pelo efeito co-solvência do etanol. O aumento na solubilidade foi de 110% para os HTPs e 60% para os HTPvoláteis. Entretanto, não é recomendado se basear em concentrações de hidrocarbonetos totais para critérios de remediação, pois não fornecem indicações sobre o risco potencial de hidrocarbonetos individuais. Para efeito de saúde pública, deve-se basear em concentrações de compostos individuais, sendo que estes parâmetros de hidrocarbonetos totais são interessantes somente para determinação da distribuição e pontos de maior concentração de NAPLs em sítios contaminados.

O modelo co-solvência log-linear, tanto utilizando a solubilidade aquosa, como o coeficiente de partição, mostrou-se adequado para a previsão das concentrações aquosas de equilíbrio dos hidrocarbonetos dissolvidos na fase aquosa. Conhecendo-se a fração molar para diferentes óleos diesel, o modelo co-solvência log-linear estima as concentrações aquosas máximas de COHs que podem estar presentes em uma subsuperfície contaminada com diesel mais etanol. A utilização deste modelo torna-se simples quando se conhece a quantidade do composto no NAPL e a energia de co-solvência para o mesmo na presença do co-solvente.

Nos experimentos de campo, os monoaromáticos apresentaram-se como os hidrocarbonetos mais perigosos à saúde humana, para o derramamento de diesel ou diesel mais etanol realizado na área da Ressacada. Conforme previsto anteriormente no laboratório pela caracterização do diesel e pelas concentrações aquosas dos hidrocarbonetos em sistemas de fases em equilíbrio, a magnitude da concentração para os monoaromáticos foi superior à observada para os HPAs na subsuperfície, devido as suas maiores solubilidades e fração molar.

Os compostos BTEX, por exemplo, apresentaram uma concentração máxima dissolvida na subsuperfície de 1756, 3614, 1397 e 2729 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Poliaromáticos, como o naftaleno, fenantreno e acenafteno apresentaram uma concentração máxima dissolvida de 142, 4,4 e 1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Estas concentrações dissolvidas superam os padrões de potabilidade dos monoaromáticos e o limite de intervenção proposto para o naftaleno. Além disso, as concentrações dissolvidas máximas observadas para os monoaromáticos na subsuperfície foram bem inferiores às concentrações de equilíbrio obtidas experimentalmente no laboratório (de 16% a 31% da concentração de saturação). Isto demonstrou uma maior dissolução e transferência rápida dos monoaromáticos para a água subterrânea, os quais podem assim atingir mais facilmente os pontos de exposição críticos para o consumo humano.

Já os HPAs de menor peso molecular, como o naftaleno, acenafteno e fenantreno, podem atingir concentrações próximas à de equilíbrio, na interface NAPL/água na subsuperfície, devido as suas baixas solubilidades aquosas e conseqüentemente, menor transporte com a água subterrânea. As maiores concentrações dissolvidas observadas para os HTPvoláteis (50 mg L^{-1}) e para os HTPs

(14 mg L⁻¹) foram 78% e 51%, respectivamente, da concentração de equilíbrio. Isto demonstra que os HTPvoláteis ainda são os compostos que mais particionam para a água subterrânea.

O efeito co-solvência do etanol não foi observado para todos os hidrocarbonetos estudados, nas condições de realização dos experimentos na Ressacada, de diesel e de diesel mais etanol. A concentração máxima do etanol observada na subsuperfície foi de 9604 mg L⁻¹, o que equivale a somente 48% do total de etanol que poderia ser encontrado no ponto junto à fonte de contaminação. Após 18 meses da contaminação, não foi observado mais etanol na fonte de contaminação. Com a rápida transferência do etanol para a água subterrânea, e/ou o seu intemperismo na subsuperfície, não foi possível observar o efeito co-solvência nas concentrações aquosas dos hidrocarbonetos estudados. No entanto, o efeito do etanol na dissolução de COHs tem sido observado para vazamentos de grandes quantidades de co-solvente. Este cenário de contaminação deve ser considerado e cuidadosamente avaliado no Brasil, visto que o etanol é usado como combustível hidratado puro, e conseqüentemente, é estocado em terminais de distribuição e abastecimento, juntamente com derivados de petróleo. E ainda se tem, no Brasil, o cenário de vazamento de grande quantidade de gasolina comercial brasileira (contém 20 a 26% de etanol), o que permitiria também a presença de uma maior massa de etanol na água subterrânea. Desta forma, o efeito co-solvente do etanol deve ser considerado para determinados cenários de vazamentos de combustíveis oxigenados ou de combustíveis mais etanol, e os resultados obtidos neste trabalho contribuem para uma melhor compreensão dos reais efeitos do etanol em aquíferos contaminados.

Propostas para trabalhos futuros

Este trabalho é continuidade de estudos já conduzidos no Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS-UFSC) em parceria com o Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES/RJ), que desenvolvem experimentos pioneiros dos reais efeitos do etanol em contaminações subterrâneas por derivados de petróleo. Desta forma, outros estudos da influência do etanol na subsuperfície em contaminações de gasolina e óleo diesel já têm sido realizados no Laboratório REMAS, principalmente em relação à atenuação natural monitorada dos contaminantes (degradação através de microorganismos endógenos). O efeito do etanol na biodegradação está sendo avaliado para o derramamento de diesel (20L) e de diesel mais etanol (20L de diesel e 20L de etanol) na Fazenda Ressacada (UFSC), bem como estudos relacionados ao transporte e intemperismo destes contaminantes na subsuperfície. Outras pesquisas propostas incluem:

✓ Avaliar a extensão da concentração dissolvida dos HPAs alquilados (grupos metil, etil, propil ou butil em diferentes posições no anel aromático⁴) na subsuperfície, já que são compostos mais abundantes no diesel em relação aos não-alquilados, conforme caracterização feita para o óleo diesel, e podem estar em grande quantidade na água subterrânea.

✓ Realizar uma caracterização de vários óleos diesel comerciais brasileiros, e com isso verificar a faixa de fração molar dos hidrocarbonetos aromáticos presentes nestes combustíveis. Os hidrocarbonetos aromáticos são de maior interesse ambiental devido à maior toxicidade destes hidrocarbonetos.

✓ Recomenda-se o estudo do efeito co-solvência do etanol também para a sorção de hidrocarbonetos, tanto em experimentos de laboratório, como na própria subsuperfície, principalmente para os hidrocarbonetos policíclicos mais hidrofóbicos e os HTPs.

✓ Avaliar a extensão do efeito co-solvência para grandes quantidades de etanol, tanto em laboratório, como para derramamentos de derivados de petróleo mais etanol.

✓ Deve-se continuar o monitoramento dos hidrocarbonetos na fonte dos dois cenários de contaminação e verificar a magnitude das concentrações aquosas dissolvidas com o tempo, independentemente do efeito co-solvência do etanol.

REFERÊNCIAS

ACHTEN, C.; PÜTTMANN, W. Determination of methyl tert-butyl ether in surface water by use of solid-phased microextraction. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 7, p. 1359-1364, 2000.

AFCEE, AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Light nonaqueous-phase liquid weathering at various fuels release sites**. Brooks Air Force Base. Santo Antônio, Texas. September, 1999.

ALVAREZ, P. J; HUNT, C. S. The effect of ethanol on BTEX biodegradation and natural attenuation. Vol. 4, 1999. **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate**. Disponível em: <<http://www-erd.llnl.gov/ethanol/>> Acesso em: nov. 1999.

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

ANP, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: jan., 2001.

ANP, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: maio 2002

API. American Petroleum Institute. Guide for assessing and remediating petroleum hydrocarbons in soils. Washington, DC., USA, 1993.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Emergency Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites**. ES 38 – 94. Philadelphia, 1994. 42 p.

BAGCHI, R.; KHODADOUST, A. P.; SUIDAM, M. T. et al. Effectiveness of cosolvents in solubilizing polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments. v. 6, n.5, p.243. In: PHYTOREMEDIATION, WETLANDS, AND SEDIMENTS, 2001 California. **The Sixth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium**. San Diego, California: Battelle Press, june 4-7, 2001. p. 243-247.

BANERJEE, S. & YALKOWSKY, S.H. Cosolvent-Induced Solubilization of Hydrophobic Compounds into Water. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 2153-2155, 1988.

BANERJEE, S. Solubility of organic mixtures in water. **Environmental Science and Technology**, v. 18, p. 587-591, 1984.

BARK, K.; FORCE, R. K. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures in various environments by time-resolved fluorescence spectroscopy. **Talanta**, v. 38, n. 2, p. 181-187, 1991.

BARKER, J. F.; HUBBARD, L. A.; VOORO, K. A. The influence of methanol in gasoline fuels on the formation of dissolved plumes, and on the fate and natural remediation of methanol and BTEX dissolved in groundwater. In: CALABRESE, E. J., KOSTECKI, P. **Hydrocarbon contaminated soils and groundwater**. Volume II. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1990. Chapter 7, p.103-113.

BARKER, J.F.; PATRICK, G.C.; MAJOR, D. Natural attenuation of aromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer. **Ground Water Monitoring**, v. 7, n. 1, p. 64-71, 1987.

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

BENETTI, B. L. **Avaliação do potencial de atenuação natural de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo em presença de etanol**. Florianópolis, 1999. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

BIO, **Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente**. Ano XI, n. 22, p. 24, 2002.

BOUZIGE, M.; PICHON, V.; HENNION, M. Class-Selective immunosorbent for trace-level determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in complex sample matrices, used in off-line procedure or on-line coupled with liquid chromatography/Fluorescence and diode array detections in series. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 1916-1925, 1999.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 1997.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Riscos à população** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/serviços/licenciamento/postos_combustiveis.htm> Acesso em: 24 jun. 2002.

CHEN, B. C. S.; DELFINO, J. J. Cosolvent effects of oxygenated fuels on PAH solubility. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, n. 4, p. 354-363, 1997.

CHEN, F.; HOLTEN-ANDERSON, J.; TYLE, H. New developments of the UNIFAC model for environmental applications. **Chemosphere**, v. 26, n. 7, p. 1325-1354, 1993.

CHIOU, C. T.; MALCOLM, R. L.; BRINTON, T. I.; KILE, D.E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 5, p. 502-508, 1986.

CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S.E.; KILE, D.E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 2, p. 264-269, 1998.

CLINE, P. V.; DELFINO, J. J.; RAO, S. C. Partitioning of aromatic constituents into water gasoline and other complex solvent mixtures. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 914-920, 1991.

COPPE- Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e pesquisa em Engenharia-UFRJ. **COPPE desenvolve ônibus não poluente.** Disponível em: <<http://www.planeta.coppe.ufrj.br/noticias/noticia000064.html>> Acesso em: abr. 2001.

CORAPCIOGLU, M. Y.; BAEHR, A. L. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products, 1, Theoretical considerations. **Water Resources Research**, v. 23, n. 1. p. 191-200, 1987.

CORDAZZO, J. **Modelagem e simulação numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas.** Florianópolis, 2000. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC.

CORSEUIL, H. X. **Biorremediação natural de aquíferos contaminados com derramamentos de gasolina.** Trabalho apresentado à Comissão Examinadora, como requisito para o Concurso de Professor Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

CORSEUIL, H. X.; AIRES, J. R.; ALVAREZ, P. J. J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of btx plumes in Brasil. **hazardous waste and hazardous materials**, v. 13, n. 2, p. 213-221, 1996.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural Bioremediation of aquifer material contaminad with gasoline-etanol mixtures. **Revista de Microbiologia**, v. 27, n. 1, p. 19-26, 1996.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in aquifers contaminated with ethanol-amended gasoline v. 5, n.1, p.135. In: NATURAL ATTENUATION OF CHORINATED PETROLEUM HYDROCARBONS, AND OTHER ORGANIC OOMPOUNDS, 3, 1999. California. **The Fifth International In Situ and On-site**

Bioremediation Symposium. San Diego: Battelle Press, April 22-22, 1999. p. 125-140.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Results of a natural attenuation experiment for an ethanol-blended gasoline spill. p.24. In: NATURAL ATTENUATION AND GASOLINE OXYGENATES, 2000, California. **The International Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water.** Anaheim, Califórnia: Nov. 15-17, 2000. p. 24-31.

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

DOUGLAS, G. S.; PRINCE, E. L.; BUTLER, E. L.; STEINHAEUER, W. G. The use of internal chemical indicators in petroleum and refined products to evaluate the extent of biodegradation. In: HINCHEE, R.E.; ALLEMAN, B.C.; HOEPEL, R.E.; MILLER, R. N. (Ed.). **Hydrocarbon bioremediation.** Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

DOWNEY D. C.; AWOSIKA, O. A.; STAES, E. Initial results from a bioventing system with vapor recirculation. In: HINCHEE, R.E., ALLEMAN, B.C., HOEPEL, R.E.; MILLER, R. N (Ed). **Hydrocarbon bioremediation.** Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

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

FEENSTRA, F.; MACKAY, D. M.; CHERRY J. A. A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples. **Ground Water Monitoring**, v. 11, n. 2, p. 128-136, 1991.

FERNANDES, M. **Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina.** Florianópolis, 2002. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina.** Florianópolis, 1996. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e de solo por gasolina oxigenada**. São Paulo, 2000. 197 f. Tese (Doutorado em Geotecnia - Departamento de Engenharia de São Carlos), Universidade de São Carlos.

FETER, C.W. **Applied Hydrogeology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 691 p.

FINOTTI, A. R. **Estudo da aplicabilidade do modelo da ação corretiva baseada no risco (RBCA) em contaminações subterrâneas com gasolina e etanol**. Florianópolis, 1997. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

FRAN LAI; While, L. Automated precolumn concentration and high-performance liquid chromatographic analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in water using a single pump and a single valve. **Journal of Chromatography A**, v. 692, p. 11-20, 1999.

FU, J. K.; ASCE, A. M.; LUTHY, R. G.; ASCE, M. Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. **Journal of Environmental Engineering**, v. 112, n. 2, p. 346-367, 1986.

FU, J. K.; LUTHY, R. G. Aromatic compound solubility in solvent-water mixtures. **J. Env. Eng**, v. 112, n. 2, p. 346-366, 1986a.

FU, J. K.; LUTHY, R. G. Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes in soils. **J. Env. Eng**, v. 112, n. 2, p. 328-345, 1986b.

GABARDO, I. T. Metodologia analítica para determinação de HPA's em amostra de solo, água e sedimentos, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES). Petrobrás, 1995.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; MARTIN, R. S.; DIXON, R. W.; REYES, L. G. Potential air quality effects of using ethanol-gasoline fuel blends: A field study in Albuquerque, New Mexico. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 11, p. 3053-3061, 1997.

GOLDEMBERG, J.; MACEDO, E. I. "The Brazilian Alcohol Program - An Overview". **Energy for Sustainable Development**, v. 1, n. 1, p. 17-22, 1994.

GRATHWOHL, P. Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics-University of Tübingen, Germany, Kluwer Academic Publishers, USA, p. 207, 1998.

GROSJEAN, E.; GUNAWARDENA, R.; RASMUSSEN, R. A. Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl tert-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March

1996 - April 1997. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 6, p. 736-742, 1998.

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

GRUNWALD, E. Thermodynamic properties, propensity laws, and solvent models in solutions of self-associating solvents: applications to aqueous alcohol solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 106, n. 19, p. 5414-5420, 1984.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e solo causada por vazamentos em postos de abastecimento**: Ontario: Waterloo Hydrogeologic, 1996. 351 p.

HEERMANN S. E.; POWERS, S. E. Modeling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 34, n. 4, p. 315-341, 1997.

HOGG, D. S.; PIOTROWSKI, R. P.; MASTERSON, M. R. et al. Bioremediation of hydrocarbon-contaminated soil. In: HINCHEE, R. E.; ALLEMAN, B. C.; HOEPEL, R. E.; MILLER, R. N (Ed.). **Hydrocarbon bioremediation**, Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

HOLMAN, H.-Y. N.; JAVANDEL, I. Evaluation of transient dissolution of slightly water-soluble compounds from a light nonaqueous phase liquid pool. **Water Resources Research**, v. 32, n. 3, p. 197-216, 1992.

HOWARD P. H. **Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals**. Volume II, solvents. USA: Lewis publishers, 1990. 545 p.

HUESEMANN, M. H.; MOORE, K. O. "The effects of soil type, crude oil type and loading, oxygen, and commercial bacteria on crude oil bioremediation kinetics as measured by soil respirometry". In: HINCHEE, R. E.; ALLEMAN, B. C.; HOEPEL, R. E.; MILLER, R. N (Ed.). **Hydrocarbon bioremediation**, Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

HUNT, J. R.; SITAR, N.; UDELL, K. S. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis of mechanisms. **Water Resources Research**, v. 24, n. 8, p. 1247-1258, 1988.

INHOFF, P. T.; JAFFÉ P. R.; PINDER, G. F. An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. **Water Resources research**, v. 30, n. 2, p. 307-320, 1993.

JERNIGAN, J. D.; BASS, R.; PAUSTENBACH, D. J. A cost-effective approach to regulating contaminated soil: set de minimis concentrations for eight different exposure scenarios. In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. **Hydrocarbon**

contaminated soils and groundwater. Volume II. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1990. Chapter 2, p. 11-46.

JORNALCANA. **Vendas de carro a álcool crescem 145% no primeiro semestre de 2002**. Disponível em: <http://www.jornalcana.com.Br/Noticias/Abril/exclusivas/e10_02.htm> Acesso: abr.2002.

KAN, A. T.; TOMSON, M. B. UNIFAC Prediction of aqueous and nonaqueous solubilities of chemicals with environmental interest. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 1369-1376, 1996.

KENAGA, E. E.; GORING, C. A. I. Relationship between water solubility, soil, sorption, octanol water partitioning, and concentration of chemical in biota. **Aquatic Toxicology Am. Soc. Test Waste**, p. 78-115, 1980.

KIMBLE, K. D.; CHIN, Y-P. The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol/water mixtures. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 17, p. 129-143, 1994.

KIMBLE, K. D.; CHIN, Y-P. The sortion of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol/water mixtures. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 17, p. 129-143, 1994.

KOESTER, C. Potencial ground and surface water impacts, Vol. 4. Evaluation of analytical methods for the detection of ethanol in ground and surface water, chapter 7. **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate**. Report to the California Environmental Policy Council in response to Executive Order D-5-99, December, 1999. CD-ROM.

KRALIN, M. M.; YLITALO, G. M.; BUZITIS, CHAN, S.; VARANASI, U. Rapid high-performance liquid chromatographic methods that screen for aromatic compounds in environmental samples. **Journal of Chromatography**, v. 642, p. 15-32, 1993.

KULCAMP, M. S. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em aquíferos com derramamento simultâneo de diesel e etanol**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC.

LANE, W. F.; LOERH, R. C. L. Estimating the equilibrium aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 983-990, 1992.

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

LEINONEN, P. J.; MACKAY, D. The multicomponent solubility of hydrocarbons in water. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 51, p. 230-233, 1973.

LI, A. Predicting Cosolvency. 3. Avaliation of the Extended Log-Linear Model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 22, p. 5029-5035, 2001.

LI, A.; YALKOWSKY, S. H. Solubility of organic solutes in ethanol/water mixtures. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 83, n. 12, p. 1735-1740, 1994.

LI, A.; YALKOWSKY, S. Ha. Predicting Cosolvency. 1. Solubility ratio and solute log K_{ow} . **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 4470-4475, 1998.

LI, A.; YALKOWSKY, S. Hb. Predicting Cosolvency. 2. Correlation with solvent physicochemical properties. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 4476-4480, 1998.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes de formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 197-215, 1996.

LYMAN, W. J.; REEHL, W.F.; ROSENBLATT, D.H. Solubility in various solvents. **Handbook of Chemical Property Estimation Methods**. New York: Ed. McGraw-Hill Book Company, 1982.

MACKAY, D.; CHERRY, J. A. Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 6, p.630-636, 1989.

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

MACKAY, D.; SHIU, W. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 22, n. 4, p. 399-402, 1977.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 10, n. 4, p. 1175-1199, 1981.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y. Estimating the multimedia partitioning of hydrocarbons: the effective solubility approach. In: CALABRESE, E. J.; KOSTECKI, P. **Hydrocarbon contaminated soils and groundwater**. Volume II. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1990. p. 137-154.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MAIJANEN, A.; FEENSTRA, S. Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater. **J. Contaminant Hydrology**, v. 8, p. 23-42, 1991.

MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 417-428, 1999.

MARCHETTI, A. A.; DANIELS, J. I.; LAYTON, D. W. Potencial ground and surface water impacts, Vol. 4. Environmental transport and fate of fuel hydrocarbon alkylates. Chapter 6. **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate**. Report to the California Environmental Policy Council in response to Executive Order D-5-99. December, 1999. CD-ROM.

M&E, Metcalf & Eddy, Inc. Chemical and Physical Characteristics of Crude Oil, Gasoline, and Diesel Fuel: A Comparative Study. Submitted to Western States Petroleum Association. Santa Barbara, California. September, 1993

MILLER, C. T.; POIRIER-McNEILL, M. M.; MAYER, A. S. Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids mass transfer characteristics. **Water Resources research**, v. 26, n. 11, p. 2783-2796, 1990.

MILLER, M. M.; WASIK, S. P.; HUANG, G.; SHIU, W. Y.; MACKAY, D. Relationship between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 522-529, 1985.

MILLER, R. N. **Using risk-based standards will shorten cleanup time at petroleum contaminated sites**. The Air Force for Environmental Excellence. Technology Transfer Division. Environmental Restoration Directorate. Brooks AFB, Texas, 1992. Disponível em: <http://www.afcee.brooks.af.mil/er/ttw/..%5Cttw%5C_Natural_Atten%5CNaf05.pdf> Acesso em: 27 nov. 2001.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA (MCT). **Etanol como combustível**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/alcohol3.htm> Acesso em: abr. 2002.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), Portaria nº 1.469, 29 de dezembro de 2000.

MOLSON, J.; OLIVEIRA, E.; BARKER, J. Ethanol-not the next MTBE but... In: NATURAL ATTENUATION AND GASOLINE OXYGENATES, 2000, California. **The International Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water**. Anaheim, Califórnia: Nov. 15-17, 2000. p. 1-10.

MORRIS, K. R.; ABRAMOWITZ, R.; PINAL, R.; DAVIS, P.; YALKOWSKY, S. H. Solubility of aromatic pollutants in mixed solvents. **Chemosphere**, v. 17, n. 2, p. 285-298, 1988.

MUNZ C.; ROBERTS, P.V. Effects of solute concentration and cosolventes on the aqueous activity coefficient of halogenated hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 830-836, 1986.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BARIK J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

NKEDI-KIZZA, P.; RAO, P. S. C.; HORNSBY, A. G. Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 975-979, 1985.

NORRIS, R. D.; DOWD, K.; MAUDLIN, C. The use of multiple oxygen sources and nutrient delivery systems to effect in situ bioremediation of saturated and unsaturated soils. In: HINCHEE, R. E.; ALLEMAN, B. C.; HOEPEL, R. E.; MILLER, R. N (Ed.). **Hydrocarbon bioremediation**. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

OLIVEIRA, E.; BARKER, J.F; CHATZIS, I. Gasoline-water-ethanol interactions and fluid properties. In: NATURAL ATTENUATION AND GASOLINE OXYGENATES, 2000, California. **The International Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water**. Anaheim, Califórnia: Nov. 15-17, 2000. p. 11-23.

OLIVEIRA, J.C.S. **Contaminação dos solos argilosos por líquidos orgânicos: problema da avaliação da permeabilidade**. Salvador, 2001. 205 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Departamento de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal da Bahia

OLIVEIRA, E.; **Ethanol flushing of gasoline residuals - Microscale and field-scale experiments**. Waterloo, Ontario, 1997. 291 f. PhD. Dissertation, University of Waterloo.

PAGE, C. A.; BONNER, J. S.; SUMNER, P. L.; AUTENRIETH, R. L. Solubility of petroleum hydrocarbons in oil/water systems. **Marine Chemistry**, v. 70, p. 79-87, 2000.

PANKOW, J. F.; CHERRY, J. A. **Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater**. Waterloo, Ontario: Ed. Waterloo Press, 1996.

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

PEREIRA, M. A. C. **Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol**. São Paulo, 2000. 85p. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

PETROBRÁS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>> Acesso em: 23 set. 2000.

PETRUS COMMODITIES. **Refinarias são contra etanol.** Disponível em: <<http://www.petruscommodities.com.br/infopetrus/04.03/refinadoras%20São%20Cont ra...>> Acesso em: abr. 2002.

PINAL, R.; LEE, L. S.; RAO, P. S. C. Prediction of the solubility of hydrophobic compounds in nonideal solvent mixtures. **Chemosphere**, v. 22, n. 9-10, p. 939-951, 1991.

PINAL, R.; RAO, P.S.C.; LEE, L.S; CLINE, P.V.; YALKOWSKY, S.H. Cosolvency of Partially Miscible Organic Solvents on the Solubility of Hydrophobic Organic Chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, p. 639-647, 1990.

POULSEN, M.; LEMON, L.; BARKER, J. F. Chemical fate and impact of oxygenates in groundwater: Solubility of BTEX from gasoline-oxygenate compounds. Health and Environmental Sciences. API Publication. Nº 4531. Washington, DC, 1991. p. 113.

POULSEN, M.; LEMON, L.; BARKER, J. F. Dissolution of Monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline-oxygenate mixtures. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 2483-2489, 1992.

POWERS, S. E.; HEERMANN, S. E. Potencial ground and surface water impacts, Vol. 4. A Critical Review: The effect of Ethanol in Gasoline on the Fate and Transport of BTEX in the Subsurface, chapter 2. **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate.** Report to the California Environmental Policy Council in response to Executive Order D-5-99. December, 1999. CD-ROM.

POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. 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, 2001.

POWERS, S. E.; MCDOWELL, C. J. Infiltration and distribution of ethanol and ethanol-blended gasoline in the vadose zone. Dept. Civil and Environmental Engineering. Clarkson University, Potsdam NY 13699-5710, 2001.

PRINCE, R. C.; CLARK, J. R.; BUTLER, L. E. L. et al. Bioremediation of the Exxon Valdez oil spill: monitoring safety and efficacy. In: HINCHEE, R.E.; ALLEMAN, B.C.; HOEPEL, R.E.; MILLER, R. N (Ed.). **Hydrocarbon bioremediation.** Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

RAO, P. S. C.; HORNSBY, A G.; KILCREASE, D. P.; NKEDI-KIZZA, P. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent

systems: model development and preliminary evaluation. **Journal Environmental qual**, v. 14, n. 3, p. 376-383, 1985.

RAO, P. S. C.; LEE, L. S.; PINAL, R. Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 647-654, 1990.

RAO, P. S. C.; LEE, L. S.; PINAL, R. Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 647-654, 1990.

REDDY, C. M.; QUIM, J. G. GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons en seawater samples after the north cape oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 2, p. 126-135, 1999.

REISINGER, H. J.; JOHNSTONE, E. F.; HUBBARD, J. P. Cost effectiveness and feasibility comparison of bioventing vs. convencional soil venting. In: HINCHEE, R.E.; ALLEMAN, B. C.; HOEPEL, R.E.; MILLER, R. N. (Ed.). **Hydrocarbon bioremediation**. Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

REVISTA ÁGUAONLINE: revista da água, do saneamento e meio ambiente. Disponível em: <<http://www.aguaonline.com.br/11-saneamento-hidrico2.htm>> Acesso em: 19 jun. 2000.

RICE, D. W. Background information on the use of ethanol as a fuel oxygenate, Vol. 2 **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate**. Report to the California Environmental Policy Council in response to Executive Order D-5-99, December, 1999a. CD-ROM.

RICE, D. W.; ALVAREZ, P. J. J.; POWERS, S. E.; BELLER, H. R.; KANE, S. R. DANIELS, J. I.; LAYTON, D. W., DOOLER, B. Potencial ground and surface water impacts, Vol. 4. Knowledge gaps regarding the ground and surface water impactas of etanol-containing gasoline and recommendations for future research, chapter 9. **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate**. Report to the California Environmental Policy Council in response to Executive Order D-5-99, December, 1999b. CD-ROM.

RICE, D. W.; POWERS, S. E; ALVAREZ, P. J. J. Potencial ground and surface water impacts, Vol. 4. Potencial scenarios for ethanol-containing gasoline released into surface and subsurface waters, chapter 1. **Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate**. Report to the California Environmental Policy Council in response to Executive Order D-5-99, December, 1999c. CD-ROM.

RUBINO, J. T.; YALKOWSKY, S. H.; Cosolvency and deviations from Log-Linear solubilization. **Pharmaceutical Research**, v. 4, n. 3, p. 231-236, 1987.

SANTOS, A. S.; VALLE, M. L. M.; GIANNINI, R. G. **A experiência brasileira no desenvolvimento de um combustível binário álcool-diesel.** Disponível em: <<http://ecen.com/eee20/adailson.htm>> Acesso em: 12 abr. 2002b.

SANTOS, A. S.; VALLE, M. L. M.; GIANNINI, R. G. **Adição de compostos oxigenados na gasolina e a experiência do proalcool.** Disponível em: <<http://ecen.com/eee19/composxi.htm>> Acesso em: 12 abr. 2002a.

SANTOS, R. C. F. **Impacto do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina.** Florianópolis, 1996. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHLUEP, M.; IMBODEN, D. M.; GALLI, R.; ZEYER, J. Mechanisms affecting the dissolution of nonaqueous phase liquids into the aqueous phase in slow-stirring batch systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 459-466, 2001.

SCHNOOR, J. L. **Environmental modeling, fate and transport of pollutants in water, air and soil.** New York: Ed. Wiley-Interscience, 1996. 481 p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry.** New York: John Wiley & Sons, 1993. p. 76-108.

SHIU, W. Y.; BOBRA, M.; MAIJANEN, A.; SUNTIO, L.; MACKAY, D. The water solubility of crude oils and petroleum products, **Oil and Chemical Pollution**, v. 7, p. 57-84, 1990.

SHIU, W. Y.; MAIJANEN, A.; NG, A. L. Y.; MACKAY, D. Preparation of aqueous of solutions of sparingly soluble organic substances: II. Multicomponent systems-hydrocarbon mixtures and petroleum products. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 7, p. 125-137, 1988.

SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982. p.436.

TROY M. A.; JERGER, D. E. Matrix effects on the analytical techniques used to monitor the full-scale biological land treatment of diesel fuel-contaminated soils. In: HINCHEE, R.E.; ALLEMAN, B.C.; HOEPEL, R.E.; MILLER, R. N. (Eds). **Hydrocarbon bioremediation.** Tokyo: Ed. Lewis publishers, 1994. p. 477.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Choosing the correct procedure.** Chapter two, 1996e. CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Groundwater information**, Disponível em: <<http://www.epa.gov/region4/water/drinkingwater/groundwater.htm>> Acesso em: 16 jun. 2002a.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). Method 8015B, **Nonhalogenated Organics using GC/FID**. Disponível em: <<http://www.ntis.gov/andhttp://epa.gov>> Acesso em: 7 abr. 2000a.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Modeling surface transport of petroleum hydrocarbons –effective solubility...** Disponível em: <<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/es.htm>> Acesso em: 19 out. 2002c.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Office of Underground Storage Tanks**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/swerust1/cat/camarchv.htm>> Acesso em: nov. 2002b.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Test methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 8310, Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, 1996a. CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Test methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 8000, Gas Chromatography, 1996b. CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (EPA). **Test methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 3510B, Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996d. CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency. **Test methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 8015A, Nonhalogenated Volatile Organics by GC- FID, 1996c. CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency. **Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 3500A, Organic Extraction and sample preparation, 1996f. CD-ROM.

UNITED STATES Environmental Protection Agency. **Teste methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 8270B, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (CG-MS): capillary column technique, 1996g. CD-ROM.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H. et al. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater**. Texas: Brooks AFB, v. 1, 1995.

WINEGARDNER, D. D. **An introduction to soils for environmental professionals.** New York: Ed. Lewis publishers, 1995.

WOOD, A. L.; BOUCHARD, C.; BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils. **Chemosphere**, v. 21, n. 4-5, p. 575-587, 1990.

XIE, G.; BARCELONA, M. J.; FANG, J. Quantification and interpretation of total petroleum hydrocarbons in sediment samples by a GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and a rapid field method. **Anal. Chem**, v. 71, n. 9, p. 1899-1904, 1999.

YALKOWSKY, S. H.; BANERJEE, S. **Aqueous Solubility Methods of Estimation for Organic Compounds.** New York: Ed. Marcel Dekker, 1992. p. 41-117.

YALKOWSKY, S. H.; ROSEMAN, T. **Solubilization of Drugs by Cosolvents. Techniques of Solubilization of Drugs.** New York, Ed. Marcel Dekker, 1981. p 91-134.

YALKOWSKY, S. H; VALVANI S. C; AMIDON, G. L. Solubilities of nonelectrolytes in polar solvents, IV: Nonpolar drugs in mixed solvents. **J Pharm. Sci.** v. 65, n. 10, p. 1488-1494, 1976.

ZEMANEK, M.; POLLARD, S. J. T.; KENEFICK, S. L.; HRUDEY S. E. Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote-contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 98, n. 2, p. 239-252, 1997.

APÊNDICE A

RESULTADOS COLETAS PARA OS HIDROCARBONETOS MONOAROMÁTICOS, POLIAROMÁTICOS, HTPs, HTPvoláteis, ETANOL e BROMETO NA FONTE DAS PLUMAS DE DIESEL E DIESEL MAIS ETANOL PARA O EXPERIMENTO DE CAMPO NA FAZENDA RESSACADA DA UFSC.

Tabela 1 - Resultados dos monitoramentos de campo para os hidrocarbonetos monoaromáticos

continua

1ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL E ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL- Março de 2001							
Amostra	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etil- benzeno (µg L ⁻¹)	Xilenos (µg L ⁻¹)	TMB total (µg L ⁻¹)	Total Monoaromáticos (µg L ⁻¹)
DE3-1	9604,4	150,7	1672,3	231,6	888,9	280,7	3224,2
DE3-2	1395,2	54,1	687,6	76,4	317,5	100,9	1236,4
DE3-3	629,0	38,3	350,0	21,3	107,3	35,2	552,1
DE3-4	0,8	12,6	148,8	nd	20,22	nd	181,6
D3-1	-	264,7	3193,1	646,8	2287,6	1626,6	8018,8
D3-2	-	152,3	1142,8	248,5	986,1	268,1	2797,8
D3-3	-	17,3	139,2	nd	51,5	nd	208,0
D3-4	-	11,2	74,8	nd	6,2	nd	92,2
2ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL E ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL- Maio/Junho de 2001							
Amostra	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etil- benzeno (µg L ⁻¹)	Xilenos (µg L ⁻¹)	TMB total (µg L ⁻¹)	Total Monoaromáticos (µg L ⁻¹)
DE3-1	2692,0	1756,7	2231,9	493,2	1746,3	794,7	7022,9
DE3-2	51,7	499,2	409,6	96,7	343,8	111,1	1460,3
DE3-3	9,0	71,6	319,1	67,6	228,1	58,3	753,7
DE3-4	3,5	52,7	205,3	44,9	137,3	24,0	464,2
D3-1	-	1602,7	3614,5	794,1	2729,3	2615,5	11356,0
D3-2	-	544,7	189,6	534,6	2036,3	713,5	4018,6
D3-3	-	31,1	63,3	19,0	79,1	12,9	205,5
D3-4	-	26,9	54,3	19,0	76,9	8,4	185,5

NOTAS: Xilenos: Soma dos xilenos meta, para e orto. TMB: Soma de 1,3,5 e 1,2,4 Trimetil-benzenos. DE se refere à fonte de Diesel mais Etanol, nos respectivos níveis de profundidade de 1, 2, 3 e 4 metros. D se refere à fonte de Diesel sem Etanol, nos respectivos níveis de profundidade de 1, 2, 3 e 4 metros.

Tabela 1 - Resultados dos monitoramentos de campo para os hidrocarbonetos monoaromáticos

3ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL E ÓLEO DIESEL - Jan./Fev. de 2002							
Amostra	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etil-benzeno (µg L ⁻¹)	Xilenos (µg L ⁻¹)	TMB total (µg L ⁻¹)	Total Monoaromáticos (µg L ⁻¹)
DE3-1	406,0	1041,3	2284,2	466,6	1026,5	854,3	5672,9
DE3-2	13,4	83,7	407,0	101,9	215,4	174,9	982,9
DE3-3	1,7	27,5	135,5	28,0	110,2	36,6	337,8
DE3-4	nd	39,5	236,1	51,3	105,4	89,2	521,5
D3-1	-	919,8	1945,5	1397,4	2257,6	4685,4	11205,7
D3-2	-	200,0	60,0	413,0	866,5	773,7	2313,2
D3-3	-	10,4	9,0	6,0	22,8	1,0	49,2
D3-4	-	9,7	6,0	15,7	20,0	0,7	52,1
4ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL- Maio de 2002							
Amostra	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etil-benzeno (µg L ⁻¹)	Xilenos (µg L ⁻¹)	TMB total (µg L ⁻¹)	Total Monoaromáticos (µg L ⁻¹)
DE3-1	nd	182,0	1069,0	226,0	892,00	411,0	2781,0
DE3-2	nd	nd	248,0	74,0	282,00	99,0	703,0
DE3-3	nd	nd	216,0	57,0	228,00	104,0	605,0
DE3-4	nd	nd	170,0	51,0	200,00	188,0	608,0
4ª COLETA FONTE DA PLUMA ÓLEO DIESEL - Agosto de 2002							
D3-1	-	682,3	1185,9	167,0	934,0	2549,4	5518,6
D3-2	-	34,3	9,9	89,4	330,3	382,8	846,7
D3-3	-	nd	17,7	3,2	21,3	nd	42,2
D3-4	-	nd	nd	nd	nd	nd	-

NOTAS: Xilenos: Soma dos xilenos meta, para e orto. TMB: Soma de 1,3,5 e 1,2,4 Trimetil-benzenos. DE se refere à fonte de Diesel mais Etanol, nos respectivos níveis de profundidade de 1, 2, 3 e 4 metros. D se refere à fonte de Diesel sem Etanol, nos respectivos níveis de profundidade de 1, 2, 3 e 4 metros.

Tabela 2 - Resultados dos monitoramentos de campo para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

continua

1ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL E ÓLEO DIESEL - Março de 2001											
Amostras	Etanol (mg L ⁻¹)	Naftaleno (µg L ⁻¹)	Acenaftileno (µg L ⁻¹)	Acenafteno (µg L ⁻¹)	Fluoreno (µg L ⁻¹)	Fenantreno (µg L ⁻¹)	Antraceno (µg L ⁻¹)	Fluoranteno (µg L ⁻¹)	Pireno (µg L ⁻¹)	Benzo(a) antraceno (µg L ⁻¹)	Total HPAs (µg L ⁻¹)
DE3-1	9604,4	11,7	23,0	7,7	25,0	4,4	13,3	6,5	nd	2,2	93,8
DE3-2	1395,2	23,7	1,3	26,2	nd	nd	nd	<0,4	nd	nd	39,0
DE3-3	629,0	13,7	0,7	0,8	0,6	nd	<0,4	nd	nd	nd	16,0
DE3-4	0,8	2,1	1,6	<0,4	0,5	nd	nd	nd	nd	nd	4,6
D3-1	-	157,0	15,5	30,1	23,9	15,3	16,8	3,4	4,2	4,1	270,4
D3-2	-	38,8	5,0	22,9	45,4	0,58	nd	nd	nd	4,8	117,5
D3-3	-	10,4	7,1	17,2	4,3	nd	1,4	12,5	22,8	18,2	93,9
D3-4	-	9,2	2,4	9,9	0,7	nd	nd	5,7	nd	nd	27,9
2ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL E ÓLEO DIESEL - Maio/junho de 2001											
Amostras	Etanol (mg L ⁻¹)	Naftaleno (µg L ⁻¹)	Acenaftileno (µg L ⁻¹)	Acenafteno (µg L ⁻¹)	Fluoreno (µg L ⁻¹)	Fenantreno (µg L ⁻¹)	Antraceno (µg L ⁻¹)	Fluoranteno (µg L ⁻¹)	Pireno (µg L ⁻¹)	Benzo(a) antraceno (µg L ⁻¹)	Total HPAs (µg L ⁻¹)
DE3-1	2692,00	142,6	24,4	7,8	1,6	<0,4	0,5	20,6	20,0	34,7	252,3
DE3-2	51,7	43,6	10,8	19,7	1,1	9,3	<0,4	9,0	7,5	12,0	113,2
DE3-3	9,0	29,9	6,0	10,3	4,7	2,6	1,0	9,0	7,9	11,4	85,8
DE3-4	3,5	40,4	3,9	9,0	3,2	1,2	nd	1,4	3,5	nd	62,6
D3-1	-	557,4	74,9	125,0	212,7	111,1	110,2	44,9	106,6	8,7	1351,0
D3-2	-	104,1	2,7	2,0	3,3	3,8	1,5	1,3	3,1	nd	121,7
D3-3	-	16,5	4,9	7,5	<0,4	3,9	0,8	1,0	3,5	5,3	43,3
D3-4	-	16,9	1,5	11,6	0,4	nd	0,9	1,2	<0,4	nd	32,5

Tabela 2 - Resultados monitoramentos de campo para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

conclusão

3ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL E ÓLEO DIESEL - Jan./fev. de 2002											
Amostras	Etanol (mg L ⁻¹)	Naftaleno (µg L ⁻¹)	Acenaftileno (µg L ⁻¹)	Acenafteno (µg L ⁻¹)	Fluoreno (µg L ⁻¹)	Fenantreno (µg L ⁻¹)	Antraceno (µg L ⁻¹)	Fluoranteno (µg L ⁻¹)	Pireno (µg L ⁻¹)	Benzo(a) antraceno (µg L ⁻¹)	Total HPAs (µg L ⁻¹)
DE3-1	406,0	72,6	1,6	nd	1,0	1,1	nd	0,9	nd	nd	77,2
DE3-2	13,4	19,6	0,2	0,8	0,6	2,6	nd	2,2	1,8	5,4	33,2
DE3-3	1,7	2,5	0,2	1,3	0,4	0,4	7,3	0,2	nd	nd	12,3
DE3-4	0,0	0,3	0,3	1,1	0,3	0,1	4,4	nd	nd	nd	6,6
D3-1	-	129,1	185,4	2,6	14,4	4,3	3,5	1,2	8,8	1,6	150,9
D3-2	-	82,5	3,9	5,5	2,5	2,1	nd	1,4	1,8	nd	99,7
D3-3	-	0,5	0,5	0,18	0,3	5,3	0,1	nd	nd	nd	6,8
D3-4	-	0,3	0,3	0,4	0,4	0,1	0,7	0,2	0,9	nd	3,17
4ª COLETA FONTE DA PLUMA DE ÓLEO DIESEL MAIS ETANOL- Maio de 2002											
Amostras	Etanol (mg L ⁻¹)	Naftaleno (µg L ⁻¹)	Acenaftileno (µg L ⁻¹)	Acenafteno (µg L ⁻¹)	Fluoreno (µg L ⁻¹)	Fenantreno (µg L ⁻¹)	Antraceno (µg L ⁻¹)	Fluoranteno (µg L ⁻¹)	Pireno (µg L ⁻¹)	Benzo(a) antraceno (µg L ⁻¹)	Total HPAs (µg L ⁻¹)
DE3-1	nd	71,5	2,8	nd	0,6	0,1	nd	7,2	28,69	1,6	112,4
DE3-2	nd	12,7	0,1	nd	nd	0,04	0,7	nd	13,61	nd	27,2
DE3-3	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DE3-4	nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5ª COLETA FONTE DA PLUMA ÓLEO DIESEL - Agosto de 2002											
D3-1	-	124,0	147,4	1,9	15,5	3,1	1,3	nd	0,9	1,6	295,5
D3-2	-	44,0	0,6	0,7	-	-	-	-	-	1,7	47,0
D3-3	-	3,8	0,9	nd	0,4	-	-	nd	1,0	14,9	21,0
D3-4	-	1,4	0,2	-	-	-	-	7,0	2,8	4,2	15,5

NOTA: - Não foi feita coleta

Tabela 3 - Resultados dos monitoramentos de campo da fonte de Diesel e Diesel mais Etanol para os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP)

Amostras	1ª COLETA março 2001		2ª COLETA maio/junho 2001		3ª COLETA jan./fev. 2002	
	Etanol (mg L ⁻¹)	TPH (mg L ⁻¹)	Etanol (mg L ⁻¹)	TPH (mg L ⁻¹)	Etanol (mg L ⁻¹)	TPH (mg L ⁻¹)
DE3-1	9604,4	51,2	2692,0	214,2	406,0	28,2
DE3-2	1395,2	113,6	51,7	99,2	13,4	1,7
DE3-3	629,0	74,8	9,0	21,2	1,7	0,3
DE3-4	0,8	0,8	3,5	1,7	nd	0,7
D3-1	-	14,0	-	34,6	-	40,2
D3-2	-	5,7	-	4,7	-	4,8
D3-3	-	1,0	-	1,0	-	0,4
D3-4	-	0,6	-	1,0	-	0,3

Tabela 4 - Resultados dos monitoramentos de campo da fonte de Diesel e Diesel mais Etanol para os Hidrocarbonetos Totais de Petróleo voláteis (HTPvoláteis)

Amostras	1ª COLETA março 2001		2ª COLETA maio/junho 2001		3ª COLETA jan./fev. 2002	
	Etanol (mg L ⁻¹)	TPHv (mg L ⁻¹)	Etanol (mg L ⁻¹)	TPHv (mg L ⁻¹)	Etanol (mg L ⁻¹)	TPHv (mg L ⁻¹)
DE3-1	9604,4	35,9	2692,0	50,7	406,0	25,8
DE3-2	1395,2	16,2	51,7	14,2	13,4	6,3
DE3-3	629,0	13,2	9,0	7,0	1,7	3,5
DE3-4	0,8	4,6	3,5	8,5	nd	5,11
D3-1	-	96,1	-	92,7	-	319,6
D3-2	-	23,7	-	24,9	-	19,2
D3-3	-	4,8	-	4,8	-	2,8
D3-4	-	4,3	-	3,5	-	3,3

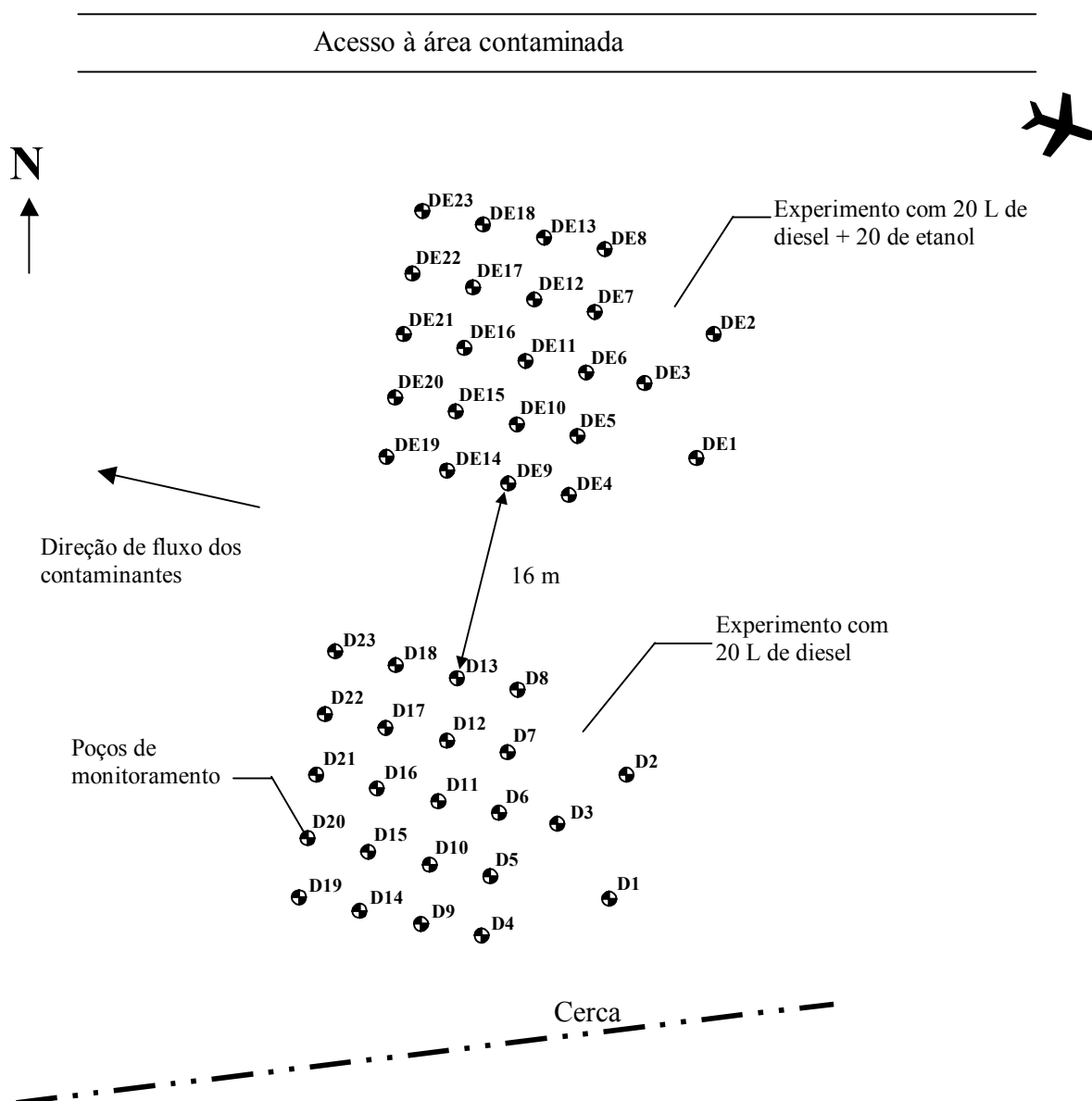
Tabela 5 - Resultados monitoramentos de campo da fonte de Diesel e Diesel mais etanol para o Brometo

Fonte contaminação	1ª COLETA	2ª COLETA	3ª COLETA	4ª COLETA
	março 2001	maio/junho 2001	jan./fev. 2002	maio 2002
	Brometo (mg L ⁻¹)			
DE3-1	708,1	104,5	72,7	0,08
DE3-2	118,5	26,9	6,7	0,4
DE3-3	36,2	2,1	1,1	0,2
DE3-4	4,1	2,2	0,04	0,1
				agosto 2002
D3-1	3513,2	390,4	0,4	3,2
D3-2	1213,6	38,1	0,03	0,4
D3-3	4,0	2,0	nd	0,2
D3-4	4,2	2,0	0,3	0,2

ANEXO A

ANEXO A

Esquema ilustrativo da área experimental da Fazenda Ressacada, contendo a fonte de contaminação do experimento de diesel e diesel + etanol, representada pelos pontos D3 e DE3, respectivamente.



Nota: Os outros pontos, além da fonte (D3 e DE3), referem-se aos poços de monitoramento da pluma de contaminação relativos a outras pesquisas de processos de transporte conduzidas no laboratório REMAS. A orientação do conjunto de poços de monitoramento foi realizada de acordo com o sentido de escoamento da água subterrânea que corresponde à direção do fluxo dos contaminantes.

ANEXO B

ANEXO C

LABORATÓRIO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS**CENPES/DIQUIM/SEQUOR****RESULTADO DE ANÁLISE**

Amostras: Fração de Aromáticos óleo diesel CO/22 79/200	
Solicitante: Mário do Rosário	Projeto/SAST: 60.03.10
Técnico: Guimarães	Data: 05/07/2000
Responsável:	Ramal: 6175 E-mail:
labem@cenpes.petrobras.com.br	

1- Objetivo da análise:

Quantificar os hidrocarbonetos poliaromáticos e seus homólogos alquilados presentes no óleo diesel CO/22 79/200.

2- Amostra:

- Óleo diesel CO/22 79/200 **SCAD: 2000-017183-29**

3- Parte experimental:

A metodologia utilizada para a quantificação dos hidrocarbonetos poliaromáticos seguiu, com algumas modificações, os procedimentos adotados no método EPA-8270C. A identificação de dos analitos é acompanhada da comparação com padrões e são avaliados tanto o tempo de retenção quanto o espectro de massas, uma vez que a análise é realizada no modo *SCAN*. As condições da análise utilizadas foram as apresentadas no Quadro 1.

A quantificação é baseada na técnica de padronização interna e utiliza-se como padrão interno uma mistura de HPA's deuterados (naftaleno d-8, acenafeno d-10, fenantreno d-10, criseno d-12 e perileno d-12). Todas as soluções-padrão utilizadas na calibração do detetor de massas foram preparadas utilizando-se padrões certificados contendo os compostos de interesse numa concentração conhecida. Foi obtida uma curva de calibração a partir de seis níveis de concentração dos analitos (40,100,120,200,400 e 1000) ng/mL. Para a quantificação dos homólogos alquilados foi utilizada a curva de calibração obtida para o HPA correspondente.

Antes da análise do extrato, 25µL de uma solução de padrão-interno (4000 ng/mL) foi adicionada a 1 mL do extrato de modo a resultar numa concentração final de 100ng/mL para cada padrão-interno.

Antes do início de cada dia de trabalho foi verificado se eram atendidos os critérios do DFTPP, segundo a metodologia EPA. Foi também realizado o check de calibração diário utilizando uma solução-padrão preparada a cada dia contendo os 16 PHA's no nível de 200 ng/mL.

QUADRO 1: Condições analíticas de CG/EM

Sistema CG/EM : GCQ - Finnigan	
Coluna : 5% Fenil Metil silicone (DB-XLBITD) (30m x 0.25mm x 0.25 µm)	
Injetor : Split/splitless	T_{INJETOR} : 250°C
Gás de arraste : Hélio (1mL/min)	Volume injetado : 2,0uL
T_{FORNO} : 60°C(1min) -- 5°C/min--280°C -- 30°C/min --- 290°C(5min)	
T_{INTERFACE} : 280°C	T_{FORNE DE ÍONS} : 175°C
Faixa de massas : (45 - 500) u.m.a	seg/scans : 0,50 segundos
Energia dos elétrons : 70 eV	Corrente de emissão : 250 µA

4- Resultados:

A tabela a seguir apresenta de modo resumido os resultados obtidos para o óleo diesel analisado.

TABELA: Resultados de quantificação dos HPA's – CO/22 79/200

COMPOSTOS	Concentração (ug/g)
Naftalenos	13102,5
Acenafteno	14,8
Acenaftileno	5,4
Fluorenos	610,6
Fentantrenos/antracenos	2507,7
Fluorantenos/pirenos	216,4
Benzo(a)antraceno/crisenos	158,9
Benzo(b)fluoranteno	1,5
Benzo(k)fluoranteno	nd
Benzo(a)pireno	1,7
Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd
Dibenzo(a,h)antraceno	nd
Benzo(ghi)perileno	0,2
TOTAL HPA's	16620

AMOSTRA: óleo diesel CO/22 79/200

Peso injetado (g)	0,2276
--------------------------	---------------

COMPOSTOS	Concentração (ng/mL)	F	ng amostra	C. oleo diesel (ug/g)	MDL (ng/mL)
Naftaleno	1416,62	100	141662	622,4	9,00
2 Metil naftaleno(*)	5328,44	100	532844	2341,1	-
1 Metil naftaleno(*)	3406,46	100	340646	1496,7	-
C2 naftalenos(*)	8044,48	100	804448	3534,5	-
C3 naftalenos(*)	8369,29	100	836929	3677,2	-
C4 naftalenos(*)	3255,95	100	325595	1430,6	-
Acenafteno	33,67	100	3367	14,8	6,00
Acenaftileno	12,34	100	1234	5,4	6,00
Fluoreno	173,99	100	17399	76,4	6,00
C1 fluorenos	293,69	100	29369	129,0	-
C2 fluorenos	439,57	100	43957	193,1	-
C3 fluorenos	482,70	100	48270	212,1	-
Fenantreno	604,26	100	60426	265,5	6,00
C1 fenantrenos	1725,74	100	172574	758,2	-
C2 fenantrenos	1572,67	100	157267	691,0	-
C3 fenantrenos	1373,44	100	137344	603,4	-
C4 fenantrenos	415,60	100	41560	182,6	-
Antraceno	15,70	100	1570	6,9	6,00
Fluoranteno	24,31	100	2431	10,7	6,00
Pireno	41,34	100	4134	18,2	10,00
C1 pirenos	132,58	100	13258	58,3	-
C2 pirenos	294,16	100	29416	129,2	-
Benzo(a)antraceno	8,03	100	803	3,5	9,00
Criseno	37,12	100	3712	16,3	15,00
C1 crisenos	144,78	100	14478	63,6	-
C2 crisenos	171,94	100	17194	75,5	-
Benzo(b)fluoranteno	65,77	5,1	336	1,5	6,00
Benzo(k)fluoranteno	nd	5,1	nd	nd	9,00
Benzo(a)pireno	77,60	5,1	396	1,7	9,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	5,1	nd	nd	15,00
Dibenzo(a,h)antraceno	nd	5,1	nd	nd	15,00
Benzo(ghi)perileno	9,63	5,1	49	0,2	9,00
TOTAL HPA's			3782667	16620	-

	C (ug/g)	%
naftalenos (2 anéis)	13102,47	78,84
3 anéis	3138,56	18,88
4 a 6 anéis	378,77	2,28
Total	16619,80	

ANEXO D

LABORATÓRIO DE ESPECTROMETRIA DE MASSAS**CENPES/QUÍMICA****RESULTADO DE ANÁLISE**

Amostras: Diesel Santa Catarina –Solo Ressacada	
Solicitante: Mário do Rosário	Projeto/SAST: 60.03.10
Técnico: Guimarães	Data: 06/03/2001
Responsável: Rosana Cardoso Lopes Pereira	Ramal: 6175
E-mail: labem@cenpes.petrobras.com.br	

1- Objetivo da análise:

Quantificar os hidrocarbonetos poliaromáticos e seus homólogos alquilados presentes no óleo diesel analisado.

2- Amostra:

- Óleo diesel Santa Catarina-solo ressecada **SCAD: 2001-004305-52**

3- Parte experimental:

Para a caracterização dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes na amostra, o óleo original foi fracionado por cromatografia líquida de modo a se obter a fração contendo os compostos aromáticos. A fração de aromáticos foi então submetida a análise por cromatografia gasosa acoplada por espectroscopia de massas para identificação e quantificação dos HPA's.

A metodologia utilizada para a quantificação dos hidrocarbonetos poliaromáticos seguiu, com algumas modificações, os procedimentos adotados no método EPA-8270C. A identificação de dos analitos é acompanhada da comparação com padrões e são avaliados tanto o tempo de retenção quanto o espectro de massas, uma vez que a análise é realizada no modo *SCAN*. As condições da análise utilizadas foram as apresentadas no Quadro 1.

A quantificação é baseada na técnica de padronização interna e utiliza-se como padrão interno uma mistura de HPA's deuterados (naftaleno d-8, acenafeno d-10, fenantreno d-10, criseno d-12 e perileno d-12). Todas as soluções-padrão utilizadas na calibração do detetor de massas foram preparadas utilizando-se padrões certificados contendo os compostos de interesse numa concentração conhecida. Foi obtida uma curva de calibração a partir de seis níveis de concentração dos analitos (40,100,120,200,400 e 1000) ng/mL. Para a quantificação dos homólogos alquilados foi utilizada a curva de calibração obtida para o HPA correspondente.

Antes da análise do extrato, 25µL de uma solução de padrão-interno (4000 ng/mL) foi adicionada a 1 mL do extrato de modo a resultar numa concentração final de 100ng/mL para cada padrão-interno.

Antes do início de cada dia de trabalho foi verificado se eram atendidos os critérios do DFTPP, segundo a metodologia EPA. Foi também realizado o check de calibração diário utilizando uma solução-padrão preparada a cada dia contendo os 16 PHA's no nível de 200 ng/mL.

QUADRO 1: Condições analíticas de CG/EM

Sistema CG/EM : GCQ - Finnigan	
Coluna : 5% Fenil Metil silicone (DB-XLBITD) (30m x 0.25mm x 0.25 µm)	
Injetor : Split/splitless	T_{INJETOR} : 250°C
Gás de arraste : Hélio (1mL/min)	Volume injetado : 2,0uL
T_{FORNO} : 35°C(1min) -- 40°C/min --80°C -- 6°C/min -- --- 290°C(30min)	
T_{INTERFACE} : 280°C	T_{FORNE DE ÍONS} : 175°C
Faixa de massas : (45 - 500) u.m.a	seg/scans : 0,50 segundos
Energia dos elétrons : 70 eV	Corrente de emissão : 250 µA

4- Resultados:

A tabela a seguir apresenta de modo resumido os resultados obtidos para o óleo diesel analisado.

TABELA: Resultados de quantificação dos HPA's

COMPOSTOS	Concentração (ug/g)
Naftalenos	20.865,8
Acenafteno	24,2
Acenaftileno	1,8
Fluorenos	939,40
Fentantrenos/antracenos	3309,2
Fluorantenos/pirenos	326,50
Benzo(a)antraceno/crisenos	158,1
Benzo(b)fluoranteno	2,9
Benzo(k)fluoranteno	Nd
Benzo(a)pireno	Nd
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Nd
Dibenzo(a,h)antraceno	Nd
Benzo(ghi)perileno	Nd
TOTAL HPA's	25628

AMOSTRA: Diesel Santa Catarina solo Ressacada	
Peso injetado (g)	0,2308

COMPOSTOS	Concentração (ng/mL)	F	ng amostra	C. óleo diesel (ug/g)	MDL (ng/mL)
Naftaleno	3728,48	50	186424	807,7	9,00
2 Metil naftaleno(*)	14219,08	50	710954	3080,4	-
1 Metil naftaleno(*)	9343,85	50	467193	2024,2	-
C2 naftalenos(*)	25066,71	50	1253336	5430,4	-
C3 naftalenos(*)	27200,28	50	1360014	5892,6	-
C4 naftalenos(*)	16758,47	50	837923	3630,5	-
Acenafteno	111,49	50	5575	24,2	6,00
Acenaftileno	8,42	50	421	1,8	6,00
Fluoreno	583,33	50	29166	126,4	6,00
C1 fluorenos	857,43	50	42871	185,8	-
C2 fluorenos	1540,76	50	77038	333,8	-
C3 fluorenos	1354,46	50	67723	293,4	-
Fenantreno	1663,52	50	83176	360,4	6,00
C1 fenantrenos	5296,46	50	264823	1147,4	-
C2 fenantrenos	3807,88	50	190394	824,9	-
C3 fenantrenos	2873,21	50	143661	622,4	-
C4 fenantrenos	1584,00	50	79200	343,2	-
Antraceno	50,35	50	2517	10,9	6,00
Fluoranteno	62,00	50	3100	13,4	6,00
Pireno	112,23	50	5611	24,3	10,00
C1 pirenos	693,54	50	34677	150,2	-
C2 pirenos	639,58	50	31979	138,6	-
Benzo(a)antraceno	108,98	50	5449	23,6	9,00
Criseno	79,76	50	3988	17,3	15,00
C1 crisenos	222,22	50	11111	48,1	-
C2 crisenos	319,02	50	15951	69,1	-
Benzo(b)fluoranteno	13,37	50	669	2,9	6,00
Benzo(k)fluoranteno	Nd	50	nd	nd	9,00
Benzo(a)pireno	Nd	50	nd	nd	9,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Nd	50	nd	nd	15,00
Dibenzo(a,h)antraceno	Nd	50	nd	nd	15,00
Benzo(ghi)perileno	Nd	50	nd	nd	9,00
TOTAL HPA's			5914943	25628	-

	C (ug/g)	%
naftalenos (2 anéis)	20865,87	81,42
3 anéis	4274,55	16,68
4 a 6 anéis	487,58	1,90
Total	25628,00	