

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

DEISE PALUDO

**INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO  
DE ÓLEO DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS  
NA PRESENÇA E AUSENCIA DE ETANOL**

Florianópolis, 2007.

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

DEISE PALUDO

**INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO  
DE ÓLEO DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS  
NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis, abril de 2007.

Paludo, Deise

**Intemperização de Fontes de Contaminação de Óleo Diesel em Águas Subterrâneas na Presença e Ausência de Etanol**

Deise Paludo – Florianópolis, 2007.

xi, 140f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Título em inglês: Weathering of diesel oil contamination sources in groundwater in the presence and absence of ethanol.

1. Intemperização. 2. Óleo Diesel. 3. Etanol.

**TERMO DE APROVAÇÃO**

DEISE PALUDO

**INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO  
DE ÓLEO DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS  
NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE ETANOL**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL.**

Aprovado por:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adriana Ururahy Soriano

---

Prof. Dr. Paulo Belli Filho

---

Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares

---

Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares  
(Coordenador)

Florianópolis, abril de 2007.

*“Tudo tem seu tempo  
e há um tempo e um lugar  
para cada coisa.”*

*Eclesiastes!*

## AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho, desejo expressar meus agradecimentos:

Ao professor Henry Corseuil, pelos tantos anos de orientação e confiança, desde os tempos de iniciação científica e pelo exemplo de profissionalismo!

A toda equipe do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas, pela dedicação e companheirismo: Alexandre Daniel Scheidt, Aline Matulja, Ana Hilda Romero Costa, Ana Paula Nogareti, Beatriz Becker, Carlos José de Amorim Jr., Cássio Moraes, Cristina Cardoso Nunes, Érico Malamud, Gerly Mattos Sanchez, Helen Simone Chiaranda, Júlia Vaz Lorenzetti, Jovani Lazarin, Márcio Busi, Márcio Roberto Schneider, Marcos Felipe Wendt, Mariana Moller de Limas, Marilda Fernandes, Mário do Rosário, Nara Alonso Salles, Prof. José Carlos de Oliveira, Rafael Andrade, Tatiana Heltel.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo financiamento do projeto “Atenuação Natural Monitorada de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Óleo Diesel e Óleo Diesel com Etanol”. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e à Universidade Federal de Santa Catarina.

Aos amigos de todas as horas: Ana Hilda, Carlos José, Helen Simone, Heloise Schatzmann!

Aos meus pais Germano e Justina por todo apoio e carinho!

## RESUMO

No ambiente subterrâneo, as fontes de contaminação estão sujeitas a processos físicos, químicos e biológicos, que influenciam na persistência, mobilidade e redução da massa dos contaminantes. Este conjunto de processos, denominado intemperismo, inclui a dissolução, biodegradação e volatilização. O objetivo deste trabalho foi avaliar a intemperização dos hidrocarbonetos de petróleo na água subterrânea em duas fontes experimentais de óleo diesel, sendo uma em presença de etanol (50% em volume). O principal efeito da presença do etanol deveu-se a sua biodegradação preferencial, que provocou uma maior transferência de massa dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) da fonte com diesel e etanol em relação à fonte com diesel puro. Após 5,8 anos de monitoramento, a massa de BTEX transferida das fontes com diesel puro e com diesel e etanol foi de 0,32% e 1,44% da massa liberada, respectivamente. Após 5,8 anos, o fluxo de massa dos BTEX no experimento com diesel puro foi nulo e, no experimento com diesel e etanol apresentou uma redução de 99%. A baixa quantidade de massa transferida em relação à massa total liberada e a redução do fluxo de massa indicaram a ocorrência dos processos de intemperização em ambas as fontes. O fluxo de massa dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) mostrou a persistência do processo de dissolução ao longo do tempo, devido à baixa solubilidade e menor taxa de biodegradação em relação aos BTEX. O cálculo da massa dissolvida na área da fonte foi utilizado para relacionar a redução da massa dos contaminantes com a formação de subprodutos metabólicos, demonstrando a ocorrência da biodegradação. A variação da massa dissolvida dos contaminantes demonstrou a sua intemperização por meio da redução da massa na área das fontes. Após 5,4 anos da liberação dos combustíveis verificou-se uma redução superior a 99% e 93% da massa máxima de BTEX dissolvida nas fontes com diesel puro e com diesel e etanol, respectivamente. A presença do substrato preferencial (etanol) provocou maior geração dos subprodutos (Fe II, metano e acetato) indicando o maior consumo dos receptores de elétrons disponíveis na fonte de diesel com etanol. O efeito co-solvência não foi observado devido à rápida transferência e degradação do etanol no ambiente. A presença do etanol não influenciou significativamente no risco à saúde humana oferecido pelas concentrações remanescentes 5,8 anos após a contaminação. As concentrações de BTEX remanescentes nas áreas experimentais foram inferiores aos valores orientadores utilizados para avaliação do risco à saúde humana. Verificou-se a importância do monitoramento dos HPA em áreas contaminadas por óleo diesel, uma vez que, foram detectados em concentrações acima dos valores orientadores. Os hidrocarbonetos mais persistentes foram o antraceno, fluoranteno, criseno e benzo(a)pireno.

Palavras-Chave: intemperização; óleo diesel; etanol.

## ABSTRACT

In subsurface environments, contamination sources are subject to physical, chemical and biological processes, which influence the persistence, mobility and mass reduction of contaminants. These processes altogether are denominated weathering and include dissolution, biodegradation, and volatilization. This work aimed at evaluating petroleum hydrocarbon weathering in two experimental diesel sources in groundwater, one of them in the presence of ethanol (50% by volume). The main effect of ethanol presence, due to its preferential biodegradation, was a higher mass transference of monoaromatic hydrocarbon (BTEX) from the diesel and ethanol source than the pure diesel source. After 5,8 years of monitoring, the BTEX mass transferred from the pure diesel and the diesel and ethanol sources was 0,32% and 1,44% of the released mass, respectively. In this period, the mass flux of BTEX in the pure diesel experiment was null, and the diesel and ethanol experiment showed a reduction of 99%. The low quantity of mass transferred, when compared to the total mass released, and the mass flux reduction indicated the occurrence of weathering processes in both sources. Polycyclic aromatic hydrocarbon (HPA) mass flux showed the persistence of the dissolution process in the source, due to low solubility and lower biodegradation rates when compared to BTEX. The dissolved mass in the source areas was determined to correlate contaminant presence with biodegradation byproducts and demonstrate the occurrence of source weathering by natural attenuation processes. Dissolved mass variation demonstrated contaminant weathering by the reduction of source mass. A reduction over 99% of maximum BTEX dissolved mass in the pure diesel source and 93% of the diesel and ethanol source was verified 5,4 years after the diesel oil release. Ethanol presence (preferential substrate) caused a higher production of biodegradation byproducts (Fe II, methane, and acetate), indicating a higher consumption of the available electron receptors in the diesel and ethanol source. Cosolvency effect was not observed due to fast transference and degradation of ethanol. Ethanol presence did not influenced human health risk posed by the remaining concentrations 5,8 years after the release. The remaining BTEX concentrations in the experimental areas were under preliminary remediation goals for contaminated areas. The importance of HPA monitoring in the diesel oil contaminated areas was verified, since the remaining concentrations were over preliminary remediation goals. Anthracene, fluoranthene, chrysene, and benzo(a)pyrene were found to be the most persistent hydrocarbons.

Key-words: weathering, diesel oil, ethanol.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
<b>2.1 Características dos contaminantes.....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Hidrocarbonetos na água subterrânea .....</b>	<b>9</b>
2.2.1 Mecanismos de intemperização da fase LNAPL.....	10
2.2.2 Mecanismos de intemperização da fase dissolvida .....	14
2.2.3 Influência do etanol .....	20
<b>2.3 Métodos para avaliação da intemperização .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Avaliação do risco à saúde humana .....</b>	<b>24</b>
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
<b>3.1 Experimentos de campo .....</b>	<b>27</b>
3.1.1 Características da área experimental .....	27
3.1.2 Fontes de contaminação .....	30
3.1.3 Monitoramentos.....	31
3.1.4 Cálculo das massas derramadas.....	34
<b>3.2 Análise dos dados experimentais.....</b>	<b>35</b>
3.2.1 Análise da tendência de variação das concentrações.....	35
3.2.2 Caracterização do fluxo da água subterrânea .....	35
3.2.3 Fluxo de massa dos contaminantes na fonte.....	36
3.2.4 Cálculo das massas dissolvidas .....	37
3.2.5 Avaliação do risco à saúde humana.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
<b>4.1 Análise da tendência de variação das concentrações .....</b>	<b>40</b>
<b>4.2 Fluxo de massa dos contaminantes na fonte .....</b>	<b>47</b>
4.2.1 Cálculo das massas de contaminantes derramadas nas fontes.....	47
4.2.2 Caracterização do fluxo da água subterrânea .....	48
4.2.3 Cálculo do fluxo de massa da fonte.....	49
4.2.4 Estimativa das massas de contaminantes transferidas das fontes pelo método do fluxo de massa .....	58
4.2.5 Avaliação da eficiência do método do fluxo de massa.....	63
<b>4.3 Determinação da massa dissolvida na área da fonte .....</b>	<b>65</b>
4.3.1 Escolha do método de interpolação .....	66
4.3.2 Cálculo das massas dissolvidas .....	67

<b>4.4 Avaliação do risco das concentrações remanescentes .....</b>	<b>79</b>
<b>4.5 Modelo conceitual de intemperização.....</b>	<b>86</b>
5 CONCLUSÕES .....	88
6 RECOMENDAÇÕES.....	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
APÊNDICES .....	101

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Cenário de vazamento simultâneo de óleo diesel e etanol.....	2
Figura 2.1 – Modelo conceitual de migração e distribuição de LNAPL na subsuperfície.....	9
Figura 2.2 – Curvas de concentração de contaminantes sob influência de transporte e transformação (representação unidimensional de fluxo em pistão).....	15
Figura 2.3 – Zonas de biodegradação de acordo como a ordem de consumo dos receptores de elétrons. ....	19
Figura 3.1 – Curvas de nível e valas de drenagem pluvial na região da área experimental. ....	29
Figura 3.2 – Precipitação mensal na Fazenda Ressacada.....	30
Figura 3.3 – Distribuição das fontes e poços de monitoramento na área experimental. ....	31
Figura 4.1 – Gráficos da distância percorrida (a) eixo x, (b) eixo y.....	48
Figura 4.2 – Direção preferencial do fluxo da água subterrânea na área experimental. ....	49
Figura 4.3 – Poços e áreas de influência utilizados no cálculo do fluxo de massa. ....	51
Figura 4.4 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA) e do traçador brometo da fonte de diesel.....	53
Figura 4.5 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol e do traçador brometo da fonte de diesel com etanol.....	54
Figura 4.6 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA) e brometo na área do diesel, somatório dos níveis 1,0 m e 2,0 m.....	57
Figura 4.7 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol e brometo na área do diesel com etanol, somatório dos níveis 1,0 m e 2,0 m.....	57
Figura 4.8 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA) e brometo na área do diesel, somatório dos níveis 3,0 m e 4,0 m.....	58
Figura 4.9 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol e brometo na área do diesel com etanol, somatório dos níveis 3,0 m e 4,0 m.....	58
Figura 4.10 – Comparação da variação do fluxo de massa dos compostos (a) brometo (b) BTEX, (c) benzeno, (d) tolueno, (e) etilbenzeno e (f) xilenos totais das fontes dos experimentos de diesel e diesel com etanol....	60

Figura 4.11 – Comparação da variação do fluxo de massa dos compostos (a) HPA, (b) naftaleno, (c) fenantreno, e (d) benzo(a)pireno das fontes dos experimentos de diesel e diesel com etanol.....	63
Figura 4.12 – Variação do fluxo de massa de etanol (experimento diesel com etanol).....	65
Figura 4.13 – Área da fonte delimitada para a determinação da massa dissolvida.....	66
Figura 4.14 – Variação da massa dissolvida de brometo nas fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.....	68
Figura 4.15 – Variação da massa dissolvida de etanol ao longo do tempo.....	69
Figura 4.16 – Variação das massas dissolvidas de BTEX nas fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.....	70
Figura 4.17 – Variação das massas dissolvidas de (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, e (d) xilenos nas fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.....	71
Figura 4.18 – Variação da massa dissolvida de HPA ao longo do tempo.....	73
Figura 4.19 – Variação da massa de oxigênio dissolvido ao longo do tempo nos experimentos de diesel e diesel com etanol.....	75
Figura 4.20 – Variação da massa de Fe II e metano no experimento de diesel.....	76
Figura 4.21 – Variação da massa de Fe II e metano no experimento de diesel com etanol.....	77
Figura 4.22 – Variação da massa dissolvida do receptor de elétrons (a) oxigênio dissolvido, e subprodutos metabólicos (b) Fe II, (c) metano, e (d) acetato ao longo do tempo nas áreas das fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.....	78
Figura 4.23 – Concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores orientadores aos 70 meses no experimento do diesel puro.....	84
Figura 4.24 - Concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores orientadores aos 70 meses no experimento do diesel com etanol.....	85
Figura 4.25 – Modelo conceitual para a variação temporal do fluxo de massa e da massa dissolvida dos hidrocarbonetos do óleo diesel na área da fonte sob influência de etanol, considerando uma fonte em pulso e fonte contínua.....	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do óleo diesel.....	5
Tabela 2.2 – Frações molares dos hidrocarbonetos no óleo diesel e na gasolina.....	7
Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos do óleo diesel. ....	8
Tabela 2.4 – Tendência de variação dos indicadores de biodegradação. ....	20
Tabela 2.5 – Propriedades físico-químicas do etanol.....	21
Tabela 2.6 – Classificação de compostos segundo o potencial carcinogênico.....	25
Tabela 3.1 – Datas dos monitoramentos realizados nas áreas experimentais. ....	31
Tabela 4.1 – Concentrações máximas dos BTEX e solubilidade efetiva ( $S_{we}$ ). ....	42
Tabela 4.2 – Concentrações máximas dos HPA e solubilidade efetiva ( $S_{we}$ ).....	43
Tabela 4.3 – Massa dos hidrocarbonetos presente inicialmente nas fontes.....	47
Tabela 4.4 – Variação do fluxo de massa dos hidrocarbonetos, brometo e etanol das fontes de contaminação com óleo diesel. ....	52
Tabela 4.5 – Estimativa da massa transferida das fontes pelo método do fluxo de massa. ....	59
Tabela 4.6 – Massa transferida, massa inicial e solubilidade efetiva dos BTEX.....	62
Tabela 4.7 – Erro médio quadrático para os métodos de interpolação testados.....	67
Tabela 4.8 – Massas dissolvidas dos compostos BTEX.....	72
Tabela 4.9 – Massa máxima dissolvida dos subprodutos metabólicos. ....	78
Tabela 4.10 – Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento do diesel aos 65 e 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco à saúde humana. ....	81
Tabela 4.11 – Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento do diesel com etanol aos 65 e 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco à saúde humana. ....	82

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo vem crescendo progressivamente desde os anos trinta. Em 2006 os combustíveis fósseis representaram 75,6% do fornecimento de energia mundial. Segundo o Balanço Energético Nacional, em 2005, o país consumiu 40,42 bilhões de litros de óleo diesel, sendo que 31,47 bilhões de litros foram destinados ao setor de transportes (BRASIL, 2006). A alta demanda e o consumo de derivados de petróleo, juntamente com o aperfeiçoamento das técnicas de exploração e o descobrimento de novos campos petrolíferos estimula a construção de terminais, refinarias, oleodutos e postos de abastecimento. Em consequência disto, aumentam a quantidade de petróleo e derivados liberados no meio ambiente em decorrência das falhas nas operações de transporte e armazenamento (CETESB, 2006).

No Brasil, o álcool anidro vem sendo utilizado como fonte alternativa ao uso dos derivados de petróleo desde 1912, em caráter experimental. Em 1931, o Governo Brasileiro autorizou a mistura do álcool à gasolina em proporções entre 2 e 5% (BRASIL, 2005). A partir da década de 70, o uso de etanol se intensificou com a instituição do Programa Nacional do Álcool através do Decreto nº. 76.593/75 (BRASIL, 1975). Além de ser um combustível de fonte renovável, outra vantagem ambiental do uso de etanol é a redução da emissão de gás carbônico, um dos principais gases causadores do efeito estufa (BRASIL, 2005). O número de veículos licenciados que possui motor bicomustível passou de 3% em 2003 para 81,4% em novembro de 2006 (VEJA, 2006). O Brasil é o maior produtor mundial de álcool combustível, estima-se que a produção do país deve dobrar em dez anos, passando dos 16 bilhões de litros em 2005 para 36,8 bilhões de litros em 2015.

Nos postos de revenda ou distribuidoras, os combustíveis são geralmente armazenados em tanques subterrâneos. A falta de manutenção dos tanques construídos até os anos 80 representa um sério risco de contaminação, uma vez que sua vida útil é de aproximadamente 25 anos (SUGIMOTO, 2004). Nestes cenários, vazamentos simultâneos em tanques de armazenamento de etanol e combustíveis derivados do petróleo (como o óleo diesel) são passíveis de ocorrência, como ilustra a Figura 1.1.

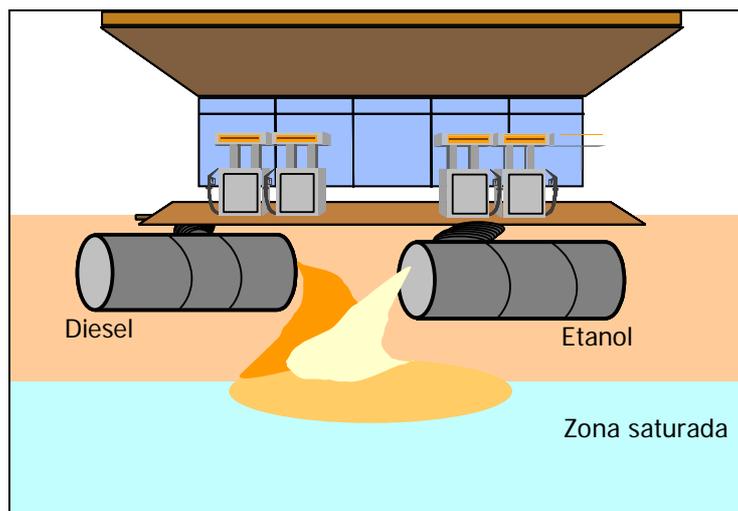


Figura 1.1 – Cenário de vazamento simultâneo de óleo diesel e etanol.

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

Uma vez no ambiente subterrâneo, os combustíveis estão sujeitos a processos naturais, como a dissolução e biodegradação, que atuam na redução da massa, mobilidade e toxicidade dos contaminantes resultando na intemperização das fontes de contaminação. Estudos de laboratório e de campo têm demonstrado que a presença de etanol afeta a intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPA). Os principais efeitos observados pela presença do etanol no comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo são: (i) o aumento das concentrações dos hidrocarbonetos na água subterrânea, chamado efeito co-solvência (CORSEUIL et al., 2004); (ii) redução da sorção dos hidrocarbonetos no solo (ADAM et al., 2002); (iii) consumo de nutrientes e receptores de elétrons devido à degradação preferencial do etanol (ALVAREZ e HUNT, 2002); (iv) intensificação da biodegradação dos hidrocarbonetos dissolvidos no meio após o esgotamento da massa de etanol, provocado pela grande quantidade de biomassa gerada para a degradação do etanol (ALVARES e HUNT, 2002; SCHNEIDER, 2005; NUNES, 2006).

Para a avaliação da intemperização de fontes de contaminação, a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA, 1998) recomenda o cálculo do fluxo de massa para a estimativa da quantidade de massa de contaminantes que é liberada da fonte pelo processo de dissolução e contribui para a contaminação da água subterrânea. O método do fluxo de massa permite avaliar a quantidade de massa que se movimenta, no tempo, através de uma seção de controle (API, 2003). Segundo o Instituto Americano de Petróleo (*American Petroleum Institute* – API, 2003), este método é um meio de estimar o fluxo de massa em uma linha de base transversal ao fluxo da água subterrânea e o tempo necessário para que ocorra a redução da massa de contaminantes na área da fonte. Um outro método utilizado para a avaliação da atenuação natural em áreas contaminadas é baseado no cálculo da massa total dissolvida (NYER et al, 1998) tanto dos contaminantes como dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.

As concentrações remanescentes dos processos de intemperização em áreas contaminadas podem ser avaliadas quanto ao risco que oferecem à saúde humana. As avaliações de risco vêm sendo utilizadas na revisão dos valores alvo de remediação a serem atingidos em áreas contaminadas por petróleo e derivados. A seleção de soluções corretivas baseadas no risco à saúde humana permite direcionar e restringir a coleta de dados àqueles necessários à tomada de decisão e destinar de forma eficiente os recursos humanos e financeiros de modo a alcançar níveis toleráveis de risco e exposição. Esta é uma alternativa adotada para diminuir os impactos decorrentes da limitação tecnológica e dos altos custos da remediação (CASARINI, 2001). Em função dos altos custos das investigações ambientais para avaliação de risco, a tendência mundial é usar valores orientadores pré-estabelecidos (que são bastante conservadores, pois não consideram as especificidades de cada sítio) nas etapas de diagnóstico de áreas contaminadas, monitoramento e prevenção da poluição e remeter a avaliação de risco caso-a-caso para as áreas confirmadamente contaminadas.

Este trabalho faz parte dos estudos que vêm sendo desenvolvidos desde 1994, numa parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) com intuito de avaliar os efeitos do etanol em contaminações subterrâneas por derivados de petróleo. Foram iniciados no ano de 2000 dois experimentos de campo com derramamentos controlados de óleo diesel, na área

experimental da Fazenda Ressacada em Florianópolis/SC. Os dados destes experimentos foram utilizados por KAIPPER (2003) para estudo da influência do etanol na solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos presentes no óleo diesel e também por MAZZUCO (2004) e KULKAMP (2003) para avaliação da atenuação natural dos hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel puro e óleo diesel com etanol. Todo o banco de dados coletados para a caracterização inicial da área experimental e gerados durante mais cinco anos e meio de monitoramentos foram disponibilizados para a realização deste estudo. No presente trabalho, são utilizados os dados referentes aos monitoramentos realizados entre março de 2001 e outubro de 2006, com os seguintes objetivos:

*Objetivo geral:*

Avaliar a intemperização dos hidrocarbonetos de petróleo em fontes de contaminação por óleo diesel, em presença e ausência de etanol.

*Objetivos específicos:*

(i) avaliar a intemperização dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPA) do óleo diesel na água subterrânea, determinando-se a variação temporal do fluxo de massa e da massa dissolvida na área da fonte;

(ii) avaliar a influência do etanol na intemperização dos hidrocarbonetos do óleo diesel, por meio da variação temporal do fluxo de massa e da massa dissolvida na área da fonte;

(iii) analisar a intemperização dos hidrocarbonetos e etanol por meio da variação da massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na área da fonte;

(iv) avaliar a influência do etanol quanto ao efeito co-solvência;

(v) comparar as concentrações dos hidrocarbonetos remanescentes, após 5,8 anos, nas duas fontes de óleo diesel (em presença e ausência de etanol) com padrões de potabilidade e valores orientadores de intervenção utilizados em avaliações de risco à saúde humana em áreas impactadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Características dos contaminantes

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído predominantemente por hidrocarbonetos com cadeias de 10 a 19 átomos de carbono ( $C_{10}$  a  $C_{19}$ ), definido como a fração que é destilada depois do querosene (ATSDR, 1995). A composição do óleo diesel pode variar conforme a fonte do petróleo, processo de refino, tipos e quantidades de aditivos utilizados, podendo conter compostos nitrogenados, sulfurados e oxigenados (LEE et al., 1992). Para o trabalho de KAIPPER (2003) o Laboratório do Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) realizou a caracterização de uma amostra de óleo diesel comercial. O óleo diesel foi caracterizado em relação às propriedades físico-químicas, apresentadas na Tabela 2.1 e hidrocarbonetos presentes. Conforme esta caracterização os hidrocarbonetos saturados estão presentes em maior porcentagem na composição do óleo diesel (74,8% em massa) do que os insaturados. Dos hidrocarbonetos aromáticos totais (24,8%), os monoaromáticos estão presentes em maior quantidade (17,7%) do que os policíclicos aromáticos (7,1%).

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do óleo diesel.

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

Os resultados da caracterização de uma amostra de gasolina comercial brasileira, contendo 22% de etanol em volume, indicaram que a massa percentual dos compostos BTEX é de 11,4% (FERNANDES, 1997). Conforme os trabalhos de KAIPPER (2003) e FERNANDES (1997), os hidrocarbonetos monoaromáticos BTX, estão presentes no óleo diesel (~11% fração molar) em maior quantidade do que na gasolina comercial brasileira (~9% fração molar). A Tabela 2.2 mostra a fração molar para alguns hidrocarbonetos aromáticos presentes no óleo diesel e na gasolina determinadas a partir

do peso molecular (Tabela 2.3), lembrando que a gasolina comercial brasileira contém adição de etanol (~25% em volume), portanto, possui menor quantidade de hidrocarbonetos do que a gasolina pura (KAIPPER, 2003). De acordo com outros autores (MAZZUCO, 2004 e KULKAMP, 2003) não apenas nos casos de acidentes com gasolina, mas também com óleo diesel, os hidrocarbonetos monoaromáticos são os compostos que podem causar maiores impactos, uma vez que estão presentes em maior quantidade e possuem maior coeficiente de solubilidade em água, se comparados aos policíclicos aromáticos. KAIPPER (2003) observou que a classe dos HPA é mais importante no caso de vazamentos com óleo diesel do que na gasolina devido às maiores frações molares presentes na sua composição.

O comportamento dos hidrocarbonetos no ambiente subterrâneo é determinado por suas propriedades físico-químicas, dentre as quais o peso molecular, densidade, polaridade, solubilidade em água, pressão de vapor, constante da Lei de Henry, coeficientes de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e carbono orgânico-água ( $K_{oc}$ ) (SCHWARZENBACH et al., 2003). A Tabela 2.3 mostra as propriedades dos hidrocarbonetos BTEX e HPA presentes no óleo diesel. Como pode ser observado, os policíclicos aromáticos possuem maior número de carbonos do que os monoaromáticos. Em geral, quanto maior o número de átomos de carbono (ou tamanho da molécula) maior peso molecular, maior densidade, menor solubilidade em água e menor pressão de vapor do hidrocarboneto (ASTM, 1995). Portanto, em caso de derramamentos espera-se que os monoaromáticos apresentem maior mobilidade no ambiente subterrâneo do que os HPA. A densidade é a massa de um dado volume de óleo e está associada ao transporte vertical na água subterrânea. Os óleos combustíveis são menos densos que a água, no entanto, sua densidade tende a aumentar com o tempo devido à evaporação da fração leve (FINGAS, 2000). A polaridade está relacionada à presença de cargas positivas e negativas, quanto menor a polaridade (compostos apolares) menor a solubilidade em água (compostos hidrofóbicos). Solubilidade ( $S_w$ ) é a concentração máxima de um soluto em água; para uma mistura de compostos, como o LNAPL (líquido leve de fase não aquosa, em inglês, *light-non-aqueous-phase-liquid*) a solubilidade efetiva ( $S_{ef}$ ) dos hidrocarbonetos é definida em função da fração molar na mistura e da solubilidade aquosa do composto puro. Na Tabela 2.3 são mostradas as concentrações aquosas de equilíbrio (solubilidade efetiva) para alguns hidrocarbonetos

de um óleo diesel comercial adquirido em um posto de serviço de Florianópolis, estas solubilidades foram determinadas experimentalmente ou estimadas pela Lei de Raoult por KAIPPER (2003). Pressão de vapor e constante da Lei de Henry são medidas do potencial de partição da fase líquida de um composto para o ar. A pressão de vapor mede a tendência de um composto à evaporação de acordo com da pressão da fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida pura e a constante da Lei de Henry mede a tendência de partição de um composto dissolvido em água para a fase de vapor (SCHWARZENBACH et al., 2003). O  $K_{ow}$  é a razão entre as concentrações de um composto dissolvidas em octanol e água, representa a tendência do composto de particionar entre uma fase orgânica e uma fase aquosa, quanto maior  $K_{ow}$  mais hidrofóbico é o composto. O  $K_{oc}$  é uma medida do potencial de sorção na fração orgânica presente na matriz do solo, quanto menor  $K_{oc}$  maior o potencial de lixiviação e mobilidade na água subterrânea.

Tabela 2.2 – Frações molares dos hidrocarbonetos no óleo diesel e na gasolina.

<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>Fração Molar no óleo diesel <sup>(a)</sup></b>	<b>Fração Molar na gasolina <sup>(a)</sup></b>
Benzeno	$5,50 \times 10^{-3}$	<sup>(b)</sup> $6,30 \times 10^{-3}$
Tolueno	$3,93 \times 10^{-2}$	<sup>(b)</sup> $3,41 \times 10^{-2}$
Etilbenzeno	$4,54 \times 10^{-2}$	nd
m,p-xileno	$4,14 \times 10^{-2}$	<sup>(b)</sup> $3,59 \times 10^{-2}$
o-xileno	$2,80 \times 10^{-2}$	<sup>(b)</sup> $1,41 \times 10^{-2}$
Xilenos totais	$6,94 \times 10^{-2}$	<sup>(b)</sup> $5,00 \times 10^{-2}$
BTEX	$1,60 \times 10^{-1}$	$9,04 \times 10^{-2}$
Naftaleno	$1,26 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-3}$
Acenaftileno	$2,37 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-4}$
Acenafteno	$3,14 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-4}$
Fluoreno	$1,52 \times 10^{-4}$	nd
Fenantreno	$4,05 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
Antraceno	$1,22 \times 10^{-5}$	nd
Fluoranteno	$1,32 \times 10^{-5}$	nd
Pireno	$2,37 \times 10^{-5}$	nd
Benzo(a)antraceno	$2,07 \times 10^{-5}$	nd
Criseno	$1,52 \times 10^{-5}$	nd
Benzo(b)fluoranteno	$2,30 \times 10^{-6}$	nd
Benzo(k)fluoranteno	na	nd
Benzo(a)pireno	na	nd

Notas: <sup>(a)</sup> Gasolina e óleo diesel comerciais brasileiros adquiridos em um posto automotivo da cidade de Florianópolis; na = não analisado; nd = não detectado. Fonte: KAIPPER (2003); <sup>(b)</sup> Fernandes (1997).

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

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

Fonte: TPHCWG (1997); <sup>(1)</sup> KAIPPER (2003) <sup>(a)</sup> obtidas experimentalmente; <sup>(b)</sup> estimadas pela Lei de Raoult.

## 2.2 Hidrocarbonetos na água subterrânea

Em um sítio contaminado por derivados de petróleo, os hidrocarbonetos podem se apresentar em quatro diferentes estados: dissolvidos na água, sorvidos na matriz do solo, volatilizados na fração gasosa do solo ou como LNAPL (WIEDEMEIER et al., 1999a). O modelo conceitual de um cenário de contaminação por combustíveis derivados de petróleo pode ser representado pelo caso onde ocorre um derramamento superficial e a migração do produto até atingir o lençol freático (Figura 2.1).

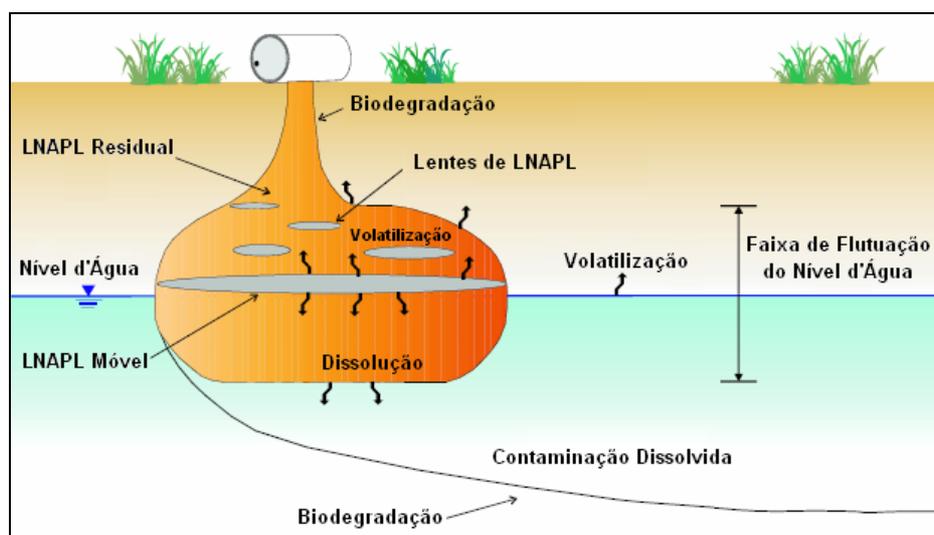


Figura 2.1 – Modelo conceitual de migração e distribuição de LNAPL na subsuperfície. Fonte: Adaptado de AFCEE (1999).

Nos casos de derramamentos coexistem três mecanismos de transporte: escoamento superficial, volatilização para a atmosfera e infiltração na zona não saturada através dos caminhos preferenciais sob forças da gravidade e capilaridade. Sendo menos densa que a água, uma vez que a franja capilar é atingida, a massa de LNAPL tende a flutuar sobre o lençol e pode espalhar-se lateralmente. A migração e distribuição do LNAPL no ambiente são controladas por uma combinação de fatores que incluem: volume derramado, taxa de liberação, área de infiltração, propriedades do LNAPL (ex: densidade, viscosidade, tensões interfaciais), propriedades do solo/aquífero (ex: permeabilidade, granulometria, litologia, estratigrafia) e variações do nível do lençol freático. A migração unidimensional da fase livre de LNAPL num sistema saturado pode ser representada pela Equação 2.1, uma simplificação da Lei de Darcy para migração de fluidos em meios porosos (NEWELL et al., 1995; BEDIANT et al., 1997):

$$v = -\frac{k\rho g}{\mu} \times \frac{dh}{dl} \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde,  $v$  é a velocidade de Darcy (L/T),  $k$  é a permeabilidade intrínseca (L<sup>2</sup>),  $\rho$  é a densidade do LNAPL (M/L<sup>3</sup>),  $g$  é a força da gravidade (L/T<sup>2</sup>),  $\mu$  é a viscosidade absoluta (M/L\*T) e  $dh/dl$  é o gradiente hidráulico da massa de LNAPL (L/L).

A migração vertical e o movimento do LNAPL devido às flutuações do nível freático ocasionam a retenção dos hidrocarbonetos nos interstícios do solo na forma de filmes ou glóbulos entre as fases ar e água, chamada saturação residual (USEPA, 1990). A saturação residual é definida como a fração total do volume de poros ocupados por LNAPL (BEDIENT et al., 1997). Em contato com a fase móvel ou residual de LNAPL, a precipitação e o fluxo da água subterrânea ocasionam a dissolução dos compostos solúveis e a formação de uma pluma de contaminantes dissolvidos (NEWELL et al., 1995). O LNAPL residual atua como uma fonte contínua de contaminantes dissolvidos que pode perdurar por vários anos (JOHNSON e PANKOW, 1992; KAMPBELL et al., 1996). Em seu estudo sobre particionamento de HPA em solos contaminados, ZEMANEK et al. (1997) observaram que os HPA permaneceram predominantemente na fase oleosa residual (de 70 a 95% da massa) com baixas proporções associadas à matéria orgânica do solo e à fase aquosa, sugerindo que a fase residual é o primeiro reservatório para os HPA, devido a sua natureza hidrofóbica.

### 2.2.1 Mecanismos de intemperização da fase LNAPL

O termo intemperismo refere-se ao conjunto de processos naturais, destrutivos e não destrutivos que atuam na redução da massa, persistência, mobilidade e toxicidade dos combustíveis no ambiente. Os principais processos que atuam na intemperização da fase LNAPL (líquido leve de fase não aquosa) são: a dissolução, volatilização e biodegradação. Estes mecanismos são responsáveis pela atenuação dos compostos sorvidos no solo e dissolvidos na água subterrânea (AFCEE, 2003; JOHNSON et al., 1990).

### *Dissolução*

A dissolução é o particionamento dos compostos solúveis do LNAPL para a fase aquosa e é o processo mais importante de decaimento da massa de hidrocarbonetos da fonte e contaminação da água subterrânea. A dissolução da fase residual é influenciada pelos fatores: (i) área superficial do LNAPL exposta ao fluxo da água subterrânea, (ii) dimensão dos glóbulos de LNAPL, (iii) fração molar e solubilidade dos hidrocarbonetos solúveis, (iv) porosidade e velocidade do fluxo da água subterrânea, (v) difusão molecular (BEDIENT et al., 1997; NEWELL et al., 1995; AFCEE, 2003; WIEDEMEIER et al., 1999a). A taxa de dissolução é controlada pela solubilidade efetiva dos hidrocarbonetos. Baseada nos princípios da Lei de Raoult, a solubilidade efetiva ( $S_{we}$ -mg/L) é definida como a concentração aquosa máxima atingida por um contaminante, determinada por sua fração molar presente no LNAPL ( $X_i$ ) e a solubilidade aquosa do contaminante em água ( $S_w$ , em mg/L), Equação 2.2 (BEDIENT et al., 1997). Fatores que influenciam a solubilidade são: pH, temperatura, salinidade, matéria orgânica dissolvida e a presença de co-solventes (NEWELL et al., 1995).

$$S_{we} = X_i S_w \quad \text{Equação 2.2}$$

Devido à redução da fração molar dos hidrocarbonetos mais solúveis, a taxa de dissolução tende a diminuir ao longo do tempo (BEDIENT et al., 1997). Diversos modelos de dissolução foram desenvolvidos por diferentes autores. Os modelos de dissolução são utilizados para descrever o decaimento da massa na fonte. SOGA et al. (2004) discutem sobre a não existência de um modelo para a dissolução de fontes em escala de campo e fazem uma ampla revisão sobre modelos de dissolução e condições de contorno consideradas, como heterogeneidade do meio, morfologia do LNAPL e taxas de transferência. Os modelos que consideram partição em condições de equilíbrio são mais conservadores, pois assumem que a maior concentração dissolvida é atingida quando há o equilíbrio entre as fases LNAPL-água, como o modelo utilizado por CLINE et al. (1991), no qual o coeficiente de dissolução ( $K_{fw}$ ) é definido pela Equação 2.3, onde  $C_f$  é a concentração do hidrocarboneto no combustível (mg/L) e  $C_w$  é a concentração de equilíbrio do hidrocarboneto em água (mg/L).

$$K_{fw} = \frac{C_f}{C_w} \quad \text{Equação 2.3}$$

Outros modelos de dissolução foram desenvolvidos pelos seguintes autores:

(i) NEWELL et al. (1996) consideram que a taxa de variação de massa na fonte segue uma cinética de primeira ordem (Equação 2.4) cujo coeficiente de decaimento da fonte é função do fluxo da água subterrânea (Equação 2.5). Este modelo, chamado *Modelo Caixa* (do inglês, *Box Model*), considera que a fonte tem a geometria de um prisma retangular; onde:  $M(t)$  é a massa remanescente na fonte no tempo  $t$  (M),  $M_0$  é a massa inicial de contaminantes presente na fonte quando  $t=0$  (M),  $K_S$  é o coeficiente de decaimento de massa na fonte por dissolução ( $T^{-1}$ ),  $Q$  é a vazão da água subterrânea através da área da fonte, considerada constante ( $L^3/T$ ),  $C_0$  é a concentração de saturação na interface LNAPL-água ( $M/L^3$ ).

$$M(t) = M_0 e^{-K_S t} \quad \text{Equação 2.4}$$

$$K_S = \frac{QC_0}{M_0} \quad \text{Equação 2.5}$$

(ii) SEAGREN et al. (1994), cujo modelo considera o aumento da dissolução provocado pela biodegradação na região da fonte, além do transporte advectivo e dispersivo (Equação 2.6), onde:  $v_x$  é a velocidade intersticial da água subterrânea na direção  $x$  ( $L/T$ ),  $\partial C / \partial x$  é o gradiente de concentração na direção do fluxo ( $M/L^4$ ),  $v_x * (\partial C / \partial x) = J$  que é o fluxo de massa,  $\partial C / \partial z$  é o gradiente de concentração normal à interface de fluxo ( $M/L^4$ ),  $K_{BI}$  é o coeficiente da cinética de biodegradação de primeira ordem ( $T^{-1}$ ),  $C$  é a concentração do contaminante ( $M/L^3$ ),  $D_z$  é o coeficiente de dispersão transversal.

$$v_x \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) - K_{BI} C \quad \text{Equação 2.6}$$

### *Biodegradação*

A biodegradação é o mecanismo destrutivo mais importante na atenuação (WIEDEMEIER et al., 1999a), no entanto, as altas concentrações encontradas na fonte representam um ambiente hostil para a sobrevivência de microorganismos, de modo que a biodegradação efetiva está relacionada às zonas de periferia, sendo limitada pela taxa de dissolução (AFCEE, 2003). Outros fatores limitantes da biodegradação na fase LNAPL são: a disponibilidade de nutrientes, oxigênio e outros receptores de elétrons, pH, umidade, pressão osmótica e área de interface disponível para transferência de massa (HULING e WEAVER, 1991; YANG et al., 1995). Apesar dos fatores limitantes, alguns trabalhos têm demonstrado a ocorrência de biodegradação na fase dissolvida da fonte, observando com isto o incremento da taxa de dissolução devido ao aumento do gradiente de concentração na região da fonte (SEAGREN et al., 1994; YANG e McCARTY, 2000) e aumento da dessorção de compostos orgânicos biodegradáveis (RIJNAARTS et al., 1990; GUERIN et al., 1992).

### *Volatilização*

Volatilização é o particionamento de um composto das fases sólida ou líquida para a fase gasosa. Como regra geral, compostos cuja constante da Lei de Henry é maior do que  $10^{-3}$  são considerados voláteis. No ambiente subterrâneo os fatores que influenciam a volatilização são: pressão de vapor, temperatura, umidade e porosidade do solo, concentração do contaminante no LNAPL. Nas condições naturais a volatilização é limitada pelo processo de difusão, por meio do qual o vapor de contaminantes é transportado da interface LNAPL-ar para regiões de baixa concentração. Os compostos orgânicos podem volatilizar a partir da fase aquosa ou da fase LNAPL. A partição da fase aquosa para o ar é descrita pela Lei de Henry (Equação 2.7) onde a tendência das moléculas volatilizarem é proporcional a concentração na fase aquosa. CHIANG et al. (1989) demonstraram que menos de 5% da massa de BTEX dissolvida é perdida para a fase gasosa do solo. Em função disto, o efeito da volatilização na redução do contaminante dissolvido geralmente pode ser desprezado (WIEDEMEIER et al., 1999a). Para os compostos na fase LNAPL a volatilização é melhor descrita pela Lei de Raoult, segundo a qual a tendência de partição de um

hidrocarboneto é governada pela pressão de vapor de um hidrocarboneto na mistura, determinada conforme a Equação 2.8 (BEDIENT et al., 1997; AFCEE, 2003).

$$C_a = H \times C_w \quad \text{Equação 2.7}$$

$$P_a = X_a P_0^a \quad \text{Equação 2.8}$$

Onde,  $C_a$  é a concentração na fase gasosa (atm),  $H$  é a constante da Lei de Henry (atm.m<sup>3</sup>/mol) e  $C_w$  é a concentração na fase aquosa (mol/m<sup>3</sup>).  $P_a$  é a pressão de vapor do hidrocarboneto “a” presente no LNAPL (atm),  $X_a$  é a fração molar do hidrocarboneto “a” no LNAPL e  $P_0^a$  é a pressão de vapor do hidrocarboneto “a” puro (atm).

Além dos mecanismos de intemperização discutidos, outros fatores influenciam a redução das fases livre e residual de LNAPL, como: (i) espessura da camada de hidrocarbonetos: influencia a dissolução do LNAPL, sendo que quanto maior a espessura da camada mais lenta é a remoção dos compostos da fonte; (ii) velocidade da água subterrânea: as áreas onde a velocidade é mais alta apresentam maior remoção da fase móvel; (iii) solo e matriz do aquífero: que influenciam na distribuição e migração do LNAPL devido à porosidade, grau de saturação dos poros, pressão capilar, mineralogia e presença de carbono orgânico; (iv) distância da área da fonte, presume-se que a remoção dos hidrocarbonetos é maior na periferia do que na região central da fonte (AFCEE, 2003).

### 2.2.2 Mecanismos de intemperização da fase dissolvida

Uma vez dissolvidos na água subterrânea, os contaminantes estão sujeitos aos processos de (i) transporte: advecção, dispersão hidrodinâmica, sorção e retardo que influenciam na variação espacial e temporal das concentrações na fase dissolvida e (ii) transformação: biodegradação (BEDIENT et al., 1997). A Figura 2.2 representa o comportamento dos contaminantes sob influência do transporte e transformação para fontes em pulso e fontes contínuas.

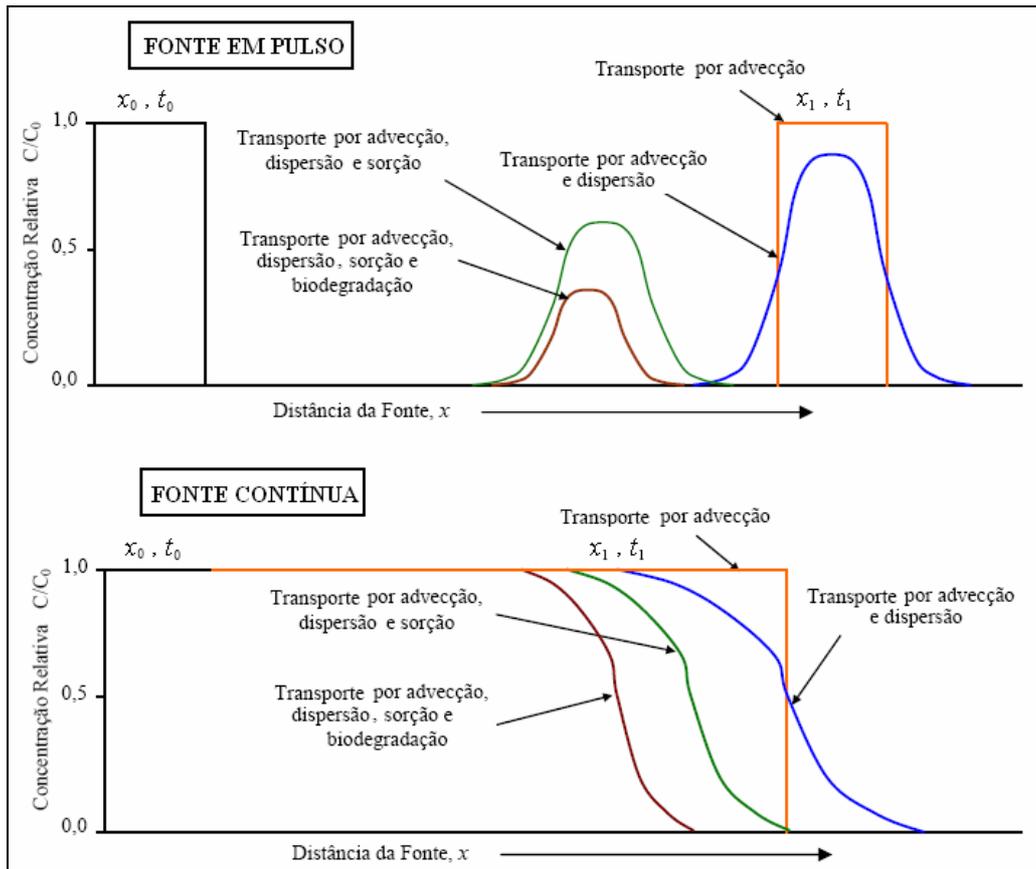


Figura 2.2 – Curvas de concentração de contaminantes sob influência de transporte e transformação (representação unidimensional de fluxo em pistão).  
 Fonte: WIEDEMEIER et al. (1999a).

A Equação 2.9 é a representação matemática unidimensional do balanço de massa que inclui o transporte e transformação dos contaminantes na fase dissolvida (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[ D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \lambda C$$

↑ retardo
↑ advecção

↓
↓
↓

variação da concentração em função do tempo      dispersão      biodegradação

Equação 2.9

Onde  $C$  é a concentração dissolvida do contaminante,  $t$  é o tempo,  $R$  é o fator de retardo,  $Dx$  é a dispersão hidrodinâmica,  $x$  é a distância na direção preferencial do fluxo,  $\lambda$  é o coeficiente de biodegradação.

### *Advecção*

Advecção é o principal mecanismo de migração dos contaminantes na água subterrânea (SCHNOOR, 1996); representa o movimento do soluto com o fluxo, de acordo com a velocidade linear média ( $v_x$ ), que pode ser determinada pela Lei de Darcy (Equação 2.10) e depende das características do aquífero: condutividade hidráulica ( $K$ ), porosidade efetiva ( $\eta_e$ ) e gradiente hidráulico ( $dH/dL$ ) (FETTER, 1994).

$$v_x = \frac{K}{n_e} \times \frac{dH}{dL} \quad \text{Equação 2.10}$$

### *Dispersão hidrodinâmica*

A dispersão hidrodinâmica engloba a *difusão molecular* e a *dispersão mecânica* (FETTER, 1994), e causa espalhamento vertical, transversal e longitudinal da pluma, reduzindo a concentração do soluto (WIEDEMEIER et al., 1999a). A Equação 2.11 representa a dispersão hidrodinâmica para o fluxo unidimensional; onde,  $D_x$  é o coeficiente longitudinal de dispersão hidrodinâmica,  $\alpha_x$  é a dispersividade longitudinal,  $v_x$  é a velocidade média da água subterrânea e  $D^*$  é a difusão molecular.

$$D_x = \alpha_x v_x + D^* \quad \text{Equação 2.11}$$

A *difusão molecular* é o transporte de massa das regiões da alta para regiões de mais baixa concentração, como resultado do movimento translacional, vibracional e rotacional das moléculas num fluido (SCHNOOR, 1996). É um processo molecular que depende das propriedades do contaminante e do gradiente de concentração e independe da velocidade do fluxo. Geralmente não é significativo diante da dispersão mecânica (WIEDEMEIER et al., 1999a). No meio poroso, a difusão só pode ocorrer nos poros abertos devido ao bloqueio dos caminhos disponíveis pela presença dos grãos (FETTER, 1994).

A *dispersão mecânica* é definida como o espalhamento do contaminante resultante das variações locais de velocidade (DOMENICO e SCHWARTZ, 1990), cuja principal causa é a heterogeneidade do meio poroso (WIEDEMEIER et al., 1999a). São três os principais processos responsáveis pela dispersão: (i) variação da velocidade entre poros de diferentes tamanhos, a velocidade do fluxo através de poros maiores é mais baixa do que nos poros menores; (ii) tortuosidade, ou comprimento do caminho de fluxo, quanto maior o caminho percorrido, menor é a velocidade linear média do contaminante; (iii) fricção num poro individual, a água que passa pelo centro de um poro sofre menos fricção do que aquela que passa pelas bordas, em contato com os grãos, portanto se move mais rapidamente (FETTER, 1994). Matematicamente, a dispersão mecânica é descrita em função da dispersividade longitudinal ( $\alpha_x$ ) e da velocidade média da água subterrânea ( $v_x$ ). A dispersividade é uma característica do meio poroso, representa o espalhamento do contaminante dado um determinado comprimento de pluma. O método mais confiável para a determinação da dispersividade é o uso de um traçador. No entanto, devido ao tempo necessário e custos de monitoramento, a dispersividade longitudinal é usualmente determinada com o uso de fórmulas empíricas.

#### *Sorção e retardo*

Sorção são as reações químicas reversíveis pelas quais contaminantes dissolvidos particionam da água subterrânea e aderem às partículas da matriz do solo, principalmente argilominerais e carbono orgânico, que no caso dos compostos orgânicos tende a controlar as reações de sorção. Devido à estrutura apolar dos hidrocarbonetos a sorção geralmente ocorre por ligações hidrofóbicas, onde o composto tende a particionar para a matriz do solo, que é menos polar do que a molécula da água (WIEDEMEIER et al., 1999a). As reações de sorção resultam no retardo da velocidade de transporte do contaminante em relação ao fluxo advectivo e na redução das concentrações dissolvidas. Nas equações de transporte, a sorção pode ser expressa pela Equação 2.12 (BEDIENT et al., 1994); onde:  $v_x$  é a velocidade linear da água subterrânea,  $v_c$  é a velocidade de migração do contaminante,  $\rho_b$  é a densidade aparente do aquífero,  $K_d$  é o coeficiente de distribuição ( $K_d=C_s/C_w$ ) e  $n_e$  é a porosidade efetiva. O coeficiente de distribuição  $K_d$  também pode ser definido em função da fração de

carbono orgânico no solo ( $f_{oc}$ ) e do coeficiente de sorção ( $K_{oc}$ , determinado experimentalmente), conforme Equação 2.13:

$$R = \frac{v_x}{v_c} = 1 + \frac{\rho_b K_d}{n_e} \quad \text{Equação 2.12}$$

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad \text{Equação 2.13}$$

A reação inversa da sorção é a dessorção, um termo que descreve a dissociação de uma molécula sorvida e seu retorno para a fase aquosa. O comportamento do processo de dessorção (taxa e extensão) pode não ser o reverso do comportamento observado na sorção (BEDIENT et al., 1997). A sorção não é um mecanismo de remoção de massa, pois para alguns compostos, a taxa de dessorção é tão lenta que a liberação de massa pode ser considerada contínua (WIEDEMEIER et al., 1999a).

#### *Biodegradação dos hidrocarbonetos na fase dissolvida*

É o principal processo de redução da massa de contaminantes no ambiente, consiste de reações de oxidação-redução mediadas por microrganismos. Praticamente todos os hidrocarbonetos de petróleo podem ser biodegradados em condições aeróbias e anaeróbias. Além da redução da massa total de hidrocarbonetos, outras evidências da ocorrência de biodegradação são: (i) consumo dos receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, nitrato, Fe III, sulfato e dióxido de carbono), (ii) formação de subprodutos metabólicos (Fe II e metano), (iii) variação dos parâmetros geoquímicos, como alcalinidade e potencial de oxidação-redução (WIEDEMEIER et al., 1999b).

A biodegradação é governada pela transferência de elétrons dos doadores (hidrocarbonetos) para os receptores. A energia produzida por estas reações é quantificada pela energia livre de Gibb's ( $\Delta G^\circ$ ). O consumo dos receptores de elétrons é baseado na quantidade de energia liberada das reações redox, segundo ordem crescente de liberação de energia: oxigênio > nitrato > Fe III > sulfato > dióxido de carbono. Apesar de a nitrato redução produzir mais energia do que a respiração aeróbia, o oxigênio é tóxico para as bactérias anaeróbias obrigatórias em concentração superior a 0,5 mg/L, por isto, a redução do nitrato só ocorre após o esgotamento do oxigênio

(WIEDEMEIER et al., 1999a). A Figura 2.3 é uma ilustração das zonas de degradação, de acordo com a ordem preferencial de consumo dos receptores de elétrons.

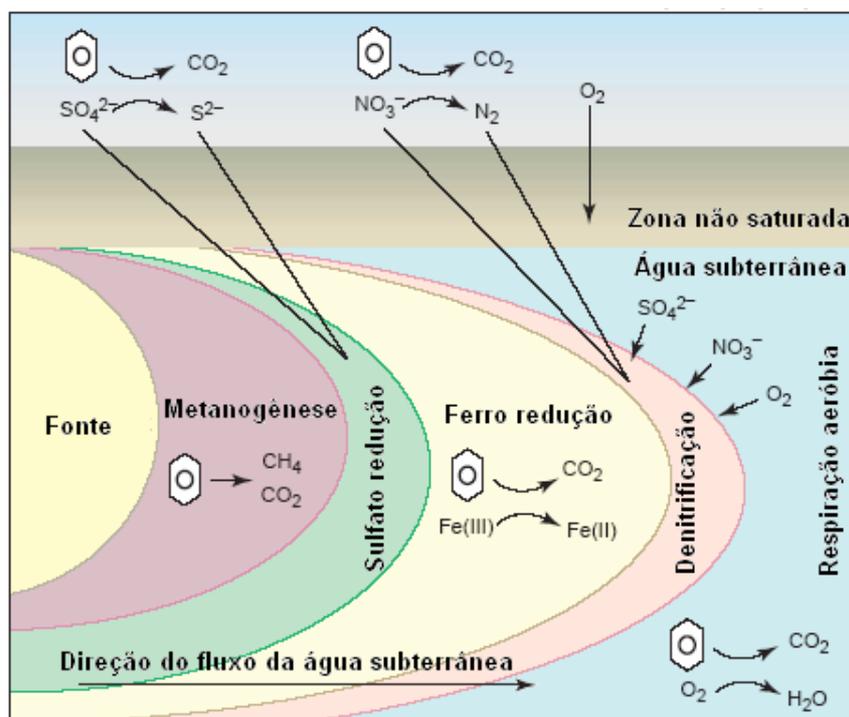


Figura 2.3 – Zonas de biodegradação de acordo com a ordem de consumo dos receptores de elétrons.  
Fonte: LOVLEY, 2001.

O potencial de oxidação-redução (Eh) é uma medida da atividade de elétrons e um indicativo da tendência relativa de uma solução em aceitar ou transferir elétrons. O Eh está relacionado ao  $\Delta G^\circ$  sendo utilizado para a comparação da energia liberada pelas reações e a disponibilidade dos receptores de elétrons. A alcalinidade total é um indicativo da capacidade da água subterrânea para neutralizar um ácido. Em geral, as reações de biodegradação dos hidrocarbonetos provocam aumento da alcalinidade total, que é mais pronunciada nas fases de respiração aeróbia, nitrato redução, ferro redução e sulfato redução. O aumento da alcalinidade deve-se à produção de  $\text{CO}_2$  durante a biodegradação. A alcalinidade é resultado da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de elementos como cálcio, magnésio, sódio, potássio ou amônia. Estas espécies resultam da dissolução de rochas provocada pelo ácido carbônico formado a partir do  $\text{CO}_2$ . A Tabela 2.4 mostra a tendência de variação das concentrações dos contaminantes, receptores de elétrons, subprodutos metabólicos e alcalinidade devido à biodegradação. Nesta tabela também são apresentados o potencial de oxidação-redução

(Eh) e a energia livre de Gibb's ( $\Delta G^\circ$ ) liberada nas reações de oxidação de cada receptor, correspondente à oxidação do benzeno, em kJ/mole (WIEDEMEIER et al., 1999a). Na presença de etanol, o acetato é produzido como resultado da biodegradação anaeróbia do álcool (POWERS et al., 2001a). Além disto, o acetato também está relacionado à degradação fermentativa de compostos orgânicos, como produto intermediário (ABRAMS e LOAGUE, 2000).

Tabela 2.4 – Tendência de variação dos indicadores de biodegradação.

<b>Analito</b>	<b>Reação</b>	<b>Tendência de variação</b>	<b>Eh (mV)</b>	<b><math>\Delta G^\circ</math> (kJ/mole)</b>
BTEX e HPA	-	diminuição	-	-
Oxigênio dissolvido	Respiração Aeróbia	diminuição	+820	-3202
Nitrato	Nitrato Redução	diminuição	+740	-3245
Ferro II	Redução Ferro III	aumento	-50	-2343
Sulfato	Sulfato Redução	diminuição	-220	-514
Metano	Metanogênese	aumento	-240	-136
Alcalinidade	Respiração Aeróbia Nitrato Redução Ferro Redução Sulfato Redução	aumento	-	-

Segundo CHAPELLE (2001) a biodegradação de hidrocarbonetos com mais de um anel aromático obedece a mecanismos análogos à degradação dos monoaromáticos e os microorganismos capazes de degradar os HPA são amplamente encontrados nos solos. No entanto, quanto maior o número de anéis, maior é o potencial recalcitrante, e menor é a taxa de degradação. BOCKELMANN et al. (2001) estimaram as taxas de atenuação dos hidrocarbonetos segundo cinéticas de primeira ordem usando fluxo de massa, para os BTEX as taxas de atenuação variaram entre  $1,4 \times 10^{-2}$  e  $1,3 \times 10^{-1}$  dia<sup>-1</sup>, enquanto para os HPA variaram entre  $3,7 \times 10^{-3}$  e  $3,1 \times 10^{-2}$  dia<sup>-1</sup>.

### 2.2.3 Influência do etanol

Diversos estudos têm demonstrado que o etanol influi no comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo desde a migração na zona não saturada, espalhamento na franja capilar até a dissolução na água e biodegradação. Algumas propriedades físico-químicas que influenciam o comportamento do etanol no ambiente são apresentadas na Tabela 2.5. Os principais efeitos decorrentes da mistura do etanol aos combustíveis derivados do petróleo são discutidos em seguida.

Tabela 2.5 – Propriedades físico-químicas do etanol.

Propriedades	Etanol
Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Peso Molecular (g/mol)	46,0
Densidade relativa (a 20°C, em mg/L)	0,79
Pressão de vapor (a 25°C, em mmHg)	49-56,5
Ponto de Ebulição (°C)	78,5
Solubilidade em água (a 20°C, em mg/L)	infinita
Constante da Lei de Henry (adimensional)	2,52×10 <sup>-4</sup>

Fonte: GOVERNORS' ETHANOL COALITION (1999).

(1) Devido a sua polaridade, o etanol tende a particionar para a fase aquosa do solo provocando aumento da saturação do solo, redução da tensão superficial da água e tensão interfacial LNAPL-água, e redução das forças capilares. Isto resulta na *redução da retenção do LNAPL na zona não saturada*, que tende a migrar até atingir a franja capilar e espalhar-se lateralmente (McDOWELL e POWERS, 2003).

(2) O etanol afeta as relações de equilíbrio *aumentando as concentrações de saturação dos hidrocarbonetos na água, chamado efeito de co-solvência*, que é resultado da redução da polaridade da fase aquosa (GROVES, 1988; PINAL et al., 1990). Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são relativamente imiscíveis em água enquanto o etanol é completamente miscível na gasolina e em água. Dependendo da concentração de etanol disponível no meio, gasolina e água podem tornar-se completamente miscíveis formando um líquido de fase única (POWERS et al., 2001b). Experimentos realizados por CORSEUIL et al. (2004) verificaram o aumento da solubilidade do benzeno (29%), tolueno (34%), o-xileno (80%), naftaleno (135%) e fenantreno (230%) para uma mistura de óleo diesel comercial e 20% de etanol (em volume), este resultado demonstra a importância do efeito co-solvência para os hidrocarbonetos mais hidrofóbicos do diesel, os policíclicos aromáticos.

(3) A presença de etanol na água subterrânea provoca *redução da sorção* dos hidrocarbonetos devido à redução da polaridade da fase aquosa. Como resultado deste efeito, POWERS et al. (2001a) verificaram a *redução do retardo* das concentrações de BTEX e o provável aumento da extensão das plumas de contaminação. Em experimentos de coluna, ADAM et al. (2002) verificaram que a adição de 5% de etanol ao óleo diesel provocou aumento da migração vertical e, a adição de etanol na

concentração aquosa de 50% provocou completa eluição dos hidrocarbonetos aromáticos do diesel retido na coluna.

(4) Devido à sua constituição simples, o etanol é biodegradado preferencialmente em relação aos demais hidrocarbonetos, tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias, causando o consumo de oxigênio e dos demais receptores de elétrons disponíveis (CORSEUIL et al., 1998; POWERS et al., 2001a; ALVAREZ e HUNT, 2002; CORSEUIL e KULKAMP, 2003). A principal consequência deste efeito é o aumento da extensão das plumas na fase dissolvida (de 25 a 150%) devido à *redução das taxas de degradação dos hidrocarbonetos* (McDOWELL e POWERS, 2003; LOVANH et al., 2002).

(5) Quando presente na água subterrânea o etanol atua como fonte de carbono e energia estimulando o *crescimento de populações microbianas* tanto aeróbias quanto anaeróbias, inclusive capazes de degradar compostos BTEX (ALVARES e HUNT, 2002). Em um experimento de campo com gasolina comercial brasileira (24% de etanol), FERNANDES (2002) obteve para o benzeno um coeficiente de biodegradação  $0,53 \text{ ano}^{-1}$ . Mais tarde, após o esgotamento do etanol na área, NUNES (2006) verificou o aumento da taxa de degradação do benzeno para  $0,84 \text{ ano}^{-1}$ . No mesmo experimento, SCHNEIDER (2005), estudando o intemperismo da fonte, verificou para o benzeno o aumento no coeficiente de decaimento de massa da fonte por dissolução de  $0,05 \text{ ano}^{-1}$  na presença de etanol para  $0,92 \text{ ano}^{-1}$  após o esgotamento do etanol. O incremento das taxas de dissolução e biodegradação dos hidrocarbonetos foi atribuído à geração de biomassa durante a fase de degradação do etanol.

### **2.3 Métodos para avaliação da intemperização**

Para avaliação dos processos de intemperização têm sido utilizados os seguintes indicadores: (i) decaimento da massa dos contaminantes ao longo do tempo; (ii) dados hidrogeoquímicos, como consumo dos receptores de elétrons e geração de subprodutos metabólicos; (iii) dados microbiológicos que demonstrem a ocorrência de biodegradação e estimativa das taxas de biodegradação (WIEDEMEIER et al., 1999a).

A análise do intemperismo por meio de correlação poço a poço ao longo do tempo apresenta algumas dificuldades como (i) o comportamento diferenciado dos poços, devido às condições hidrodinâmicas do entorno, (ii) a continuidade das análises nos poços ao longo do tempo, (iii) sistematização dos resultados de concentração medidos ao longo do tempo (NUNES, 2006). Por isto, são indicados outros métodos que levam em consideração um maior número de poços e/ou não dependam das variáveis hidrodinâmicas (NYER et al., 1998), como os seguintes métodos: (i) fluxo de massa dos contaminantes e (WIEDEMEIER et al., 1998) (ii) métodos geoestatísticos e interpoladores determinísticos (COOPER e ISTOK, 1988; KITADINIDIS, 1996; REED, 2004). Além disto, podem ser utilizados modelos matemáticos de simulação para avaliação da atenuação natural.

#### *Fluxo de massa*

O cálculo do fluxo de massa é recomendado para a avaliação da atenuação natural, determinação de taxas de degradação e necessidade de ações corretivas (USEPA, 1998 e API, 2003). Diversos autores têm utilizado este método em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, como BORDEN et al. (1997), KAO e WANG (2000), para determinar os coeficientes cinéticos de biodegradação dos compostos na fase dissolvida para áreas contaminadas com gasolina e MTBE. SOGA et al. (2004) utilizaram o método para avaliar a eficiência de tecnologias de remediação da fonte e SCHNEIDER (2005), para estudar o intemperismo de uma fonte de contaminação com gasolina comercial brasileira (contendo 24% de etanol).

#### *Interpoladores espaciais*

Os interpoladores espaciais são utilizados para a construção de mapas de distribuição espacial e temporal dos contaminantes, receptores de elétrons e produtos metabólicos que evidenciam a ocorrência de biodegradação e para o cálculo da massa dissolvida numa determinada área (WIEDEMEIER et al., 1999a; REED, 2004). Seu uso justifica-se pela busca de métodos independentes das variáveis hidrodinâmicas do aquífero e que utilizem o maior número de dados de campo disponíveis. COOPER e ISTOK (1988) desenvolveram um método para o cálculo da massa a partir da interpolação de concentrações utilizando a krigagem ordinária (método geoestatístico). Para estudo da dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos

metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol, NUNES (2006) adaptou o método probabilístico desenvolvido por COOPER e ISTOK (1988) para o método das mínimas curvaturas (determinístico) que não depende da normalidade dos dados.

#### *Modelos matemáticos de simulação*

Modelos numéricos são utilizados para avaliação dos processos de atenuação natural de contaminantes em meios porosos saturados e permitem simular os efeitos da advecção, dispersão, sorção, biodegradação e da redução massa na fonte. Geralmente os modelos são baseados em balanços de massa, na equação da continuidade e na Lei de Darcy, e acomodam equações diferenciais que descrevem o fluxo da água subterrânea e o transporte de soluto no aquífero. Além das simulações de transporte e destino dos contaminantes, alguns modelos também têm sido utilizados em avaliações de riscos à saúde humana, por exemplo: *Bioscreen*, *RBCA Tool Kit for Chemical Releases*, *Risc 4*, *Modflow*, *Bioplume III* e *MT3D* (WIEDEMEIER et al., 1999b).

No Brasil, está em desenvolvimento o software SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) como resultado de uma parceria entre a UFSC e Petrobras, com colaboração da empresa de softwares ESSS. O SCBR é um modelo matemático bidimensional para simulação do transporte e degradação de compostos químicos dissolvidos na água subterrânea e permite a avaliação de risco em áreas impactadas. Como resultados, o modelo apresenta o mapa vetorial (campo de velocidades) do fluxo da água subterrânea, carga hidráulica, variação da concentração dos contaminantes ao longo do tempo, variação do volume da fonte de contaminantes, a visualização bidimensional da evolução da pluma no tempo e mapas de risco. O SCBR se diferencia dos demais modelos, pois, nos casos onde o etanol está presente considera sua influência no transporte e na cinética de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo (UFSC, 2006).

## **2.4 Avaliação do risco à saúde humana**

O óleo diesel é composto por hidrocarbonetos de variadas concentrações e características físico-químicas que interferem na sua mobilidade e toxicidade. Devido ao potencial carcinogênico e mutagênico destes compostos a EPA determinou, a nível

mundial, a inclusão de 16 HPA na lista dos contaminantes orgânicos prioritários (ATSDR, 2006). A Tabela 2.6 mostra o sistema de classificação dos compostos químicos segundo as evidências de carcinogenicidade em humanos e animais, utilizada pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA, 1986), e a classificação dos 13 hidrocarbonetos estudados neste trabalho segundo este sistema (USEPA, 2007; IARC, 1999).

Tabela 2.6 – Classificação de compostos segundo o potencial carcinogênico.

<b>Grupo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Hidrocarbonetos</b>
Grupo A	Carcinogênico humano	Benzeno
Grupo B	Provável carcinogênico humano	-
Grupo B1	Os dados disponíveis são limitados em relação a humanos	-
Grupo B2	Evidências suficientes para animais e inadequadas ou inexistentes para humanos	Benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno
Grupo C	Possível carcinogênico humano	Naftaleno
Grupo D	Não classificável como carcinogênico humano	Tolueno, etilbenzeno, xilenos, acenaftileno, fluoreno, antraceno, fluoranteno, pireno
Grupo E	Evidência de não carcinogênico para humanos	-

A composição do óleo derramado no ambiente sofre alterações provocadas pelos processos de transporte e degradação (ASTM, 1995). Por este motivo a USEPA (1989) recomenda que a avaliação de risco seja realizada para cada composto individualmente, evitando a superestimação do risco da contaminação, o que provoca aumento dos custos de remediação sem a proporcional melhoria da qualidade ambiental. Baseados em estudos de caso para avaliar a eficiência de tecnologias de remediação em fontes de contaminação, SOGA et al. (2004) sugeriram que a porcentagem de massa removida não é um bom indicador da eficiência de remediação e propuseram que a eficiência seja estimada em termos da concentração de contaminante dissolvido na pluma gerada por transferência de massa da fonte. Deste modo, a eficiência da remediação seria avaliada conforme a redução do risco alcançada.

As metodologias de análise de risco são diferenciadas nas que usam valores orientadores pré-estabelecidos e nas que empregam avaliação de risco caso-a-caso. As avaliações caso-a-caso demonstram ter uma relação custo/benefício desfavorável para

recuperação de áreas contaminadas, a exemplo das usadas pelos Estados Unidos no Programa “Superfund” (CETESB, 2001). Por outro lado, o uso de valores orientadores não considera a especificidade de cada área, como o uso e ocupação do solo e hidrogeologia, que definem os receptores e caminhos de exposição. A tendência mundial é adotar métodos intermediários, usando os valores orientadores nas etapas de diagnóstico, monitoramento e prevenção, e remeter a avaliação de risco caso-a-caso para as áreas confirmadamente contaminadas. A Holanda foi o primeiro país a formalizar um programa para avaliação de contaminação, a partir da formulação da “Lista Holandesa”, uma lista de valores orientadores utilizada nas avaliações de risco em áreas contaminadas. Os valores orientadores são derivados de modelagens de avaliação de risco e consideram os efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos, sendo utilizados para enquadrar o solo e as águas subterrâneas em níveis de qualidade (CASARINI et al., 2001).

No Brasil, a metodologia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, elaborada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2001), baseia-se em etapas seqüenciais, e também faz uso de uma lista de valores orientadores para diagnosticar a necessidade de proceder à avaliação de risco específica para o local. A lista dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo foi elaborada sobre o princípio da “aptidão para o uso” e propõe três níveis de valores orientadores: (i) valor de referência de qualidade, (ii) valor de prevenção e (iii) valor de intervenção (CETESB, 2005). O valor de intervenção indica o limite de contaminação acima do qual, existe risco potencial de efeito danoso à saúde humana; é utilizado em caráter corretivo e para indicar a necessidade de avaliação de risco específica para local.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido a partir de dados obtidos com o monitoramento de dois experimentos de campo. Ambos os experimentos foram idealizados a fim de simular derramamentos subsuperficiais de óleo diesel num posto de abastecimento, sendo um deles sob influência de etanol. A avaliação da intemperização das fontes e da atenuação natural dos derramamentos de óleo diesel em presença e ausência de etanol vem sendo estudada por meio do monitoramento das concentrações dos hidrocarbonetos de petróleo, etanol, brometo (utilizado como traçador), receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.

#### 3.1 Experimentos de campo

A área utilizada para este trabalho pertence à Universidade Federal de Santa Catarina e está localizada no sul da ilha do município de Florianópolis, no bairro Tapera, próximo ao aeroporto Hercílio Luz, na Fazenda Experimental da Ressacada.

##### 3.1.1 Características da área experimental

A caracterização da área experimental apresentada neste item (3.1.1) consiste na compilação das informações disponíveis em trabalhos realizados anteriormente na Fazenda Experimental da Ressacada por diversos autores.

##### *Geologia e relevo*

Sondagens realizadas para construção de 4 piezômetros (profundidade 3m) revelaram o seguinte perfil de sedimentos: i) 0-0,40m, pacote silto-argilo-arenoso, com alta concentração de matéria orgânica; ii) 0,40-0,90m, pacote arenoso-siltoso; iii) 0,90-1,40m, pacote arenoso fino; iv) 1,20-3,0m, pacote arenoso fino, com fragmentos de conchas calcáreas e grãos grosseiros de quartzo (ESTEVES, 2002). Na área experimental o relevo é plano, com declividades que variam de 0 a 3%; as cotas variam entre -0,10 e 0,50m em relação ao nível do mar.

##### *Geoquímica e Hidroquímica*

Para caracterização geoquímica da água subterrânea foram coletadas amostras de solo saturado para análise do teor de carbono orgânico total e nutrientes. As análises

foram realizadas no laboratório da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). O aquífero possui baixo teor de carbono orgânico (0,06%) e baixas concentrações de nutrientes. Os elementos analisados e as concentrações médias encontradas nas amostras de solo foram: cálcio-0,2mg/L; magnésio-0,1mg/L; manganês-0,7ppm; alumínio-0,4Cmol/dm<sup>3</sup>; potássio-5ppm; sódio-traços; ferro total-0,035%; cobre-0,005ppm; enxofre-0,01% (FERNANDES, 2002). Para análise dos parâmetros hidroquímicos indicadores da biodegradação foram coletadas amostras da água subterrânea, apresentando os seguintes resultados: temperatura (17-24°C); pH (5,0-5,3); potencial de oxidação-redução (+32 a +169mV); oxigênio dissolvido (5-8mg/L); nitrato (0,05-0,137mg/L); sulfato (0,3-4,3mg/L); sulfeto (0,006-0,014mg/L); Fe II (0-1,64mg/L); fosfato (0,05-0,54mg/L); metano (<0,01mg/L) e alcalinidade (4-30 mg/L).

### *Hidrogeologia*

Sondagens a percussão e análise granulométrica indicaram que a camada superficial é de areia marrom acinzentada e a camada de subsuperfície é de areia fina cinza, com granulometria uniforme, com teor de silte e argila menor que 5%. A porosidade efetiva do solo saturado ( $n_e$ ) é igual a 20%, conforme análise realizada no Laboratório de Solos da UFSC. A condutividade hidráulica média é de  $6,6 \times 10^{-5}$  cm/s, obtida de 3 ensaios de carga em níveis variados em uma área experimental próxima (ensaios realizados por Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda).

### *Fluxo da água subterrânea*

Estudos do Departamento de Ciências Agrárias da UFSC indicaram que o aquífero é livre e o fluxo regional da água subterrânea é radial devido à localização das águas superficiais e dos sistemas de drenagem (Figura 3.1) que servem como áreas de descarga do aquífero em períodos de estiagem e recarga em períodos de precipitação (AMORIM, 2004). Em novembro de 2000, o fluxo da água subterrânea foi determinado por estudos de geofísica, com uso do método do Potencial Espontâneo em três piezômetros multiníveis alocados entorno da área experimental (ESTEVEZ, 2002). Este levantamento indicou o deslocamento preferencial do fluxo na direção de Leste-Oeste. No entanto, após monitoramento contínuo do nível d'água nos piezômetros (maio/2001

a abril/2002) e das concentrações do traçador brometo de potássio observou-se que a direção preferencial do fluxo da água subterrânea é no sentido Nordeste-Sudoeste.

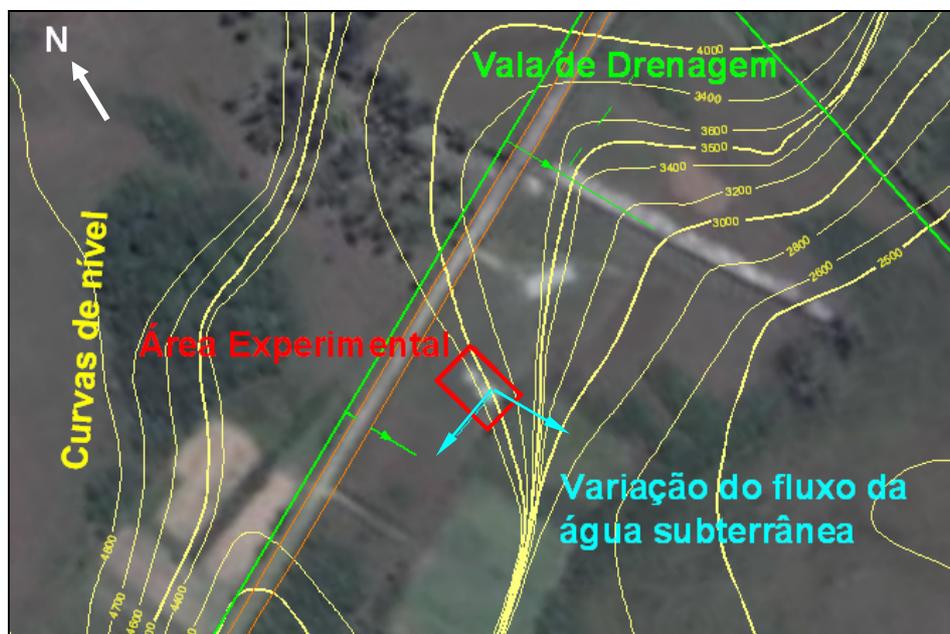


Figura 3.1 – Curvas de nível e valas de drenagem pluvial na região da área experimental.

Empregando o Método da Triangulação (FETTER, 1994; HEATH, 1983) às leituras dos níveis piezométricos, KULKAMP (2003) constatou que a variação da direção do fluxo da água subterrânea na área experimental era de  $104^\circ$ . A velocidade intersticial foi estimada na ordem de 6,6 m/ano, obtida pelo ajuste dos dados hidrogeológicos e das concentrações de brometo (observadas 17 meses após o derramamento) com uso do modelo matemático BIOSCREEN 1.3 - Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural (Air Force Center for Environmental Excellence).

#### *Pluviometria*

A precipitação pluvial é uma das fontes de recarga do aquífero e interfere diretamente na diluição da pluma de contaminantes e no aumento do fluxo de receptores de elétrons como o oxigênio, interferindo na taxa de biodegradação dos compostos dissolvidos, inclusive na região da fonte (VOUDRIAS et al., 1994; YANG et al., 1995; WIEDEMEIER et al. 1999a). Os dados de precipitação foram obtidos do Ajardinado Meteorológico do Departamento de Controle do Espaço Aéreo da Base Aérea de Florianópolis, localizado no Aeroporto Hercílio Luz, próximo da área experimental. A

precipitação média anual no período de 2000 a 2006 foi 1.523,8 mm. A Figura 3.2 mostra a precipitação total mensal no período de novembro de 2000 a dezembro de 2006. A área experimental é recoberta com lona impermeável, a fim de simular o caso dos postos de serviços automotivos, onde os tanques de armazenamento estão sob um piso de concreto impermeável. Desta forma, a recarga ocorre somente nas adjacências.

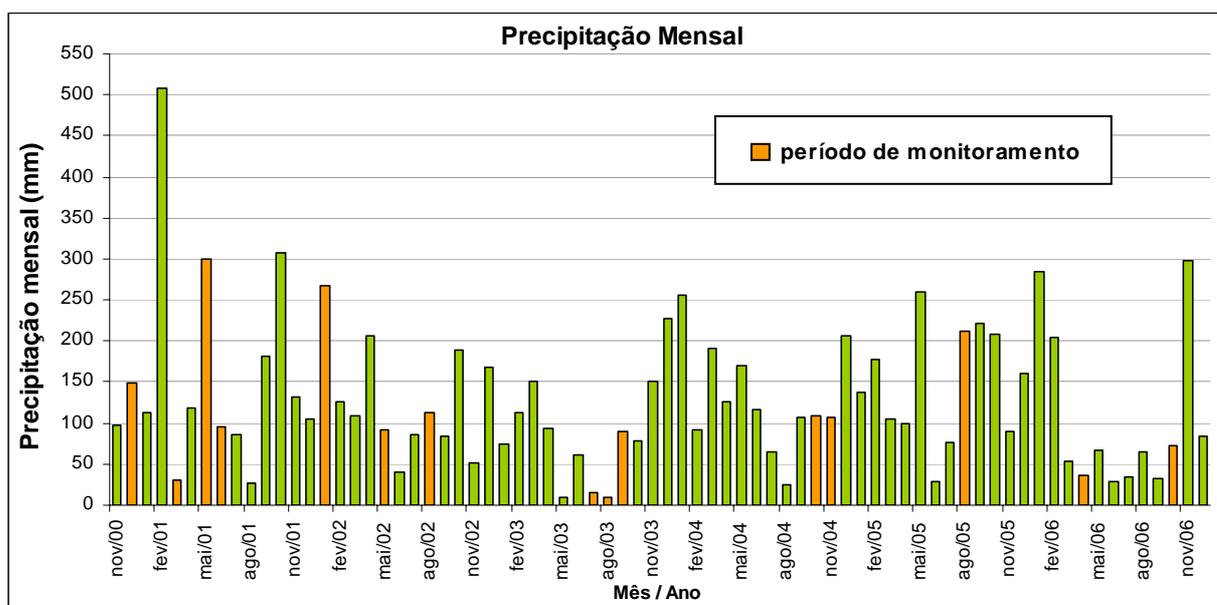


Figura 3.2 – Precipitação mensal na Fazenda Ressacada.

### 3.1.2 Fontes de contaminação

Para os estudos de atenuação natural foram simuladas duas fontes de contaminação (cavas de 1m de comprimento x 1m de largura x 1m de profundidade), no nível do lençol freático. Em uma das fontes foram liberados 20L de óleo diesel e em outra 20L de óleo diesel mais 20L de etanol, em 17 de dezembro de 2000. Em ambas as fontes foi adicionada uma solução aquosa contendo 750g de brometo de potássio (KBr). O íon brometo foi utilizado como traçador do fluxo da água subterrânea, pois não sofre degradação ou retardo e não está presente naturalmente em concentrações significativas na água subterrânea. Para o monitoramento das concentrações aquosas de contaminantes e variações hidroquímicas, inicialmente foram instalados 46 poços multiníveis (1, 2, 3 e 4m de profundidade abaixo do nível do terreno). Posteriormente, foram construídos poços adicionais: 6 poços em agosto de 2004 e 13 em setembro de 2006, conforme ilustrado no Apêndice A. A Figura 3.3 mostra a distribuição dos poços

na área experimental, sendo que os poços D3 e DE3 estão localizados nas fontes de contaminação dos experimentos de diesel e diesel com etanol, respectivamente.



Figura 3.3 – Distribuição das fontes e poços de monitoramento na área experimental.

### 3.1.3 Monitoramentos

Desde a liberação dos combustíveis, em dezembro de 2000 até outubro de 2006 foram realizados 11 monitoramentos na área do diesel puro e 8 na área de diesel com etanol. A Tabela 3.1 mostra o cronograma e o número de poços monitorados (P.M.) em relação ao total de poços instalados (P.I.) na ocasião das coletas. Este trabalho foi desenvolvido utilizando-se o banco de dados correspondente aos 70 meses de monitoramento, pertencente ao Projeto Ressacada, ao qual a autora se incorporou em outubro de 2003, inicialmente como bolsista de iniciação científica e posteriormente, em março de 2005 como pesquisadora/mestranda.

Tabela 3.1 – Datas dos monitoramentos realizados nas áreas experimentais.

Diesel (D)					Diesel com Etanol (DE)				
Coleta	Data	Dias	Meses	P.M./P.I.	Coleta	Data	Dias	Meses	P.M./P.I.
1	20/03/01	94	3	3/23	1	20/03/01	94	3	3/23
2	07/06/01	173	6	13/23	2	31/05/01	166	6	13/23
3	28/01/02	408	14	16/23	3	29/01/02	409	14	16/23
4	04/08/02	596	20	23/23	4	22/05/02	522	17	18/23
5	17/07/03	943	31	12/23	5	20/10/04	1.404	47	16/26
6	28/08/03	985	33	4/23	6	15/08/05	1.703	57	25/26
7	09/09/03	997	33	4/23	7	04/04/06	1.935	65	23/26
8	03/11/04	1.418	47	26/26	8	18/10/06	2.132	70	11/32
9	18/08/05	1.706	57	25/26					
10	06/04/06	1.937	65	22/26					
11	18/10/06	2.132	70	11/33					

### *Procedimentos de Coleta*

As amostras foram coletadas utilizando bombas peristálticas Milan, modelo 601 e Millipore Easy-Load. Para sucção das amostras, em cada poço foi usada uma mangueira Masterflex® Tygon, que não reage com os hidrocarbonetos componentes do óleo diesel. Foi utilizado um analisador de água Micropurge® Flow Cell, modelo MP20 para determinação em campo da temperatura, pH, condutividade, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido. As amostras foram bombeadas para (i) 1 frasco de vidro de 40mL com tampa plástica e septo de teflon contendo o conservante HCl (1 mol/L) para manter o pH < 2 a fim de inibir a atividade microbiana, estas amostras eram destinadas à análise de BTEX e etanol; (ii) 2 frascos de vidro âmbar de 300 mL com tampa plástica e tampulho plástico recoberto com teflon, um para as análises de HPA (contendo o conservante tiosulfato de sódio, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,008%) e o outro para as análises físico-químicas: brometo, Fe II, sulfeto, sulfato, acetato, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato, acidez e alcalinidade. A água era bombeada de forma a evitar aeração das amostras e os frascos preenchidos totalmente (sem *headspace*) a fim de evitar perdas por volatilização. As amostras foram analisadas em, no máximo, até 7 dias após a coleta. No caso dos HPA as amostras foram extraídas em, no máximo, 7 dias após a coleta e analisadas em até 40 dias após extração. Imediatamente após a coleta as amostras foram mantidas sob refrigeração (4°C) até análise (USEPA, 1996).

### *Procedimentos analíticos*

Os compostos BTEX, etanol e metano foram analisados por cromatografia gasosa, segundo o método EPA/8015A em cromatógrafo a gás da Hewlett Packard (modelo 6890 – série II), com Headspace AutoSampler HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID) conectado a um computador com o Software ChemStation (A.10.02). O gás de arraste empregado foi o hélio, com velocidade de 7,0mL/min. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida: HP 1 (metil siloxano) n° 19095z-123 (HP, USA) com 0,53mm de diâmetro interno, com 30m de comprimento e espessura do filme de 2,65µm. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas, respectivamente, a 260°C e 280°C, para o BTEX e o etanol, e a 190°C, para o metano. Para os BTEX foi usada temperatura programada de 70°C a 5°C/min até 120°C e de 30°C/min até 220°C; para o etanol foi de 40°C a 5°C/min até 120°C e de

30°C/min até 220°C e para o metano as análises foram feitas em isoterma, à temperatura de 40°C. O limite de detecção do CG utilizado nas condições de análise para os compostos BTEX, o etanol e o metano foram, respectivamente: 5µg/L, 1mg/L e 1µg/L. As soluções-padrão para BTEX e etanol foram preparadas segundo normas da Environmental Protection Agency (USA) EPA/8015<sup>A</sup> – Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography (USEPA, 1996). Os padrões utilizados foram: UST Modified Gasoline Range Organics da SUPELCO e o etanol da indústria J.T.Baker, com 99,99% de pureza. Para o metano, a solução-padrão foi preparada a partir do padrão 99,999% de pureza. O gás-padrão foi borbulhado num recipiente contendo água ultrapura, até a obtenção do equilíbrio entre as duas fases: gasosa e aquosa. Conhecendo a pressão parcial e a constante da Lei de Henry, para o metano, foi possível calcular a concentração do metano na fase aquosa, através da Lei de Henry, e representada em miligramas por litro de água (STUMM e MORGAN, 1981).

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

Os ânions brometo ( $\text{Br}^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) foram analisados por cromatografia líquida, em cromatógrafo Dionex (modelo IC-1000), equipado com detector de condutividade iônica, e coluna AS14A-4mm. Os padrões utilizados foram todos da marca J. T. Baker e o método empregado foi *chromatography with chemical suppression of eluent conductivity* – do Standard Methods (APHA, 1992). O limite de detecção foi de  $8\mu\text{g/L}$  para o brometo e  $1\mu\text{g/L}$  para o acetato. As fases móveis utilizadas foram carbonato e bicarbonato de sódio. O Fe II foi determinado em espectrofotômetro HACH – DR/2500; método 3500-Fe D – método 1,10 fenantrolina. O reagente utilizado foi 1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio da HACH. O limite de detecção foi  $8\mu\text{g/L}$ . A alcalinidade foi determinada pelo método titulométrico do Standard Methods (APHA, 1992), métodos 2310B e 2320B, utilizando ácido sulfúrico 0,04M, padronizado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,05M. Foram utilizados pH-metro da ORION, modelo – 9107BN, e bureta digital da Brinkmann. Os resultados foram apresentados em  $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ .

#### 3.1.4 Cálculo das massas derramadas

A massa derramada (massa inicial nas fontes) foi determinada a partir das frações molares dos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel (Tabela 2.2), conforme Equação 3.1 e Equação 3.2.

$$M_{i_{der}} = \frac{\%Massa_i \times M_{der} \text{ óleo diesel}}{100} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$\%Massa_i = FM_i \times PM_i \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde,  $\%Massa_i$  é a porcentagem em massa de cada hidrocarboneto no óleo diesel e  $M_{der} \text{ óleo diesel}$  é a massa de diesel derramada, obtida pela relação *densidade x volume*,  $FM_i$  é a fração molar do hidrocarboneto  $i$  no óleo diesel e  $PM_i$  é o peso molecular. A massa de etanol derramada também foi determinada pela relação *densidade x volume*, e a massa do íon brometo presente inicialmente na área foi determinada por meio do seu peso molecular.

## 3.2 Análise dos dados experimentais

### 3.2.1 Análise da tendência de variação das concentrações

A análise da tendência de variação das concentrações foi utilizada como ferramenta para a exploração inicial dos dados de campo. Foram analisados, para os 4 níveis de profundidade, os valores máximo, mínimo, mediana e os percentis (10%, 25%, 75% e 90%) para os compostos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol, brometo, oxigênio dissolvido, acetato, íon Fe II, metano, potencial de oxidação-redução e alcalinidade, obtidos com o software *Statistica 6.0*. Como as variáveis estudadas possuem distribuição assimétrica (não normal) a média não é parâmetro representativo, pois é bastante influenciada por valores extremos (OGLIARI, 2004).

### 3.2.2 Caracterização do fluxo da água subterrânea

O método do fluxo de massa, utilizado neste trabalho para avaliação da intemperização das fontes de óleo diesel, depende diretamente da velocidade do fluxo da água subterrânea. Nos trabalhos anteriormente realizados nas áreas experimentais com diesel e com diesel e etanol, a velocidade estimada da água subterrânea foi utilizada somente na caracterização das áreas experimentais (KULKAMP, 2003; KAIPPER, 2003; MAZZUCO, 2004). Deste modo, para este trabalho foi verificada a necessidade de melhor estimar a velocidade do fluxo na área experimental, utilizando o maior número de leituras piezométricas disponível.

Para a caracterização do fluxo da água subterrânea nas áreas experimentais foram utilizados os dados das leituras piezométricas do período de nov/2000 a out/2004, totalizando 41 leituras (Apêndice B) coletadas com medidor eletrônico de nível, marca HydroSuprimentos. A localização dos piezômetros é ilustrada no Apêndice C. As leituras piezométricas foram utilizadas como dado de entrada no modelo matemático *SCBR 2.0* (Solução Corretiva Baseada no Risco – UFSC, 2006), juntamente com a porosidade efetiva ( $n_e = 20\%$ ), e a condutividade hidráulica estimada para a área,  $k = 1,4 \times 10^{-3}$ , (KULKAMP, 2003). Para cada conjunto de leituras dos níveis piezométricos foi gerado o mapa potenciométrico e o mapa de velocidades. De cada mapa gerado foi obtida uma leitura de velocidade (módulo –  $v$  e direção –  $\alpha$ ). O módulo do vetor velocidade resultante foi estimado a partir do somatório vetorial das componentes  $x$

( $U_i=v_i.\cos\alpha_i$ ) e  $y$  ( $V_i=v_i.\sen\alpha_i$ ), linearizadas. As velocidades médias em cada eixo ordenado foram obtidas por regressão linear, com ajuste da curva aos dados de *distância percorrida x tempo de monitoramento*, onde as distâncias percorridas nos eixos  $x$  e  $y$  para cada  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$  (ano) são determinadas pela Equação 3.3 e Equação 3.4, respectivamente.

$$d_{x,i} = Ln(U_i) \times \Delta t - d_{x,i-1} \quad \text{Equação 3.3}$$

$$d_{y,i} = Ln(V_i) \times \Delta t - d_{y,i-1} \quad \text{Equação 3.4}$$

O ângulo, que representa a direção preferencial do fluxo foi determinado pela Equação 3.5 (LANDIM, 2003). Onde,  $\hat{\alpha}$  é o ângulo resultante e  $A$  é determinado pela Equação 3.6, na qual  $\alpha_i$  é o ângulo de cada vetor simulado (Apêndice B).

$$\hat{\alpha} = \begin{cases} \arctan A, & \text{se } S \geq 0 \text{ e } C > 0, \\ \arctan A + \pi, & \text{se } C < 0, \\ \arctan A + 2\pi, & \text{se } S < 0 \text{ e } C > 0. \end{cases} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n \sen\alpha_i}{\sum_{i=1}^n \cos\alpha_i} \quad \text{Equação 3.6}$$

### 3.2.3 Fluxo de massa dos contaminantes na fonte

O método do fluxo de massa foi utilizado para quantificar a massa disponibilizada pelas fontes dos hidrocarbonetos, etanol e brometo através da seção transversal delimitada por três poços de monitoramento a jusante das fontes. O fluxo de massa ( $F$ ), representado matematicamente pela Equação 3.7, é a quantidade de massa que atravessa uma área de controle por unidade de tempo (API, 2003).

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot q \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:  $C_i$  é a concentração amostrada em um determinado período de tempo [ $M/L^3$ ];  $A_i$  é a área de influência associada ao ponto no qual a concentração foi medida [ $L^2$ ];  $q$  é a velocidade de Darcy, que representa o produto do gradiente hidráulico pela

condutividade hidráulica [L/T];  $i$  representa a posição do ponto onde a concentração foi amostrada. As áreas de influência foram determinadas pelo método dos polígonos de Theissen, quadriláteros formados pelos segmentos de retas que separam os pontos de monitoramento de modo eqüidistante. Este é um método simplificado para estimativa da distribuição da massa em uma área (KAO e WANG, 2000).

A estimativa da massa de hidrocarbonetos transferida da fonte para a fase dissolvida foi obtida pela integração da curva do fluxo de massa para cada intervalo de amostragem, utilizando-se a *Regra do Trapézio*. A fim de determinar a eficiência do método foi calculado o erro percentual (Equação 3.8) entre a massa derramada e a massa recuperada do íon brometo, utilizado como traçador.

$$E\% = \left( \frac{M_0 - M_r}{M_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3.8}$$

### 3.2.4 Cálculo das massas dissolvidas

O cálculo da massa dissolvida foi utilizado na avaliação da intemperização das fontes de óleo diesel para embasamento dos resultados obtidos pelo método do fluxo de massa devido às dificuldades relacionadas à caracterização do fluxo da água subterrânea (condutividade hidráulica, velocidade intersticial), do qual depende este método.

Para o cálculo da massa dissolvida os dados de concentração na unidade (massa/volume) devem ser convertidos em variáveis aditivas, usando-se a multiplicação pela porosidade do meio, uma vez que as concentrações (mg/L) não representam acumulação verdadeira e não podem ser adicionadas (COOPER e ISTOK, 1988). O resultado da interpolação não inclui a porção sorvida dos compostos no meio poroso, uma vez que as concentrações medidas representam apenas a porção dissolvida. O cálculo da massa dissolvida foi realizado utilizando-se o programa *Surfer 8.0* por meio da função *volume*, que procede a integração da função utilizada para interpolação nos eixos x e y de coordenadas geográficas (Equação 3.9). Como esta interpolação é bidimensional, as densidades volumétricas das concentrações ( $M/L^3$ ) devem ser convertidas em densidade de soluto por área do aquífero ( $M/L^2$ ) multiplicando-se a densidade volumétrica pela espessura da pluma. Devido à disposição dos níveis

amostrais em campo, a espessura da pluma para o nível 1 foi considerada 0,7m e para os demais níveis igual a 1,0m. No caso do cálculo da massa, a área de influência associada a cada ponto amostral é delimitada no plano horizontal e a espessura da pluma é considerada na função de interpolação uma vez que foi multiplicada pela concentração observada.

$$Massa = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} f(x, y) dx dy \quad \text{Equação 3.9}$$

O programa *Surfer 8.0* faz uma aproximação por meio de algoritmos de integração numérica para obter integrais unidimensionais. Neste trabalho foi utilizado o algoritmo de Simpson (LOOSE et al., 1998), cuja formulação matemática é representada pela Equação 3.10 e Equação 3.11, onde  $A_i$  é a área total, soma das áreas das diversas malhas ( $G$ ) nas colunas  $nCol$ ;  $\Delta x$  e  $\Delta y$  são incrementos nas distâncias  $x$  e  $y$  no plano horizontal.

$$A_i = \frac{\Delta x}{3} [G_{i,1} + 4G_{i,2} + 2G_{i,3} + 4G_{i,4} + \dots + 2G_{i,nCol-1} + G_{i,nCol}] \quad \text{Equação 3.10}$$

$$Volume \approx \frac{\Delta y}{3} [A_1 + 4A_2 + 2A_3 + 4A_4 + \dots + 2A_{nCol-1} + A_{nCol}] \quad \text{Equação 3.11}$$

Para o cálculo da massa dissolvida foram comparados três métodos de interpolação: inverso da distância ponderada, vizinho natural e mínimas curvaturas. A comparação baseou-se no erro médio quadrático (RMSE, Equação 3.12) entre a densidade de soluto por área do aquífero ( $mg/m^2$ ) observadas em campo e estimadas pelos métodos avaliados (REED et al., 2004; MONTGOMERY et al., 2003). Dos métodos avaliados a mínima curvatura foi o que apresentou menor erro absoluto (item 4.3.1), por isto foi utilizado para a determinação da massa dissolvida. A interpolação espacial pelo método das mínimas curvaturas pode resultar valores negativos, que não são válidos quando se trata de concentrações. Os valores negativos foram zerados com o uso da função  $C = \max(a, 0)$  no software *Surfer 8.0*.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n_{est}} \sum_{j=1}^{n_{est}} [d_{est}(x) - d_{obs}(x)]^2} \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde  $n_{est}$  é o número de valores estimados,  $d_{est}(x)$  é a densidade do soluto por área do aquífero estimada e  $d_{obs}(x)$  é a densidade do soluto por área do aquífero observada.

Assim como para o método do fluxo de massa foi calculado o erro percentual (Equação 3.12) entre a massa de brometo derramada e a recuperada a fim de determinar a eficiência do método do cálculo da massa dissolvida. Neste caso o erro total calculado inclui: o erro da interpolação, o erro do algoritmo de Simpson, erros analíticos e a saída do composto da área interpolada devido aos mecanismos de transporte (NUNES, 2006).

### 3.2.5 Avaliação do risco à saúde humana

Para avaliação do risco à saúde humana das concentrações remanescentes dos derramamentos de óleo diesel, as concentrações dos hidrocarbonetos detectadas nos monitoramentos mais recentes (aos 65 e 70 meses) foram comparadas com valores orientadores baseados na toxicidade à saúde humana. Além dos padrões de potabilidade que constam na Portaria N° 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2006), foram utilizadas três tabelas de referência: (i) Valores orientadores para solo e águas subterrânea no Estado de São Paulo, da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB, 2005); (ii) Valores de intervenção da Lista Holandesa (MINISTRY OF VROM, 2000); (iii) Valores preliminares (Preliminary Remediation Goals - PRGs), da USEPA (USEPA, 2004).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho são referentes à análise das concentrações de contaminantes, receptores de elétrons, subprodutos da biodegradação e indicadores geoquímicos. Os dados foram obtidos em 70 meses de monitoramentos de campo de dois derramamentos controlados de óleo diesel, sendo que em um dos experimentos, juntamente com o diesel foram liberados 20L de etanol na fonte. Os resultados são apresentados em cinco blocos: (i) análise da tendência de variação das concentrações, (ii) fluxo de massa na fonte, (iii) cálculo da massa dissolvida na área da fonte, (iv) avaliação do risco oferecido pelas concentrações remanescentes nas áreas, (v) modelo conceitual de intemperização em presença de etanol.

### 4.1 Análise da tendência de variação das concentrações

A análise da tendência de variação foi utilizada para estudo exploratório das concentrações obtidas nos monitoramentos. Como ferramenta foi utilizada a variação dos percentis. O *Percentil* é a medida da posição de uma unidade observacional em relação a todas as outras. O p-ésimo percentil tem no mínimo p% dos valores abaixo daquela concentração e no mínimo (100-p)% dos valores acima (LANDIM, 2003). Para uma distribuição de dados não normal, a mediana é o percentil que representa um maior número de dados. A análise dos percentis revelou que as maiores concentrações ocorreram predominantemente próximas à fonte, ou seja, em uma parte reduzida da área monitorada. Neste caso, a mediana incluiria valores que não pertencem à área de interesse, subestimando os processos ocorridos na região da fonte. Por isto, optou-se preferencialmente pela análise dos percentis 75% e 90%. Considerando que os poços de monitoramento estão distribuídos homogeneamente na área experimental, o percentil 90% indica que pelo menos 10% dos poços e níveis analisados (área monitorada) possuem concentrações acima do valor indicado pelo percentil. Não foram analisados neste trabalho os receptores de elétrons nitrato e sulfato, pois, devido às baixas concentrações iniciais (nitrato <0,137mg/L e sulfato <4,3mg/L, item 3.1.1), os processos de nitrato e sulfato redução não foram significativos para a biodegradação dos contaminantes. As tabelas utilizadas na análise dos percentis são apresentadas no Apêndice D (onde 'N' representa o número de poços analisados).

### *Brometo*

O brometo foi utilizado para avaliação do transporte advectivo e dispersivo, sendo um indicativo do tempo de residência para os demais compostos. As maiores concentrações de brometo no percentil 90% foram detectadas aos 3 meses (1º monitoramento) nas profundidades 1,0 e 2,0m em ambos os experimentos (Tabelas D.1 e D.2, Apêndice D). A migração para as profundidades 3,0 e 4,0 m foi reduzida, com valores do percentil 90% inferiores a 10mg/L. No experimento do diesel com etanol verificou-se a tendência de redução das concentrações ao longo do tempo desde o primeiro monitoramento, indicando a saída de brometo da área monitorada devido aos processos de transporte. No experimento do diesel puro a tendência de redução foi verificada para as profundidades 1,0 e 2,0m; para as profundidades 3,0 e 4,0m verificou-se o aumento das concentrações (percentil 90%) aos 47 e 57 meses acima de 6mg/L. Considerando a proximidade das duas áreas experimentais (Apêndice A) e a direção preferencial do fluxo da água subterrânea (item 4.2.2), o aumento da concentração pode ser referente à migração do brometo do experimento de diesel com etanol para o diesel puro. O fluxo de massa e a massa dissolvida do brometo são apresentados nos itens 4.2.3 e 4.3.2, respectivamente.

### *Etanol*

A distribuição do etanol ocorreu somente em 25% da área monitorada em todos os níveis, já que somente a partir do percentil 75% foram observados valores maiores que zero, exceto na 1ª coleta, onde o número de poços foi reduzido e próximos da fonte (Tabela D.3, Apêndice D). As maiores concentrações foram verificadas nas profundidades 1,0m (9.604mg/L aos 3 meses) e 2,0m (3.411mg/L aos 6 meses), indicando reduzida migração para os níveis 3,0 e 4,0m. Foi verificada a tendência de redução das concentrações de etanol ao longo do tempo, até o esgotamento aos 17 meses, exceto para a profundidade 2,0m, onde o esgotamento foi verificado somente aos 47 meses.

### *Hidrocarbonetos monoaromáticos – BTEX*

A distribuição dos BTEX ocorreu predominantemente em 50% dos poços monitorados, uma vez que as concentrações abaixo da mediana foram nulas (Tabelas

D.4 e D.5, Apêndice D). No experimento de diesel puro, as máximas concentrações foram observadas aos 6 meses nas profundidades 1,0 (8.758µg/L) e 2,0m (3.305µg/L). No experimento de diesel com etanol, as máximas concentrações foram observadas aos 14 meses no nível 2,0m (11.640µg/L) e aos 6 meses na profundidade 1,0m (6.228µg/L). A migração para os níveis 3,0 e 4,0m foi reduzida, com concentrações inferiores a 370µg/L no experimento de diesel puro e 690µg/L no experimento de diesel com etanol. A tendência de redução das concentrações foi observada a partir dos 6 meses, diferente do verificado para o brometo e etanol (a partir dos 3 meses), pois estes são compostos mais solúveis em água do que os hidrocarbonetos. Após 70 meses de monitoramento, apenas na profundidade 2,0m foram detectadas concentrações de BTEX nos experimentos de diesel puro (3,61µg/L) e diesel com etanol (268,20 µg/L). Para buscar indicativos do efeito co-solvência foram comparadas às concentrações máximas observadas em cada nível de profundidade com a solubilidade efetiva dos BTEX (Tabela 4.1). Verificou-se que as máximas concentrações ficaram abaixo das solubilidades efetivas em ambos os experimentos, indicando a não ocorrência do efeito co-solvência para os hidrocarbonetos monoaromáticos, nas condições de campo estudadas.

Tabela 4.1 – Concentrações máximas dos BTEX e solubilidade efetiva ( $S_{we}$ ).

	<b>Benzeno (µg/L)</b>		<b>Tolueno (µg/L)</b>		<b>Etilbenzeno (µg/L)</b>		<b>Xilenos (µg/L)</b>	
$S_{we}$	8.580,0		18.230,0		4.640,0		13.110,0	
Prof. (m)	<i>Diesel</i>	<i>Diesel com Etanol</i>	<i>Diesel</i>	<i>Diesel com Etanol</i>	<i>Diesel</i>	<i>Diesel com Etanol</i>	<i>Diesel</i>	<i>Diesel com Etanol</i>
1,0	1.620,7	1.756,7	3.614,5	3.473,2	1.397,4	524,4	2.729,3	1.910,4
2,0	654,6	4.982,0	1.142,8	3.572,2	534,6	4.129,3	2.036,3	4.168,2
3,0	79,9	71,6	139,2	350,0	27,6	67,6	88,7	228,1
4,0	118,3	52,7	135,0	236,1	86,5	51,3	105,0	200,2

#### *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA*

A tendência de distribuição espacial dos HPA mostrou-se mais homogênea do que para os BTEX, uma vez que foram verificadas concentrações maiores que zero para todos os percentis, em todos os níveis e períodos para ambos os experimentos (Tabelas D.6 e D.7, Apêndice D). A maior distribuição deve-se principalmente a dois motivos: (i) a baixa solubilidade dos HPA quando comparados com os BTEX (Tabela 2.3); e (ii) a menor taxa de degradação, comparada com a dos BTEX (BOCKELMANN et al., 2001).

Isto demanda maior tempo para dissolução dos HPA e implica em um maior tempo de residência destes compostos na área monitorada em relação aos monoaromáticos. As máximas concentrações foram detectadas aos 47 meses nos dois experimentos, enquanto os BTEX apresentaram valores de concentração máxima aos 6 meses no experimento com diesel puro e aos 14 meses no experimento com diesel e etanol. No monitoramento realizado 70 meses após a liberação na fonte foram detectadas concentrações de HPA em todos os níveis das duas áreas, com concentrações máximas iguais a 103µg/L no experimento com diesel e 164µg/L no experimento com diesel e etanol. As concentrações máximas detectadas foram comparadas com a solubilidade efetiva dos HPA (Tabela 4.2). Verificou-se que as máximas concentrações detectadas em ambos os experimentos foram superiores às solubilidades efetivas, em várias ordens de grandeza.

Tabela 4.2 – Concentrações máximas dos HPA e solubilidade efetiva ( $S_{ef}$ ).

<i>Hydrocarbonetos</i>	$S_{ef}, 25^{\circ}C$ (µg/L)	<i>Concentração máxima no experimento de Diesel</i> (µg/L)	<i>Concentração máxima no experimento de Diesel com Etanol</i> (µg/L)
Naftaleno	145,53	1.138,18	238,08
Acenaftileno	0,04	357,63	159,70
Acenafteno	1,09	466,07	210,87
Fluoreno	3,89	292,13	151,59
Fenantreno	5,37	141,81	532,46
Antraceno	$5,0 \times 10^{-2}$	134,62	510,08
Fluoranteno	$3,0 \times 10^{-2}$	228,92	503,95
Pireno	$7,0 \times 10^{-2}$	106,63	539,77
Benzo(a)antraceno	$4,0 \times 10^{-3}$	178,85	224,91
Criseno	$6,0 \times 10^{-3}$	273,97	537,33
Benzo(b)fluoranteno	-	6.521,09	2.124,14
Benzo(k)fluoranteno	-	930,76	3.602,58
Benzo(a)pireno	-	2.093,12	406,55

As concentrações dos HPA nos experimentos da Fazenda Ressacada foram analisadas anteriormente por KAIPPER (2003) para o estudo da influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos em aquíferos contaminados por óleo diesel. De acordo com os resultados da autora as concentrações máximas dos HPA não são representativas das concentrações realmente dissolvidas na água subterrânea, uma vez que, em contaminações por derivados de petróleo, pode ocorrer a emulsificação (dispersão) do

LNAPL na água subterrânea e/ou associação dos hidrocarbonetos à partículas coloidais, como ácidos húmicos, ocasionando a amostragem do composto puro. KAIPPER (2003) verificou que o percentual de saturação aumentou com a hidrofobicidade dos compostos. Isto explica porque as concentrações de BTEX não ultrapassaram a solubilidade efetiva, pois os monoaromáticos possuem maior solubilidade aquosa, o que determina uma maior taxa de dissolução e transporte com a água subterrânea em relação aos HPA.

#### *Oxigênio dissolvido – OD*

Durante a biodegradação aeróbia, a concentração de oxigênio dissolvido tende a decair abaixo da concentração existente antes da contaminação. Segundo SCHREIBER e BAHR (1999), concentrações de OD acima de 3mg/L representam uma zona aeróbia de biodegradação, concentrações menores que 1mg/L são característicos de zona anaeróbia e concentrações entre 1-3mg/L caracterizam uma zona intermediária. Antes da liberação dos combustíveis a concentração de oxigênio dissolvido na área experimental variava entre 5 e 8mg/L (item 3.1.1). A análise exploratória das concentrações de oxigênio dissolvido é baseada nas Tabelas D.8 e D.9 (Apêndice D). Verificou-se a tendência de redução das concentrações de OD, atingindo valores mínimos inferiores a 1mg/L em ambos os experimentos. Em geral, as concentrações mínimas de OD no experimento do diesel com etanol foram inferiores às concentrações mínimas detectadas no experimento do diesel puro, sendo um indicativo do maior consumo de OD em função da biodegradação aeróbia o etanol. O consumo de oxigênio dissolvido é discutido no item 4.3.2, a partir da determinação da massa dissolvida.

#### *Ferro II*

O íon Fe II é produzido como resultado da biodegradação por meio da redução do Fe III. Foram consideradas para a caracterização da biodegradação por ferro redução as concentrações superiores a 5mg/L, uma vez que as concentrações iniciais de Fe II eram inferiores a 1,64mg/L e concentrações até 5mg/L foram atribuídas às variações no meio (SCHREIBER e BAHR, 1999). No experimento de diesel puro foi observada tendência de aumento de Fe II até os 33 meses, principalmente na profundidade 2,0m (percentil 90%) onde a máxima concentração foi 28,48mg/L (Tabela D.10, Apêndice D). No experimento de diesel com etanol a tendência de aumento foi observada até os 6

meses nas profundidades 1,0 e 2,0m, onde a máxima concentração foi 791,5mg/L; até os 17 meses foram verificadas concentrações acima de 80 mg/L (Tabela D.11, Apêndice D). Foi observada a concomitância da ferro redução com a presença do etanol, espacial e temporalmente, indicando o consumo preferencial dos receptores disponíveis, neste caso Fe III, para a biodegradação do etanol. A grande diferença entre as concentrações máximas detectadas nos dois experimentos, com maiores concentrações para o experimento do diesel com etanol é um indicativo da degradação preferencial do etanol, responsável pela grande demanda de receptores de elétrons em relação ao experimento em ausência de etanol.

#### *Metano*

O metano é um indicativo da biodegradação anaeróbia, é formado como subproduto do processo em que o gás carbônico e/ou acetato é consumido como receptor de elétrons. No experimento de diesel com etanol as maiores concentrações de metano ocorreram predominantemente nas profundidades 1,0 (69,4mg/L) e 2,0m (69,3mg/L) até os 17 meses (Tabela D.13, Apêndice D), enquanto o etanol estava presente. Na área do diesel puro as maiores concentrações foram verificadas nas profundidades 3,0 e 4,0m inclusive a partir dos 20 meses, atingindo 139,1mg/L (Tabela D.12, Apêndice D). Foi verificado que as concentrações mais elevadas de metano no experimento de diesel puro ocorreram nos poços situados a noroeste da fonte. Isto é um indicativo da migração do metano produzido devido à degradação dos combustíveis na fonte de diesel com etanol, considerando-se que o fluxo da água subterrânea ocorre no sentido sudoeste (item 3.1.1). A massa de metano dissolvida na área da fonte é apresentada no item 4.3.2.

#### *Acetato*

A formação de acetato é devido à degradação anaeróbia do etanol (POWERS et al., 2001a) e à degradação fermentativa de compostos orgânicos (ABRAMS e LOAGUE, 2000). Na área do diesel puro a concentração máxima detectada foi 68,4mg/L (Tabela D.14, Apêndice D) referente à degradação anaeróbia dos hidrocarbonetos. Na área do diesel com etanol foram verificadas concentrações acima de 1.000mg/L (Tabela D.15, Apêndice D) nas profundidades 1,0 e 2,0m, neste caso, a produção de acetato foi predominantemente devido à biodegradação do etanol.

### *Potencial de oxi-redução*

O potencial de oxidação-redução indica a possibilidade das reações de redução do ponto de vista termodinâmico. CHRISTENSEN et al. (2000) observaram em áreas contaminadas três zonas de oxidação-redução: (i) zona aeróbia entre 200 e 370mV, (ii) zonas extremamente redutoras (sulfato-redutoras, ferro redutoras e metanogênicas) entre -70 e -100mV, e (iii) levemente redutoras entre -20 e +90mV. Na análise do potencial de oxi-redução as zonas de baixo potencial são indicativas da biodegradação. Por isto, foi avaliado o percentil 10%, significando que 10% da área monitorada apresentou potencial inferior ao valor do percentil. A variação do potencial redox inicialmente observada na área, antes da liberação dos combustíveis era de +32 a +169mV. Foi observada maior predominância de potenciais redox negativos (percentil 10%) na área de diesel com etanol (Tabela D.17, Apêndice D), do que na área do diesel puro (Tabela D.16, Apêndice D). Isto é um indicativo da ocorrência de zonas fortemente redutoras na área do diesel com etanol, atingindo potenciais de oxi-redução abaixo de -100mV, principalmente entre 14 e 57 meses. A detecção de potenciais abaixo de -100mV indica a ocorrência dos processos de ferro redução e metanogênese, que foram mais intensas na área do diesel com etanol, provavelmente devido a elevada demanda de receptores de elétrons provocada pela biodegradação do etanol.

### *Alcalinidade*

A variação da alcalinidade antes da liberação dos combustíveis era de 4 – 30mg/L de CaCO<sub>3</sub>. Segundo WIEDEMEIER et al. (1999b), em áreas contaminadas com hidrocarbonetos o consumo de oxigênio dissolvido e a ferro redução tendem a elevar a alcalinidade pelo menos duas vezes acima das concentrações iniciais. Nos experimentos da Ressacada seria esperada uma variação acima de 60mg/L de CaCO<sub>3</sub>. Na área do diesel puro foram verificadas concentrações acima de 60mg/L de CaCO<sub>3</sub> para o percentil 90% no período entre 20 e 33 meses (Tabela D.18, Apêndice D), coincidindo com as concentrações mais altas de ferro(II), subproduto da ferro redução. Na área do diesel com etanol, não foram verificadas variações significativas da alcalinidade para o percentil 90% (Tabela D.19, Apêndice D), sendo um efeito decorrente da produção de acetato, que é subproduto da degradação anaeróbia do etanol e tende a reduzir o pH do meio.

## 4.2 Fluxo de massa dos contaminantes na fonte

### 4.2.1 Cálculo das massas de contaminantes derramadas nas fontes

As massas dos hidrocarbonetos inicialmente presentes na fonte foram determinadas a partir da quantidade de óleo diesel derramado e das frações molares (Tabela 4.3). Foram liberados 20L de óleo diesel, cuja densidade é igual a 837,6g/L, sendo que a massa liberada foi 16.752g de óleo diesel em cada uma das fontes. A massa derramada de brometo de potássio (PM  $\approx$  119g/mol) foi 750g em cada uma das fontes, determinando-se que a massa do íon brometo (PM  $\approx$  79,9g/mol) inicialmente presente nas fontes foi de 503,6g. Na fonte de diesel com etanol, a massa de etanol (densidade = 0,79kg/L) derramada foi de 15.800g (20 L).

Tabela 4.3 – Massa dos hidrocarbonetos presente inicialmente nas fontes.

Hidrocarbonetos	Peso Molecular (g/mol) <sup>(1)</sup>	Fração molar no óleo diesel <sup>(2)</sup>	% Massa (FM $\times$ PM)	Massa na fonte (g)
Benzeno	78,1	$5,50 \times 10^{-3}$	0,43	71,96
Tolueno	92,1	$3,93 \times 10^{-2}$	3,62	606,34
Etilbenzeno	106,2	$4,54 \times 10^{-2}$	4,82	807,69
m,p-Xileno	106,2	$4,14 \times 10^{-2}$	4,40	736,53
o-Xileno	106,2	$2,80 \times 10^{-2}$	2,97	498,14
$\Sigma$ Xilenos	×	×	×	1.234,67
BTEX	×	×	×	2.720,67
Naftaleno	128,2	$1,26 \times 10^{-3}$	0,16	27,05
Acenaftileno	152,2	$2,37 \times 10^{-6}$	$3,61 \times 10^{-4}$	0,06
Acenafteno	154,2	$3,14 \times 10^{-5}$	$4,84 \times 10^{-3}$	0,81
Fluoreno	166,2	$1,52 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-2}$	4,23
Fenantreno	178,2	$4,05 \times 10^{-4}$	$7,22 \times 10^{-2}$	12,09
Antraceno	178,2	$1,22 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-3}$	0,36
Fluoranteno	202,3	$1,32 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-3}$	0,45
Pireno	202,3	$2,37 \times 10^{-5}$	$4,79 \times 10^{-3}$	0,80
Benzo(a)antraceno	228,3	$2,07 \times 10^{-5}$	$4,73 \times 10^{-3}$	0,79
Criseno	228,3	$1,52 \times 10^{-5}$	$3,47 \times 10^{-3}$	0,58
Benzo(b)fluoranteno	252,3	$2,30 \times 10^{-6}$	$5,80 \times 10^{-4}$	0,10
Benzo(k)fluoranteno	252,3	não analisado	×	×
Benzo(a)pireno	252,3	não analisado	×	×

Fonte: <sup>(1)</sup> TPHCWG (1997) <sup>(2)</sup> KAIPPER (2003)

#### 4.2.2 Caracterização do fluxo da água subterrânea

O cálculo do fluxo de massa depende diretamente da velocidade da água subterrânea, por isto, foi realizada a caracterização do fluxo a partir das leituras de velocidades obtidas de simulações com o modelo matemático *SCBR 2.0*. As velocidades simuladas são apresentadas no Apêndice B, juntamente com as leituras de carga piezométrica, utilizadas como dados de entrada no modelo. A decomposição dos vetores velocidade e a linearização das componentes  $U_x$  e  $V_y$  com logaritmo natural, permitiram a construção dos gráficos das distâncias percorridas x tempo de monitoramento, que são mostrados na Figura 4.1. Foram ajustadas curvas de regressão para a distância no eixo x ( $R^2=0,94$ ), e no eixo y ( $R^2=0,99$ ), conforme Equação 4.1 e Equação 4.2, respectivamente. As velocidades médias nos eixos x ( $\bar{U}_x$ ) e y ( $\bar{V}_y$ ) foram obtidas pela Equação 4.3 e Equação 4.4. A inclinação das retas é negativa, pois o sentido do deslocamento é de NE-SO (3º quadrante).

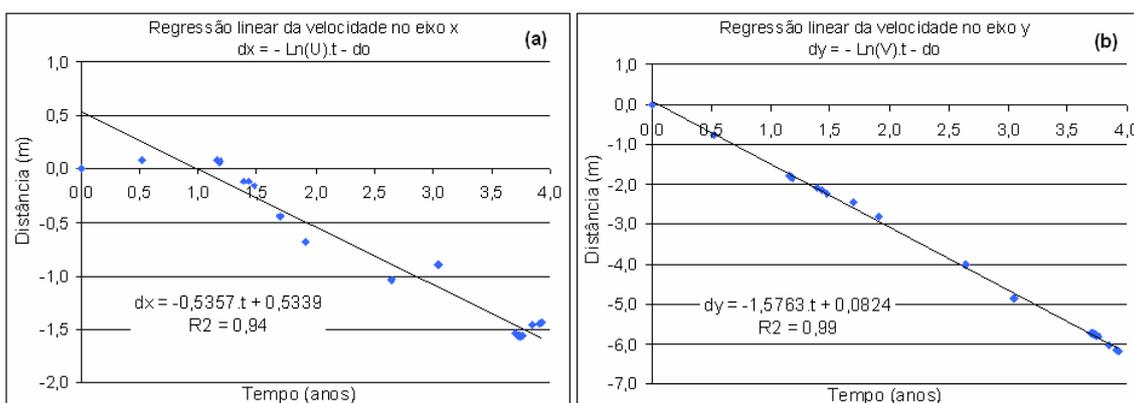


Figura 4.1 – Gráficos da distância percorrida (a) eixo x, (b) eixo y.

$$d_x = -0,5357 \times t + 0,5339 \quad \text{Equação 4.1}$$

$$d_y = -1,5763 \times t + 0,0824 \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\text{Ln} \bar{U}_x = 0,5357 \therefore \bar{U}_x = 1,71 \text{ m/ano} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\text{Ln} \bar{V}_y = 1,5763 \therefore \bar{V}_y = 4,84 \text{ m/ano} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$v = \sqrt{(\bar{U}_x)^2 + (\bar{V}_y)^2} = \sqrt{(1,71)^2 + (4,84)^2} = 5,1 \text{ m/ano} \quad \text{Equação 4.5}$$

A velocidade linear média determinada para a área experimental foi de 5,1m/ano (Equação 4.5). Sendo a porosidade efetiva ( $n_e$ ) do solo igual a 0,2, a velocidade de Darcy ( $q = v \times n_e$ ) utilizada para o cálculo do fluxo de massa foi igual a 1,02m/ano ( $q = 2,8 \times 10^{-3} \text{ m/dia}$ ). O ângulo que melhor representa a direção preferencial do fluxo local da água subterrânea na área experimental é  $251^\circ$  (Equação 3.5). A Figura 4.2, mostra o mapa potenciométrico simulado com o modelo *SCBR 2.0* e a direção preferencial do fluxo da água subterrânea na área experimental.

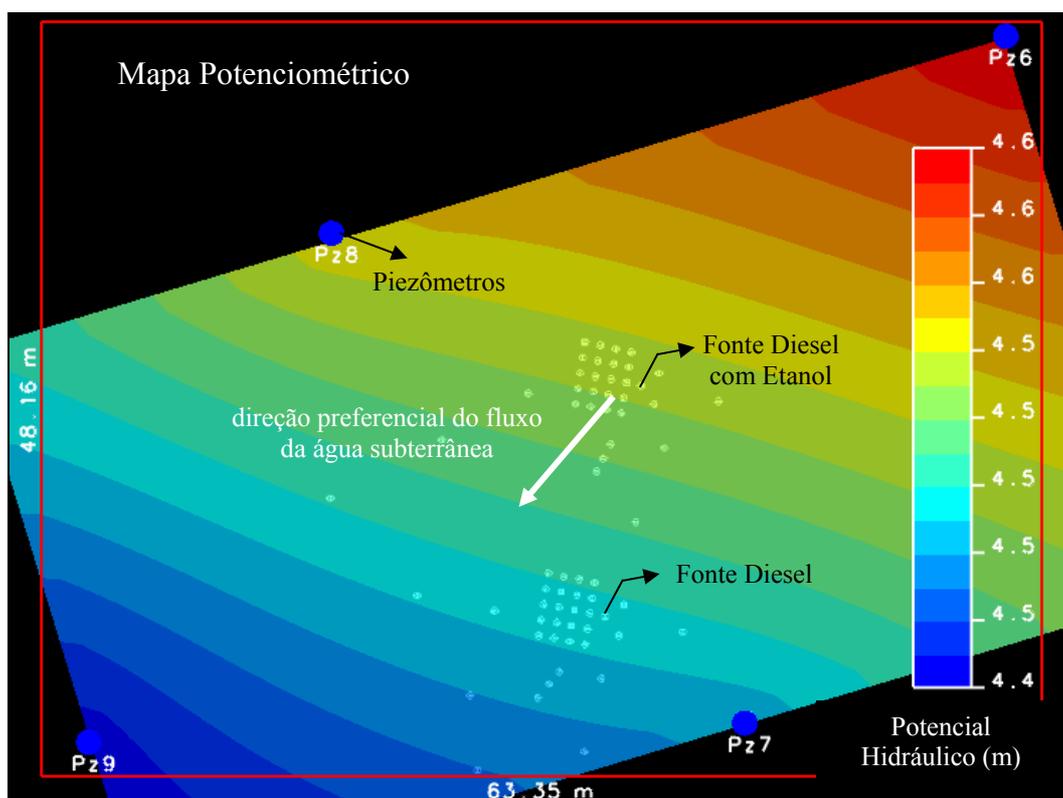


Figura 4.2 – Direção preferencial do fluxo da água subterrânea na área experimental.

#### 4.2.3 Cálculo do fluxo de massa da fonte

A dissolução e a biodegradação são os processos que mais influenciam o intemperismo de fontes de contaminação por hidrocarbonetos (item 2.2.1). A dissolução é o principal mecanismo de redução da fonte e transferência da massa de contaminantes para a água subterrânea e a biodegradação é o mecanismo mais importante de redução da massa na fase dissolvida da fonte. A partir dos resultados do fluxo de massa dos experimentos com óleo diesel foi possível relacionar estes processos à intemperização das fontes. Para o cálculo do fluxo de massa foram utilizadas as concentrações

monitoradas em três poços a jusante das fontes no período entre março de 2001 e outubro de 2006. Em função da variação da direção do fluxo da água subterrânea na área experimental, os poços disponíveis para o cálculo do fluxo de massa formam uma seção aproximadamente transversal ao sentido preferencial do fluxo da água subterrânea. O fluxo de massa total que atravessa a seção é dado pelo somatório dos fluxos de massa de cada área de influência. A Figura 4.3 mostra as dimensões das áreas de influência associadas a cada ponto amostral. As áreas de influência dos pontos amostrais são de  $0,7\text{m}^2$  para a profundidade nível  $n=1,0\text{ m}$  e, para os demais níveis, são de  $1,0\text{m}^2$ . Os resultados do cálculo do fluxo de massa para os hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos são apresentados na Tabela 4.4 e nos gráficos ilustrados nos itens 4.2.3 e 4.2.4. Cada ponto dos gráficos corresponde ao somatório dos fluxos de massa através de 12 pontos amostrais (3 poços de monitoramento x 4 níveis amostrais) e suas respectivas áreas de influência (Figura 4.3). Para análise individual dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram observados os seguintes HPA: naftaleno, pois é o mais solúvel dos HPA estudados ( $S_w = 31,0\text{ mg/L}$ ), fenantreno ( $S_w = 1,1\text{ mg/L}$ ) e benzo(a)pireno ( $S_w = 3,8 \times 10^{-3}\text{ mg/L}$ ). Estes três HPA possuem valores orientadores para intervenção em água subterrânea regulamentados pela CETESB (2005), que são de  $140\text{ }\mu\text{g/L}$  para o naftaleno e fenantreno, e  $0,7\text{ }\mu\text{g/L}$  para o benzo(a)pireno.

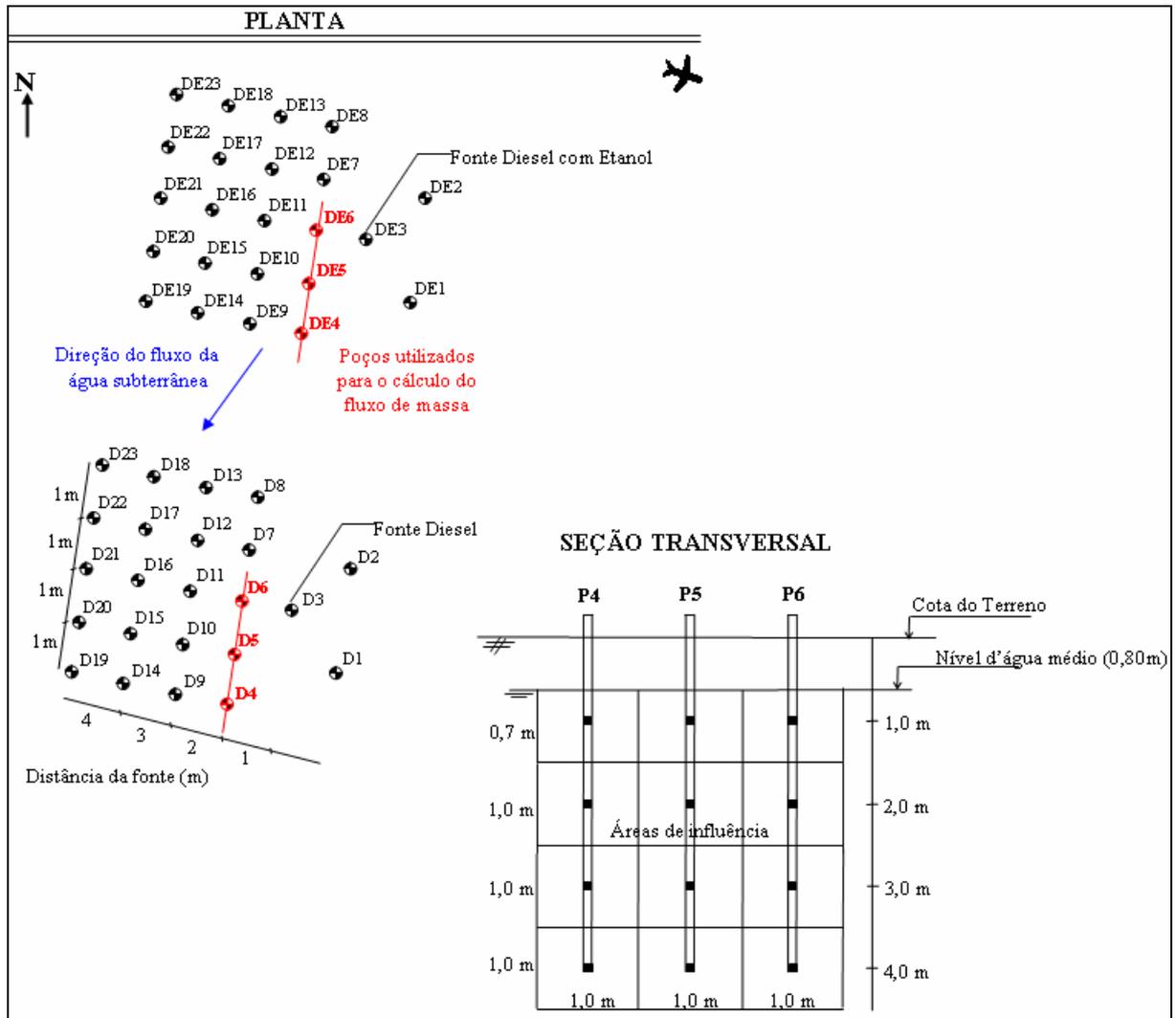


Figura 4.3 – Poços e áreas de influência utilizados no cálculo do fluxo de massa.

Tabela 4.4 – Variação do fluxo de massa dos hidrocarbonetos, brometo e etanol das fontes de contaminação com óleo diesel.

<b>Diesel (D)</b>												
<i>Coleta (n.º)</i>	<i>Tempo (meses)</i>	<i>Brometo (mg/dia)</i>	<i>Benzeno (mg/dia)</i>	<i>Tolueno (mg/dia)</i>	<i>Etilbenzeno (mg/dia)</i>	<i>Xilenos (mg/dia)</i>	<i>BTEX (mg/dia)</i>	<i>Naftaleno (mg/dia)</i>	<i>Fenantreno (mg/dia)</i>	<i>Benzo(a)pireno (mg/dia)</i>	<i>HPA (mg/dia)</i>	
1 <sup>a</sup>	3	60,31	0,22	0,00	0,25	1,46	1,93	0,09	0,00	0,08	0,44	
2 <sup>a</sup>	6	1280,36	3,48	0,25	2,83	9,30	15,86	0,38	0,00	0,00	1,28	
3 <sup>a</sup>	14	60,50	3,04	0,02	1,60	9,73	14,39	0,16	0,01	0,00	0,64	
4 <sup>a</sup>	20	12,90	1,01	0,00	1,29	6,29	8,60	0,54	0,00	0,00	1,88	
5 <sup>a</sup>	31	9,00	1,82	0,88	0,01	0,25	2,96	0,09	0,02	0,45	3,89	
6 <sup>a</sup>	33	0,00	0,00	0,06	0,00	0,23	0,29	0,04	0,02	0,04	3,57	
7 <sup>a</sup>	33	0,00	0,00	0,14	0,00	0,28	0,42	0,04	0,01	0,02	1,32	
8 <sup>a</sup>	47	5,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02	0,00	1,48	
9 <sup>a</sup>	57	6,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	2,10	
10 <sup>a</sup>	65	1,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,02	0,09	0,59	
11 <sup>a</sup>	70	3,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,26	0,58	
<b>Diesel com Etanol (DE)</b>												
<i>Coleta (n.º)</i>	<i>Tempo (meses)</i>	<i>Brometo (mg/dia)</i>	<i>Benzeno (mg/dia)</i>	<i>Tolueno (mg/dia)</i>	<i>Etilbenzeno (mg/dia)</i>	<i>Xilenos (mg/dia)</i>	<i>BTEX (mg/dia)</i>	<i>Naftaleno (mg/dia)</i>	<i>Fenantreno (mg/dia)</i>	<i>Benzo(a)pireno (mg/dia)</i>	<i>HPA (mg/dia)</i>	<i>Etanol (mg/dia)</i>
1 <sup>a</sup>	3	106,31	0,21	1,00	0,07	0,34	1,61	0,24	0,00	0,14	0,73	2242,10
2 <sup>a</sup>	6	278,25	2,24	15,25	2,95	10,40	29,83	0,15	0,00	0,00	0,67	16341,32
3 <sup>a</sup>	14	822,79	14,16	7,05	1,47	12,58	35,27	0,21	0,01	0,00	0,73	8384,77
4 <sup>a</sup>	17	79,41	1,97	23,00	13,95	13,74	52,66	0,31	0,09	0,00	1,09	4856,43
5 <sup>a</sup>	47	11,66	0,00	0,08	0,47	1,24	1,79	0,67	1,60	2,08	18,90	0,00
6 <sup>a</sup>	57	11,26	0,00	0,03	0,14	0,44	0,60	0,26	0,04	0,00	1,13	0,00
7 <sup>a</sup>	65	2,54	0,00	0,05	0,75	2,00	2,79	0,26	0,13	0,62	1,58	0,00
8 <sup>a</sup>	70	3,68	0,00	0,00	0,15	0,45	0,60	0,15	0,01	0,22	0,69	0,00

O gráfico da variação do fluxo de massa ao longo dos 70 meses de monitoramento para os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPA) no experimento de diesel puro é ilustrado na Figura 4.4, bem como a variação do fluxo de massa do traçador brometo. Verificam-se duas fases distintas na variação do fluxo de massa dos compostos BTEX. Na primeira fase ocorre o aumento do fluxo de massa, até os 6 meses de monitoramento com máximo igual a 15,9 mg/dia. O aumento do fluxo de massa é provocado pela predominância do processo de dissolução do LNAPL em relação à biodegradação dos compostos dissolvidos na região da fonte. Estima-se que nesta fase a taxa de biodegradação seja bastante lenta ou mesmo nula, sendo limitada pela reduzida biomassa existente na área da fonte. Na segunda fase, a partir dos 6 meses, observa-se o decaimento do fluxo de massa como resultado do aumento da biodegradação em relação à transferência de massa por dissolução da fonte. O pico do fluxo de massa dos HPA (linha em vermelho) foi verificado em torno dos 30 meses, evidenciando o seu processo de dissolução mais lento devido à menor solubilidade desses compostos em relação aos BTEX, bem como a menor taxa de biodegradação.

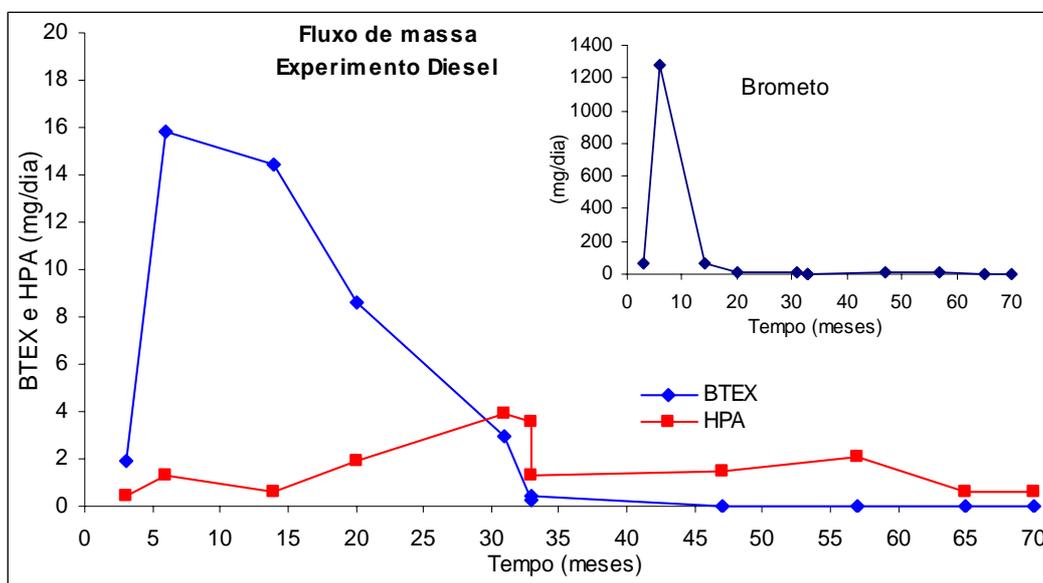


Figura 4.4 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA) e do traçador brometo da fonte de diesel.

A variação do fluxo de massa a jusante da fonte do experimento de diesel com etanol também pode ser descrita em duas fases (Figura 4.5), assim como para o experimento de diesel puro. No experimento de diesel com etanol foi verificado um

período mais longo de aumento do fluxo de massa dos BTEX, até os 17 meses, em relação ao experimento de diesel puro (até 6 meses). O aumento do fluxo de massa é resultado da predominância do processo de dissolução em relação à biodegradação dos BTEX. A menor biodegradação dos hidrocarbonetos no experimento de diesel com etanol em relação do de diesel puro pode ser explicada pela degradação preferencial do etanol, que provocou o consumo dos receptores de elétrons e nutrientes disponíveis, como apontado pela análise da tendência de variação das concentrações de Fe II e metano (item 4.1). Como não foram realizados monitoramentos neste experimento entre 17 e 47 meses, não foi possível verificar se o esgotamento do etanol na região da fonte coincidiu com o início do decaimento do fluxo de massa dos BTEX. As linhas tracejadas na Figura 4.5 indicam o período de ausência de monitoramentos.

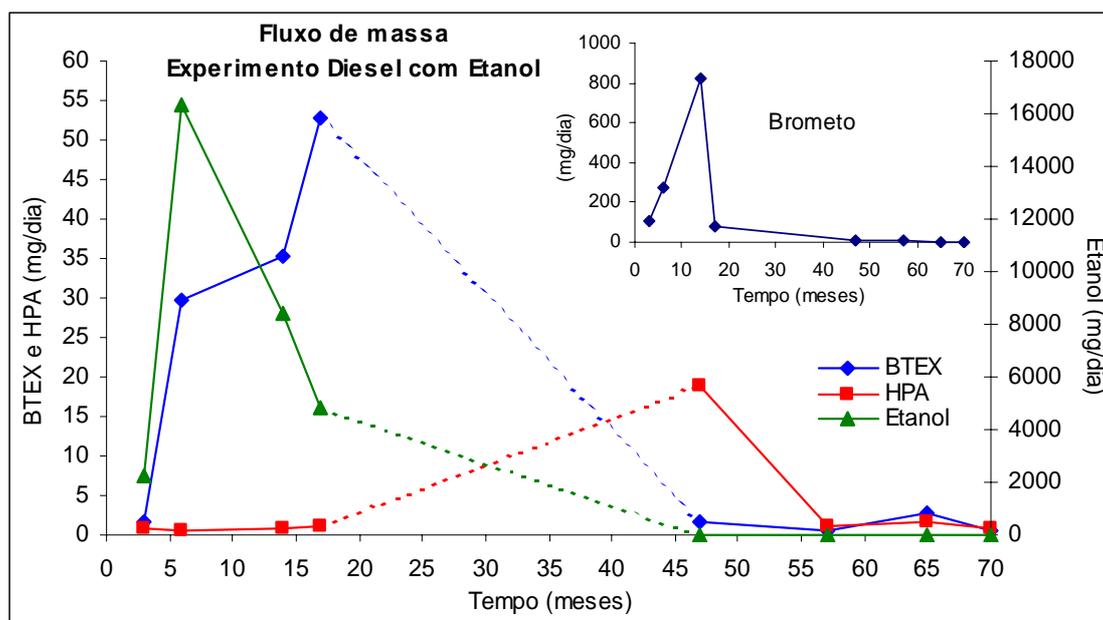


Figura 4.5 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol e do traçador brometo da fonte de diesel com etanol.

O fluxo de massa do etanol (linha verde) também apresentou duas fases distintas. Na primeira fase ocorreu o aumento do fluxo de massa até os 6 meses de monitoramento. Mesmo havendo consumo do etanol, o processo de dissolução foi maior do que a biodegradação na fonte, como era esperado, uma vez que o etanol é infinitamente solúvel em água. O fluxo de massa do etanol (>16.000 mg/dia) foi bastante superior em relação aos fluxos dos compostos BTEX (<52 mg/dia) e HPA (<20 mg/dia). Isto se justifica pela rápida transferência de massa do etanol para a água

subterrânea em relação aos hidrocarbonetos, em função da sua solubilidade elevada. As principais condições limitantes da biodegradação do etanol até os 6 meses de monitoramento podem ser: a baixa concentração de biomassa inicialmente presente no meio e a baixa disponibilidade de nutrientes, uma vez que o etanol é facilmente biodegradado no ambiente subterrâneo (CORSEUIL et al., 2000). O aumento da biodegradação na fonte (em torno do poço DE3) em relação à dissolução a partir dos 6 meses provocou o rápido decaimento do fluxo de massa, de 16.341 para 4.856 mg/dia (17 meses), isto é, o fluxo de massa aos 17 meses ficou reduzido a 30% do máximo detectado, aos 6 meses. Além do decaimento do fluxo de massa, as altas concentrações de Fe II, acetato e metano detectadas na área da fonte do experimento de diesel com etanol são indicativos de ocorrência da biodegradação do etanol na região da fonte (item 4.1).

Em um estudo sobre o intemperismo de fontes de contaminação em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina comercial brasileira (com adição de 24% de etanol) SCHNEIDER (2005) descreveu em três fases o comportamento do fluxo de massa dos BTEX. A primeira fase, até 5 meses após o derramamento, caracterizou-se por um período onde o fluxo de massa foi constante, sem variações significativas, devido à baixa taxa de transferência de massa provocada por limitações físicas, como a baixa interação entre o LNAPL e a água subterrânea. Nesta fase a cinética de biodegradação foi lenta, limitada pela baixa concentração de biomassa na região da fonte. Nos experimentos com óleo diesel, esta fase não foi monitorada, no entanto, estima-se que tenha ocorrido durante o período de tempo transcorrido antes do primeiro monitoramento, realizado aos 3 meses. Na segunda fase SCHNEIDER (2005) observou o aumento do fluxo de massa dos BTEX provocado pelo aumento das concentrações devido ao processo de dissolução e a ausência de biodegradação, que foi limitada pelo consumo dos nutrientes e receptores de elétrons disponíveis, utilizados para a degradação preferencial do etanol presente na gasolina comercial brasileira. Na terceira fase, após a exaustão do etanol na região da fonte, o fluxo de massa dos BTEX começou a diminuir. Isto foi atribuído ao consumo dos compostos BTEX como substrato principal pela biomassa remanescente da biodegradação do etanol. Desta forma, sendo a taxa de biodegradação na região da fonte maior do que a taxa de dissolução, houve o decaimento do fluxo de massa. O gráfico (Figura 4.5) referente ao

experimento do diesel com etanol, sugere um comportamento semelhante ao observado por Schneider (2005), mas que não pôde ser confirmado dada a ausência de monitoramento entre 17 e 47 meses.

O fluxo de massa dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (linha vermelha), apresentou oscilações ao longo do tempo em ambos os experimentos, inclusive nos monitoramentos mais recentes. Estas oscilações podem ser consideradas um indicativo da persistência do processo de dissolução devido principalmente à baixa solubilidade desta classe de compostos em relação aos BTEX. No experimento do diesel puro (Figura 4.4) o fluxo de massa dos HPA atingiu 3,89mg/dia aos 31 meses, neste tempo a redução do fluxo de massa dos BTEX foi de 81% (de 15,86 para 2,96mg/dia). Na área de diesel com etanol (Figura 4.5), o fluxo de massa dos HPA atingiu 18,90mg/dia aos 47 meses, após a redução de 97% do fluxo de massa dos BTEX (de 52,66 para 1,79mg/dia). O fato do maior fluxo de massa dos HPA coincidir com um patamar reduzido do fluxo de massa dos BTEX, em ambos os experimentos, sugere a ocorrência da degradação preferencial dos monoaromáticos, como comprovado por BOCKELMANN et al. (2001). Isto pode ser um indicativo da inibição da degradação dos HPA, um efeito semelhante ao provocado pela presença do etanol quanto à sua degradação preferencial em relação aos compostos BTEX. Estima-se que durante a presença dos BTEX houve reduzida degradação dos HPA resultando no aumento do fluxo de massa, e após a intemperização dos BTEX a redução do fluxo de massa dos HPA ocorreu devido à biodegradação na região da fonte provocada pela biomassa remanescente. Comparando-se os dois experimentos, no diesel com etanol o pico do fluxo de massa dos HPA ocorreu aos 47 meses, enquanto no experimento de diesel puro foi aos 31 meses. Estima-se que esta diferença temporal é devida à presença do etanol, que implicou em um maior tempo de permanência dos BTEX na região da fonte de diesel com etanol, devido à sua degradação preferencial.

Para avaliação da migração vertical dos contaminantes na região da fonte foram construídos gráficos do fluxo de massa para dois estratos: (i) profundidades superiores, 1,0m e 2,0m (Figura 4.6 e Figura 4.7); (ii) profundidades inferiores, 3,0 e 4,0m (Figura 4.8 e Figura 4.9). As variações do fluxo de massa dos contaminantes ocorreram

predominantemente nas profundidades 1,0 e 2,0 m abaixo do nível do terreno em ambos os experimentos, como indicado anteriormente na análise dos percentis (item 4.1).

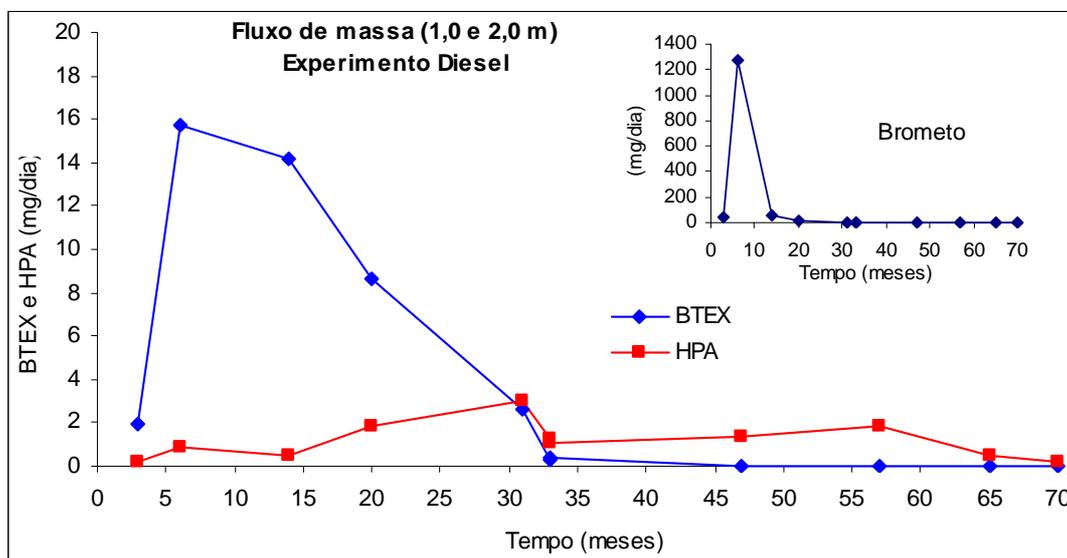


Figura 4.6 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA) e brometo na área do diesel, somatório dos níveis 1,0 m e 2,0 m.

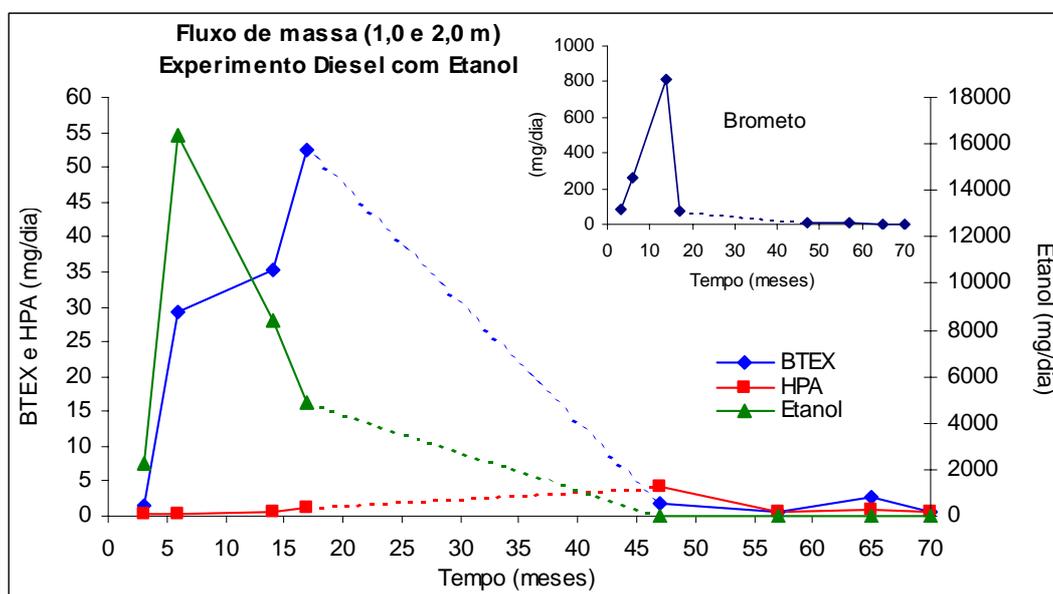


Figura 4.7 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol e brometo na área do diesel com etanol, somatório dos níveis 1,0 m e 2,0 m.

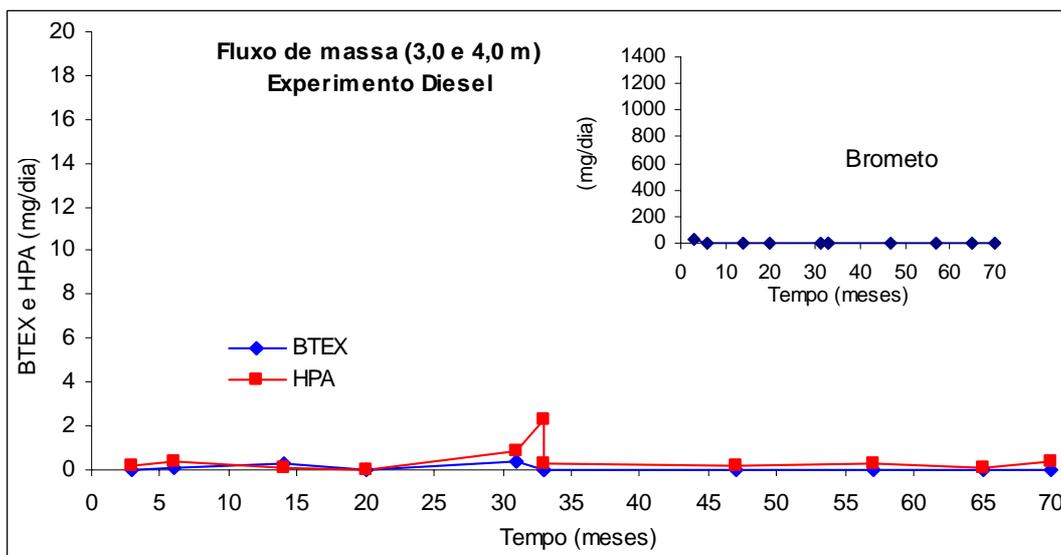


Figura 4.8 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA) e brometo na área do diesel, somatório dos níveis 3,0 m e 4,0 m.

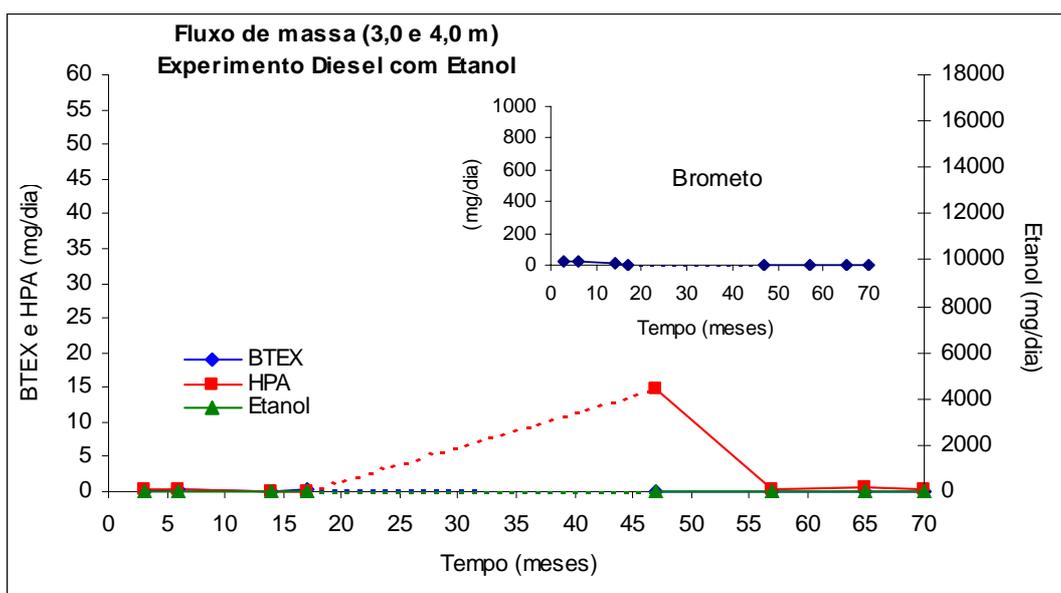


Figura 4.9 – Fluxo de massa dos hidrocarbonetos (BTEX e HPA), etanol e brometo na área do diesel com etanol, somatório dos níveis 3,0 m e 4,0 m.

#### 4.2.4 Estimativa das massas de contaminantes transferidas das fontes pelo método do fluxo de massa

Neste trabalho, a *massa transferida da fonte* foi definida como: a massa que migrou através da seção a jusante da fonte (~1,5m), sendo disponibilizada para a formação das plumas de hidrocarbonetos. A massa transferida foi quantificada pela integração das curvas de fluxo de massa dos contaminantes ao longo do tempo de

monitoramento. A quantidade de massa transferida é resultante dos processos de dissolução do LNAPL e biodegradação da fase dissolvida na área da fonte anterior à seção transversal utilizada para o cálculo do fluxo de massa. Os resultados do cálculo das massas transferidas das fontes até os 17 e 70 meses de monitoramento são apresentados na Tabela 4.5. Foram destacadas as massas transferidas até os 17 meses devido à presença de etanol em um dos experimentos durante este período.

Tabela 4.5 – Estimativa da massa transferida das fontes pelo método do fluxo de massa.

	<b>Diesel</b>				<b>Diesel com Etanol</b>			
	<b>17 meses</b>		<b>70 meses</b>		<b>17 meses</b>		<b>70 meses</b>	
	<b>(g)</b>	<b>(%)*</b>	<b>(g)</b>	<b>(%)*</b>	<b>(g)</b>	<b>(%)*</b>	<b>(g)</b>	<b>(%)*</b>
<b>Brometo</b>	218,60	43,41	228,55	45,38	203,59	40,43	249,39	49,52
<b>Etanol</b>					4.526,73	28,65	6.668,42	42,21
<b>Benzeno</b>	1,20	1,67	1,83	2,55	3,00	4,17	3,87	5,38
<b>Tolueno</b>	0,04	0,01	0,25	0,04	5,04	0,83	15,25	2,51
<b>Etilbenzeno</b>	0,83	0,10	1,15	0,14	1,52	0,19	8,16	1,01
<b>Xilenos</b>	3,72	0,30	5,44	0,44	4,68	0,38	12,06	0,98
<b>BTEX</b>	5,79	0,21	8,68	0,32	14,09	0,52	39,18	1,44
<b>Naftaleno</b>	0,117	0,433	0,422	1,559	0,099	0,367	0,770	2,845
<b>Fenantreno</b>	0,003	0,022	0,019	0,156	0,007	0,054	1,031	8,524
<b>Benzo(a)Pireno</b>	0,007	-	0,144	-	0,011	-	1,393	-
<b>HPA</b>	0,43	0,005	3,27	0,038	0,36	0,004	12,70	0,150

\* Porcentagem de massa transferida da fonte (estimada pelo método do fluxo de massa) até 17 e 70 meses de monitoramento sobre a massa total liberada na fonte (item 4.2.1).

#### *Hidrocarbonetos monoaromáticos – BTEX*

A massa de BTEX transferida da fonte de diesel puro até 17 meses foi de 5,79g e da fonte de diesel com etanol foi 14,09g (Tabela 4.5). A maior transferência de massa observada para o experimento com etanol pode ter sido provocada pelo efeito da biodegradação preferencial do etanol, uma vez que degradação ocorreu com o consumo dos receptores de elétrons disponíveis, reduzindo a biodegradação dos hidrocarbonetos na região da fonte. Para todos os BTEX foi observado que a massa transferida foi maior para do experimento de diesel com etanol (Figura 4.10).

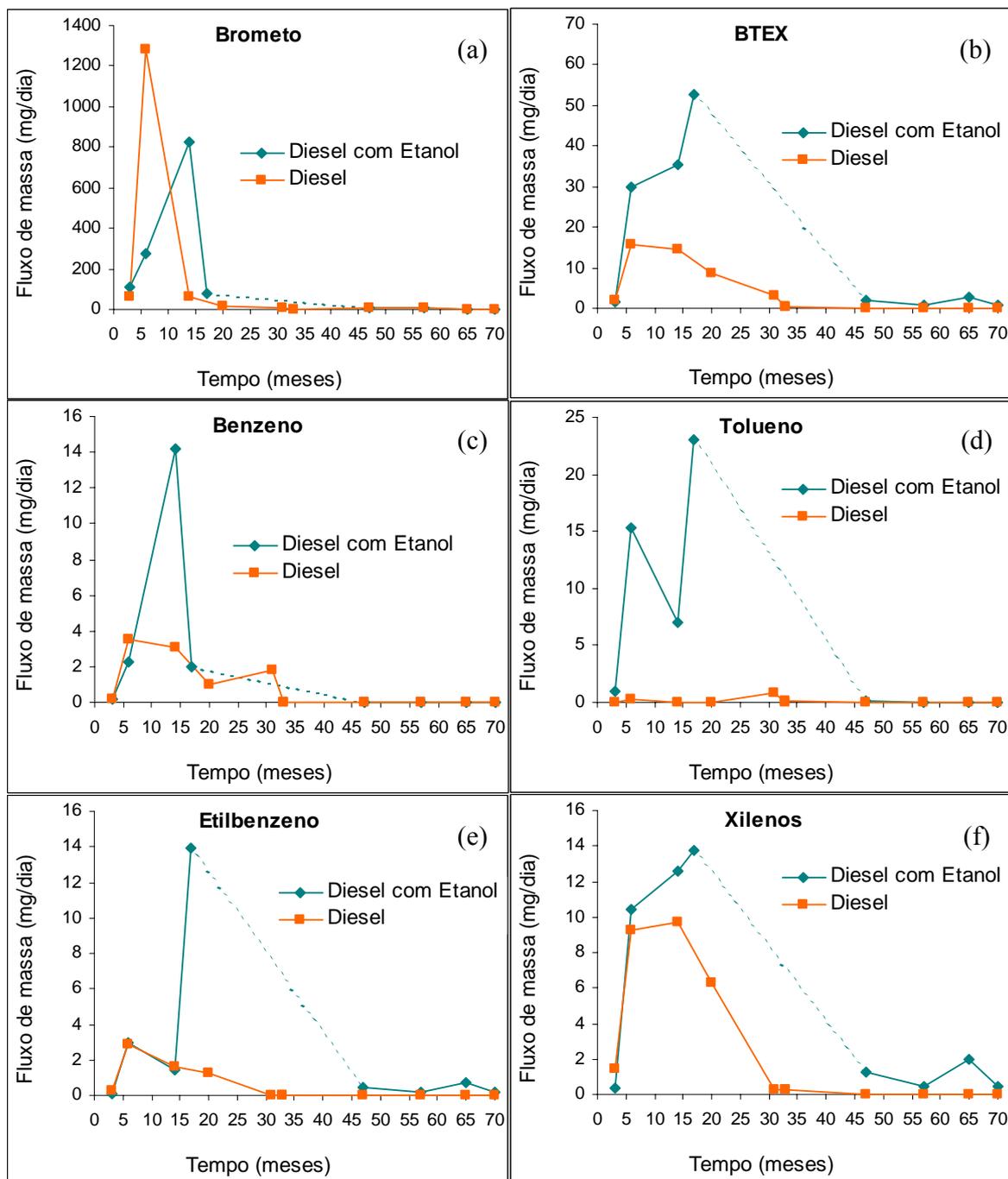


Figura 4.10 – Comparação da variação do fluxo de massa dos compostos (a) brometo (b) BTEX, (c) benzeno, (d) tolueno, (e) etilbenzeno e (f) xilenos totais das fontes dos experimentos de diesel e diesel com etanol.

Comparando-se a massa transferida do brometo e dos BTEX verifica-se a influência do etanol para a maior transferência de massa dos hidrocarbonetos monoaromáticos da fonte de diesel com etanol. O brometo é um composto conservativo, (não biodegradável), portanto, a variação do fluxo de massa não é influenciada pela

presença do etanol. As massas de brometo transferidas até os 17 meses foram 218,6g e 203,6g para os experimentos de diesel e diesel com etanol, equivalentes a 43% e 40% da massa liberada na fonte, respectivamente (Tabela 4.5). Verifica-se que as massas de brometo (Figura 4.10(a)) transferidas das duas fontes foram semelhantes, sendo que o mesmo não foi observado para os BTEX (Figura 4.10(b)). Estima-se que a biodegradação dos BTEX foi reduzida durante a presença do etanol, ocasionando maior transferência de massa da área da fonte do experimento de diesel com etanol (0,52%) do que da fonte de diesel puro (0,21%) até os 17 meses.

Até os 70 meses de monitoramento a massa de BTEX transferida da fonte de diesel puro foi de 8,68g e da fonte de diesel com etanol foi 39,18g que representam, respectivamente, 0,32% e 1,44% da massa de BTEX liberada nas fontes (Tabela 4.5). Aos 70 meses o fluxo de massa dos BTEX no experimento do diesel puro foi nulo e, no experimento do diesel com etanol foi de 0,60mg/dia, isto representa uma redução de 99% no fluxo de massa máximo (52,7mg/dia aos 17 meses), demonstrando a intemperização das fontes. A elevada redução do fluxo de massa e a pequena quantidade de massa transferida em relação à massa total liberada são indicativos da forte intensidade dos processos de intemperização em ambas as fontes de contaminação, em torno dos poços D03 e DE03, onde ocorreu a liberação dos combustíveis, uma vez que o fluxo de massa foi determinado aproximadamente a distância de 1,5m da fonte.

Comparando-se a solubilidade efetiva dos compostos BTEX com a massa transferida da fonte do diesel puro (Tabela 4.6), verificou-se que, quanto maior a solubilidade efetiva maior foi a massa transferida, exceto para o tolueno (Figura 4.10(d)). No experimento do diesel puro, a massa transferida de tolueno até os 70 meses foi 0,25g (Tabela 4.5). No experimento do diesel com etanol, a massa de tolueno transferida foi 15,25g até os 70 meses (Tabela 4.5). Estima-se que a maior transferência de massa do experimento de diesel com etanol em relação ao experimento de diesel puro deveu-se à degradação preferencial do etanol, que provocou o consumo dos receptores de elétrons e conseqüente redução da degradação do tolueno. Sendo assim, na ausência de etanol o tolueno foi imediatamente biodegradado na fonte à medida que foi dissolvido da fase LNAPL. Em presença de etanol o tolueno teve a maior massa transferida dentre os BTEX devido a redução da biodegradação e sua maior solubilidade

efetiva. A influência da degradação preferencial do etanol em relação à transferência de massa foi observada predominantemente para o tolueno, pois dentre os BTEX este composto é o mais facilmente degradado, inclusive em condições anaeróbias (CORSEUIL et al., 1998), e é também o hidrocarboneto monoaromático que apresenta a maior solubilidade efetiva.

Tabela 4.6 – Massa transferida, massa inicial e solubilidade efetiva dos BTEX.

<i>Hidrocarboneto</i>	<i>Massa Transferida (g) – fonte de Diesel puro até 70 meses</i>	<i>Massa Transferida (g) – fonte de Diesel com Etanol até 70 meses</i>	<i>Massa inicial na fonte (g)</i>	<i>Solubilidade efetiva (µg/L)</i>
Benzeno	1,83	3,87	71,96	8.580,0
Tolueno	0,25	15,25	606,34	18.230,0
Etilbenzeno	1,15	8,16	807,69	4.640,0
Xilenos	5,44	12,06	1.234,67	13.110,0

#### *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA*

A variação do fluxo de massa dos HPA total, naftaleno, fenantreno e benzo(a)pireno é ilustrada na Figura 4.11, onde são comparados os dois experimentos. No experimento do diesel puro o fluxo de massa dos HPA (Tabela 4.4) variou entre 0,44mg/dia (3 meses) e 3,57mg/dia (33 meses), sendo que a massa transferida foi estimada em 3,27g até os 70 meses. No experimento de diesel com etanol o fluxo de massa dos HPA variou entre 0,67mg/dia (6 meses) e 1,58mg/dia (65 meses) exceto pelo pico verificado aos 47 meses, 18,90mg/dia. Este pico no fluxo de massa é decorrente da detecção de concentrações elevadas nos poços utilizados para o cálculo. Como discutido na análise da tendência de variação das concentrações (item 4.1) estima-se que as altas concentrações foram decorrentes da coleta e análise de amostras contendo produto puro. A massa transferida da fonte de diesel com etanol foi estimada em 12,7g. Analisando-se a Figura 4.11(a) verifica-se que a massa transferida foi superestimada em função da ausência de monitoramentos entre 17 e 47 meses (linha tracejada).

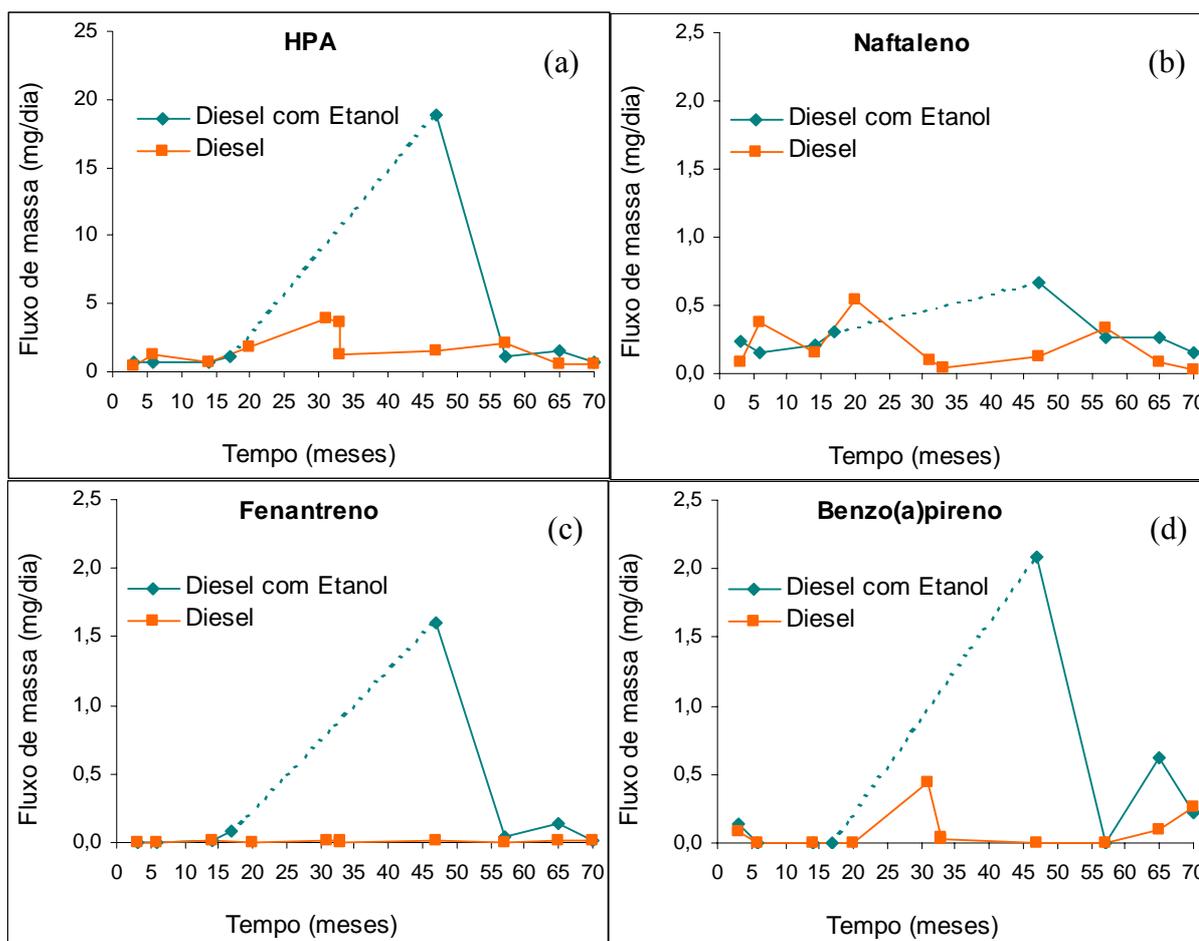


Figura 4.11 – Comparação da variação do fluxo de massa dos compostos (a) HPA, (b) naftaleno, (c) fenantreno, e (d) benzo(a)pireno das fontes dos experimentos de diesel e diesel com etanol.

#### 4.2.5 Avaliação da eficiência do método do fluxo de massa

A eficiência do método foi determinada por meio do erro percentual entre a massa derramada de brometo e a massa recuperada pelo fluxo de massa. Neste trabalho, estima-se que os fatores associados ao erro percentual determinado foram: (i) grandes períodos de tempo entre os monitoramentos, o que pode ter ocasionado a não detecção do pico real das concentrações ocorrido nos experimentos; (ii) distância entre os poços de monitoramento e níveis de profundidade de amostragem, estas distâncias estão diretamente relacionadas às áreas de influência adotadas para o cálculo do fluxo de massa e podem resultar na sub/superestimação da área atribuída a uma determinada concentração; (iii) irregularidades nas coletas dos pontos amostrais, devido ao rebaixamento do nível do lençol (nível seco) ou entupimento das mangueiras de sucção

dos níveis; (iv) variações na direção e intensidade do fluxo da água subterrânea, provocando a transferência de massa da fonte através de uma seção não monitorada; (v) erros analíticos na determinação das concentrações.

Em todo o período monitorado (de 0 a 70 meses) a integral do fluxo de massa do íon brometo (Figura 4.10(a)) na área do diesel puro resultou na recuperação de 228,55 g (45,4%) da massa total adicionada à fonte (503,6 g). Portanto, nesta área o erro percentual associado ao método do fluxo de massa, determinado pela recuperação do brometo foi de 54,6%. Na área do diesel com etanol, a massa recuperada até os 70 meses foi de 249,39 g (49,5%) e o erro percentual associado ao método foi de 50,5%.

Para os compostos biodegradáveis, é esperado que a massa recuperada seja inferior a 100% devido aos efeitos da intemperização na região da fonte, principalmente a alta biodegradação no caso do etanol e baixa dissolução no caso dos hidrocarbonetos, que também são afetados pela biodegradação e sorção. No entanto, como os erros percentuais verificados para o traçador brometo foram acima de 50%, é esperado que os fatores associados ao erro percentual (citados anteriormente) tenham influenciado os resultados obtidos para o fluxo de massa dos contaminantes.

#### *Etanol*

A massa de etanol biodegradada foi estimada a partir da correção da massa recuperada com o erro percentual da recuperação do brometo. A integral da curva do fluxo de massa do etanol de 0 a 47 meses (Figura 4.12) indicou que a massa recuperada foi de 6.668 g, 42% da massa total derramada (15.800 g). Aplicando-se a correção pelo erro percentual de recuperação do brometo ( $massa\ recuperada \div 50,5\%$ ), a massa de etanol corrigida é de 13.204 g, isto é, 83,6% da massa derramada. Assim, estima-se que 16,4% da massa de etanol foi biodegradada na fonte. No entanto, observa-se que o percentual da massa de etanol biodegradada pode ter sido subestimado devido ao longo período sem monitoramentos na área do diesel com etanol (entre 17 e 47 meses). A ausência de monitoramentos induziu a superestimação do fluxo de massa neste período, pois é possível que o esgotamento do etanol tenha ocorrido na área experimental antes do observado (aos 47 meses). A correção das massas recuperadas e a estimativa das massas biodegradadas não é aplicável aos hidrocarbonetos (SCHNEIDER, 2005), pois a

variação das concentrações dos hidrocarbonetos na água subterrânea é muito menor do que para os compostos mais solúveis (brometo e etanol).

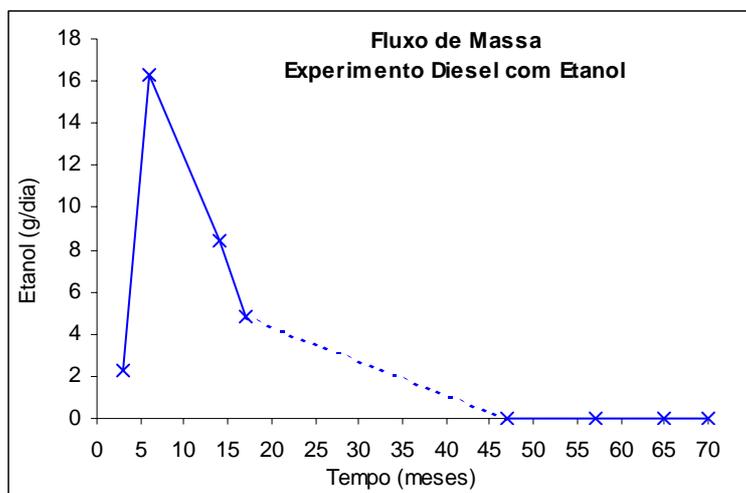


Figura 4.12 – Variação do fluxo de massa de etanol (experimento diesel com etanol).

### 4.3 Determinação da massa dissolvida na área da fonte

O cálculo das massas dissolvidas nas áreas das fontes foi utilizado para relacionar a presença dos contaminantes com a formação de subprodutos metabólicos da biodegradação, demonstrando a ocorrência da intemperização da fonte por mecanismos de atenuação natural. Definiu-se como área da fonte o polígono ( $7,8 \text{ m}^2$ ) mostrado na Figura 4.13, equivalente para ambos os experimentos. A área interpolada foi restringida, utilizando-se a função *blankfile* do *Surfer 8.0* (LOOSE et al., 1998) e foi definida em função da direção preferencial do fluxo da água subterrânea (NE-SO).

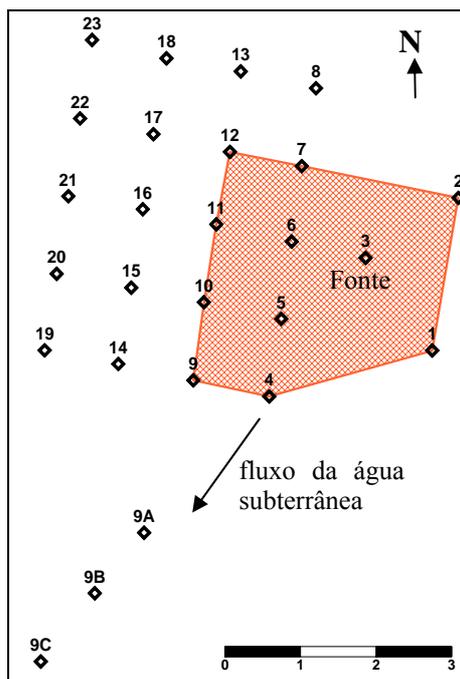


Figura 4.13 – Área da fonte delimitada para a determinação da massa dissolvida.

#### 4.3.1 Escolha do método de interpolação

A escolha do melhor método para a interpolação das concentrações foi baseada no erro médio quadrático entre a densidade de soluto por área do aquífero ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ) observadas em campo e estimadas pelos métodos (item 3.2.4). Foram testados três métodos, dentre os disponíveis no programa *Surfer 8.0*: (i) inverso da distância ponderada, (ii) vizinho natural, e (iii) mínimas curvaturas. A comparação do erro médio quadrático (RMSE) foi realizada para as concentrações de BTEX (somatório), benzeno, naftaleno, e íon Fe II, referentes ao 3º monitoramento (14 meses), na profundidade 2,0m. Na Tabela 4.7 são apresentados os RMSE para os métodos avaliados, com destaque para a mínima curvatura, que foi o método utilizado para a determinação das massas dissolvidas, uma vez que apresentou os menores erros para ambos os experimentos e todos os compostos avaliados. Em seu trabalho NUNES (2006) comparou os seguintes métodos de interpolação: regressão polinomial, inverso da mínima curvatura e inverso da distância ponderada. O método das mínimas curvaturas apresentou o menor RMSE para 80% de todos os dados analisados, sendo também utilizado para determinação das massas dissolvidas.

Tabela 4.7 – Erro médio quadrático para os métodos de interpolação testados.

RMSE	Diesel (D)				
	Benzeno	BTEX	Naftaleno	HPA	Fe II
Nº dados	16	16	16	16	15
Vizinho natural	17,2	142,1	3,3	11,1	1,1
Inv. dist. Ponderada	18,8	122,6	4,2	9,9	1,2
Mínima curvatura	8,3	49,2	1,4	3,3	0,5
RMSE	Diesel com Etanol (DE)				
	Benzeno	BTEX	Naftaleno	HPA	Fe II
Nº dados	16	16	15	15	14
Vizinho natural	214,1	504,0	2,1	8,6	10,5
Inv. dist. Ponderada	272,0	634,5	2,5	8,1	13,6
Mínima curvatura	55,9	132,5	0,7	3,3	3,2

#### 4.3.2 Cálculo das massas dissolvidas

Os resultados do cálculo da massa dissolvida para o traçador brometo, etanol, hidrocarbonetos, oxigênio dissolvido, Fe II, metano e acetato são apresentados nas tabelas do Apêndice E e nos gráficos a seguir. Cada ponto dos gráficos da variação da massa dissolvida corresponde ao somatório das massas dissolvidas em 44 pontos amostrais (11 poços de monitoramento x 4 níveis amostrais) e seus respectivos volumes de influência. De acordo com a análise dos percentis (item 4.1) e os resultados do fluxo de massa (item 4.2.3), a distribuição da massa dissolvida foi maior nas profundidades 1,0 e 2,0 m do que nas profundidades 3,0 e 4,0m (Apêndice E). Na área do experimento com diesel puro não foi possível utilizar os dados referentes aos 6º e 7º monitoramentos, ambos realizados aos 33 meses, devido ao reduzido número de poços coletados na área da fonte (apenas quatro). Pelo mesmo motivo não foram considerados os dados do monitoramento realizado aos 70 meses, para ambos os experimentos.

##### *Brometo*

A variação da massa dissolvida do traçador brometo ao longo do tempo é mostrada na Figura 4.14 para as duas fontes. No experimento do diesel puro, a concentração de brometo detectada no poço da fonte D03 aos 3 meses (primeiro monitoramento), no nível 1,0m foi de 3.513mg/L, é provável que esta concentração tenha sido detectada em função da coleta de uma amostra pouco dissolvida. Devido ao reduzido número de poços monitorados nesta ocasião (apenas 3 poços), a interpolação desta concentração elevada provocou a superestimação da massa dissolvida na área da fonte para este tempo (Tabela E.1, Apêndice E). Por este motivo a variação da massa dissolvida (Figura 4.14) do brometo no experimento de diesel puro é mostrada a partir

do segundo monitoramento, aos 6 meses, para o qual a massa dissolvida foi de 168,97g, que representa 33,55% da massa total derramada, 503,6g (item 4.2.1). Na área da fonte do experimento de diesel com etanol a massa máxima dissolvida foi de 157,80g (aos 3 meses), que representa 31,33% da massa inicialmente na fonte (503,6g). Em ambos os experimentos a maior massa dissolvida foi detectada nos primeiros monitoramentos (Figura 4.14).

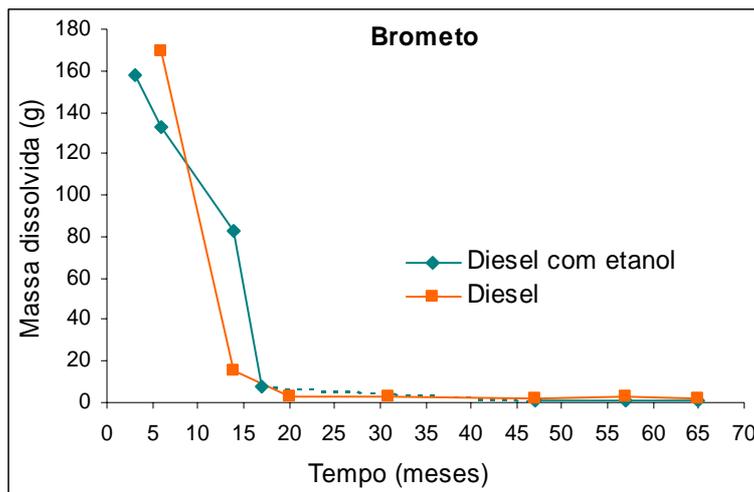


Figura 4.14 – Variação da massa dissolvida de brometo nas fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.

O brometo de potássio é um composto conservativo (não sofre degradação) e totalmente solúvel em água, logo, a diferença entre a massa total de brometo adicionada às fontes (~500g) e as massas dissolvidas (~30%) foi influenciada principalmente pelos seguintes motivos: (i) saída do brometo da área monitorada pelos mecanismos de transporte; (ii) grandes períodos de tempo entre os monitoramentos, o que pode ter ocasionado a perda do pico real das concentrações ocorrido nos experimentos; (iii) erro do método de interpolação utilizado (mínimas curvaturas).

#### *Etanol*

A massa máxima dissolvida 2.780,28g foi detectada aos 6 meses, esta massa representa 17,6% da massa total derramada (15.800,0g). A análise da variação da massa dissolvida de etanol ao longo do tempo foi realizada a partir da Tabela E.2 (Apêndice E) e do gráfico ilustrado na Figura 4.15. Além dos motivos citados para o brometo, no caso do etanol, a diferença entre a massa derramada e a massa interpolada, deve-se à sua

biodegradação. Assim como foi observado para o fluxo de massa, verificou-se que até os 6 meses após a contaminação o processo de dissolução foi predominante em relação à biodegradação e transporte com a água subterrânea, provocando aumento da massa dissolvida. O decaimento da massa dissolvida foi verificado até os 17 meses com esgotamento aos 47 meses. A linha tracejada representa o período de 30 meses, onde não foram realizados experimentos.

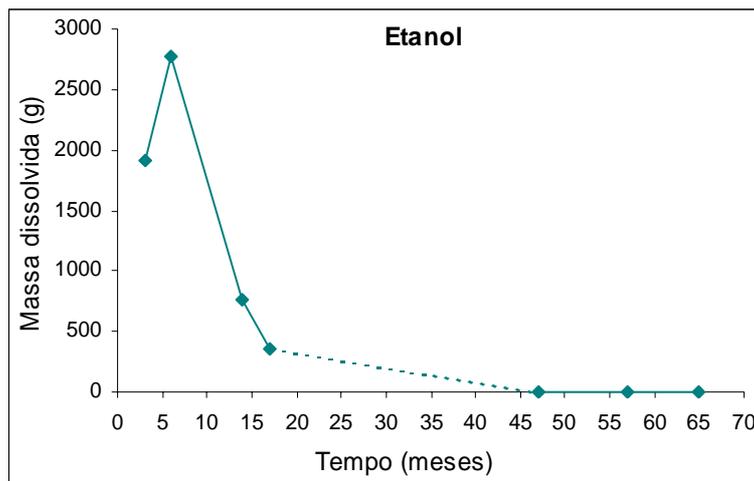


Figura 4.15 – Variação da massa dissolvida de etanol ao longo do tempo.

#### *Hidrocarbonetos monoaromáticos – BTEX*

No balanço de massa dos hidrocarbonetos na área da fonte, o aumento da massa dissolvida corresponde ao período em que o processo de dissolução é superior à biodegradação, enquanto a redução da massa dissolvida é referente ao aumento da biodegradação e transporte para fora da área interpolada em relação à dissolução. A variação temporal da massa dissolvida dos compostos BTEX nas áreas das duas fontes experimentais é ilustrada na Figura 4.16. Na fonte de diesel puro desde o primeiro monitoramento, aos 3 meses, houve decaimento da massa dissolvida na área da fonte, ou seja, os processos de biodegradação e transporte foram superiores à dissolução. A maior massa dissolvida na área da fonte foi de 8.050,5mg, aos 3 meses (Tabela E.3, Apêndice E), sendo que esta massa representa 2,96% da massa inicial de BTEX na fonte, 2.720,67g (Tabela 4.3). Aos 65 meses de monitoramento a massa remanescente na área da fonte de diesel puro foi de 0,30mg, havendo uma redução > 99,99% da massa máxima dissolvida. Na área do diesel com etanol até os 17 meses houve predominância do processo de dissolução sobre a biodegradação e transporte, provocando o aumento da

massa dissolvida no período em que foi verificada a presença de etanol no meio. Na área da fonte de diesel com etanol, a massa máxima dissolvida foi de 5.708,5mg, aos 17 meses (Tabela E.3, Apêndice E), sendo que esta massa representa 2,1% da massa inicial de BTEX na fonte, 2.720,67g (Tabela 4.3). Aos 65 meses de monitoramento a massa remanescente na área da fonte de diesel com etanol era de 402,9mg, correspondente a redução de 93% da massa máxima dissolvida (5.708,5mg).

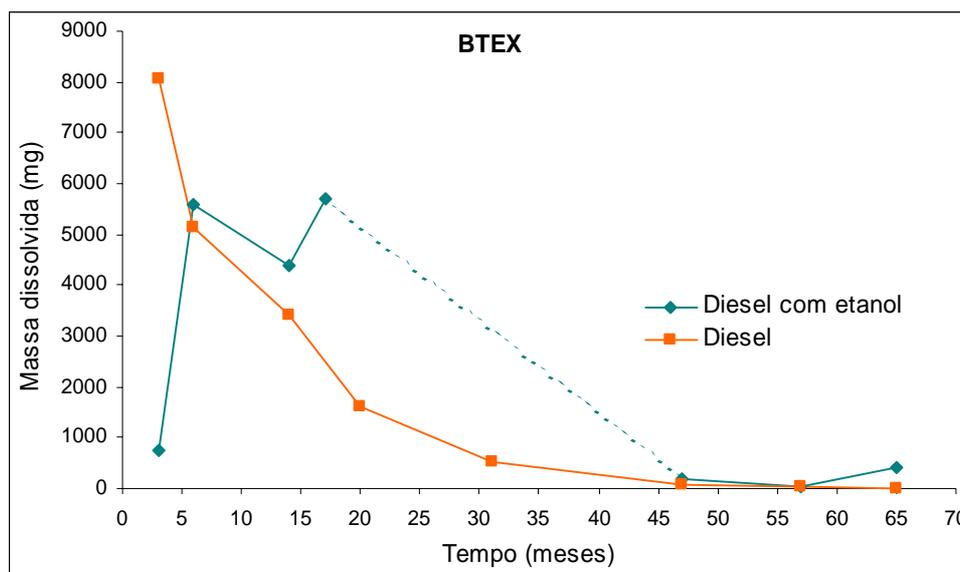


Figura 4.16 – Variação das massas dissolvidas de BTEX nas fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.

A variação da massa dissolvida ao longo do tempo nos dois experimentos para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos é apresentada nas Tabelas E.4 a E.7 (Apêndice E) e ilustrada na Figura 4.17. No experimento do diesel puro, a redução da massa na área da fonte foi observada a partir dos 3 meses para o tolueno e etilbenzeno e a partir dos 6 meses para o benzeno e xilenos, como efeito do aumento da biodegradação e transporte em relação à dissolução. Para todos os hidrocarbonetos monoaromáticos foi verificado um período maior de aumento da massa dissolvida na área da fonte para o experimento de diesel com etanol do que para o experimento com diesel puro, detectado até os 14 meses para o benzeno e até os 17 meses para os demais (TEX). O aumento da massa dissolvida dos hidrocarbonetos na área da fonte de diesel com etanol é um indicativo da redução da degradação dos BTEX devido ao consumo dos receptores de elétrons para a degradação preferencial do etanol.

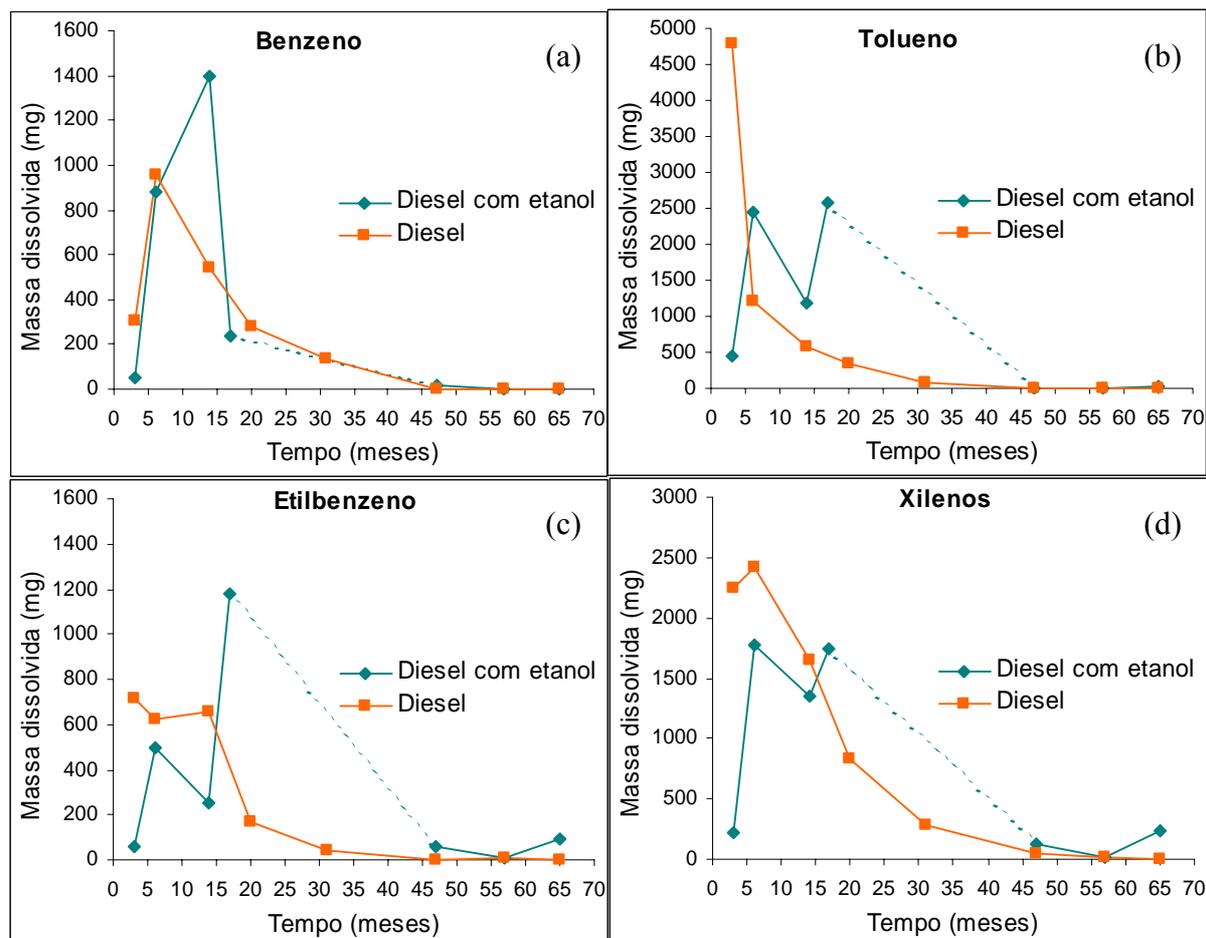


Figura 4.17 – Variação das massas dissolvidas de (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, e (d) xilenos nas fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.

Um resumo das massas dissolvidas dos BTEX, determinadas por interpolação, é apresentado na Tabela 4.8. No experimento de diesel puro, foi verificada correspondência entre a massa máxima dissolvida e a solubilidade efetiva dos BTEX, sendo que quanto maior a solubilidade efetiva do hidrocarboneto, maior foi a massa dissolvida. Em ambos os experimentos, o benzeno foi o composto que apresentou o maior percentual de massa dissolvida em relação à massa liberada na fonte, sendo que a massa dissolvida foi completamente intemperizada em ambos os casos. Para os demais monoaromáticos, o percentual de remoção da massa dissolvida foi superior no experimento de diesel puro. No entanto, mesmo com a presença do substrato preferencial, o etanol, o percentual de remoção da massa dissolvida dos hidrocarbonetos monoaromáticos na área da fonte foi superior a 85% até 65 meses após a liberação dos combustíveis, demonstrando a ocorrência dos processos de intemperização da fonte.

Tabela 4.8 – Massas dissolvidas dos compostos BTEX.

<b>Diesel</b>							
<i>HC</i>	<i>Solubilidade efetiva (µg/L)</i>	<i>Massa inicial na fonte (g)</i>	<i>Massa máxima dissolvida (mg)</i>	<i>% Massa máxima dissolvida / Massa inicial na fonte</i>	<i>Massa dissolvida remanescente aos 65 meses (mg)</i>	<i>Massa removida (mg)</i>	<i>% Massa removida</i>
<i>Benzeno</i>	8.580,0	71,96	955,48	13,28	0,00	955,48	100,00
<i>Tolueno</i>	18.230,0	606,34	4.788,46	7,90	0,00	4.788,46	100,00
<i>Etilbenzeno</i>	4.640,0	807,69	713,12	0,88	0,30	712,82	99,96
<i>Xilenos</i>	13.110,0	1.234,67	2.414,97	1,96	0,00	2.414,97	100,00
<b>Diesel com Etanol</b>							
<i>HC</i>	<i>Solubilidade efetiva (µg/L)</i>	<i>Massa inicial na fonte (g)</i>	<i>Massa máxima dissolvida (mg)</i>	<i>% Massa máxima dissolvida / Massa inicial na fonte</i>	<i>Massa dissolvida remanescente aos 65 meses (mg)</i>	<i>Massa removida (mg)</i>	<i>% Massa removida</i>
<i>Benzeno</i>	8.580,0	71,96	1.398,36	19,43	0,00	1.398,36	100,00
<i>Tolueno</i>	18.230,0	606,34	2.575,22	4,25	24,39	2.550,83	99,05
<i>Etilbenzeno</i>	4.640,0	807,69	1.179,44	1,46	90,69	1.088,75	92,31
<i>Xilenos</i>	13.110,0	1.234,67	1.771,52	1,43	241,36	1.530,16	86,38

#### *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA*

No balanço de massa para os HPA na área da fonte, o aumento da massa dissolvida representa a predominância do processo de dissolução em relação à biodegradação e ao transporte com a água subterrânea para fora da área interpolada. A redução da massa dissolvida é referente ao incremento da biodegradação e transporte em relação à dissolução. A variação temporal da massa dissolvida dos HPA nas áreas das duas fontes experimentais é apresentada na Tabela E.8 (Apêndice E) e ilustrada na Figura 4.18. No experimento de diesel puro a máxima massa interpolada foi 2.243,8mg. Aos 65 meses a massa interpolada foi 1.176,10mg, isto é, 52,42% da massa máxima dissolvida. No experimento de diesel com etanol, a maior massa detectada foi 2.176,19mg e aos 65 meses a massa dissolvida foi de 464,56mg (21,35% da máxima). Em ambos os experimentos a massa máxima dissolvida na área da fonte foi detectada aos 47 meses, demonstrando a influência da baixa solubilidade quanto ao maior tempo de residência na área da fonte e à intemperização destes compostos em relação aos BTEX. É possível que a biomassa gerada pela degradação do etanol tenha influenciado positivamente a biodegradação dos HPA, dada a maior redução da massa dissolvida na área do diesel com etanol. No entanto, somente com a continuidade dos

monitoramentos, será possível demonstrar a ocorrência de um efeito positivo da presença do etanol para a intemperização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do óleo diesel na água subterrânea.

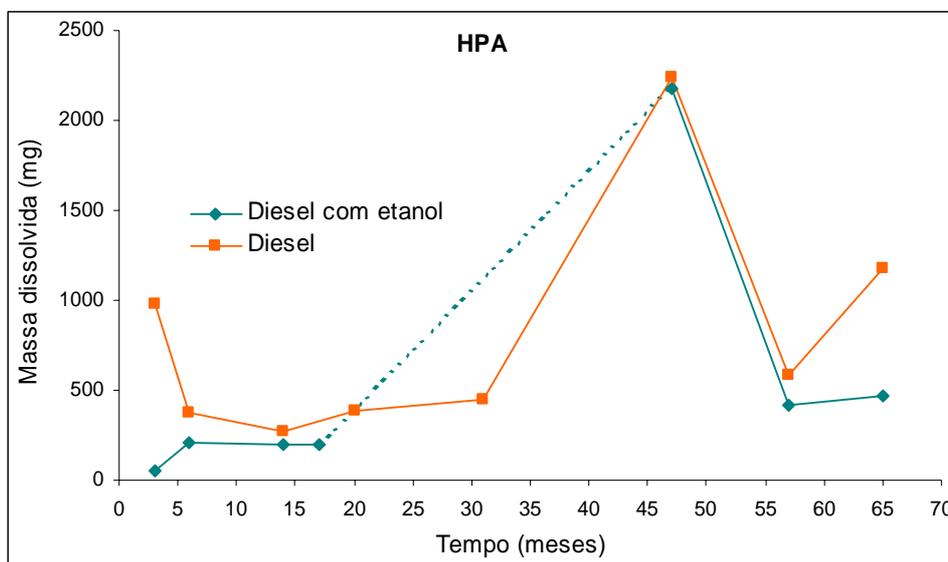


Figura 4.18 – Variação da massa dissolvida de HPA ao longo do tempo.

KAIPPER (2003) estudou a influência do etanol na solubilidade dos hidrocarbonetos do óleo diesel utilizando os dados de concentração aquosa referentes ao monitoramento das fontes de óleo diesel (poço D3) e óleo diesel com etanol (poço DE3) nos experimentos da Fazenda Ressacada, durante o período de 20 meses. A autora concluiu que, devido à rápida dissolução do etanol na água subterrânea não foi observado o efeito co-solvência nas concentrações aquosas dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e policíclicos aromáticos (HPA). Neste trabalho, os resultados obtidos com a análise da variação das concentrações, o fluxo de massa, e a massa dissolvida comprovaram que a concentração aquosa de etanol na área experimental (máxima de 9,6g/L) não foi suficiente para provocar o aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos nas condições de campo estudadas. Por outro lado, a biodegradação preferencial do etanol provocou a maior transferência de massa da fonte para os hidrocarbonetos (determinada pelo fluxo de massa) e também maior acúmulo de massa dissolvida dos hidrocarbonetos monoaromáticos na área da fonte no período em que o etanol esteve presente. Este resultado mostra a importância da continuidade dos

monitoramentos em áreas impactadas com derramamentos de combustíveis e a utilização de métodos que consideram o maior número possível de poços de monitoramento na avaliação dos processos de intemperização próximos à fonte de contaminação.

#### *Receptores de elétrons e subprodutos metabólicos*

O cálculo da variação da massa do oxigênio dissolvido (receptor de elétrons), Fe II, metano e acetato (subprodutos metabólicos) nas áreas das fontes de contaminação ao longo do tempo foi realizado a fim de avaliar a biodegradação e relacionar sua ocorrência com a presença dos contaminantes nas fontes. Os resultados do cálculo das massas dissolvidas são apresentados nas Tabelas E.9 a E.12 (Apêndice E).

Em uma área contaminada com hidrocarbonetos de petróleo, a tendência de consumo do oxigênio dissolvido é imediata por ser o receptor de elétrons preferencial termodinamicamente. O cálculo da massa do oxigênio dissolvido foi o mais prejudicado pelo número reduzido de poços monitorados no início do experimento, uma vez que, espera-se que a maior massa de oxigênio dissolvido seja detectada antes da contaminação. Como a primeira coleta foi realizada somente 3 meses após a liberação dos combustíveis, para os dois experimentos não foi verificado o período de decaimento da massa de oxigênio imediatamente após o derramamento e a utilização desta massa para a biodegradação, significando que a massa dissolvida de oxigênio presente antes da liberação dos combustíveis foi esgotada até 3 meses após a contaminação. Na Figura 4.19 a oscilação da massa de oxigênio refere-se ao processo de transferência de massa da atmosfera para o meio aquoso. Durante todo o período monitorado observou-se que a massa de oxigênio dissolvido na área do diesel puro é superior à massa dissolvida na área do diesel com etanol, principalmente até os 17 meses (Figura 4.19). Isto sugere que, em função da presença do etanol houve maior demanda bioquímica de oxigênio na área de diesel com etanol e após o seu esgotamento para a degradação dos hidrocarbonetos, devido à maior biomassa remanescente em comparação com o experimento de diesel puro.

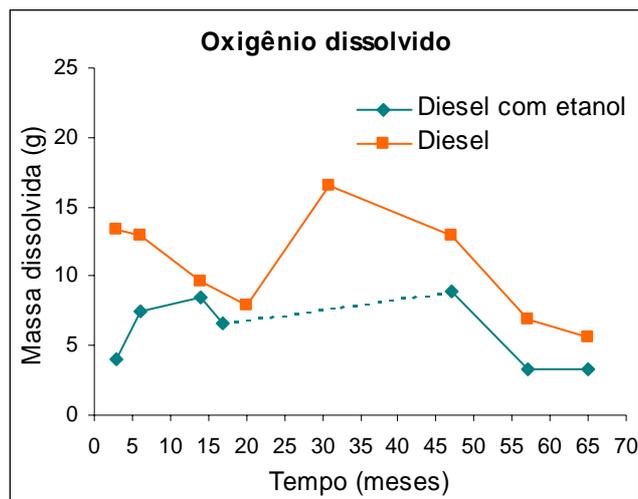


Figura 4.19 – Variação da massa de oxigênio dissolvido ao longo do tempo nos experimentos de diesel e diesel com etanol.

De acordo com a ordem termodinâmica de consumo dos receptores de elétrons, após o consumo do oxigênio dissolvido, a biodegradação anaeróbia acontece com o consumo do nitrato, Fe III, sulfato e dióxido de carbono, com a geração dos subprodutos: nitrito, Fe II, sulfeto e metano. Na ausência de nitrato e sulfato, como no caso do aquífero da Fazenda Ressacada (item 3.1.1), a biodegradação anaeróbia aconteceu predominantemente por ferro redução e metanogênese. No balanço de massa para a área da fonte, o aumento da massa de Fe II e metano corresponde à produção por biodegradação. A redução da massa de Fe II é decorrente da saída da área monitorada devido ao transporte, uma vez que a precipitação a Fe III ocorre somente em ambientes oxidantes. A redução da massa de metano deve-se ao transporte para fora da área interpolada e pela reação com  $O_2$  para a formação de gás carbônico.

A variação da massa dissolvida de Fe II e metano na fonte do diesel puro é ilustrada na Figura 4.20. Foi verificada a ocorrência da ferro redução e metanogênese no processo de biodegradação dos hidrocarbonetos até os 33 meses. No experimento do diesel puro, a massa dissolvida de Fe II detectada aos 3 meses (primeiro monitoramento), foi de 344,51g. O reduzido número de poços monitorados nesta ocasião (apenas 3 poços), as limitações do método de interpolação das concentrações detectadas provocou a superestimação da massa dissolvida na área da fonte para este tempo (Tabela E.10, Apêndice E). Por este motivo a variação da massa dissolvida (Figura 4.20) do íon Fe II no experimento de diesel puro é mostrada a partir do segundo

monitoramento, aos 6 meses, para o qual a massa dissolvida foi de 50,3g. Para o metano, verificou-se o aumento da massa dissolvida até os 20 meses, quando a massa máxima interpolada foi 8,06g. Após os 20 meses foi verificado o decaimento da massa dissolvida de metano na área da fonte, significando que a produção devido à biodegradação foi inferior ao transporte para fora da área interpolada. Aos 65 meses as massas dissolvidas de Fe II e metano foram 3,58g e 0,20g, respectivamente, indicando a redução dos processos de biodegradação na fonte de diesel puro.

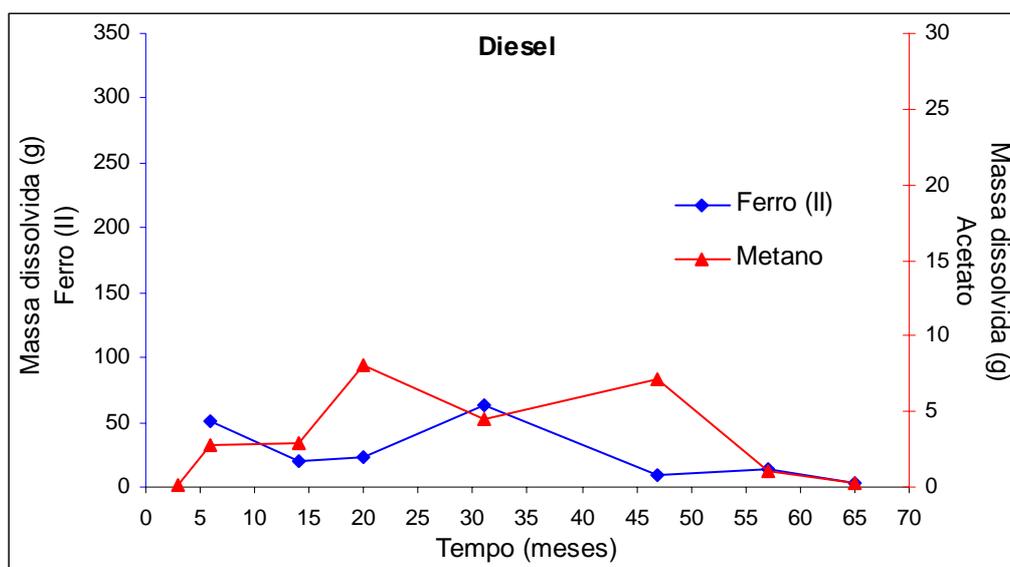


Figura 4.20 – Variação da massa de Fe II e metano no experimento de diesel.

A variação da massa dos subprodutos metabólicos na área do diesel com etanol é ilustrada na Figura 4.21. Neste experimento, as massas máximas interpoladas de Fe II (223,43g) e metano (81,96g) foram obtidas 6 meses após a contaminação, no mesmo tempo em que foi verificada a massa máxima de etanol 2.780g (Figura 4.15). A partir deste período o transporte do Fe II e metano para áreas não interpoladas foi superior à formação destes subprodutos. Verificou-se que os processos de degradação via ferro redução e metanogênese ocorreram simultaneamente. Aos 65 meses de monitoramento as massas dissolvidas de Fe II e metano foram 8,01g e 0,89g, respectivamente, indicando a redução dos processos de biodegradação.

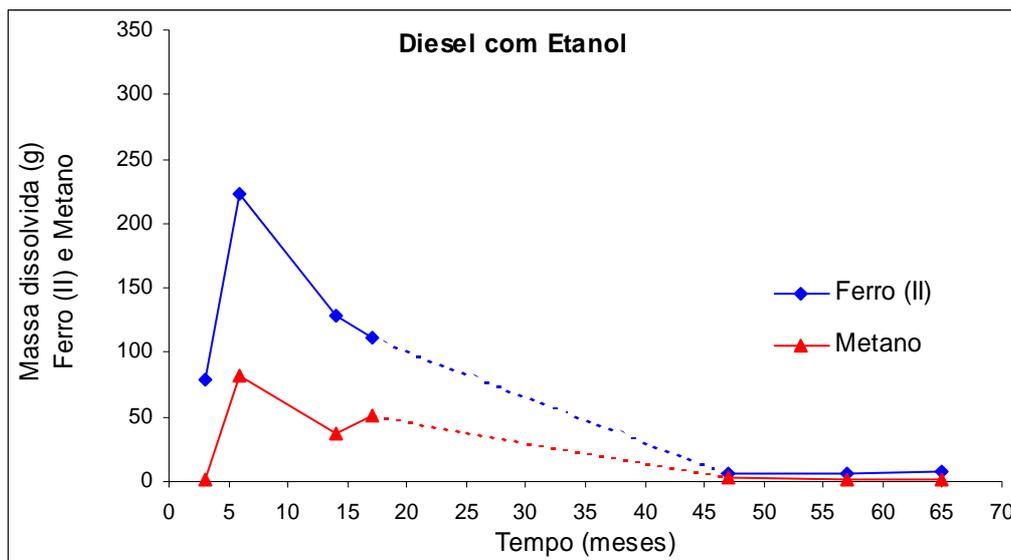


Figura 4.21 – Variação da massa de Fe II e metano no experimento de diesel com etanol.

Assim como o Fe II e o metano, a presença de acetato (Figura 4.22) também é um indicativo dos processos de degradação, uma vez que é formado como subproduto da biodegradação do etanol e, em menor quantidade, dos hidrocarbonetos, conforme indicado anteriormente na análise exploratória dos percentis (item 4.1). A redução da massa dissolvida de acetato deve-se à saída da área interpolada e/ou transformação em gás carbônico e metano. Na área da fonte de diesel com etanol a massa máxima interpolada de acetato foi 1.178g e deveu-se principalmente a degradação do etanol, uma vez que a massa máxima gerada para a degradação dos hidrocarbonetos no experimento do diesel puro foi de apenas 13,32g, detectada 3 meses após a liberação dos combustíveis.

A comparação entre as massas dissolvidas de Fe II, metano e acetato (subprodutos metabólicos) nas áreas das fontes de contaminação ao longo do tempo dos dois experimentos é mostrada na Tabela 4.9 e na Figura 4.22. A partir desta comparação nota-se que a presença do substrato preferencial (etanol) provocou a maior geração dos subprodutos, indicando a ocorrência de maior consumo dos receptores de elétrons disponíveis.

Tabela 4.9 – Massa máxima dissolvida dos subprodutos metabólicos.

Massa dissolvida (g)	Diesel (g)	Diesel com Etanol (g)
Ferro II	344,51	223,43
Metano	7,12	81,96
Acetato	13,32	1.177,55

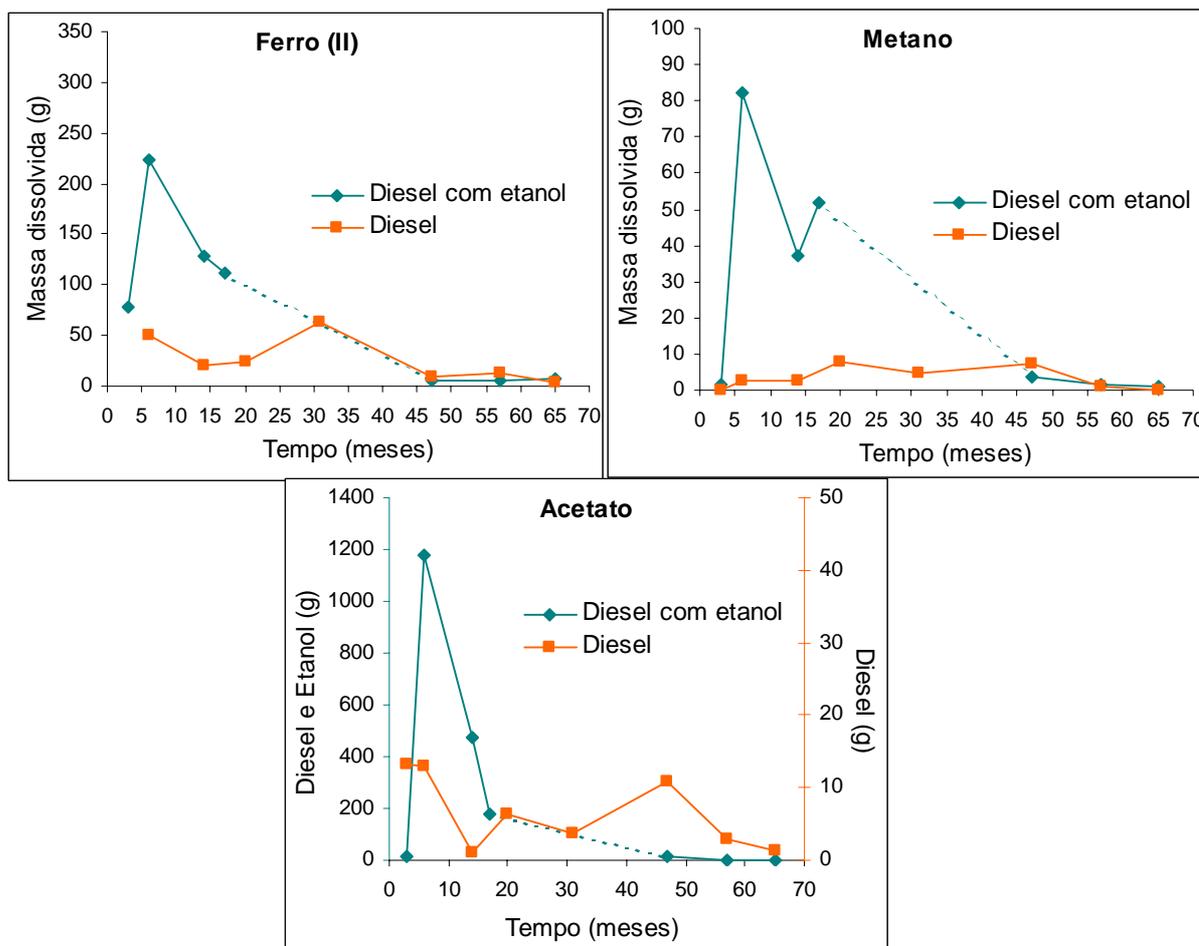


Figura 4.22 – Variação da massa dissolvida do receptor de elétrons (a) oxigênio dissolvido, e subprodutos metabólicos (b) Fe II, (c) metano, e (d) acetato ao longo do tempo nas áreas das fontes de diesel e diesel com etanol ao longo do tempo.

#### 4.4 Avaliação do risco das concentrações remanescentes

As metodologias utilizadas para avaliação de risco, como a norte americana *RBCA* (Ação Corretiva Baseada em Risco, em inglês, Risk Based Corrective Action; ASTM, 1995), e também a metodologia nacional de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001) recomendam a utilização de valores orientadores nas etapas de diagnóstico e avaliação preliminar em áreas atingidas por derramamentos de combustíveis derivados de petróleo. Em geral, os valores orientadores são definidos com base no risco à saúde humana de acordo com um cenário genérico de exposição, considerando as condições mais conservadoras possíveis, como: (i) admite-se que o receptor está imediatamente sobre a fonte de contaminação, ou seja, onde se verificam as maiores concentrações; (ii) são consideradas todas as vias de exposição, ou seja, os caminhos de ingresso do contaminante no organismo: ingestão de solo/água, inalação de vapores/particulados e contato dérmico; (iii) para substâncias carcinogênicas, o risco admitido para a saúde humana é de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  significando que existe a possibilidade de ocorrer um caso adicional de tumor letal em cada 10.000 a 1 milhão de pessoas.

Para a avaliação do risco à saúde humana relacionado às concentrações remanescentes nos experimentos com óleo diesel, foram comparadas as concentrações referentes aos monitoramentos de abril e outubro de 2006 (65 e 70 meses) com valores orientadores de intervenção utilizados para avaliação de risco em áreas contaminadas. Aos 65 meses foi realizado o último monitoramento completo, com análise de todos os poços instalados. Após este monitoramento foram instalados novos poços a fim de determinar as distâncias atingidas pelas plumas de contaminantes, 7 poços na área do diesel e 6 poços na área do diesel com etanol. O monitoramento realizado aos 70 meses é referente à análise dos poços instalados em setembro de 2006, além dos poços da região das fontes (3, 4, 5 e 6) em ambas as áreas. Por este motivo, foram analisados os dados dos dois monitoramentos, a fim de avaliar toda a área monitorada. Os resultados da comparação são mostrados no Apêndice F. Um resumo dos resultados é apresentado na Tabela 4.10 e Tabela 4.11, onde são mostradas as maiores concentrações detectadas em cada poço de monitoramento (independente do nível de profundidade) somente para os compostos que ultrapassaram os valores orientadores. Nesta avaliação foram priorizados os valores orientadores contidos nas tabelas nacionais, a Portaria 518 do

Ministério da Saúde (Brasil, 2004), coloridos em verde, e a lista de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), coloridos em amarelo. Para os compostos não tabelados nas listas nacionais foram consultados os Valores de Intervenção da “Lista Holandesa”, considerando, um teor de argila de 25% e 10% de matéria orgânica (MINISTRY OF VROM, 2000), coloridos em laranja; e a lista de “Metas de Remediação Preliminares” (USEPA, 2004), coloridos em azul. Dentre os valores das listas internacionais foi atribuída prioridade ao valor mais restritivo.

No experimento com diesel puro (Tabela 4.10), foi observado que 65 meses após a liberação do óleo diesel, persistiam na área monitorada acima dos valores orientadores os seguintes compostos: (i) antraceno, em 10 poços com a concentração mais elevada de 79,5 µg/L (D03); (ii) fluoranteno, em 9 poços, sendo a concentração mais alta 11,3 µg/L (D18); (iii) benzo(a)antraceno, em 4 poços, com máxima concentração de 32,1 µg/L (D03); (iv) criseno, em 11 poços e concentração máxima de 15,6 µg/L (D03); (v) benzo(b)fluoranteno, em 7 poços, sendo a concentração máxima de 16,1 µg/L (D02); (vi) benzo(k)fluoranteno em 15 poços, com concentração mais elevada de 36,3 µg/L (D15); (vii) benzo(a)pireno, em 20 poços, com concentração máxima de 2093,1 µg/L (D03). Aos 70 meses foram identificados os seguintes compostos acima dos valores orientadores: antraceno, fluoranteno, criseno e benzo(a)pireno. As concentrações e os poços de monitoramento que ultrapassaram os valores orientadores aos 70 meses são ilustrados na Figura 4.23.

Tabela 4.10 – Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento do diesel aos 65 e 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco à saúde humana.

<b>Diesel (D) - 65 meses</b>							
Poço	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)
Portaria 518 (2004)	-	-	-	-	-	-	0,7
CETESB (2005)	-	-	1,75	-	-	-	0,7
Lista Holandesa (1994)	5,0	1,0	0,5	0,2	-	0,05	0,05
EPA (2002)	1800	1500	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092
D 01	x	x	x	x	x	30,99	14,71
D 02	40,90	3,73	4,35	6,18	16,05	5,81	194,24
D 03	79,47	9,14	32,06	15,61	3,25	2,51	2093,12
D 04	x	x	x	x	x	x	x
D 05	5,60	8,32	x	x	x	2,68	12,91
D 06	x	x	x	x	x	12,36	x
D 07	16,95	x	x	1,63	6,91	9,32	115,39
D 08	x	1,70	18,34	2,11	6,66	5,67	55,08
D 09	x	x	x	x	x	x	10,79
D 09A	x	x	x	x	x	x	21,72
D 09B	x	x	x	x	x	x	x
D 09C	x	x	x	x	x	x	x
D 10	18,03	2,43	22,97	1,79	x	11,83	127,66
D 11	x	x	x	x	x	17,83	11,81
D 12	x	x	x	x	x	16,01	22,27
D 13	x	x	x	x	x	x	9,97
D 14	x	x	x	x	x	x	x
D 15	10,66	2,55	x	3,96	3,36	36,31	63,18
D 16	x	x	x	10,86	x	x	11,06
D 17	17,99	x	x	1,81	2,40	5,22	134,27
D 18	x	11,30	x	x	x	x	18,67
D 19	42,37	7,86	x	7,33	6,93	3,73	282,85
D 20	x	x	x	x	x	x	x
D 21	36,13	2,13	x	5,79	x	5,80	225,17
D 22	x	x	x	0,99	x	x	26,70
D 23	9,00	x	x	x	x	2,37	62,59
<b>Diesel (D) - 70 meses</b>							
Poço	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)
Portaria 518 (2004)	-	-	-	-	-	-	0,7
CETESB (2005)	-	-	1,75	-	-	-	0,7
Lista Holandesa (1994)	5,0	1,0	0,5	0,2	-	0,05	0,05
EPA (2002)	1800	1500	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092
D 03	x	x	x	x	x	x	x
D 04	x	x	x	1,24	x	x	x
D 05	x	1,79	x	x	x	x	22,61
D 06	9,14	3,08	x	1,84	x	x	78,79
D 24	x	x	x	x	x	x	13,63
D 25	x	x	x	1,36	x	x	30,65
D 26	x	x	x	x	x	x	4,82
D 27	x	x	x	x	x	x	x
D 28	x	x	x	x	x	x	x
D 29	x	x	x	x	x	x	14,30
D 30	x	x	x	x	x	x	14,96



No experimento com diesel e etanol (Tabela 4.11), foi observado que aos 65 meses, persistiam na área monitorada acima dos valores orientadores, os seguintes HPA: (i) antraceno, em 11 poços com a concentração mais elevada de 28,3 µg/L (DE07); (ii) fluoranteno, em 20 poços, sendo a concentração mais alta 12,8 µg/L (DE14); (iii) benzo(a)antraceno, em 1 poço, com concentração 15,6 µg/L (DE14); (iv) criseno, em 15 poços e concentração máxima de 6,3 µg/L (DE07); (v) benzo(b)fluoranteno, em 10 poços, sendo a concentração máxima de 84,8 µg/L (DE19); (vi) benzo(k)fluoranteno em 19 poços, com concentração mais elevada de 55,1 µg/L (DE19); (vii) benzo(a)pireno, em 21 poços, com concentração máxima de 187,6 µg/L (DE02). Neste experimento, aos 65 meses foi detectada a concentração de xilenos totais igual a 559,1 µg/L (DE04), acima do padrão de potabilidade estabelecido pelo Ministério da Saúde (300 µg/L). No entanto, no monitoramento realizado aos 70 meses a máxima concentração de xilenos detectada no poço DE04 (210,9 µg/L) se enquadrava no padrão estabelecido. Aos 70 meses foram observados acima dos valores orientadores: antraceno, fluoranteno, criseno e benzo(a)pireno, cuja localização e concentrações são mostradas na Figura 4.24.

A partir dos resultados da comparação das concentrações remanescentes com os valores orientadores para avaliação do risco à saúde humana foi possível concluir que em ambas as áreas experimentais, foram identificados os mesmos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Estes resultados demonstraram que, no caso de um derramamento simultâneo de diesel com etanol, onde as fontes não são contínuas, a presença do etanol não teve influência significativa no risco oferecido pela área após 70 meses de monitoramento quando comparado a um derramamento de óleo diesel puro. No caso das investigações ambientais, a não detecção de hidrocarbonetos monoaromáticos é um indicativo da ocorrência dos processos de intemperização e ausência de fontes recentes de contaminantes. No entanto, cabe salientar a importância do monitoramento dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dentre os quais o antraceno, fluoranteno, criseno e benzo(a)pireno demonstraram ser os mais persistentes, uma vez que as concentrações detectadas na área ficaram acima dos valores orientadores para avaliação de risco à saúde humana, mesmo após 5,8 anos da liberação dos combustíveis.

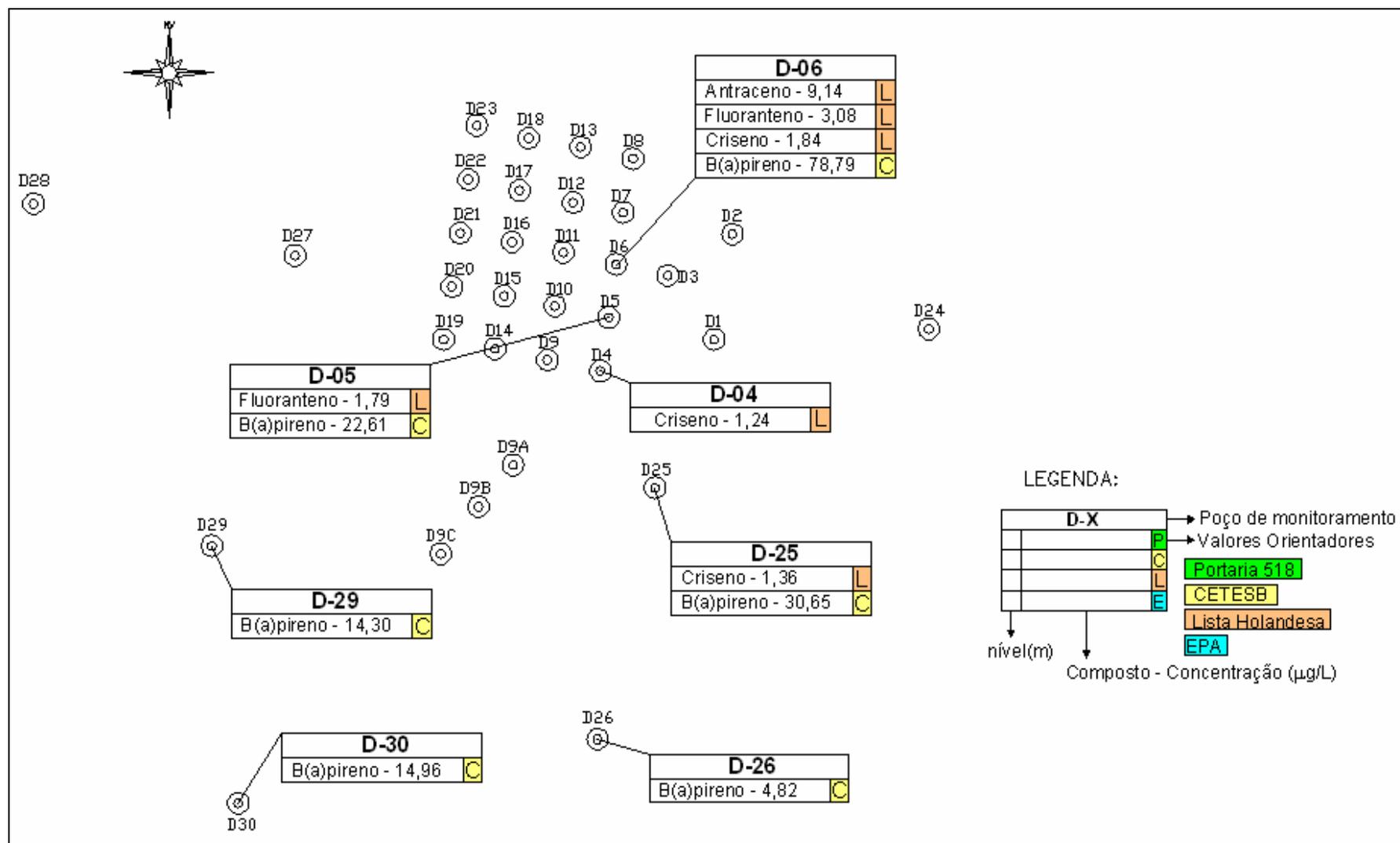


Figura 4.23 – Concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores orientadores aos 70 meses no experimento do diesel puro.

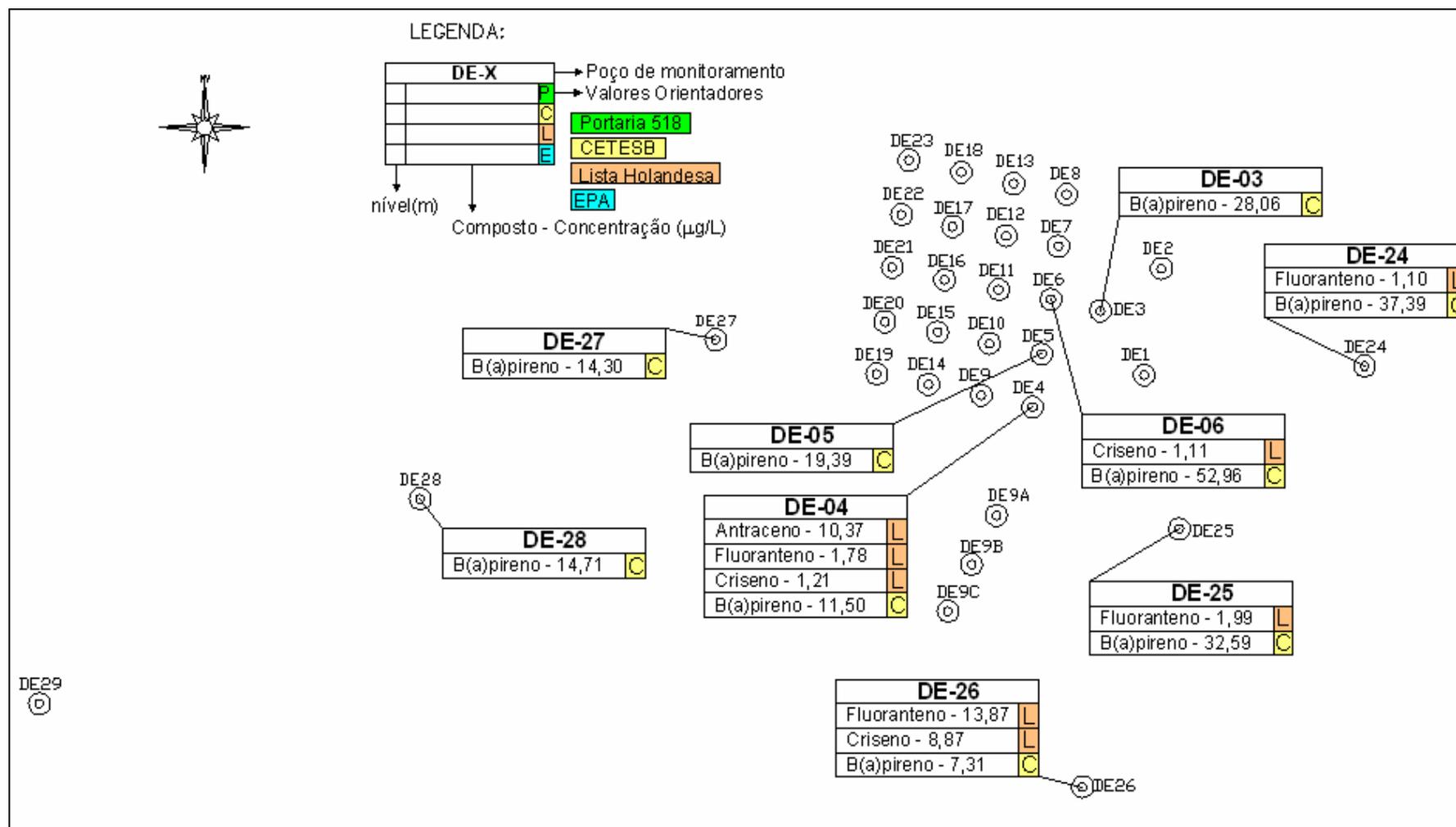


Figura 4.24 - Concentrações de hidrocarbonetos acima dos valores orientadores aos 70 meses no experimento do diesel com etanol.

#### 4.5 Modelo conceitual de intemperização

Com base nos resultados obtidos foi possível elaborar um modelo conceitual para os casos de derramamentos simultâneos de óleo diesel com etanol relacionando-se os processos de intemperização dos hidrocarbonetos com a variação do fluxo de massa e da massa dissolvida na área da fonte. Para o fluxo de massa, no caso de uma fonte em pulso a presença do etanol provoca a limitação da degradação dos hidrocarbonetos, de modo que o aumento do fluxo de massa seja decorrente da predominância do processo de dissolução. Com o esgotamento do etanol, a biomassa presente no meio passa a utilizar os hidrocarbonetos como substrato provocando o aumento da biodegradação em relação à dissolução da fonte fazendo com que o fluxo de massa diminua. A variação da massa dissolvida na área da fonte obedece a um padrão semelhante ao fluxo de massa. De acordo com o balanço de massa para os hidrocarbonetos, durante a presença do etanol ocorre o aumento da massa dissolvida em função do processo de dissolução, já que a biodegradação é limitada. Com o esgotamento do etanol ocorre a redução da massa dissolvida dos hidrocarbonetos como resultado da sua biodegradação. A Figura 4.25 ilustra esquematicamente o modelo conceitual para a variação do fluxo de massa e da massa dissolvida na área da fonte para um cenário de vazamento simultâneo de óleo diesel em presença de etanol.

Os resultados apresentados neste trabalho são referentes ao monitoramento de uma fonte em pulso (não contínua) decorrente da liberação de 20L de óleo diesel e 20L de etanol, ou seja, 50% de etanol em volume. Nesta proporção verificou-se que a concentração máxima de etanol dissolvido na água subterrânea (9.604mg/L) não foi suficiente para provocar aumento na solubilidade dos hidrocarbonetos (efeito co-solvência), devido à rápida transferência e degradação do etanol no ambiente. Para as condições estudadas o principal efeito da presença do etanol deveu-se a sua biodegradação preferencial que resultou na maior transferência de massa dos hidrocarbonetos monoaromáticos em relação ao caso em ausência de etanol, verificada tanto por meio do fluxo de massa como pela determinação da massa dissolvida na área da fonte. Mesmo com a maior transferência de massa, após 70 meses da liberação dos combustíveis na fonte, as concentrações de BTEX remanescentes na área de diesel com etanol são inferiores ao padrão de potabilidade exigido pelo Ministério da Saúde e aos

valores orientadores nacionais e internacionais utilizados para avaliação de risco à saúde humana em áreas contaminadas.

Para o caso de uma fonte contínua de etanol em um cenário de vazamento simultâneo com óleo diesel, ou a liberação de uma grande quantidade de etanol (maior que 50% em volume) sobre uma área contaminada com diesel, estima-se que o maior tempo de permanência do etanol provoque o aumento sucessivo das concentrações de hidrocarbonetos até atingir concentrações superiores à solubilidade efetiva, verificando-se o efeito co-solvência. Neste caso, em função do processo de dissolução e ausência de biodegradação haveria aumento contínuo do fluxo de massa e da massa dissolvida na área da fonte. O principal efeito deste cenário seria a migração dos hidrocarbonetos com o transporte da água subterrânea, resultando na contaminação de grandes volumes com a possibilidade de atingir potenciais receptores.

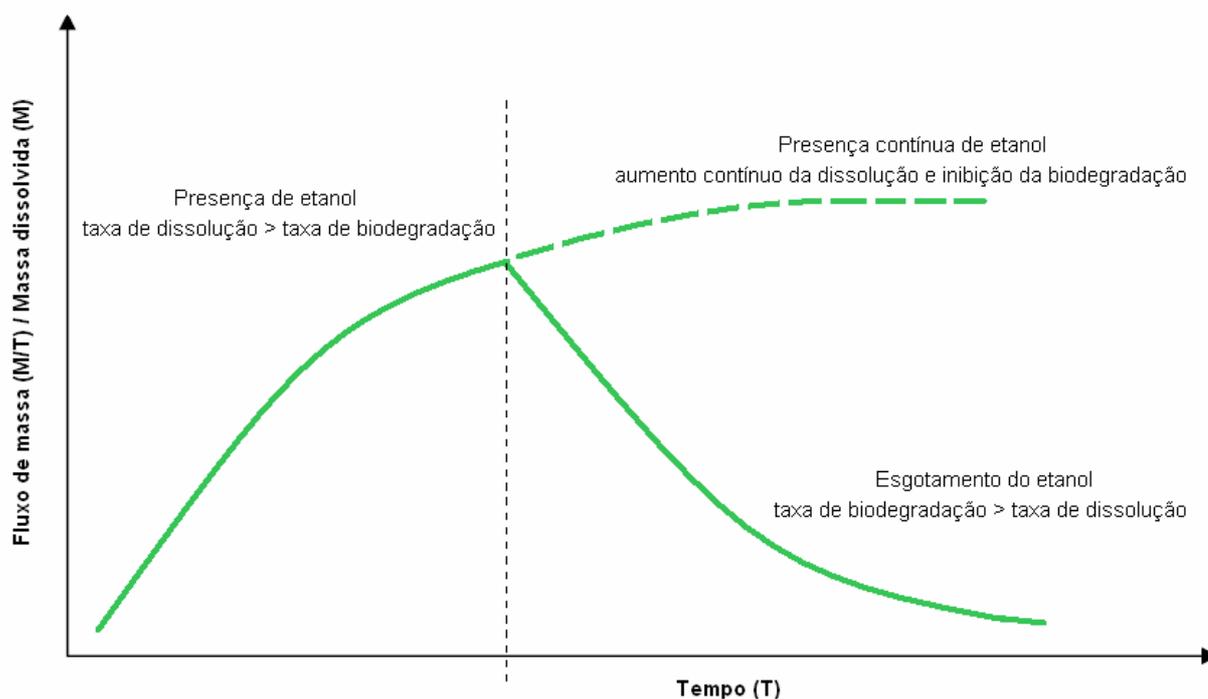


Figura 4.25 – Modelo conceitual para a variação temporal do fluxo de massa e da massa dissolvida dos hidrocarbonetos do óleo diesel na área da fonte sob influência de etanol, considerando uma fonte em pulso e fonte contínua.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou a intemperização, por atenuação natural, dos hidrocarbonetos aromáticos nas fontes de dois experimentos com liberação controlada de óleo diesel. Em ambas as fontes foram liberados 20L de diesel, sendo que em uma delas foram liberados simultaneamente 20L de etanol. Os dados utilizados são referentes ao monitoramento das concentrações dos contaminantes e indicadores geoquímicos de biodegradação durante 5,8 anos. As conclusões deste estudo são enumeradas a seguir:

### 1) Intemperização das fontes:

A intemperização dos hidrocarbonetos e a influência do etanol foram avaliadas por meio da variação do fluxo de massa e da massa dissolvida nas fontes.

#### (a) Fluxo de Massa

##### *Hidrocarbonetos monoaromáticos – BTEX*

No experimento de diesel puro, após 5,8 anos (70 meses) de monitoramentos o fluxo de massa dos BTEX foi nulo e a massa transferida da fonte foi de 0,32% da massa derramada. Neste período, no experimento de diesel com etanol a massa transferida foi de 1,44% da massa inicial de BTEX e, verificou-se a redução de 99% do fluxo de massa. Nos dois experimentos, a redução do fluxo de massa demonstrou a intemperização dos BTEX ao longo do tempo. A baixa quantidade de massa transferida em relação à massa derramada indicou a ocorrência dos processos de intemperização próximo da área de liberação do diesel, visto que, somente uma pequena fração da massa liberada migrou através da seção à jusante das fontes, utilizada para o cálculo do fluxo.

##### *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA*

O fluxo de massa dos HPA mostrou a persistência do processo de dissolução após 5,8 anos meses de monitoramentos em ambos os experimentos. Isto se deveu à baixa solubilidade e menor taxa de biodegradação em relação aos BTEX.

O máximo fluxo de massa dos HPA ocorreu quando o fluxo de massa dos BTEX foi reduzido em mais de 80% no experimento do diesel puro em mais de 95% no experimento de diesel com etanol. A biodegradação preferencial dos BTEX em ambos os experimentos, possivelmente retardou a degradação dos HPA, resultando no aumento do fluxo de massa durante a presença dos monoaromáticos. A diferença temporal entre os picos do fluxo de massa dos HPA nos experimentos de diesel puro (31 meses) e diesel com etanol (47 meses) foi provocada pela presença do etanol, visto que a sua degradação preferencial implicou no maior tempo de permanência dos BTEX na fonte.

(b) Massa dissolvida

*Hidrocarbonetos monoaromáticos – BTEX*

A máxima massa dissolvida dos BTEX ocorreu aos 3 meses na área com diesel puro e aos 17 meses na área com diesel e etanol. Após 5,4 anos (65 meses) de monitoramentos foi verificada uma redução da massa máxima dissolvida correspondente a 99% na área da fonte de diesel puro e 93% na área da fonte de diesel com etanol. A redução da massa dissolvida nos dois experimentos mostrou a intemperização das fontes de óleo diesel na presença e ausência de etanol, comprovando os resultados obtidos pelo método do fluxo de massa. No entanto, o etanol aumentou o tempo de permanência dos BTEX na fonte contendo diesel e etanol.

*Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA*

A massa máxima de HPA dissolvida na área da fonte foi detectada aos 47 meses nos dois experimentos. O maior tempo de residência dos HPA na área da fonte, em relação aos BTEX ocorreu em função da baixa solubilidade dos HPA e preferencial degradação dos compostos BTEX e etanol.

Após 5,4 anos de monitoramentos, no experimento de diesel puro foi verificada uma redução de 48% da massa máxima dissolvida de HPA, enquanto na área de diesel com etanol a redução foi de 79%. A diferença no percentual de redução da massa nos experimentos é um indicativo da influência positiva da biomassa gerada pela degradação do etanol para a intemperização dos HPA. Possivelmente, após o esgotamento do etanol a biomassa remanescente atuou na biodegradação dos HPA,

provocando uma redução de massa dissolvida na área do diesel com etanol significativamente superior do que na área do diesel puro.

#### *Receptores de elétrons e subprodutos metabólicos*

A análise da geração de subprodutos metabólicos demonstrou que o processo de redução da massa dos contaminantes ocorreu por meio de transformações biológicas, não somente por mecanismos de transporte e transferência de fases. No período monitorado, a massa de oxigênio dissolvido foi inferior na área do diesel com etanol do que na área do diesel puro, em função da maior demanda bioquímica de oxigênio para a degradação do etanol. A biodegradação anaeróbia ocorreu predominantemente por ferro redução e metanogênese, em ambos os experimentos. A comparação entre as massas dissolvidas de Fe II, metano e acetato indicou um maior consumo dos receptores de elétrons disponíveis na área de diesel com etanol. A produção elevada de subprodutos metabólicos na presença de etanol justifica a quantidade de biomassa presente na área da fonte de diesel com etanol e a sua influência na maior redução de massa dos HPA do que na área do diesel puro.

#### 2) Efeito co-solvência:

A avaliação do efeito co-solvência foi realizada por meio da comparação das concentrações máximas monitoradas com a solubilidade efetiva dos hidrocarbonetos. Nesta análise não foi observado o efeito co-solvência para os hidrocarbonetos nas condições de campo estudadas, visto que as concentrações de etanol na água subterrânea não foram suficientes para provocar o aumento da solubilidade efetiva dos hidrocarbonetos devido a sua rápida transferência para a água subterrânea e degradação no meio.

#### 3) Avaliação do risco à saúde humana:

Para avaliação do risco à saúde humana, as concentrações remanescentes foram comparadas a valores orientadores para avaliação de risco em áreas contaminadas. As concentrações de BTEX remanescentes após 5,8 anos foram inferiores aos valores consultados para ambos os experimentos. No entanto no monitoramento dos HPA foram detectadas concentrações acima dos valores orientadores para os seguintes

hidrocarbonetos: antraceno, fluoranteno, criseno e benzo(a)pireno, em ambos os experimentos. Portanto, nos experimentos estudados, não foi observada influência significativa do etanol quanto ao risco à saúde humana das concentrações remanescentes 5,8 anos após o derramamento. Desta forma, verificou-se a ocorrência dos processos de intemperização dos HPA e a necessidade da continuidade dos monitoramentos até a completa intemperização destes compostos.

Para o cenário estudado, o principal efeito da presença do etanol na fonte de óleo diesel foi o aumento do fluxo de massa dos hidrocarbonetos monoaromáticos da área da fonte. Apesar disto, os processos de atenuação natural demonstraram-se eficientes para a intemperização dos BTEX e redução do risco à saúde humana oferecidos pelas concentrações remanescentes na área experimental após 5,8 anos da liberação do óleo diesel, tanto em presença quanto em ausência de etanol. No entanto, em um cenário de vazamento de óleo diesel com presença contínua de etanol a degradação preferencial do etanol pode influenciar mais negativamente a degradação dos hidrocarbonetos. A predominância da dissolução em relação à biodegradação provocaria o aumento contínuo do fluxo de massa para áreas afastadas da fonte, aumentando a possibilidade de atingir potenciais receptores. Dado o crescente potencial de utilização do etanol como combustível automotivo, considera-se que a continuidade dos estudos sobre a influência do etanol no comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo em ambiente subterrâneo é fundamental para o desenvolvimento de alternativas adequadas para o gerenciamento ambiental das áreas impactadas.

## 6 RECOMENDAÇÕES

Com a finalização deste trabalho e as conclusões obtidas, recomenda-se:

1) A continuidade dos monitoramentos para avaliação da completa intemperização dos hidrocarbonetos e o acompanhamento da influência do etanol na intemperização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA);

2) Avaliar a influência da presença contínua de etanol na intemperização de fontes contendo hidrocarbonetos de petróleo;

3) Avaliar os efeitos da liberação de etanol na dissolução e intemperização de hidrocarbonetos em fontes de derivados de petróleo já intemperizadas;

4) O desenvolvimento de estudos de biologia molecular com uso de biomarcadores em complemento às análises químicas dos hidrocarbonetos e indicadores geoquímicos para avaliação da biodegradação em áreas contaminadas.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, R.; LOAGUE, K. A compartmentalized solute transport model for redox zones in contaminant aquifers, 2. Field scale simulations. **Water Resources Research**, v. 36, n. 8., p.2015- 2029, 2000.
- ADAM, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D.G. & DUNCAN, H. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. **The Science of the Total Environment**, v. 286, p. 15-25, 2002.
- AFCEE - AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Final. Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites**. Technology Transfer Division, Brooks AFB, Texas, September 1999, 92p.
- \_\_\_\_\_. **Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites**. Science and Engineering Division. Texas, 2003. 211 p.
- ALVAREZ, P.J.J.; HUNT, C.S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. **Revista Latinoamericana de Microbiologia**, v. 44, n. 2, p. 83-104, 2002.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater**, 18th Edition. Washington, DC. 1992.
- AMORIM, C.J.J. **Calibração do modelo SCBR para determinação do fluxo advectivo e dispersivo da água subterrânea na área experimental da ressacada**. 2004. 47p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.
- API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Groundwater Remediation Strategies Tool**. Regulatory Analysis & Scientific Affairs Department, Publication Number 4730. EUA, 2003.
- ASTM – AMERICAM SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. E1739-95: **Standard guide for risk-based corrective action applied at petroleum release sites**. Philadelphia, 1995.
- ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for fuel oils**. Sciences International, INC. Atlanta, Georgia, 1995.
- \_\_\_\_\_. **Toxicological profiles**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>> Acessado em: outubro de 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia**. Brasília, 2005. Disponível em <[http://www.biodiesel.gov.br/docs/PLANONA\\_CIONALDOAGROENERGIA1.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/PLANONA_CIONALDOAGROENERGIA1.pdf)>. Acesso em: 12 de janeiro de 2007.

- \_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Portaria Ministerial Nº 518 de 25 de março de 2004. **Lex: DOU 26/03/2004**, Seção 1, pág. 266. Disponível em <[www.uniagua.org.br](http://www.uniagua.org.br)>. Acessado em 26 de maio de 2006.
- \_\_\_\_\_. Senado Federal. Institui o Programa Nacional do Álcool e dá outras Providências. **Resolução nº 76.593, de 14 de novembro de 1975**. Disponível em <<http://www6.senado.gov.br/sicon/ListaReferencias.action?codigoBase=2&codigoDocumento=123069>>. Acesso em: 12 de janeiro de 2007.
- \_\_\_\_\_. Ministério de Minas e Energia. **Balço Nacional Energético - 2006**. Disponível em <[http://www.mme.gov.br/site/menu/select\\_main\\_menu\\_item.do?channelId=1432&pageId=10780](http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=10780)>. Acesso em: 15 de janeiro de 2007.
- BEDIENTE, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground Water Contamination: Transport and remediation**. Prentice Hall. New Jersey, 1994.
- \_\_\_\_\_. **Ground Water Contamination: Transport and remediation**. 2ª Ed. Prentice Hall. New Jersey, 1997.
- BOCKELMANN, A.; PTAK, T.; TEUTSCH, G. An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 53, p. 429-453, 2001.
- BORDEN, R.C.; DANIEL, R.A.; LeBRUN IV, L.E.; DAVIS, C.W. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. **Water Resources Research**, v. 33, n. 5, p. 1105–1115, 1997.
- CASARINI, D.C.P. et al. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. Ed. CETESB, 73p. São Paulo, 2001.
- CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. Projeto de cooperação técnica Brasil – Alemanha e GTZ – Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit. Ed. CETESB, 2ª ed. São Paulo, 2001.
- \_\_\_\_\_. **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências**. Decisão de Diretoria Nº 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005: CETESB, 2005.
- \_\_\_\_\_. **Vazamentos de Óleo**. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/vazamento.asp>> Acessado em 6 de março de 2006.
- CHAPELLE, F.H. **Ground-water Microbiology and geochemistry**. 2 Ed. New York: John Wiley and Sons, 2001. 477p.

- CHIANG, C.Y.; SALANITRO, J.P.; CHAI, E.Y.; COLTHART, J.D.; KLEIN, C.L. Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer – data analysis and computer modeling. **Ground Water**, v. 27, n. 6, p. 823-834, 1989.
- CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.H.; ALBRECHTEN, G.H.-J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 45, p. 165-341, 2000.
- CLINE, P.V.; DELFINO, J.J.; RAO, P.S.C. Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixtures: **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 914-920, 1991.
- COOPER, R.M.; ISTOK, J.D. Geostatistics applied to Groundwater contamination. II. Application. **Journal of Environmental Engineering**, v. 114, n. 2, 287-299, 1988.
- CORSEUIL, H.X.; HUNT, G.S.; SANTOS, R.C.F.; ALVAREZ, 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.; FERNANDES, M.; ROSÁRIO, M.; SEABRA, P.N. **Results of a natural attenuation field experiment for an ethanol-blended gasoline spill.** Proceedings of the 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Remediation, p. 24-31, 2000.
- CORSEUIL, H.X.; KULKAMP, M.S. simultaneous spills of diesel and ethanol – a controlled-release experiment. **In Situ and On-Site Bioremediation—2003.** Proceedings of the Seventh International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. ISBN 1-57477-139-6, Battelle Press. Columbus, OH, 2003.
- CORSEUIL, H. X., KAIPPER, B. I. A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1449-1456, 2004.
- DOMENICO, P.A.; SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology.** 2<sup>nd</sup>, New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998. 506p.
- ESTEVEZ, M.B. **Levantamento Geofísico – Potencial Espontâneo (SP). Fazenda Experimental Ressacada,** Relatório Técnico, 12p. Florianópolis, 2002. Não publicado.
- FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por gasolina.** 1997. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1997.

- \_\_\_\_\_. **Atenuação da Contaminação de Aquífero submetido a derramamento de gasolina.** 2002, 212p. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.
- FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology.** 3ª ed. Ed. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1994. 691p.
- FINGAS, M. **Basics of oil spill cleanup.** 2ª ed. Ed. Lewis Publishers. Canada, 2000.
- GOVERNORS' ETHANOL COALITION. **The fate and transport of ethanol blended gasoline in the environment. A literature review and transport modeling.** Prepared by: Glenn Ulrich, Ph.D. Surbec-Art Environmental Inc. Lincoln, Nebraska. October 1999.
- GROVES, F.R. Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water. **Environmental Science and Technology**, v. 22, n.3, p. 282-286, 1998.
- GUERIN, W.F.; MUELLER, S.A.; BOYD, S.A. Quantitative assessment of sorbed substrate bioavailability using a mineralization kinetics approach. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 58, n. 4, p. 1142-1152, 1992.
- HEATH, R. C. (1983). United States Geological Survey Water Supply Paper 2220. Ed. U.S. Department of the Interior. Carolina do Norte - EUA. tradução: WREGE, M.; POTTER, P. **Hidrologia Básica de Água Subterrânea.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS Brasil, 1983.
- IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans.** Vol. 71, Part 2. Re-Evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide. Lyon, France, pp. 829-864, 1999.
- HULING, S.G.; WEAVER, J.W. **Dense nonaqueous phase liquids**, Ground Water Issue, EPA/540/4-91-002, U.S.EPA, R.S. Kerr Environ. Res. Lab., Ada, OK, 21 pp. 1991.
- JOHNSON, P.C.; STANLEY, C.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; BYERS, D.L.; COLTHART, J.D. A Practical Approach to the Design, Operation and Monitoring of In Situ Soil-Venting Systems. **Ground Water Monitoring Review**, v. 10, n. 2, p. 159-178, 1990.
- JOHNSON, R.L.; PANKOW, J.F. Dissolution of dense chlorinated solvents in groundwater, 2. Source functions for pools of solvents. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 896-901, 1992.
- KAIPPER, B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel.** 2003. 179p. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

- KAMPBELL, D.H.; WIEDEMEIER, T.H.; HANSEN, J.E. Intrinsic bioremediation of fuel contamination in ground water at a field site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 49, p. 197-204, 1996.
- KAO, C. M.; WANG, C. C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.
- KITANIDIS, P.; SHEN, K. Geoestatistical interpolation of chemical concentration. **Advances in Water Resources**, v. 19, n. 6, p. 369-378, 1996.
- KULKAMP, S. M. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol**. 2003. 212p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.
- LANDIM, P.M.B. **Análise Estatística de Dados Geológicos**. 2ª ed, Editora Unesp. São Paulo, 2003.
- 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.
- LOVANH, N.; HUNT, C.S.; ALVAREZ, P.J.J. Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. **Water Research**, v. 36, p. 3739-3746, 2002.
- LOVLEY, D.R. Anaerobes to the rescue. **Science**, v. 293, p.1444-1446, 2001.
- LOOSE, B.; SICKMAN, J.O.; LEYDECKER, AL; MELACK, JOHN M. **Residence Time and Dispersion of Spring Snowmelt Runoff Esmerald Lake**, California. Institute for Computacional Earth System Science, UC Santa Barbara, 1998. Disponível em: <[http://www.ices.ucsb.edu/~brice/manuscript\\_wo\\_heat.pdf](http://www.ices.ucsb.edu/~brice/manuscript_wo_heat.pdf)>. Acesso em abril de 2004.
- MAZZUCO, L. M. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados com Óleo Diesel**. 2004. 86p. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.
- McDOWELL, C.J.; POWERS, S.E. Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 9, p. 1803-1810, 2003.
- MINISTRY OF VROM. Dutch Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment. **Groundwater and soil remediation intervention values**. 2000. Disponível em: < [http://www2.vrom.nl/Docs/internationaal/annexS\\_I2000.pdf](http://www2.vrom.nl/Docs/internationaal/annexS_I2000.pdf)>. Acessado em setembro de 2006.

- MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003. 462p. Traduzido por Verônica Calado, D. Sc.
- NEWELL, C.J.; ACREE, S.D.; ROSS, R.R.; HULING, S.G. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. U.S.EPA. Ground water Issue, EPA/540/S-95/500. 1995.
- NEWELL, C.J.; CLEOD, K.R.; GONZALES, J.R.; WILSON, J.T. **BIOSCREEN version 1.3 user's manual**. Natural Attenuation Decision Support System. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S.EPA. Cincinnati, OH, 1996.
- NUNES, C.C. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol**. 2006, 244p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.
- NYER, E.P.; MAYFIELD, P.; HUGHES, J. Beyond the AFCEE protocol for natural attenuation. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 18, n. 3, p. 70-77, 1998.
- OGLIARI, J.P. **Apostila: Estatística Básica para Ciências Agrônomicas e Biológicas. Com noções de Experimentação**. Departamento de Informática e Estatística, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.
- PINAL, R.; RAO, S.C.; LEE, L.S.; CLINE, P.V. Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 639-647, 1990.
- POWERS, S.E.; HUNT, C.S.; HEERMANN, S.E.; COURSEUIL, 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, 2001a.
- POWERS, S.E.; RICE, D.; DOOHER, B. & ALVAREZ, P.J.J. Will ethanol blended gasoline affect groundwater quality? **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 1, p.24A–30A, 2001b.
- REED, P.M.; ELLSWORTH, T.R.; MINSKER, B.S. Spatial Interpolation Methods for Nonstationary Plume Data. **Groundwater**, v. 42, n. 2, p. 190-202, 2004.
- RIJNAARTS, H.M.; BACHMANN, A.; JUMELET, J.C.; ZEHNDER, A.J.B. Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic biomineralization of  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil. **Environmental Science and Technology**, v.24, n. 9, p.1349–1354, 1990.
- SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina e Álcool e a Influência sobre o Risco à Saúde Humana**. 2005. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia

Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

- SCHNOOR, J.L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil**. 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996. 684p.
- SCHREIBER, M.E., BAHR, J.M.. Spatial electron acceptor variability: implications for assessing bioremediation potential. **Bioremediation. Journal**, v. 3, p. 363– 378, 1999.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEM, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. 2ª Ed. Wiley Interscience. NY, 2003. 1313p.
- SEAGREN, E.A.; RITTMAN, B.E.; VALOCCHI, A.J. Quantitative evaluation of the enhancement of NAPL-Poll dissolution by flushing and biodegradation. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 5, p. 833-839, 1994.
- SOGA, K.; PAGE. J.W.E.; ILLANGASEKARE, T.H. A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, p. 13-27, 2004.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**, New York: John Wiley & Sons, 1981.
- SUGIMOTO, L. Sensores detectam e monitoram contaminação de águas subterrâneas. **Jornal da Unicamp**. Campinas, 2004. Disponível em: <[http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp\\_hoje/ju/novembro2004/ju274pag11.html](http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/novembro2004/ju274pag11.html)>. Acesso em: 16 de novembro de 2006.
- TPHCWG – TOTAL PETROLEUM HYDROCARBON CRITERIA WORKING GROUP. **Selection of Representative TPH fractions based on fate and transport considerations**. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, v. 3. Amherst Scientific Publishers, 1997.
- UFSC – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA; PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco, Manual do usuário**. Florianópolis, 2006.
- U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Risk Assessment Forum. **Guidelines for Carcinogen Risk Assessment**. EPA/630/R-00/004. Washington, DC. September 1986.
- \_\_\_\_\_. **Risk assessment guidance for superfund, v1: Human health evaluation manual, Part A**. EPA/540/1-89/002, NTIS No, PB90-963333, 1989.
- \_\_\_\_\_. **Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, Leaks, and disposal of hazardous wastes in groundwater**. EPA/600/6-90/004. 1990.
- \_\_\_\_\_. **Choosing the correct procedure**. Chapter two, 1996. CD-ROM.

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

\_\_\_\_\_. **Preliminary Remediation Goals (PRGs) - tools for evaluating and cleaning up contaminated sites**. Region 9 PRGs 2004 Table. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region9/waste/sfund/prg/files/04prgtable.pdf>>. Acessado em setembro de 2006.

\_\_\_\_\_. **Integrated Risk Information System**. IRIS Substance List. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>>. Acesso em janeiro de 2007.

VEJA. São Paulo. Ed. Abril, a. 39, n. 50, 2006. Semanal.

VOUDRIAS, E. A.; NZENGUNG, V.; LI, C. Removal of light nonaqueous phase liquids (LNAPLs) by aquifer flushing. **Waste Management**, v. 14, n. 2, p.115-126, 1994.

WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M.A.; MOUTOUX, D.E.; GORDON, E.K. **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water**. U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, EPA/600/R-98/128, 244 p., 1998.

WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. **Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999a. 617p.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON J.T.; KAMPBELL D.H.; MILLER R.N.; HANSEN J.E.. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater**, rev. 0, v. I. Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, Texas. November 11, 1999b.

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

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

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.

## **APÊNDICES**

**Apêndice A – Mapa de distribuição dos poços de monitoramento nas áreas experimentais de Diesel e Diesel com Etanol;**

**Apêndice B – Níveis potenciométricos e velocidades simuladas para determinação do fluxo da água subterrânea;**

**Apêndice C – Mapa de localização dos piezômetros;**

**Apêndice D – Tabelas da variação dos percentis das concentrações;**

**Apêndice E – Tabelas da variação da massa dissolvida na área da fonte ao longo do tempo;**

**Apêndice F – Tabelas de comparação das concentrações remanescentes aos 65 e 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco.**

**Apêndice A – Mapa de distribuição dos poços de monitoramento nas áreas experimentais de Diesel e Diesel com Etanol.**

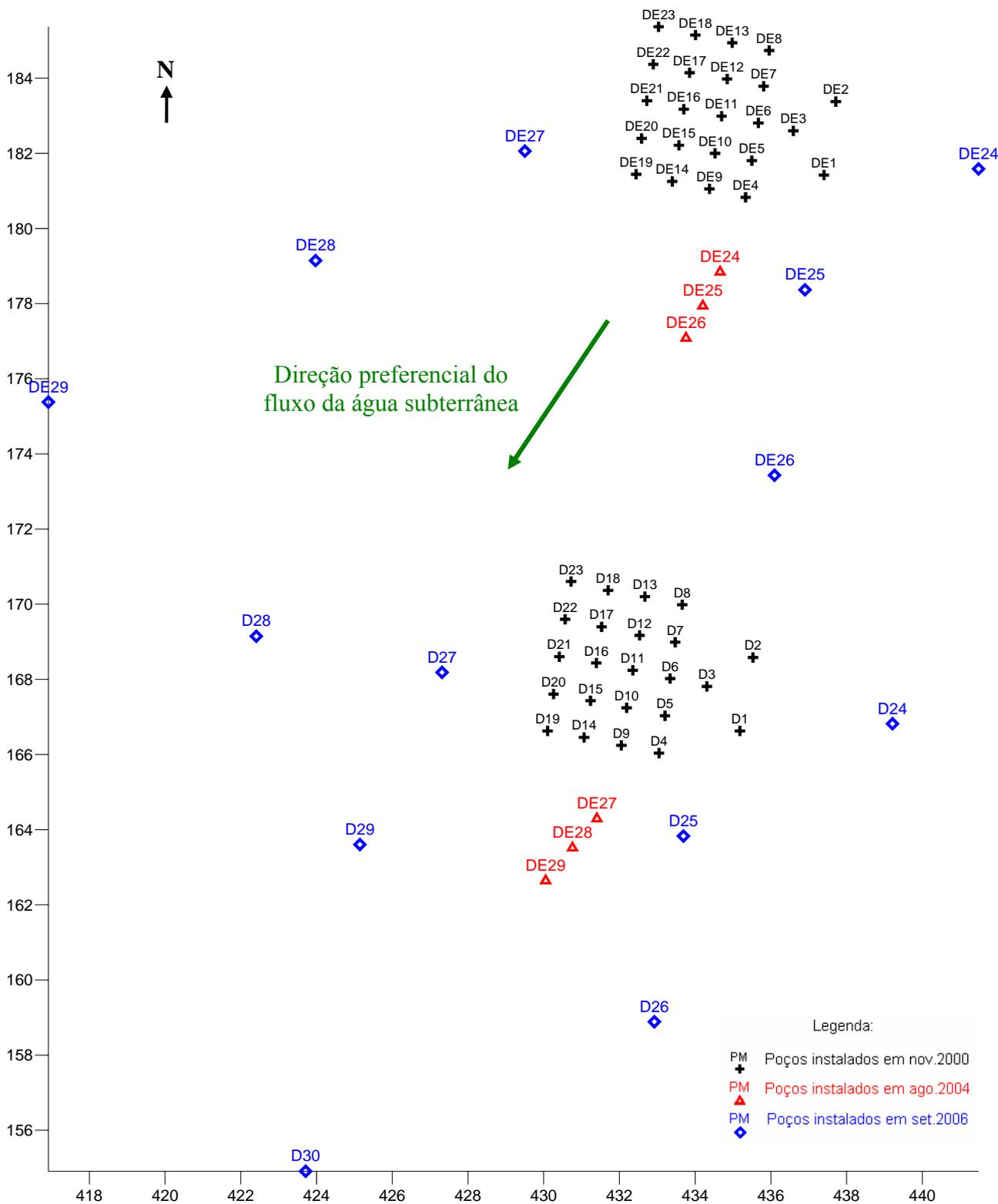


Figura A.1 – Mapa de localização dos poços de monitoramento.

**Apêndice B – Níveis potenciométricos e velocidades simuladas para determinação do fluxo da água subterrânea.**

N° Leitura	Data	Tempo (anos)	Nível potenciométrico (m)				Velocidades simuladas	
			Pz6	Pz7	Pz8	Pz9	$\alpha$ (graus)	V (m/a)
1	22/11/00	0,00	4,715	4,583	4,815	4,510	285	11,05
2	30/05/01	0,52	4,920	4,863	4,950	4,810	276	4,56
3	17/01/02	1,15	4,765	4,683	4,770	4,640	270	4,89
4	18/01/02	1,16	4,710	4,628	4,630	4,580	222	3,63
5	22/01/02	1,17	4,585	4,483	4,490	4,420	224	4,57
6	23/01/02	1,17	4,615	4,483	4,560	4,440	254	5,82
7	24/01/02	1,17	4,555	4,453	4,450	4,390	219	4,60
8	29/01/02	1,19	4,790	4,703	4,880	4,640	287	8,33
9	12/04/02	1,39	4,720	4,613	4,640	4,540	234	4,98
10	26/04/02	1,42	4,765	4,668	4,775	4,615	271	5,94
11	15/05/02	1,48	4,660	4,543	4,585	4,485	241	5,12
12	16/05/02	1,48	4,980	4,888	4,970	4,815	261	5,44
13	02/08/02	1,69	4,562	4,443	4,431	4,388	214	5,05
14	03/08/02	1,70	4,545	4,423	4,430	4,365	224	5,11
15	04/08/02	1,70	4,525	4,408	4,410	4,354	221	4,88
16	21/10/02	1,91	4,390	4,263	4,320	4,070	239	8,22
17	14/07/03	2,64	4,175	4,058	4,114	seco	253	5,39
18	16/07/03	2,65	4,305	4,163	4,290	seco	281	7,61
19	17/07/03	2,65	4,315	4,173	4,260	seco	263	6,70
20	09/12/03	3,05	4,417	4,274	4,445	4,252	280	8,46
21	10/12/03	3,05	4,365	4,283	4,280	4,240	218	3,55
22	11/12/03	3,05	4,350	4,223	4,273	seco	246	5,86
23	12/12/03	3,05	4,513	4,344	4,655	4,345	293	13,85
24	03/08/04	3,70	4,504	4,378	4,406	4,324	233	5,20
25	04/08/04	3,70	4,480	4,348	4,390	4,300	240	5,37
26	05/08/04	3,70	4,465	4,335	4,372	4,290	238	5,20
27	06/08/04	3,71	4,515	4,393	4,420	4,335	233	5,15
28	09/08/04	3,72	4,395	4,268	4,305	4,215	238	5,27
29	10/08/04	3,72	4,380	4,253	4,300	4,210	243	5,18
30	11/08/04	3,72	4,365	4,235	4,285	4,200	244	5,15
31	12/08/04	3,72	4,351	4,221	4,269	4,197	244	4,91
32	16/08/04	3,73	4,285	4,163	4,228	seco	257	5,66
33	17/08/04	3,74	4,270	4,150	4,215	seco	257	5,57
34	18/08/04	3,74	4,260	4,138	4,205	seco	258	5,67
35	19/08/04	3,74	4,234	4,114	4,176	seco	255	5,55
36	26/08/04	3,76	4,557	4,434	4,638	4,393	286	9,56
37	29/09/04	3,85	4,751	4,634	4,908	4,584	293	12,31
38	19/10/04	3,91	4,638	4,501	4,666	4,463	278	8,35
39	21/10/04	3,92	4,521	4,408	4,390	4,341	212	5,16
40	27/10/04	3,93	4,732	4,592	4,847	4,574	291	11,52
41	28/10/04	3,93	4,643	4,542	4,570	4,464	235	4,90

## Apêndice C – Mapa de localização dos piezômetros.

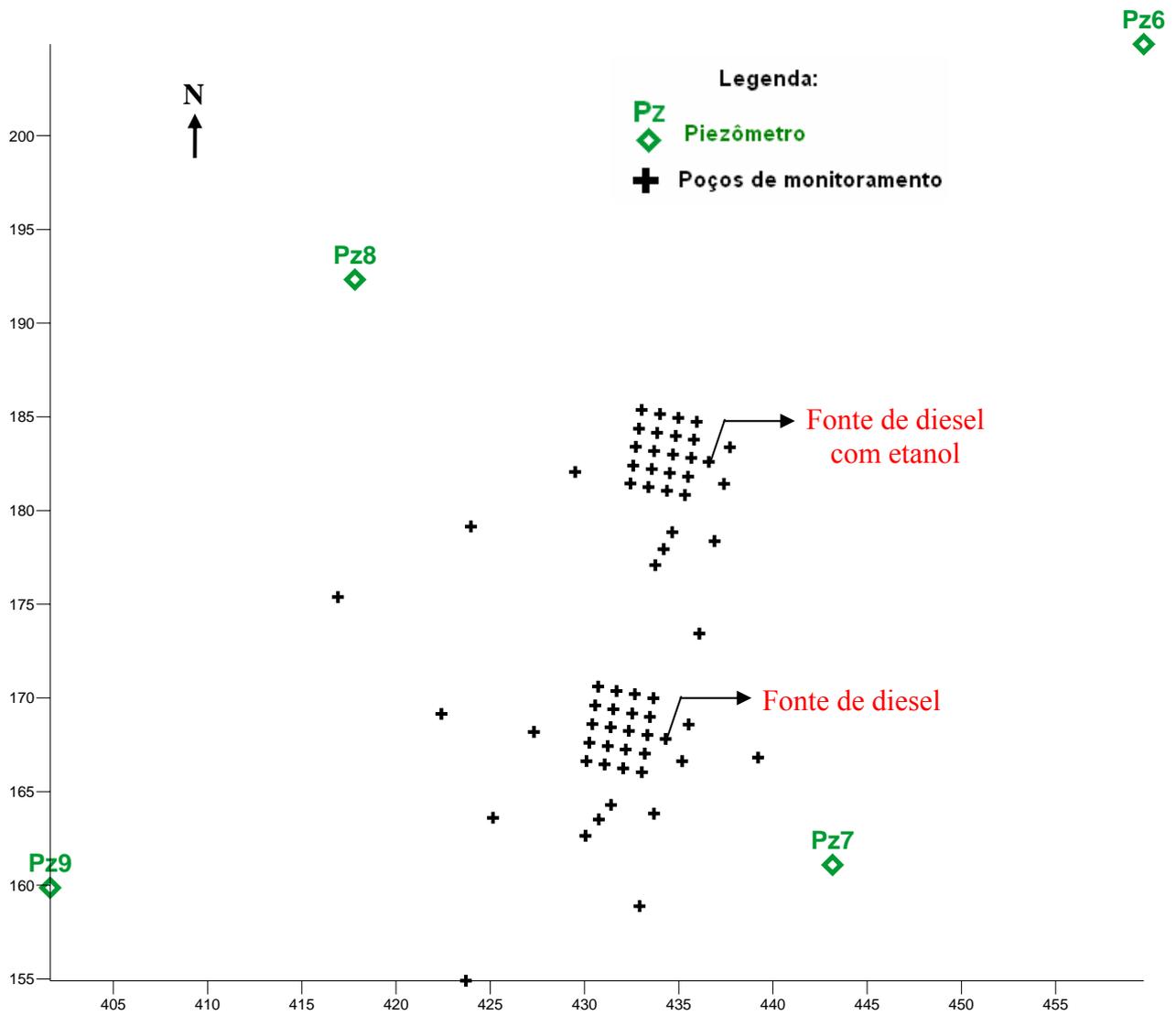


Figura C.1 – Localização dos piezômetros na área experimental.

**Apêndice D – Tabelas da variação dos percentis das concentrações.**

Tabela D.1 - Percentis da variação da concentração de brometo (mg/L).

DIESEL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	10,63	10,63	10,63	26,81	3513,05	3513,05	3513,05
	2	6	10	0,01	0,13	0,60	0,90	8,00	215,03	390,36
	3	14	14	0,01	0,02	0,10	0,42	1,08	1,11	2,89
	4	20	20	0,00	0,06	0,11	0,49	0,93	1,69	3,22
	5	31	11	0,03	0,09	0,10	0,27	0,47	0,63	1,91
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	2,30
	9	57	23	0,00	0,00	0,00	0,05	0,18	0,54	3,14
	10	65	14	0,03	0,06	0,07	0,09	0,10	0,20	0,30
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	5,84	5,84	5,84	26,56	1213,56	1213,56	1213,56
	2	6	11	0,02	0,08	0,30	0,60	26,00	38,10	253,32
	3	14	15	0,00	0,03	0,45	0,81	1,29	2,03	10,41
	4	20	22	0,00	0,00	0,09	0,20	0,41	0,64	1,00
	5	31	12	0,05	0,05	0,11	0,24	0,57	0,88	0,89
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	25	0,00	0,00	0,00	0,10	0,20	0,30	0,50
	9	57	22	0,00	0,00	0,00	0,03	0,30	0,45	1,03
	10	65	22	0,00	0,00	0,04	0,09	0,16	0,19	0,20
	11	70	10	0,00	0,02	0,10	0,20	0,59	0,65	0,67
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	4,05	4,05	4,05	4,10	4,23	4,23	4,23
	2	6	11	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,06	2,03
	3	14	15	0,03	0,12	0,15	0,60	0,81	1,03	42,57
	4	20	22	0,00	0,12	0,21	0,83	2,27	3,60	11,05
	5	31	12	0,07	0,11	0,15	0,57	1,77	2,60	4,42
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	21	0,00	0,10	0,30	1,00	1,90	3,60	5,20
	9	57	21	0,00	0,10	0,30	0,67	1,15	3,12	4,66
	10	65	20	0,05	0,05	0,07	0,09	0,21	0,54	3,57
	11	70	11	0,00	0,07	0,07	0,09	0,15	0,23	0,25
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	4,07	4,07	4,07	4,07	4,07	4,07	4,07
	2	6	11	0,02	0,02	0,02	0,02	0,09	0,09	2,04
	3	14	15	0,02	0,03	0,03	0,10	0,32	0,70	0,89
	4	20	20	0,00	0,08	0,11	0,15	1,19	3,75	7,66
	5	31	12	0,00	0,07	0,10	0,26	0,39	1,11	4,60
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	20	0,00	0,05	0,30	0,65	4,25	6,50	11,10
	9	57	18	0,00	0,00	0,11	0,51	4,35	6,63	11,87
	10	65	19	0,00	0,08	0,10	0,24	0,56	1,83	4,98
	11	70	11	0,08	0,09	0,11	0,13	0,23	0,35	0,36

Tabela D.2 - Percentis da variação da concentração de brometo (mg/L).

DIESEL + ETANOL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	5,85	5,85	5,85	5,86	708,08	708,08	708,08
	2	6	8	0,00	0,00	0,00	0,00	66,77	217,13	217,13
	3	14	15	0,00	0,06	0,24	0,63	1,89	72,70	80,65
	4	17	23	0,00	0,06	0,15	0,44	1,69	3,26	6,33
	5	47	14	0,00	0,00	0,00	0,06	0,20	0,32	0,45
	6	57	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,55	0,85
	7	65	15	0,00	0,00	0,05	0,07	0,09	0,13	0,47
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	4,77	4,77	4,77	25,60	118,50	118,50	118,50
	2	6	8	0,00	0,00	0,00	0,00	25,36	32,22	32,22
	3	14	16	0,20	0,22	0,28	1,16	3,01	6,70	223,33
	4	17	23	0,00	0,08	0,17	0,44	0,90	3,19	23,00
	5	47	16	0,00	0,00	0,06	0,15	0,71	0,97	2,30
	6	57	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,97	1,55
	7	65	25	0,00	0,00	0,03	0,05	0,07	0,18	0,48
	8	70	10	0,00	0,02	0,05	0,12	0,20	0,35	0,45
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	4,18	4,18	4,18	4,27	36,16	36,16	36,16
	2	6	8	0,00	0,00	0,00	0,00	2,05	2,57	2,57
	3	14	16	0,00	0,01	0,05	0,23	0,62	1,10	1,45
	4	17	23	0,00	0,03	0,05	0,09	0,22	0,37	0,45
	5	47	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,08	0,44
	6	57	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,52
	7	65	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,18
	8	70	10	0,03	0,03	0,04	0,08	0,11	0,38	0,58
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
BROMETO	1	3	3	4,06	4,06	4,06	4,07	4,21	4,21	4,21
	2	6	7	0,00	0,00	0,00	0,00	2,01	2,06	2,06
	3	14	16	0,02	0,02	0,03	0,04	0,14	0,22	1,69
	4	17	22	0,00	0,02	0,02	0,03	0,04	0,07	0,13
	5	47	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
	6	57	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
	7	65	22	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,06	0,09
	8	70	9	0,00	0,00	0,00	0,03	0,10	0,21	0,21

Legenda:

N = número de poços analisados

na = não analisado





Tabela D.6 - Percentis da variação da concentração de HPA ( $\mu\text{g/L}$ ).

DIESEL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	74,33	74,33	74,33	75,98	415,24	415,24	415,24
	2	6	4	37,63	37,63	68,05	101,28	873,02	1641,96	1641,96
	3	14	16	4,23	5,50	6,42	16,88	26,45	97,81	505,00
	4	20	5	5,58	5,58	7,56	10,48	33,16	339,86	339,86
	5	31	5	90,20	90,20	206,81	353,13	369,85	1255,79	1255,79
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	21	1,41	4,03	13,06	26,98	79,29	537,30	6661,85
	9	57	23	5,25	10,10	14,48	22,76	99,62	349,10	1117,37
	10	65	9	2,67	2,67	5,62	5,79	16,87	171,60	171,60
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	32,33	32,33	32,33	94,71	252,17	252,17	252,17
	2	6	4	34,40	34,40	61,38	95,29	132,91	163,60	163,60
	3	14	16	3,52	3,76	6,26	15,25	26,28	94,70	206,63
	4	20	10	3,21	4,03	5,03	31,99	131,07	238,22	248,11
	5	31	6	25,72	25,72	161,44	208,31	287,64	298,62	298,62
	6	33	4	36,31	36,31	45,97	103,15	195,15	239,65	239,65
	7	33	4	27,05	27,05	74,38	141,42	169,52	177,92	177,92
	8	47	22	1,42	4,60	12,91	20,35	68,87	243,56	2054,40
	9	57	23	8,80	11,92	15,55	23,40	231,33	399,43	632,67
	10	65	22	3,39	3,71	7,46	21,67	94,62	320,98	2425,55
	11	70	10	2,22	2,56	3,02	17,54	28,87	50,13	50,34
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	43,34	43,34	43,34	128,98	144,45	144,45	144,45
	2	6	4	25,81	25,81	28,07	34,51	52,90	67,13	67,13
	3	14	3	8,45	8,45	8,45	15,11	19,08	19,08	19,08
	4	20	7	3,36	3,36	3,40	4,15	22,63	46,03	46,03
	5	31	6	31,60	31,60	38,69	62,90	116,64	249,17	249,17
	6	33	4	34,07	34,07	58,51	105,68	197,58	266,77	266,77
	7	33	4	19,73	19,73	22,51	33,93	66,65	90,73	90,73
	8	47	6	2,72	2,72	10,32	24,10	111,81	116,36	116,36
	9	57	21	2,61	7,91	10,55	14,90	30,09	158,92	279,00
	10	65	20	0,75	2,54	6,69	21,37	46,29	146,54	180,39
	11	70	11	2,72	3,35	4,46	6,31	23,05	35,46	103,47
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	30,16	30,16	30,16	45,10	53,63	53,63	53,63
	2	6	4	33,06	33,06	33,72	39,08	63,67	83,56	83,56
	3	14	3	4,93	4,93	4,93	6,07	13,65	13,65	13,65
	4	20	6	2,09	2,09	2,58	10,97	19,56	20,64	20,64
	5	31	6	39,59	39,59	41,11	91,17	159,47	205,88	205,88
	6	33	4	27,38	27,38	78,27	129,39	209,49	289,34	289,34
	7	33	4	20,93	20,93	29,60	39,18	46,86	53,61	53,61
	8	47	1	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47	7,47
	9	57	20	4,59	9,56	13,76	38,26	98,70	149,71	321,50
	10	65	16	1,97	4,71	10,84	19,40	46,63	272,02	288,47
	11	70	11	0,55	2,32	2,36	11,73	17,80	22,87	42,91

Tabela D.7 - Percentis da variação da concentração de HPA ( $\mu\text{g/L}$ ).

DIESEL + ETANOL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	de1	3	3	39,78	39,78	39,78	62,98	112,74	112,74	112,74
	de2	6	4	13,40	13,40	13,70	59,96	200,87	295,84	295,84
	de3	14	15	2,59	3,85	4,81	10,95	29,81	84,06	238,24
	de4	17	8	5,79	5,79	8,01	17,79	205,60	268,84	268,84
	de5	47	14	7,86	13,31	32,81	68,57	222,15	435,20	516,26
	de6	57	23	6,83	8,97	12,12	18,81	68,63	155,99	196,36
	de7	65	13	5,32	11,95	22,56	46,18	122,97	266,48	287,59
	de8	70	0	na						
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	41,55	41,55	41,55	65,14	106,97	106,97	106,97
	2	6	4	4,76	4,76	9,54	36,39	188,46	318,47	318,47
	3	14	15	4,15	5,62	7,11	9,80	68,12	109,97	129,22
	4	17	8	6,70	6,70	22,93	31,22	45,21	111,42	111,42
	5	47	16	20,03	31,45	37,88	57,28	197,48	460,23	474,25
	6	57	23	6,32	7,39	12,16	17,28	39,08	53,42	162,06
	7	65	23	3,16	6,46	17,17	30,41	92,15	115,19	244,49
	8	70	10	2,98	4,26	7,41	21,75	34,91	111,27	164,01
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	50,07	50,07	50,07	53,43	57,96	57,96	57,96
	2	6	4	19,98	19,98	23,56	34,11	83,88	126,68	126,68
	3	14	3	12,90	12,90	12,90	14,20	19,06	19,06	19,06
	4	17	0	na						
	5	47	4	36,38	36,38	148,59	476,97	2842,79	4992,45	4992,45
	6	57	23	6,49	12,61	13,52	26,79	64,41	111,23	2634,18
	7	65	22	4,41	5,15	12,08	28,76	46,64	129,19	215,80
	8	70	10	3,05	3,12	7,52	21,76	27,71	33,63	35,45
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
HPA	1	3	3	19,48	19,48	19,48	57,25	70,85	70,85	70,85
	2	6	3	8,17	8,17	8,17	47,86	121,62	121,62	121,62
	3	14	2	5,27	5,27	5,27	13,68	22,09	22,09	22,09
	4	17	0	na						
	5	47	1	1131,43	1131,43	1131,43	1131,43	1131,43	1131,43	1131,43
	6	57	20	4,20	9,81	14,29	20,95	50,30	194,86	4939,11
	7	65	21	11,07	14,64	18,56	26,89	37,94	73,46	156,87
	8	70	9	3,95	3,95	8,92	18,65	41,95	44,79	44,79

Tabela D.8 - Percentis da variação da concentração de oxigênio dissolvido (mg/L).

DIESEL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	3,26	3,26	3,26	5,05	5,20	5,20	5,20
	2	6	13	0,86	0,94	0,97	1,27	1,77	2,42	3,37
	3	14	15	0,54	0,86	0,96	1,45	1,79	2,16	4,22
	4	20	21	1,37	1,60	2,16	3,65	5,13	6,27	8,45
	5	31	11	4,43	4,76	5,84	6,38	7,01	7,08	7,22
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	22	1,29	2,46	3,20	4,29	5,44	6,25	8,63
	9	57	23	0,11	1,00	2,17	2,91	3,85	4,65	5,77
	10	65	10	1,92	2,39	3,53	3,90	4,14	4,25	4,33
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	2,72	2,72	2,72	4,83	5,63	5,63	5,63
	2	6	13	0,58	0,89	1,05	1,32	1,88	2,09	2,16
	3	14	16	0,60	0,68	0,93	1,20	1,35	1,66	2,60
	4	20	22	0,51	0,69	0,90	1,09	1,31	1,73	2,82
	5	31	12	1,43	1,68	1,73	1,86	2,31	2,50	2,73
	6	33	4	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	4	1,51	1,51	1,57	1,95	2,67	3,06	3,06
	8	47	25	0,69	1,08	1,61	2,07	2,97	3,40	7,16
	9	57	22	0,14	0,23	0,35	0,53	1,02	1,83	4,76
	10	65	22	0,21	0,25	0,66	0,95	1,39	1,79	3,18
	11	70	10	0,20	0,25	0,29	0,55	0,68	1,15	1,17
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	6,52	6,52	6,52	7,22	7,58	7,58	7,58
	2	6	13	2,90	2,93	3,05	3,52	4,23	4,35	5,35
	3	14	16	0,52	0,77	0,92	1,23	1,52	1,61	1,70
	4	20	22	0,73	0,82	0,91	0,99	1,32	1,43	1,92
	5	31	12	1,34	1,51	1,54	1,58	1,94	2,80	3,20
	6	33	4	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	4	1,66	1,66	2,31	3,08	4,09	4,97	4,97
	8	47	20	0,94	1,03	1,27	1,65	2,03	2,38	2,75
	9	57	21	0,15	0,20	0,22	0,90	1,50	2,74	4,69
	10	65	20	0,22	0,25	0,26	0,57	0,85	1,04	1,69
	11	70	11	0,22	0,50	0,60	1,03	1,15	1,38	7,91
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	2,49	2,49	2,49	3,05	5,30	5,30	5,30
	2	6	13	0,68	0,82	0,97	1,21	1,41	1,59	2,25
	3	14	15	0,70	0,94	1,22	1,74	2,38	2,49	2,90
	4	20	21	0,73	0,86	0,96	1,04	1,27	1,40	2,50
	5	31	12	1,37	1,40	1,55	1,61	1,90	2,21	4,45
	6	33	4	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	4	1,26	1,26	1,43	1,64	2,38	3,09	3,09
	8	47	20	0,97	1,06	1,16	1,35	1,71	1,96	2,03
	9	57	19	0,22	0,24	0,27	0,37	1,23	4,49	7,76
	10	65	19	0,23	0,23	0,33	0,40	0,54	0,70	0,73
	11	70	11	0,27	0,27	0,30	0,33	0,67	0,68	1,05

Tabela D.9 - Percentis da variação da concentração de oxigênio dissolvido (mg/L).

DIESEL + ETANOL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	3,59	3,59	3,59	3,90	14,29	14,29	14,29
	2	6	13	0,77	0,88	1,01	1,24	1,53	1,60	1,87
	3	14	16	0,49	0,62	0,70	1,18	1,45	1,96	2,67
	4	17	18	0,27	0,54	0,62	0,77	1,66	1,98	2,61
	5	47	14	1,14	1,15	1,54	2,65	3,71	4,20	8,30
	6	57	23	0,16	0,31	0,48	1,70	2,79	3,31	5,22
	7	65	13	0,18	1,20	2,85	3,27	4,30	4,46	4,71
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	3,98	3,98	3,98	4,58	6,62	6,62	6,62
	2	6	13	0,54	0,65	0,91	1,20	1,35	1,56	1,61
	3	14	16	0,46	0,54	0,75	1,19	1,50	1,70	6,16
	4	17	18	0,53	0,54	0,63	0,76	1,10	1,52	1,95
	5	47	14	0,83	1,12	1,15	1,35	1,66	2,25	3,59
	6	57	24	0,11	0,16	0,21	0,31	0,54	0,66	2,77
	7	65	23	0,20	0,21	0,22	0,27	0,33	0,36	0,53
	8	70	10	0,15	0,16	0,20	0,32	0,34	2,14	3,90
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	2,72	2,72	2,72	3,89	4,26	4,26	4,26
	2	6	13	0,79	0,81	0,88	1,07	1,22	1,29	1,36
	3	14	16	0,67	0,76	0,94	1,14	1,40	1,55	3,21
	4	17	18	0,50	0,64	0,69	0,76	1,13	1,68	1,69
	5	47	13	1,22	1,22	1,31	1,46	1,67	1,73	1,82
	6	57	25	0,14	0,18	0,21	0,34	0,48	0,67	1,50
	7	65	23	0,17	0,23	0,25	0,33	0,61	0,67	1,04
	8	70	10	0,20	0,23	0,27	0,34	0,40	0,62	0,69
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
OXIGÊNIO DISSOLVIDO	1	3	3	3,26	3,26	3,26	3,32	4,17	4,17	4,17
	2	6	12	0,75	0,82	0,85	1,05	1,17	1,43	2,53
	3	14	16	0,55	0,68	0,98	1,19	1,45	1,91	2,10
	4	17	17	0,56	0,61	0,76	0,79	0,96	1,47	1,53
	5	47	12	0,83	0,95	1,19	1,42	1,50	1,55	1,58
	6	57	22	0,15	0,19	0,21	0,26	0,33	0,42	1,56
	7	65	22	0,22	0,24	0,27	0,31	0,36	0,41	1,31
	8	70	9	0,19	0,19	0,22	0,27	0,36	0,60	0,60

Tabela D.10 - Percentis da variação da concentração de Ferro II (mg/L).

DIESEL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	3,31	3,31	3,31	9,90	211,50	211,50	211,50
	2	6	13	0,00	0,30	3,65	5,45	18,00	19,80	81,90
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	32,85
	4	20	21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,62
	5	31	11	3,29	3,46	4,12	8,71	14,56	16,54	111,00
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,74	15,04
	9	57	23	0,00	0,00	0,00	0,03	0,17	0,28	25,84
	10	65	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,13	0,15
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	1,45	1,45	1,45	9,75	11,00	11,00	11,00
	2	6	13	0,00	0,00	2,50	6,17	10,84	14,34	16,73
	3	14	15	0,00	0,00	0,00	0,00	4,38	13,24	20,07
	4	20	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,40	14,65
	5	31	12	1,14	1,96	2,53	3,94	5,68	16,24	27,18
	6	33	4	2,32	2,32	7,67	14,42	18,68	21,55	21,55
	7	33	4	16,09	16,09	20,72	26,63	28,19	28,48	28,48
	8	47	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	10,88
	9	57	22	0,00	0,00	0,00	0,04	0,16	0,25	15,06
	10	65	22	0,00	0,00	0,00	0,04	0,15	1,63	6,75
	11	70	10	0,01	0,06	0,10	1,01	2,17	3,65	5,06
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	0,00	0,00	0,00	10,00	76,75	76,75	76,75
	2	6	13	0,00	0,00	0,14	0,45	0,98	3,00	4,27
	3	14	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	4,80
	4	20	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,66	25,40
	5	31	12	1,31	1,96	2,63	4,31	6,97	9,14	18,22
	6	33	4	0,58	0,58	0,79	1,12	1,57	1,90	1,90
	7	33	4	0,50	0,50	1,39	2,74	4,24	5,27	5,27
	8	47	20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	3,92
	9	57	21	0,00	0,00	0,00	0,02	0,07	0,22	0,43
	10	65	21	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,11	0,17
	11	70	11	0,01	0,04	0,06	0,07	0,13	0,17	0,48
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	3,90	3,90	3,90
	2	6	13	0,00	0,00	0,20	1,00	2,11	2,85	19,08
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	4	20	21	0,00	0,00	0,00	0,00	1,32	6,16	24,10
	5	31	12	0,41	1,23	1,64	3,11	4,06	13,16	56,76
	6	33	4	0,00	0,00	0,25	0,62	1,16	1,57	1,57
	7	33	4	0,17	0,17	0,59	1,01	1,69	2,36	2,36
	8	47	20	0,00	0,00	0,00	0,00	2,34	4,73	10,16
	9	57	19	0,00	0,00	0,00	0,02	1,02	1,58	3,85
	10	65	19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,77	1,60
	11	70	11	0,01	0,03	0,04	0,08	0,17	0,39	0,53

Tabela D.11 - Percentis da variação da concentração de Ferro II (mg/L).

DIESEL + ETANOL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	10,75	10,75	10,75	222,50	240,50	240,50	240,50
	2	6	13	0,00	3,89	19,15	50,00	119,45	293,25	791,50
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	5,58	18,95	120,00	179,25
	4	17	18	0,00	0,00	0,00	14,19	26,25	97,50	119,65
	5	47	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,19	9,31
	6	57	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	9,50
	7	65	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,41	6,57
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	16,30	16,30	16,30	95,50	99,25	99,25	99,25
	2	6	13	4,89	6,50	8,50	44,60	57,00	352,00	584,50
	3	14	14	0,00	0,00	3,20	7,20	18,35	20,45	240,00
	4	17	18	0,00	0,00	7,87	8,89	13,09	84,90	103,50
	5	47	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,29	11,91
	6	57	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	12,12
	7	65	23	0,00	0,00	0,00	0,03	0,12	0,55	5,00
	8	70	10	0,01	0,02	0,06	1,44	2,86	6,33	8,64
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	2,16	2,16	2,16	7,92	41,25	41,25	41,25
	2	6	13	0,05	1,66	2,06	2,35	6,10	12,20	16,75
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	0,89	3,16	6,72	13,45
	4	17	18	0,00	0,00	0,00	0,22	5,02	9,90	17,41
	5	47	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,15
	6	57	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27
	7	65	24	0,00	0,00	0,00	0,06	0,19	0,35	0,43
	8	70	10	0,00	0,02	0,04	0,10	0,63	1,57	2,24
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
FERRO (II)	1	3	3	3,72	3,72	3,72	3,92	8,94	8,94	8,94
	2	6	12	0,36	0,40	1,12	3,18	4,57	4,79	6,17
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	3,10	7,32
	4	17	17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	4,72
	5	47	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51
	6	57	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,54	1,04
	7	65	22	0,00	0,00	0,02	0,17	0,37	0,40	0,52
	8	70	9	0,05	0,05	0,13	0,15	0,41	0,91	0,91

Tabela D.12 - Percentis da variação da concentração de metano (mg/L).

DIESEL											
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,03	
	2	6	13	0,00	0,00	0,02	0,29	0,51	0,56	7,46	
	3	14	15	0,00	0,19	0,20	0,20	0,21	0,24	4,73	
	4	20	21	0,00	0,00	0,00	0,33	0,38	1,99	9,03	
	5	31	11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	8	47	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,64	
	9	57	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	10	65	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na	
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	0,10	
	2	6	13	0,00	0,00	0,00	0,08	0,34	0,56	1,04	
	3	14	16	0,19	0,20	0,20	0,21	0,27	0,30	1,06	
	4	20	22	0,00	0,00	0,00	0,45	2,43	9,77	26,30	
	5	31	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,60	0,74	
	6	33	4	0,00	0,00	0,07	0,28	0,43	0,44	0,44	
	7	33	4	0,00	0,00	0,14	0,30	0,36	0,39	0,39	
	8	47	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,62	5,42	
	9	57	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	10	65	20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
	11	70	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,17	
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	2	6	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	
	3	14	16	0,00	0,19	0,23	0,38	0,55	0,91	1,81	
	4	20	22	0,00	0,06	0,39	1,69	9,69	27,23	78,73	
	5	31	11	0,00	0,05	0,21	1,92	4,83	16,01	27,79	
	6	33	4	0,00	0,00	0,20	0,62	0,92	1,00	1,00	
	7	33	4	0,00	0,00	0,00	0,13	0,41	0,56	0,56	
	8	47	20	0,00	0,00	0,00	0,88	4,42	17,95	27,83	
	9	57	21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	10	65	18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	11	70	11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	2	6	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	3	14	15	0,19	0,20	0,20	0,20	0,22	0,25	0,29	
	4	20	21	0,00	0,00	0,18	0,34	0,85	16,80	139,12	
	5	31	12	0,00	0,07	0,66	1,00	3,16	31,20	82,93	
	6	33	4	0,42	0,42	0,43	0,51	1,10	1,62	1,62	
	7	33	4	0,00	0,00	0,00	0,18	0,37	0,38	0,38	
	8	47	20	0,00	0,00	0,00	0,08	71,68	86,82	104,06	
	9	57	19	0,00	0,00	0,00	0,00	25,00	42,00	57,00	
	10	65	17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,74	11,14	
	11	70	11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Tabela D.13 - Percentis da variação da concentração de metano (mg/L).

DIESEL + ETANOL											
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,59	0,59	0,59	1,16	2,30	2,30	2,30	
	2	6	12	0,18	2,28	4,68	12,55	26,07	66,33	69,39	
	3	14	16	0,21	0,23	0,65	2,18	6,24	18,49	24,63	
	4	17	18	0,28	0,58	1,78	2,66	5,08	27,99	33,42	
	5	47	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	1,49	
	6	57	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,11	
	7	65	20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na	
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,17	0,17	0,17	1,96	2,84	2,84	2,84	
	2	6	12	0,00	0,04	1,06	5,62	18,00	25,36	40,00	
	3	14	16	0,33	0,39	0,66	2,17	9,43	15,39	38,06	
	4	17	18	0,52	1,19	1,76	2,99	6,89	37,76	69,34	
	5	47	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	2,38	16,83	
	6	57	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,46	
	7	65	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,04	12,33	
	8	70	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,11	1,48	
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	1,30	1,30	
	2	6	12	0,00	0,09	0,13	0,53	3,00	4,83	16,53	
	3	14	16	0,22	0,23	0,28	0,43	1,13	7,59	7,79	
	4	17	18	0,29	0,32	1,00	1,10	1,37	3,10	4,34	
	5	47	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	6	57	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	7	65	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	8	70	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
METANO	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	2	6	11	0,00	0,00	0,04	0,22	0,26	0,35	0,40	
	3	14	16	0,22	0,22	0,27	0,30	0,36	0,81	0,82	
	4	17	17	0,36	0,36	0,94	0,97	1,00	1,01	1,03	
	5	47	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,23	0,29	
	6	57	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	7	65	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	8	70	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,28	0,28	

Tabela D.14 - Percentis da variação da concentração de acetato (mg/L).

DIESEL											
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	0,07	0,07	0,07	0,50	1,61	1,61	1,61	
	2	6	13	0,12	0,12	0,15	0,29	0,63	0,78	6,72	
	3	14	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,40	4,10	
	4	20	20	0,00	0,05	0,15	0,34	0,79	1,21	18,15	
	5	31	11	0,31	0,35	0,51	1,17	1,36	1,84	2,04	
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	8	47	22	0,00	0,00	0,00	0,30	4,20	8,80	11,20	
	9	57	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,42	2,17	
	10	65	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	1,25	
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na	
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	0,11	0,11	0,11	1,11	1,63	1,63	1,63	
	2	6	13	0,00	0,01	0,17	0,22	0,25	0,29	0,71	
	3	14	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,94	
	4	20	22	0,00	0,00	0,16	0,28	0,64	0,77	4,39	
	5	31	12	0,21	0,28	0,33	0,47	0,54	0,65	0,73	
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	8	47	25	0,00	0,00	0,30	0,80	1,60	4,40	8,30	
	9	57	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,48	2,42	
	10	65	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,76	9,58	
	11	70	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	1,38	2,00	
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	1,05	1,05	1,05	1,13	1,27	1,27	1,27	
	2	6	13	0,00	0,00	0,04	0,14	0,43	0,52	0,66	
	3	14	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
	4	20	22	0,00	0,17	0,31	0,55	2,07	19,59	49,93	
	5	31	12	0,19	0,27	0,32	0,55	0,82	1,05	1,29	
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	8	47	21	0,00	0,00	0,50	1,10	1,50	2,90	26,20	
	9	57	21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	1,52	4,61	
	10	65	20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,42	1,17	
	11	70	11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90	1,13	1,20	
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	0,68	0,68	0,68	0,89	0,90	0,90	0,90	
	2	6	13	0,03	0,03	0,10	0,14	0,36	0,42	0,66	
	3	14	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,14	
	4	20	20	0,00	0,10	0,16	0,41	0,98	39,58	68,41	
	5	31	12	0,16	0,28	0,48	0,64	0,68	0,75	0,79	
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	8	47	20	0,00	0,00	0,40	0,90	1,25	1,65	12,30	
	9	57	18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53	1,87	2,46	
	10	65	19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,41	0,45	
	11	70	11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	1,07	1,72	

Tabela D.15 - Percentis da variação da concentração de acetato (mg/L).

DIESEL + ETANOL											
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	0,10	0,10	0,10	0,15	0,28	0,28	0,28	
	2	6	8	0,00	0,00	0,09	0,54	451,91	1330,26	1330,26	
	3	14	13	0,00	0,00	0,00	0,00	1,48	3,91	4,30	
	4	17	18	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45	63,79	93,06	
	5	47	14	0,00	0,00	0,19	1,43	8,96	16,32	17,18	
	6	57	23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,49	1,80	
	7	65	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,28	
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na	
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	0,17	0,17	0,17	2,20	23,36	23,36	23,36	
	2	6	8	0,11	0,11	0,18	0,31	344,66	670,93	670,93	
	3	14	13	0,00	0,00	0,00	0,00	1,16	45,28	1849,15	
	4	17	18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	168,67	292,44	
	5	47	16	0,00	0,00	0,00	1,11	2,55	5,76	15,28	
	6	57	24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,57	2,04	
	7	65	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,93	
	8	70	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	2,49	3,04	
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	1,36	1,36	1,36	1,77	4,12	4,12	4,12	
	2	6	8	0,02	0,02	0,12	0,17	11,95	291,00	291,00	
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	1,10	36,09	
	4	17	18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,69	
	5	47	14	0,00	0,00	0,26	0,38	0,86	1,10	1,50	
	6	57	25	0,00	0,00	0,00	0,09	0,49	1,41	2,96	
	7	65	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,26	0,82	
	8	70	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	2,67	4,41	
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ACETATO	1	3	3	0,04	0,04	0,04	4,41	5,23	5,23	5,23	
	2	6	7	0,01	0,01	0,04	0,12	0,26	0,31	0,31	
	3	14	14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,62	3,40	
	4	17	17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68	
	5	47	12	0,16	0,18	0,20	0,58	1,01	2,17	4,58	
	6	57	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	1,02	3,58	
	7	65	22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,62	
	8	70	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	3,45	3,45	

Tabela D.16 - Percentis da variação do potencial de oxi-redução (mV).

DIESEL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	135,90	135,90	135,90	213,80	218,30	218,30	218,30
	2	6	13	85,90	113,50	138,00	155,50	169,90	224,90	248,10
	3	14	15	-62,00	-45,70	-1,00	16,10	53,50	57,70	60,60
	4	20	21	0,50	16,60	29,90	61,00	128,40	142,80	244,00
	5	31	11	4,10	38,20	46,40	66,20	79,20	79,80	82,40
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na
	8	47	22	-103,70	-84,70	-67,40	-35,20	-16,40	-7,40	11,10
	9	57	23	-89,00	86,00	133,00	205,00	215,00	233,00	246,00
	10	65	10	394,00	395,00	400,00	421,50	427,00	433,00	437,00
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	136,80	136,80	136,80	231,10	241,60	241,60	241,60
	2	6	13	101,60	132,90	175,00	184,50	200,60	223,50	231,50
	3	14	16	-50,50	-14,10	0,40	20,25	59,35	67,40	74,20
	4	20	22	-14,00	6,50	14,30	68,80	129,00	176,90	234,00
	5	31	12	26,40	28,90	36,95	54,80	66,51	67,60	72,30
	6	33	4	25,70	25,70	25,80	35,90	61,60	77,30	77,30
	7	33	4	385,30	385,30	385,35	412,25	447,45	455,80	455,80
	8	47	25	-103,80	-89,10	-72,40	-37,60	-24,60	-7,70	121,30
	9	57	22	9,00	74,00	78,00	181,50	206,00	213,00	227,00
	10	65	22	193,00	270,00	367,00	386,00	402,00	415,00	417,00
	11	70	10	197,00	204,50	228,00	242,50	315,00	353,00	366,00
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	226,30	226,30	226,30	268,30	291,30	291,30	291,30
	2	6	13	134,30	157,80	186,00	217,30	235,60	246,20	267,70
	3	14	16	-39,30	-10,90	-1,60	20,85	54,35	71,60	115,90
	4	20	22	-34,40	-4,50	8,60	85,50	125,10	162,00	206,00
	5	31	12	43,50	45,40	48,45	59,95	63,50	69,80	69,90
	6	33	4	61,60	61,60	61,85	64,25	71,25	76,10	76,10
	7	33	4	355,00	355,00	378,90	419,90	443,70	450,40	450,40
	8	47	20	-114,90	-83,75	-48,45	-35,90	-22,30	-7,75	322,00
	9	57	21	30,00	77,00	122,00	197,00	212,00	222,00	231,00
	10	65	20	237,00	320,50	365,50	389,00	408,00	420,50	427,00
	11	70	11	249,00	296,00	336,00	349,00	360,00	371,00	375,00
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	209,80	209,80	209,80	218,80	275,60	275,60	275,60
	2	6	13	118,10	129,50	175,00	199,20	210,90	228,90	246,80
	3	14	15	-22,90	-21,60	-6,60	18,60	44,30	49,70	51,60
	4	20	21	-45,90	-41,50	7,10	70,10	105,20	137,30	185,00
	5	31	12	-7,60	19,10	46,85	56,10	70,00	72,20	73,20
	6	33	4	59,70	59,70	61,95	68,05	73,35	74,80	74,80
	7	33	4	-24,00	-24,00	165,15	379,45	411,00	417,40	417,40
	8	47	20	-138,90	-98,10	-59,35	-37,20	-28,70	-13,20	-2,00
	9	57	19	35,00	64,00	80,00	151,00	215,00	231,00	234,00
	10	65	19	181,00	286,00	325,00	385,00	400,00	423,00	426,00
	11	70	11	273,00	285,00	324,00	334,00	337,00	350,00	361,00

Tabela D.17 - Percentis da variação do potencial de oxi-redução (mV).

DIESEL + ETANOL										
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	18,70	18,70	18,70	21,20	127,20	127,20	127,20
	2	6	13	-25,00	41,80	68,90	90,70	118,00	136,20	183,80
	3	14	16	-203,50	-195,50	-160,90	-76,65	15,25	23,20	32,00
	4	17	18	-42,30	-29,90	-10,60	9,50	41,10	52,80	53,90
	5	47	14	-73,20	-63,40	-49,90	-38,10	156,10	246,60	259,00
	6	57	23	-29,00	-23,00	32,00	71,00	177,00	191,00	219,00
	7	65	13	183,00	371,00	392,00	398,00	420,00	424,00	427,00
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	28,10	28,10	28,10	107,50	154,60	154,60	154,60
	2	6	13	-30,90	76,60	92,80	116,20	158,10	213,50	240,90
	3	14	16	-201,70	-196,80	-179,60	-71,60	2,50	23,40	62,40
	4	17	18	-39,90	-30,10	3,50	27,60	42,20	55,30	79,70
	5	47	14	-119,70	-63,80	-52,80	-44,10	179,70	230,90	249,60
	6	57	24	-70,00	-21,00	4,00	41,00	144,00	187,00	216,00
	7	65	23	167,00	256,00	341,00	359,00	375,00	404,00	409,00
	8	70	10	175,00	182,00	196,00	229,00	337,00	351,00	360,00
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	117,70	117,70	117,70	166,70	192,70	192,70	192,70
	2	6	13	110,30	113,70	154,70	172,40	211,20	225,30	229,50
	3	14	16	-194,90	-185,90	-173,85	-80,10	3,21	12,80	23,20
	4	17	18	-37,60	-19,30	13,70	35,15	53,50	74,50	82,20
	5	47	13	-67,00	-63,70	-50,20	-46,60	197,30	215,00	241,90
	6	57	25	-18,00	-16,00	10,00	49,00	152,00	184,00	231,00
	7	65	23	305,00	311,00	322,00	356,00	382,00	400,00	404,00
	8	70	10	179,00	214,00	252,00	318,50	324,00	356,50	369,00
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo
POTENCIAL DE OXI-REDUÇÃO	1	3	3	90,80	90,80	90,80	152,60	164,70	164,70	164,70
	2	6	12	53,90	159,70	161,65	175,90	190,85	207,40	220,80
	3	14	16	-249,20	-210,00	-176,55	-94,05	15,80	25,10	29,10
	4	17	17	-67,50	-29,90	6,50	22,80	49,60	76,10	76,10
	5	47	12	-74,10	-65,10	-53,60	-43,25	188,15	219,30	228,00
	6	57	22	-25,00	-18,00	-6,00	45,50	153,00	176,00	208,00
	7	65	22	254,00	304,00	310,00	333,50	364,00	366,00	369,00
	8	70	9	241,00	241,00	265,00	274,00	290,00	332,00	332,00

Tabela D.18 - Percentis da variação da alcalinidade (mg/L de CaCO<sub>3</sub>).

		DIESEL									
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	18,00	18,00	18,00	20,60	30,20	30,20	30,20	
	2	6	13	0,00	10,58	19,01	22,25	23,76	28,94	71,28	
	3	14	15	4,97	5,18	6,21	9,52	10,97	11,80	120,27	
	4	20	21	0,00	5,84	7,16	8,10	29,00	50,48	80,04	
	5	31	11	5,84	7,16	7,53	10,17	34,65	50,48	80,04	
	6	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	7	33	0	na	na	na	na	na	na	na	
	8	47	21	1,90	2,70	2,90	4,80	6,00	7,70	55,60	
	9	57	23	3,60	4,20	6,80	7,60	9,40	10,00	105,00	
	10	65	14	2,52	3,49	3,78	4,27	4,85	5,72	5,82	
	11	70	0	na	na	na	na	na	na	na	
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	7,40	7,40	7,40	10,40	21,40	21,40	21,40	
	2	6	13	0,00	3,02	9,72	16,42	17,93	19,22	21,17	
	3	14	16	0,00	5,80	7,87	10,66	11,59	15,32	21,74	
	4	20	22	5,27	6,40	6,97	9,13	14,50	44,26	50,48	
	5	31	12	5,27	5,84	7,63	14,41	33,90	48,22	50,48	
	6	33	4	46,26	46,26	47,19	48,34	87,89	127,22	127,22	
	7	33	4	51,35	51,35	52,85	58,17	68,00	74,02	74,02	
	8	47	24	1,00	1,70	2,70	3,60	4,35	7,10	14,90	
	9	57	22	2,60	4,60	6,60	7,90	9,00	9,40	19,80	
	10	65	22	2,04	2,91	3,10	4,03	4,66	4,85	10,38	
	11	70	10	3,17	3,61	4,46	4,95	6,34	8,56	9,70	
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	2,60	2,60	2,60	5,20	7,60	7,60	7,60	
	2	6	13	0,00	1,06	5,40	6,05	7,13	7,99	9,29	
	3	14	15	6,21	7,04	7,25	7,87	8,28	8,69	10,56	
	4	20	22	3,96	6,78	7,72	9,04	12,62	59,52	103,02	
	5	31	12	6,59	6,78	7,25	7,82	53,30	66,67	103,02	
	6	33	4	43,72	43,72	45,33	74,25	114,61	127,68	127,68	
	7	33	4	47,65	47,65	52,74	58,29	68,81	78,87	78,87	
	8	47	20	1,70	1,70	1,90	2,30	3,00	9,50	10,50	
	9	57	20	2,60	3,00	3,40	4,00	4,80	7,00	8,20	
	10	65	20	0,78	1,16	1,46	1,75	2,28	2,47	2,52	
	11	70	11	2,08	2,67	2,67	3,27	3,86	4,65	5,15	
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	4,80	4,80	4,80	5,20	5,60	5,60	5,60	
	2	6	13	3,89	4,32	5,62	7,56	8,21	8,64	20,09	
	3	14	15	2,90	3,11	3,52	3,73	5,59	7,25	27,12	
	4	20	21	1,88	4,52	4,90	5,84	7,91	76,28	111,50	
	5	31	12	4,52	4,52	4,80	5,93	72,51	89,65	111,50	
	6	33	4	50,89	50,89	57,13	86,27	118,89	128,60	128,60	
	7	33	4	49,50	49,50	53,20	74,36	93,45	95,06	95,06	
	8	47	20	1,70	2,10	2,70	2,90	4,50	7,35	7,90	
	9	57	19	3,60	3,80	4,20	5,00	5,60	6,20	6,40	
	10	65	19	1,55	1,55	1,94	2,13	2,72	3,59	4,37	
	11	70	11	1,88	2,28	2,48	2,67	2,97	3,47	5,35	

Tabela D.19 - Percentis da variação da alcalinidade (mg/L de CaCO<sub>3</sub>).

		DIESEL + ETANOL									
NÍVEL 1	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	0,00	0,00	0,00	30,00	57,20	57,20	57,20	
	2	6	13	0,00	13,61	25,49	34,99	39,96	120,53	191,38	
	3	14	16	0,00	5,59	8,18	13,15	19,15	46,37	142,83	
	4	17	18	0,00	9,12	11,24	16,96	33,92	124,87	130,38	
	5	47	14	2,10	4,70	5,60	7,25	8,10	12,20	25,50	
	6	57	23	0,00	2,80	3,80	5,20	6,60	7,00	15,00	
	7	65	15	0,00	1,46	2,33	2,91	3,49	4,27	10,38	
	8	70	0	na	na	na	na	na	na	na	
NÍVEL 2	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	0,00	0,00	0,00	0,00	18,20	18,20	18,20	
	2	6	13	0,00	5,62	17,50	20,52	38,88	49,25	49,46	
	3	14	16	0,00	5,59	8,49	11,18	13,77	22,15	32,50	
	4	17	18	0,00	0,00	9,54	13,04	14,20	22,68	31,59	
	5	47	16	1,90	2,90	5,70	7,40	10,15	18,00	18,10	
	6	57	24	2,60	3,40	4,10	5,90	7,70	10,00	19,40	
	7	65	23	1,26	1,46	2,33	3,10	3,69	4,17	9,41	
	8	70	10	2,77	3,02	3,47	4,46	6,24	7,72	8,91	
NÍVEL 3	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	0,00	0,00	0,00	2,60	4,60	4,60	4,60	
	2	6	13	4,10	4,32	4,75	8,86	10,58	14,26	16,42	
	3	14	16	4,14	4,55	5,38	6,42	9,11	12,83	29,81	
	4	17	18	5,51	5,72	6,78	7,21	8,27	10,60	10,81	
	5	47	16	4,10	4,70	5,00	6,60	9,85	20,20	39,30	
	6	57	24	2,80	2,80	3,70	4,90	5,60	6,00	68,80	
	7	65	24	1,26	1,36	1,46	2,04	2,86	3,69	34,34	
	8	70	10	2,57	2,62	2,67	3,17	3,86	6,29	7,62	
NÍVEL 4	Coleta	Meses	N	Mínimo	10%	25%	Mediana	75%	90%	Máximo	
ALCALINIDADE	1	3	3	5,80	5,80	5,80	7,40	8,00	8,00	8,00	
	2	6	12	3,67	5,40	6,05	6,91	9,29	10,37	10,80	
	3	14	16	4,14	4,55	5,18	5,80	6,83	7,25	61,07	
	4	17	17	4,45	4,66	5,51	5,94	6,57	6,78	6,78	
	5	47	12	7,10	7,10	7,70	8,10	8,65	9,80	10,50	
	6	57	22	4,40	4,80	4,80	5,20	6,00	6,00	23,40	
	7	65	22	1,94	2,23	2,33	2,57	3,30	3,78	3,98	
	8	70	9	2,77	2,77	3,07	3,37	3,86	4,95	4,95	

**Apêndice E – Tabelas da variação da massa dissolvida na área da fonte ao longo do tempo.**

Tabela F.1 - Variação da massa dissolvida de brometo (g) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	3.269,64	66,92	0,93	1,37	0,77	0,65	1,00	0,09
N 2	1.628,07	101,20	4,95	0,56	0,54	0,29	0,32	0,18
N 3	0,81	0,42	9,00	0,41	1,14	0,48	0,43	0,22
N 4	0,68	0,43	0,35	0,28	0,30	0,62	0,89	1,16
<b>Total</b>	<b>4.899,21</b>	<b>168,97</b>	<b>15,23</b>	<b>2,63</b>	<b>2,74</b>	<b>2,04</b>	<b>2,64</b>	<b>1,66</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	127,92	105,24	30,00	1,05	0,18	0,39	0,40
N 2	20,66	23,91	50,97	6,02	0,68	0,64	0,16
N 3	8,61	2,06	1,16	0,37	0,04	0,12	0,02
N 4	0,61	1,80	0,42	0,10	0,01	0,08	0,05
<b>Total</b>	<b>157,80</b>	<b>133,01</b>	<b>82,56</b>	<b>7,54</b>	<b>0,91</b>	<b>1,24</b>	<b>0,62</b>

Tabela F.2 - Variação da massa dissolvida de etanol (g) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	1.536,97	1.744,05	111,23	0,00	0,00	0,00	0,00
N 2	211,86	1.030,96	643,63	353,18	0,00	0,00	0,00
N 3	162,89	3,66	0,62	0,00	0,00	0,00	0,00
N 4	0,15	1,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Total</b>	<b>1.911,88</b>	<b>2.780,28</b>	<b>755,47</b>	<b>353,18</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>

Legenda:

N = nível de profundidade (m)

ni = não interpolado por falta de dados

Tabela F.3 - Variação da massa dissolvida de BTEX (mg) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	4.551,41	2.868,00	1.820,00	815,68	317,26	50,98	18,00	0,00
N 2	3.100,47	2.107,65	1.532,57	770,81	176,82	0,00	1,89	0,00
N 3	276,29	86,18	26,83	21,24	25,40	0,64	0,00	0,00
N 4	122,34	78,92	28,89	5,66	11,94	4,71	1,21	0,30
<b>Total</b>	<b>8.050,51</b>	<b>5.140,75</b>	<b>3.408,30</b>	<b>1.613,39</b>	<b>531,42</b>	<b>56,33</b>	<b>21,10</b>	<b>0,30</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	482,13	2.947,29	1.378,23	1.991,17	22,61	1,34	260,27
N 2	87,55	2.147,99	2.743,74	3.360,14	94,68	29,56	142,64
N 3	134,17	291,89	112,94	193,06	41,14	0,00	0,00
N 4	47,12	185,42	159,99	164,12	45,13	0,00	0,00
<b>Total</b>	<b>750,97</b>	<b>5.572,60</b>	<b>4.394,90</b>	<b>5.708,48</b>	<b>203,56</b>	<b>30,89</b>	<b>402,91</b>

Tabela F.4 - Variação da massa dissolvida de benzeno (mg) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	124,55	516,09	261,33	187,04	0,00	0,02	0,00	0,00
N 2	140,55	405,27	257,23	92,04	97,06	0,00	0,00	0,00
N 3	22,99	18,10	11,85	0,96	24,88	0,02	0,00	0,00
N 4	14,85	16,01	12,41	1,81	12,11	0,34	0,04	0,00
<b>Total</b>	<b>302,93</b>	<b>955,48</b>	<b>542,82</b>	<b>281,85</b>	<b>134,05</b>	<b>0,38</b>	<b>0,04</b>	<b>0,00</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	19,95	514,18	271,34	125,46	1,56	0,00	0,00
N 2	16,69	298,55	1.100,36	111,80	0,00	0,00	0,00
N 3	9,95	39,86	11,47	0,00	6,67	0,00	0,00
N 4	3,26	28,49	15,19	0,00	8,39	0,00	0,00
<b>Total</b>	<b>49,85</b>	<b>881,09</b>	<b>1.398,36</b>	<b>237,26</b>	<b>16,63</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>

Tabela F.5 - Variação da massa dissolvida de etilbenzeno (mg) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	393,31	253,59	386,74	46,49	41,19	1,42	4,99	ni
N 2	319,82	350,65	256,64	119,79	1,64	ni	ni	ni
N 3	ni	8,32	3,89	1,80	ni	0,05	ni	ni
N 4	ni	8,17	7,45	0,49	1,64	0,63	0,23	0,30
<b>Total</b>	<b>713,12</b>	<b>620,72</b>	<b>654,71</b>	<b>168,57</b>	<b>44,47</b>	<b>2,10</b>	<b>5,22</b>	<b>0,30</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	42,08	249,42	140,83	191,02	2,08	ni	49,87
N 2	8,03	206,09	85,70	944,68	26,02	7,16	40,82
N 3	5,53	27,09	10,33	24,04	15,21	ni	ni
N 4	ni	18,37	18,91	19,70	17,96	ni	ni
<b>Total</b>	<b>55,64</b>	<b>500,97</b>	<b>255,77</b>	<b>1.179,44</b>	<b>61,27</b>	<b>7,16</b>	<b>90,69</b>

Tabela F.6 - Variação da massa dissolvida de tolueno (mg) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	2.986,38	1.065,80	536,05	339,24	24,55	0,14	1,78	ni
N 2	1.517,84	91,54	24,48	3,86	57,61	ni	1,89	ni
N 3	184,90	26,67	3,54	8,41	0,54	ni	ni	ni
N 4	99,35	22,86	2,46	2,08	0,47	1,55	0,03	ni
<b>Total</b>	<b>4.788,46</b>	<b>1.206,87</b>	<b>566,54</b>	<b>353,59</b>	<b>83,17</b>	<b>1,69</b>	<b>3,70</b>	<b>0,00</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	266,49	1.278,92	654,85	970,57	0,26	1,34	22,11
N 2	55,34	953,20	401,51	1.462,36	4,07	1,38	2,29
N 3	90,83	134,74	50,85	76,67	ni	ni	ni
N 4	38,62	83,97	87,26	65,62	ni	ni	ni
<b>Total</b>	<b>451,27</b>	<b>2.450,83</b>	<b>1.194,47</b>	<b>2.575,22</b>	<b>4,33</b>	<b>2,72</b>	<b>24,39</b>

Tabela F.7 - Variação da massa dissolvida de xilenos (mg) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	1.048,07	1.085,76	637,24	257,24	251,34	49,53	11,23	ni
N 2	1.121,86	1.262,00	999,20	559,60	28,44	ni	ni	ni
N 3	68,36	34,28	8,97	10,15	ni	0,57	ni	ni
N 4	8,20	32,94	8,07	1,35	1,33	2,18	0,92	ni
<b>Total</b>	<b>2.246,50</b>	<b>2.414,97</b>	<b>1.653,48</b>	<b>828,34</b>	<b>281,11</b>	<b>52,28</b>	<b>12,15</b>	<b>0,00</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	153,65	916,09	314,11	704,67	18,79	ni	141,23
N 2	32,82	708,81	962,37	867,31	65,07	21,48	100,14
N 3	27,86	90,48	40,75	94,88	19,26	ni	ni
N 4	5,25	56,14	38,96	78,84	18,79	ni	ni
<b>Total</b>	<b>219,58</b>	<b>1.771,52</b>	<b>1.356,19</b>	<b>1.745,70</b>	<b>121,90</b>	<b>21,48</b>	<b>241,36</b>

Tabela F.8 - Variação da massa dissolvida de HPA (mg) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	318,55	264,11	152,21	131,51	158,41	1.910,34	346,70	72,57
N 2	367,39	56,09	116,96	225,29	206,09	299,69	170,76	971,79
N 3	238,38	24,62	1,41	16,68	50,05	33,76	24,03	48,28
N 4	50,22	30,09	1,41	13,19	36,83	ni	46,36	83,47
<b>Total</b>	<b>974,54</b>	<b>374,90</b>	<b>271,98</b>	<b>386,69</b>	<b>451,39</b>	<b>2.243,79</b>	<b>587,85</b>	<b>1.176,10</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	9,05	58,83	96,39	133,06	270,18	116,74	216,58
N 2	28,60	82,91	99,38	66,19	413,22	69,77	118,38
N 3	8,00	37,28	3,42	ni	1.492,79	77,54	75,19
N 4	9,19	26,06	ni	ni	ni	149,39	54,41
<b>Total</b>	<b>54,83</b>	<b>205,08</b>	<b>199,19</b>	<b>199,25</b>	<b>2.176,19</b>	<b>413,44</b>	<b>464,56</b>

Tabela F.9 - Variação da massa dissolvida de oxigênio (g) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	3,47	2,00	1,93	2,87	6,35	4,36	2,13	2,18
N 2	2,17	2,41	2,08	1,69	3,04	2,83	1,43	1,31
N 3	1,29	6,36	2,10	1,56	3,49	3,39	2,21	1,36
N 4	6,38	2,20	3,58	1,79	3,68	2,33	1,16	0,81
<b>Total</b>	<b>13,32</b>	<b>12,97</b>	<b>9,70</b>	<b>7,91</b>	<b>16,56</b>	<b>12,91</b>	<b>6,93</b>	<b>5,66</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	2,06	1,33	1,68	1,19	2,36	1,07	1,57
N 2	0,84	1,60	2,16	1,91	2,24	0,60	0,45
N 3	0,55	2,31	2,31	1,84	2,27	0,55	0,89
N 4	0,59	2,19	2,38	1,73	2,01	1,10	0,42
<b>Total</b>	<b>4,05</b>	<b>7,43</b>	<b>8,53</b>	<b>6,66</b>	<b>8,88</b>	<b>3,32</b>	<b>3,33</b>

Tabela F.10 - Variação da massa dissolvida de Ferro II (g) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	199,03	29,14	9,12	11,68	34,55	4,21	7,39	0,04
N 2	22,54	14,09	11,36	10,76	14,46	4,52	5,98	3,40
N 3	113,51	1,32	0,09	0,65	10,93	0,06	0,01	0,10
N 4	9,43	5,74	0,00	0,36	3,98	0,23	0,23	0,04
<b>Total</b>	<b>344,51</b>	<b>50,29</b>	<b>20,56</b>	<b>23,45</b>	<b>63,93</b>	<b>9,02</b>	<b>13,62</b>	<b>3,58</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	46,66	255,68	59,21	48,23	2,54	2,71	5,35
N 2	22,29	204,92	64,71	56,03	3,86	3,22	2,35
N 3	7,76	11,99	4,22	7,07	0,00	0,00	0,12
N 4	1,73	6,51	0,20	0,41	0,01	0,02	0,18
<b>Total</b>	<b>78,45</b>	<b>223,43</b>	<b>128,34</b>	<b>111,73</b>	<b>6,41</b>	<b>5,95</b>	<b>8,01</b>

Tabela F.11 - Variação da massa dissolvida de metano (g) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	0,02	2,32	1,39	2,56	0,02	0,74	0,00	0,00
N 2	0,13	0,51	0,68	1,14	0,46	2,11	0,00	0,00
N 3	0,00	0,01	0,46	2,26	2,32	0,80	0,00	0,00
N 4	0,00	0,00	0,33	2,11	1,73	3,46	1,06	0,20
<b>Total</b>	<b>0,16</b>	<b>2,84</b>	<b>2,86</b>	<b>8,06</b>	<b>4,53</b>	<b>7,12</b>	<b>1,06</b>	<b>0,20</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	0,18	44,15	11,29	17,40	0,39	0,56	0,00
N 2	0,90	30,60	20,48	30,33	2,98	1,01	0,89
N 3	0,34	6,73	4,88	3,06	0,00	0,00	0,00
N 4	0,00	0,47	0,77	1,09	0,20	0,00	0,00
<b>Total</b>	<b>1,41</b>	<b>81,96</b>	<b>37,42</b>	<b>51,87</b>	<b>3,57</b>	<b>1,58</b>	<b>0,89</b>

Tabela F.12 - Variação da massa dissolvida de acetato (g) ao longo do tempo nos quatro níveis de profundidade.

DIESEL								
T (meses)	3	6	14	20	31	47	57	65
N 1	3,47	2,00	0,25	2,21	1,25	2,23	0,26	0,00
N 2	2,17	2,41	0,49	0,81	0,72	3,99	0,64	0,36
N 3	1,29	6,36	ni	1,61	0,93	3,04	0,44	0,76
N 4	6,38	2,20	0,21	1,76	0,92	1,48	1,69	0,17
<b>Total</b>	<b>13,32</b>	<b>12,97</b>	<b>0,95</b>	<b>6,39</b>	<b>3,82</b>	<b>10,73</b>	<b>3,03</b>	<b>1,30</b>

DIESEL + ETANOL							
T (meses)	3	6	14	17	47	57	65
N 1	0,06	636,34	0,61	46,36	6,25	0,43	0,10
N 2	10,14	472,33	404,17	130,87	5,27	0,49	0,19
N 3	0,66	68,64	68,64	0,34	0,97	1,15	0,15
N 4	1,56	0,24	0,24	0,01	2,54	0,16	0,18
<b>Total</b>	<b>12,42</b>	<b>1.177,55</b>	<b>473,66</b>	<b>177,58</b>	<b>15,02</b>	<b>2,23</b>	<b>0,61</b>

**Apêndice F – Tabelas de comparação das concentrações remanescentes aos 65 e 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco.**



Tabela F.1 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento com diesel aos 65 meses com valores orientadores para avaliação de risco á saúde humana (continuação).

Diesel (D) - 65 meses																			
Poço	Prof. (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (µg/L)	Naftaleno (µg/L)	Acenaftileno (µg/L)	Acenafteno (µg/L)	Fluoreno (µg/L)	Fenantreno (µg/L)	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	Pireno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)	
Portaria 518 (2004)		5,0	170	200	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	
CETESB (2005)		5,0	700	300	500	140	-	-	-	140	-	-	-	1,75	-	-	-	0,7	
Lista Holandesa (1994)		30	1000	150	70	70	-	-	-	5,0	5,0	1,0	-	0,5	0,2	-	0,05	0,05	
EPA (2004)		0,35	720	1300	210	0,093	-	370	240	-	1800	1500	180	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092	
D 09C	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,89	5,79	nd	0,79	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	n = 3,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
D 10	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,11	0,91	0,46	0,76	nd	18,03	nd	19,03	nd	1,79	nd	3,10	127,66	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,32	nd	1,00	nd	nd	2,43	7,15	1,82	nd	nd	3,57	21,71	
D 11	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,32	nd	nd	nd	nd	nd	1,19	nd	nd	nd	nd	7,17	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	0,85	3,70	0,37	1,37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17,83	nd	
D 12	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,96	7,66	nd	1,26	nd	3,34	nd	3,69	nd	nd	nd	nd	22,27	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,20	nd	0,88	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16,01	nd	
D 13	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,58	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,00	
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,58	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,94	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,97	
D 14	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 3,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
D 15	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,85	0,52	0,41	nd	1,54	nd	1,47	4,01	nd	3,96	nd	6,30	6,98	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,74	0,60	0,70	0,97	10,66	2,55	13,38	nd	3,55	nd	36,31	63,18	
D 16	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	0,82	2,45	nd	nd	nd	1,17	nd	1,37	nd	nd	nd	nd	11,06	
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,08	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,13	nd	nd	nd	0,85	nd	1,32	nd	10,86	nd	nd	4,39	
D 17	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,00	nd	0,67	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,24	
D 18	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,51	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,97	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,38	nd	nd	nd	nd	11,30	nd	nd	nd	nd	nd	18,67	
D 19	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,92	1,67	0,40	0,83	2,00	42,37	1,85	44,45	nd	7,33	3,29	3,73	282,85	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	1,06	0,48	0,36	2,77	7,73	26,34	7,86	1,22	nd	5,45	3,71	3,45	99,31	
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	1,33	1,24	0,58	0,70	1,60	30,83	2,96	33,92	nd	5,84	6,93	2,80	182,39	

Tabela F.1 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento com diesel aos 65 meses com valores orientadores para avaliação de risco á saúde humana (continuação).

Diesel (D) - 65 meses																			
Poço	Prof. (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (µg/L)	Naftaleno (µg/L)	Acenaftileno (µg/L)	Acenafteno (µg/L)	Fluoreno (µg/L)	Fenantreno (µg/L)	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	Pireno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)	
Portaria 518 (2004)		5,0	170	200	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	
CETESB (2005)		5,0	700	300	500	140	-	-	-	140	-	-	-	1,75	-	-	-	0,7	
Lista Holandesa (1994)		30	1000	150	70	70	-	-	-	5,0	5,0	1,0	-	0,5	0,2	-	0,05	0,05	
EPA (2004)		0,35	720	1300	210	0,093	-	370	240	-	1800	1500	180	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092	
D 20	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
D 21	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,41	0,53	0,89	9,59	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,90	1,10	1,76	1,13	2,01	36,13	2,13	37,84	1,22	5,79	nd	5,80	225,17	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,28	0,47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	1,25	3,78	nd	nd	1,07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,70	
D 22	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	0,89	2,97	nd	0,94	nd	nd	nd	nd	nd	0,99	nd	nd	nd	
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,86	0,32	0,38	nd	nd	1,31	nd	1,27	nd	nd	nd	nd	6,27	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	1,24	3,47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,59	
	n = 4,0	nd	nd	23,44	nd	0,94	5,17	nd	nd	nd	3,94	nd	4,23	nd	nd	nd	nd	26,70	
D 23	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	0,75	5,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,77	10,45	nd	nd	nd	9,00	nd	9,45	nd	nd	nd	2,37	62,59	
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	2,01	2,64	0,42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	n = 4,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	

Legenda:

na = não analisado

nd = não detectado

Tabela F.2 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento com diesel aos 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco á saúde humana.

Diesel (D) - 70 meses																			
Poço	Prof. (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (µg/L)	Naftaleno (µg/L)	Acenaftileno (µg/L)	Acenafteno (µg/L)	Fluoreno (µg/L)	Fenantreno (µg/L)	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	Pireno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)	
Portaria 518 (2004)		5,0	170	200	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	
CETESB (2005)		5,0	700	300	500	140	-	-	-	140	-	-	-	1,75	-	-	-	0,7	
Lista Holandesa (1994)		30	1000	150	70	70	-	-	-	5,0	5,0	1,0	-	0,5	0,2	-	0,05	0,05	
EPA (2004)		0,35	720	1300	210	0,093	-	370	240	-	1800	1500	180	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092	
D 03	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	2,87	0,55	1,04	0,90	nd	1,54	nd	2,51	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	0,79	0,46	2,68	nd	nd	0,96	nd	1,41	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,70	1,86	nd	nd	1,46	nd	2,08	nd	nd	na	na	na	nd
D 04	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	6,36	4,23	4,89	4,42	2,69	2,81	nd	nd	nd	1,24	na	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,03	1,49	0,68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,87	nd	0,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
D 05	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	3,61	nd	6,70	0,69	1,59	0,93	nd	nd	1,79	2,51	nd	nd	na	na	na	22,61
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,49	1,92	nd	nd	0,87	nd	1,21	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,58	2,11	nd	nd	2,34	nd	2,80	nd	nd	na	na	na	9,97
D 06	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,62	nd	nd	nd	1,16	nd	1,56	nd	nd	na	na	na	10,71
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,63	0,65	nd	nd	5,29	3,08	7,83	1,06	1,84	na	na	na	78,79
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	1,11	0,95	3,51	0,47	0,97	9,14	1,61	11,00	nd	1,68	na	na	na	11,10
D24	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,63	3,66	nd	nd	1,29	nd	1,70	nd	nd	na	na	na	13,63
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,84	2,86	0,46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
D25	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,40	3,58	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	22,67
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,81	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	30,65
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,65	4,19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,36	na	na	na	8,32
D 26	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,60	2,30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,85	1,99	nd	nd	nd	nd	1,22	nd	nd	na	na	na	4,82
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,53	1,79	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
D 27	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,54	5,89	nd	nd	1,31	nd	1,67	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,98	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,73	nd	nd	nd	2,92	nd	4,08	nd	nd	na	na	na	nd
D 28	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,32	nd	nd	nd	nd	nd	1,40	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
D29	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,55	2,47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,49	2,33	nd	nd	1,71	nd	2,34	nd	nd	na	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,45	3,99	nd	nd	1,42	nd	1,71	nd	nd	na	na	na	14,30
D 30	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,51	6,78	nd	nd	0,79	nd	nd	nd	nd	na	na	na	14,96
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	0,72	0,88	3,33	nd	nd	1,36	nd	1,87	nd	nd	na	na	na	6,35



Tabela F.3 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento com diesel e etanol aos 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco á saúde humana (continuação).

Diesel com Etanol (DE) - 65 meses																		
Poço	Prof. (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (µg/L)	Naftaleno (µg/L)	Acenaftileno (µg/L)	Acenafteno (µg/L)	Fluoreno (µg/L)	Fenantreno (µg/L)	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	Pireno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)
Portaria 518 (2004)		5,0	170	200	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
CETESB (2005)		5,0	700	300	500	140	-	-	-	140	-	-	-	1,75	-	-	-	0,7
Lista Holandesa (1994)		30	1000	150	70	70	-	-	-	5,0	5,0	1,0	-	0,5	0,2	-	0,05	0,05
EPA (2004)		0,35	720	1300	210	0,093	-	370	240	-	1800	1500	180	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092
DE 09C	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 3,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
DE 10	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,57	2,70	nd	nd	2,03	nd	nd	1,34	nd	nd	nd	nd	2,63
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	12,25	0,36	nd	1,27	6,05	nd	8,55	nd	3,25	2,68	5,07	39,21
DE 11	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,79	0,40	nd	nd	nd	1,24	3,38	nd	3,15	nd	3,80	5,80
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,83	0,46	3,19	6,18	nd	1,32	3,94	nd	3,47	4,63	3,05	4,24
DE 12	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,87	1,13	2,88	nd	nd	1,83	3,54	nd	3,40	4,10	3,15	7,14
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,40	0,77	4,69	1,44	nd	2,81	3,38	nd	3,77	3,46	5,75	4,55
DE 13	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,31	0,37	2,19	nd	nd	2,80	3,71	nd	3,11	nd	3,73	6,34
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,82	0,71	1,02	2,90	4,13	12,35	9,69	nd	4,36	7,26	4,71	3,32
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,24	0,49	1,59	nd	nd	1,08	2,83	nd	3,91	3,12	2,40	3,94
DE 14	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,49	0,62	1,31	0,99	nd	2,10	2,94	nd	nd	nd	7,80	3,88
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,31	2,66	0,45	1,81	0,94	1,72	4,53	1,38	1,08	4,65	6,02	4,69	19,55
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,50	0,38	nd	nd	nd	2,51	3,64	nd	3,95	nd	3,12	5,70
DE 15	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,87	0,93	0,69	nd	nd	1,80	1,11	nd	3,96	nd	5,20	6,51
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,52	0,50	nd	nd	0,80	3,21	4,25	nd	3,44	3,59	3,43	13,62
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
DE 16	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,15	0,74	0,86	1,22	3,41	6,02	8,78	10,63	nd	5,39	nd	6,09	9,87
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,63	0,37	nd	nd	nd	nd	2,19	15,56	3,61	nd	2,51	4,24
DE 17	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	1,09	1,61	1,38	1,02	3,21	5,03	12,78	12,17	nd	3,93	6,52	4,58	4,16
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,61	0,18	0,67	5,27	4,79	1,48	4,65	nd	nd	nd	3,15	23,68
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,86	0,78	9,61	1,33	2,96	4,11	nd	2,44	nd	2,78	4,39
DE 18	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	1,29	1,65	4,24	9,24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7,93	nd
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,98	0,41	0,55	1,01	2,02	2,83	2,83	nd	nd	nd	5,20	11,45
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,32	0,43	0,19	0,24	0,36	0,09	0,23	0,29	nd	nd	nd	nd
DE 19	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,37	0,15	0,49	0,22	0,99	0,87	0,19	1,02	nd	nd	3,09	2,06
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,10	nd	0,20	0,16	0,14	2,78	0,26	0,50	nd	nd	5,79	12,43
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	0,45	0,24	0,17	0,10	0,21	0,47	nd	nd	nd	3,06	nd
DE 20	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	1,16	1,13	0,52	0,86	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,80	nd
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,22	1,20	0,40	0,89	nd	3,63	1,21	4,45	nd	nd	nd	3,12	23,59
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	0,77	2,93	0,57	0,70	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	5,05	5,05
DE 21	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	1,30	0,88	0,46	1,19	17,83	4,79	nd	5,07	nd	nd	nd	nd	25,55
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,03	0,67	0,58	0,96	3,07	9,74	1,45	10,52	0,81	nd	nd	11,95	51,37
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	0,76	4,43	0,49	0,95	nd	nd	3,87	5,35	1,22	nd	nd	nd	29,56
DE 22	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	0,98	1,67	0,43	0,94	4,93	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,00
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,23	1,94	5,31	2,21	2,43	2,49	3,63	3,59	nd	nd	84,77	4,87	10,90
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	0,78	2,37	0,37	0,82	1,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12,11
DE 23	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	1,06	5,59	0,37	nd	nd	3,49	nd	3,49	nd	nd	nd	nd	17,73
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	0,77	1,89	0,39	8,00	1,23	nd	nd	nd	nd	6,08	nd	55,10	nd

Tabela F.3 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento com diesel e etanol aos 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco á saúde humana (continuação).

Diesel com Etanol (DE) - 65 meses																		
Poço	Prof. (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (µg/L)	Naftaleno (µg/L)	Acenaftileno (µg/L)	Acenafteno (µg/L)	Fluoreno (µg/L)	Fenantreno (µg/L)	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	Pireno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)
Portaria 518 (2004)		5,0	170	200	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
CETESB (2005)		5,0	700	300	500	140	-	-	-	140	-	-	-	1,75	-	-	-	0,7
Lista Holandesa (1994)		30	1000	150	70	70	-	-	-	5,0	5,0	1,0	-	0,5	0,2	-	0,05	0,05
EPA (2004)		0,35	720	1300	210	0,093	-	370	240	-	1800	1500	180	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092
DE 20	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	1,00	0,45	nd	1,24	nd	1,14	nd	1,66	nd	nd	nd	nd	6,46
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,33	1,00	1,27	nd	11,25	1,57	12,07	0,83	1,04	1,71	nd	72,85
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	0,89	1,38	nd	0,66	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,61
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	1,11	1,15	0,47	1,08	11,58	3,12	1,22	3,12	nd	nd	nd	nd	13,43
DE 21	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,96	0,51	0,36	0,68	1,86	3,73	2,02	3,51	nd	nd	nd	nd	3,54
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,86	0,36	0,68	1,05	nd	1,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	0,96	0,83	nd	nd	12,23	3,85	1,11	5,27	nd	nd	nd	nd	35,31
DE 22	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	1,47	4,09	nd	0,90	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6,37	5,05
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	1,31	0,57	0,50	0,82	nd	5,28	1,24	6,00	nd	nd	nd	nd	27,80
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	1,17	0,16	0,57	0,65	4,38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,74	nd
DE 23	n = 1,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,20	nd	0,82	nd	3,08	nd	3,41	nd	nd	nd	5,36	26,97
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,95	1,99	0,39	0,83	1,00	nd	1,16	nd	nd	nd	nd	5,39	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	2,01	2,64	0,42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,85	4,95	0,90	1,01	nd	1,15	nd	nd	nd	nd	3,77	nd

Legenda:

na = não analisado

nd = não detectado

Tabela F.4 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos remanescentes no experimento com diesel e etanol aos 70 meses com valores orientadores para avaliação de risco á saúde humana.

Diesel com Etanol (DE) - 70 meses																		
Poço	Prof. (m)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (µg/L)	Naftaleno (µg/L)	Acenaftileno (µg/L)	Acenafteno (µg/L)	Fluoreno (µg/L)	Fenantreno (µg/L)	Antraceno (µg/L)	Fluoranteno (µg/L)	Pireno (µg/L)	B(a)Antraceno (µg/L)	Criseno (µg/L)	B(b)Fluoranteno (µg/L)	B(k)Fluoranteno (µg/L)	B(a)Pireno (µg/L)
Portaria 518 (2004)		5,0	170	200	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7
CETESB (2005)		5,0	700	300	500	140	-	-	-	140	-	-	-	1,75	-	-	-	0,7
Lista Holandesa (1994)		30	1000	150	70	70	-	-	-	5,0	5,0	1,0	-	0,5	0,2	-	0,05	0,05
EPA (2004)		0,35	720	1300	210	0,093	-	370	240	-	1800	1500	180	0,092	0,56	0,092	0,056	0,0092
DE 03	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,98	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	2,21	2,69	1,10	0,86	4,58	nd	nd	1,03	nd	nd	na	na	28,06
DE 04	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	1,26	56,06	210,88	58,69	2,89	7,01	3,43	2,04	10,37	1,78	9,57	nd	1,21	na	na	11,50
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	1,14	2,60	nd	nd	nd	1,41	nd	2,37	nd	nd	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	1,84	2,68	nd	nd	0,97	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	10,28
DE 05	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	18,39	20,17	14,77	1,42	4,09	nd	1,47	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	1,48	1,14	4,05	0,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	19,39
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,99	nd	nd	nd	nd	nd	1,00	nd	nd	na	na	nd
DE 06	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,43	nd	nd	nd	nd	nd	1,15	nd	nd	na	na	52,96
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,84	nd	nd	nd	3,26	nd	4,06	nd	1,11	na	na	19,53
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,03	3,76	nd	nd	0,96	nd	1,17	nd	nd	na	na	nd
DE 24	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	6,82	nd	nd	nd	1,06	0,58	nd	nd	1,83	1,10	2,25	nd	nd	na	na	19,43
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	1,29	3,26	nd	nd	1,47	1,05	2,86	nd	nd	na	na	14,91
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,81	3,74	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	37,39
DE 25	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,87	2,11	nd	nd	nd	1,62	1,99	2,11	nd	nd	na	na	8,55
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,48	3,74	nd	nd	3,09	nd	4,23	nd	nd	na	na	9,18
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	0,96	0,87	4,06	nd	nd	2,10	1,15	3,05	nd	nd	na	na	32,59
DE 26	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,87	2,72	nd	nd	nd	13,87	nd	1,20	8,87	na	na	7,31
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	nd
	n = 4,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
DE 27	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	7,03	nd	nd	0,91	2,25	nd	nd	nd	2,36	nd	3,48	nd	nd	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,48	2,95	nd	nd	2,41	nd	3,24	nd	nd	na	na	26,37
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	0,83	0,94	1,38	1,10	nd	0,91	nd	nd	nd	nd	na	na	13,48
DE 28	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	0,80	0,77	0,58	0,81	nd	1,85	nd	2,59	nd	nd	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	4,35	3,44	nd	nd	1,21	nd	1,88	nd	nd	na	na	11,92
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	3,70	0,56	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	14,71
DE 29	n = 1,0	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	n = 2,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,73	nd	nd	nd	0,97	nd	1,84	nd	nd	na	na	nd
	n = 3,0	nd	nd	nd	nd	nd	2,16	3,11	nd	nd	1,27	nd	1,39	nd	nd	na	na	nd
	n = 4,0	nd	nd	nd	nd	nd	0,74	3,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	nd