



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**ESTUDO DE CASO: EMPREGO DA ATENUAÇÃO NATURAL NO
DERRAMAMENTO DE GASOLINA NO ACIDENTE FERROVIÁRIO EM
PORTO NACIONAL -TO**

Priscila Soares do Nascimento

Belo Horizonte, novembro de 2016



PRISCILA SOARES DO NASCIMENTO

**ESTUDO DE CASO: EMPREGO DA ATENUAÇÃO NATURAL NO
DERRAMAMENTO DE GASOLINA NO ACIDENTE
FERROVIÁRIO EM PORTO NACIONAL -**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientador: Prof. Frederico Keizo Odan

Belo Horizonte, novembro de 2016

RESUMO

A proteção dos sistemas ambientais é essencial para a manutenção da qualidade de vida da população. Os sistemas aquáticos são um dos mais vulneráveis a poluição causada pelas ações antrópicas. Neste contexto, os derramamentos dos compostos de petróleo causam grande preocupação, uma vez que os combustíveis possuem diversos compostos nocivos à saúde humana, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Assim, este trabalho se propôs a estudar as consequências negativas do derramamento de 84.000 l de gasolina sobre a água subterrânea provenientes do acidente ferroviário em Porto Nacional/TO. A remediação do acidente foi avaliada empregando-se a técnica da atenuação natural. Tal avaliação teve como foco a análise do decaimento da concentração de benzeno utilizando-se o modelo *Bioscreen*. Para tanto, foi indispensável a avaliação dos processos que afetavam a distribuição e o transporte de BTEX dissolvidos na água subterrânea. Durante as análises dos resultados, verificou-se que o decréscimo na concentração de BTEX está relacionado, principalmente com a expansão da pluma de contaminantes, visto que os processos de decaimento das concentrações – as taxas de advecção, dispersão e sorção, ainda eram maiores que as taxas de biodegradação. Em consonância com essa análise, o teste estatístico Mann–Kendall, indicou que no ponto de monitoramento PM-04 a pluma de Benzeno estava em expansão.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação de água subterrânea, BTEX, Atenuação Natural, *Bioscreen*.

ABSTRACT

The protection of environmental systems is essential for maintaining the quality of life of the population. Aquatic systems are one of the most vulnerable to pollution caused by anthropogenic actions. In this context, spills of petroleum compounds are of great concern, since fuels contain several compounds harmful to human health, such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). Thus, this work aimed to study the negative consequences of the spill of 84,000 l of gasoline over groundwater from the railroad accident in Porto Nacional / TO. The remediation of the accident was evaluated using the natural attenuation technique. This evaluation focused on the analysis of the decay of the benzene concentration using the Bioscreen model. To this end, it was essential to evaluate the processes affecting the distribution and transport of BTEX dissolved in groundwater. During the analysis of the results, it was verified that the decrease in BTEX concentration is related mainly to the expansion of the contaminant plume, since the concentration decay processes - the advection, dispersion and sorption rates, were still higher than the biodegradation rates. In accordance with this analysis, the Mann-Kendall statistical test indicated that at the monitoring point PM-04 the benzene plume was expanding

KEY WORDS: Groundwater contamination, BTEX, Natural Attenuation, Bioscreen.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Cenário de transporte de contaminantes..... | 17 |
| Figura 2. Representação esquemática das fases de contaminação | 20 |
| Figura 3. Representação esquemática da Lei de Darcy | 22 |
| Figura 4. Faixa de permeabilidade do solo | 28 |
| Figura 5. Processos de adsorção e absorção..... | 32 |
| Figura 6. Metodologias de Remediação..... | 36 |
| Figura 7. Esquema da combinação das Tecnologias de remediação Air Sparging e SVE..... | 38 |
| Figura 8. Desenho esquemático de um MPE | 39 |
| Figura 9. Esquema do processo de Atenuação Natural Fonte: ANDRADE et. al, 2010 | 42 |
| Figura 10. Localização da área do acidente em Porto Nacional..... | 44 |
| Figura 11. Mapa de uso e ocupação de local do acidente de Porto Nacional/TO ... | 46 |
| Figura 12. Variação da Temperatura em Porto Nacional. Fonte: INPE, 2016..... | 47 |
| Figura 13. Precipitação média em Porto Nacional/TO entre 2010 e 2016 e a precipitação no ano de 2014..... | 48 |
| Figura 14. Mapas das características geológicas de Porto Nacional/TO Adaptado de Engenharia de Proteção Ambiental (EPA, 2014) | 50 |
| Figura 15. Modelo Conceitual - Esquemático | 51 |
| Figura 16. Alocação dos Poços de monitoramento e curva equipotenciométrica – Adaptado de EPA, 2014..... | 52 |
| Figura 17. Entrada de dados no Bioscreen | 56 |
| Figura 18. Alocação dos poços de monitoramento..... | 57 |
| Figura 19. Coleta de água subterrânea | 57 |
| Figura 20. Medição dos compostos orgânicos voláteis nas amostras de solo | 57 |
| Figura 21. Curva de decaimento da concentração de Benzeno x Distância – Tempo de simulação 10 anos | 66 |
| Figura 22. Curva de decaimento da concentração de Benzeno x Distância – Tempo de simulação 5 anos | 67 |
| Figura 23. Curva de Decaimento da Concentração de Tolueno X Distância – Tempo de Simulação 10 anos..... | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 24. Curva de Decaimento da Concentração de Tolueno X Distância – Tempo de Simulação 5 anos | 68 |
| Figura 25. Curva de Decaimento da Concentração de Etilbenzeno X Distância – Tempo de Simulação 10 anos..... | 68 |
| Figura 26. Curva de Decaimento da Concentração de Etilbenzeno X Distância – Tempo de Simulação 5 anos..... | 69 |
| Figura 27. Curva de Decaimento da Concentração de Xilenos X Distância – Tempo de Simulação 10 anos..... | 69 |
| Figura 28. Curva de Decaimento da Concentração de Xilenos X Distância – Tempo de Simulação 5 anos | 69 |
| Figura 29. Decaimento em 1ª Ordem da concentração de BTEX em função da distância | 70 |
| Figura 30. Monitoramento da concentração de Benzeno nos Poço PM-04, PM-05 e PM-06 | 71 |
| Figura 31. Monitoramento da concentração de Benzeno nos Poço PM-04, PM-05 e PM-06 | 71 |
| Figura 32. Teste estatístico Mann-Kendall | 72 |
| Figura 33. Tendências concentração PM-01 | 73 |
| Figura 34. Resultados obtidos PM-01..... | 73 |
| Figura 35. Tendências concentração PM-02..... | 74 |
| Figura 36. Resultados obtidos PM-02..... | 74 |
| Figura 37. Tendências concentração PM-03 | 74 |
| Figura 38. Resultados obtidos PM-03..... | 74 |
| Figura 39. Tendências concentração PM-04 | 74 |
| Figura 40. Resultados obtidos PM-04..... | 74 |
| Figura 41. Tendências concentração PM-05 | 75 |
| Figura 42. Resultados obtidos PM-05..... | 75 |
| Figura 43. Tendências concentração PM-06..... | 75 |
| Figura 44. Resultados obtidos PM-06..... | 75 |
| Figura 45. Tendências concentração PM-08 | 75 |
| Figura 46. Resultados obtidos PM-08..... | 75 |
| Figura 47. Tendências concentração PM-09 | 76 |
| Figura 48. Resultados obtidos PM-09..... | 76 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Solubilidade (S_i), fração molar (X_i) e Solubilidade específica (S_{ie}) para o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xilenos..... | 18 |
| Tabela 2 Padrão de potabilidade para consumo de acordo com a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011 | 21 |
| Tabela 3. Valores bibliográficos de condutividade hidráulica | 24 |
| Tabela 4. Tipos de reações aeróbicas envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica | 33 |
| Tabela 5. Microrganismos hábeis a degradar hidrocarbonetos..... | 40 |
| Tabela 6. Medições físico-químicas de campo dos poços de monitoramento..... | 58 |
| Tabela 7. Cálculo dos parâmetros de entrada do modelo | 60 |
| Tabela 8. Dados dos compostos BTEX na gasolina comercial brasileira | 61 |
| Tabela 9. Parâmetros hidrogeológicos de entrada no Bioscreen | 61 |
| Tabela 10. Parâmetros do solo de entrada no Bioscreen | 62 |
| Tabela 11. Parâmetros de biodegradação | 62 |
| Tabela 12. Solubilidade e Koc dos compostos de BTEX..... | 63 |
| Tabela 13. Amostragem dos poços de Monitoramento nos períodos de Agosto de 2014 a novembro de 2015 para o Benzeno..... | 72 |
| Tabela 14. Amostragem dos poços de Monitoramento nos períodos de Agosto de 2014 a novembro de 2015 para o Tolueno | 73 |

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BTEX - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xileno

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DNAPL – Dense Non-Aqueous Phase Liquids

EPA – Engenharia de Proteção Ambiental

FCA – Ferrovia Centro Atlântica

FNS – Ferrovia Norte-Sul

GIS – Sistema de Informações Geográficas

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LNAPL – Light Non-Aqueous Phase Liquids

OMS – Organização Mundial da Saúde

VRQ - Valores de Referência de Qualidade

VP - Valores máximos Permitidos

Sumário

| | |
|---|----|
| RESUMO..... | 9 |
| ABSTRACT..... | 10 |
| LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2. OBJETIVOS | 12 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 12 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 13 |
| 3.1. Águas subterrâneas..... | 13 |
| 3.2. Parâmetros Legais | 14 |
| 3.3. A problemática do derramamento de gasolina..... | 15 |
| 3.4. FASES DA CONTAMINAÇÃO..... | 16 |
| 3.4.1. Fase Sorvida..... | 17 |
| 3.4.2. Fase Livre | 18 |
| 3.4.3. Fase Dissolvida..... | 19 |
| 3.4.4. Fase Vapor | 19 |
| 3.5. Efeitos na saúde | 20 |
| 3.6. Modelagem do Fluxo subterrâneo | 21 |
| 3.6.1. Lei de Darcy..... | 22 |
| 3.7. Propriedades dos solos e dos aquíferos..... | 25 |
| 3.7.1. Porosidade e porosidade efetiva (η) | 25 |
| 3.7.2. Permeabilidade (K) | 26 |
| 3.7.3. Coeficiente de Armazenamento (S) | 28 |
| 3.7.4. Transmissividade | 28 |
| 3.8. Equação do fluxo de contaminantes..... | 28 |
| 3.9. Mecanismos de transferência de contaminantes..... | 29 |
| 3.9.1. Advecção | 29 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.9.2. | Dispersão hidrodinâmica | 30 |
| 3.9.3. | Sorção | 31 |
| 3.10. | Biodegradação dos hidrocarbonetos | 32 |
| 3.10.1. | Fundamentos da biodegradação | 32 |
| 3.10.2. | Modelo de biodegradação | 34 |
| 3.11. | Remediação de áreas contaminadas..... | 34 |
| 3.11.1. | Classificação das Tecnologias de Remediação | 35 |
| 3.11.2. | <i>Pump and Treat</i> – (Bombeamento e Tratamento / Controle Hidráulico) ... | 36 |
| 3.11.3. | Extração de Vapor do Solo (SVE) | 37 |
| 3.11.4. | Injeção de ar (<i>Air sparging</i>) | 38 |
| 3.11.5. | Extração Multifásica..... | 38 |
| 3.11.6. | Biorremediação..... | 39 |
| 3.11.7. | Fatores que interferem no processo de Biorremediação | 41 |
| 3.11.8. | Atenuação Natural (AN) | 41 |
| 4. | Estudo de Caso | 43 |
| 4.1. | Caracterização da área | 43 |
| 4.1.1. | Contextualização..... | 43 |
| 4.1.2. | Localização do Empreendimento | 43 |
| 4.1.3. | Uso e Ocupação do Solo | 45 |
| 4.1.4. | Clima | 47 |
| 4.1.5. | Geologia e Hidrogeologia Regional..... | 49 |
| 5. | Metodologia | 51 |
| 5.1. | Modelo conceitual..... | 51 |
| 5.1.1. | Modelo matemático e computacional..... | 52 |
| 5.1.2. | Modelagem utilizando o BIOSCREEN | 53 |
| 5.1.3. | Parâmetros de entrada do modelo..... | 61 |
| 5.1.4. | Teste Mann-Kendall | 64 |
| 6. | Resultados e Discussões..... | 65 |
| 7. | Conclusões | 77 |

| | |
|------------------|----|
| Referências..... | 78 |
| ANEXOS..... | 83 |

1. INTRODUÇÃO

A preservação e restabelecimento dos sistemas ambientais, principalmente os aquáticos, são essenciais para a manutenção da qualidade de vida da população, além de serem vitais para salubridade dos setores agrícola e industrial, principalmente, no atendimento das legislações ambientais. Sendo a água um recurso limitado e escasso, sua contaminação gera diversos agravantes. E, nesse sentido, é necessário o entendimento do fluxo dos contaminantes, buscando assim, promover o melhor e mais eficiente sistema de remediação de uma área degradada.

Segundo artigo 3º da Política Nacional do Meio Ambiente – Lei nº 6.938 de 1981, a poluição é descrita como a degradação da qualidade ambiental que foram resultantes de atividades que direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Dentre os diversos poluentes no meio ambiente, o derramamento da gasolina é um dos causadores de grande preocupação, uma vez que os combustíveis possuem compostos notadamente nocivos à saúde humana como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) (SILVA, 2002).

Ao infiltrarem no solo, esses compostos podem inviabilizar o aproveitamento dos aquíferos, além de serem potenciais agentes depressores do sistema nervoso central, dependendo da concentração e tempo de exposição. Entre os compostos de BTEX, o benzeno é considerado a substância mais tóxica, e está associado a cânceres como a leucemia (MENDES, 1993).

Para se minimizar os impactos ou reduzir a dispersão desses contaminantes, podem-se utilizar diversas técnicas de remediação do solo, tais como a

Biorremediação; Escavação, Remoção e Destinação do solo; Bombeamento e Tratamento das águas subterrâneas (*Pump and Treat*); Extração Multifásica (*Biosplurping* e MPE); Extração de Vapores do Solo; Injeção de Ar (*Air Sparging*); Barreiras Reativas Permeáveis (PRB's); Estabilização; Tecnologias Térmicas (*Thermal Enhanced*); Oxidação Química *in-situ*, e Redução Química *in-situ* (ISCR), dentre outras, que tem como objetivo remover e/ou atenuar o contaminante para que a concentração seja reduzida a limites pré-determinados na Avaliação de Risco a Saúde Humana ou leis vigentes (SILVA, 2008).

A escolha da técnica mais adequada e a sua implementação pode ser melhor definida através da modelagem da dispersão da gasolina na água subterrânea. A modelagem possibilitará o entendimento do fluxo da contaminação e a geração de diferentes cenários que irão auxiliar na tomada de decisão frente ao risco apresentado (TÁVORA, 2010).

Este trabalho de conclusão de curso foi organizado de maneira a definir os objetivos do trabalho (Capítulo 2), apresentar a revisão bibliográfica (Capítulo 3), apresentar o Estudo de Caso (Capítulo 4), estabelecer a metodologia utilizada (Capítulo 5), apresentar os resultados e discussões (Capítulo 6) e as conclusões finais (Capítulo 7), e por fim relacionar a bibliografia consultada (Referências).

2. OBJETIVOS

Estudar a pluma da contaminação na água subterrânea provocada pelo derramamento de gasolina do acidente ferroviário da FNS (Ferrovia Norte-Sul), em Porto Nacional – TO.

2.1. Objetivos Específicos

- Definir curva de decaimento das concentrações de Benzeno através da aplicação de modelagem matemática.
- Analisar os processos que influenciam no mecanismo de atenuação natural.
- Descrever as variações espaço-temporais das concentrações de Benzeno e analisar a efetividade da atenuação natural no Acidente em Porto Nacional/TO.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Águas subterrâneas

Por definição, as águas subterrâneas são constituídas pelas águas que escoam no subsolo, através dos poros, fissuras, fraturas e outros espaços vazios de dimensões milimétricas das rochas (SILVA, 2002). Os recursos hídricos são constituídos pelos mananciais superficiais e subterrâneos. Os mananciais hídricos se distribuem espacialmente na terra, interligados hidraulicamente através do ciclo hidrológico, que se refere ao constante movimento da água sobre e sob a superfície da terra, e encontram-se relacionados entre si, uma vez que ocorrem diversos sistemas de interligação entre as águas superficiais e subterrâneas (MACHADO, 2011).

No que tange a sua importância é possível relacionar os aquíferos subterrâneos com a disponibilidade dos recursos hídricos para o consumo humano. Nos quais, dos 0,6% de água doce líquida da terra, 97,5% estão disponíveis nas reservas subterrâneas.

Qualitativamente constituem-se em uma boa alternativa para o abastecimento público. São reservas naturais que possuem um regime de disponibilidade hídrica praticamente constante, desde que não sejam submetidos à sobre-exploração. Diferentemente, nas águas superficiais, como o regime fluvial é variável, as condições críticas de abastecimento surgem nos períodos de estiagem (TUCCI, 2012).

As contaminações dos aquíferos subterrâneos são mais facilmente evitadas do que das águas superficiais, apesar disso a despoluição destes mananciais é mais complicada de ser realizada e exige, em muitos casos, métodos caros (TUCCI, 2012). Sendo assim, devido a evidente necessidade da proteção dos mananciais subterrâneos faz-se necessária a criação de estratégias que garantam a quantidade e qualidade deste recurso para as gerações atuais e futuras.

3.2. Parâmetros Legais

De acordo com a norma NBR 9896 ABNT (1993), a qualidade da água é atribuída por meio das suas características físicas, químicas, biológicas e organolépticas. Quando o uso da água é para o consumo humano, devem ser atendidos os critérios de potabilidade estabelecidos pelo Ministério da Saúde na Portaria nº 2.914 de 2011.

A qualidade dos solos e águas subterrâneas, para o uso geral, também é observada e protegida pela resolução CONAMA 420 de 2009, que dispõe os critérios e valores de orientadores de qualidade (VRQs) para as substâncias químicas presentes nos meios, a fim de garantir a salubridade do ambiente.

Nos Art. 14 e Art. 15, capítulo III “Da Prevenção e controle da qualidade do solo”, da CONAMA nº 420/2009 é estabelecida a importância da observância dos valores de prevenção (VPs) das substâncias químicas:

Art. 14. Com vista à prevenção e controle da qualidade do solo, os empreendimentos que desenvolvem atividades com potencial de contaminação dos solos e águas subterrâneas deverão, a critério do órgão ambiental competente:

I - implantar programa de monitoramento de qualidade do solo e das águas subterrâneas na área do empreendimento e, quando necessário, na sua área de influência direta e nas águas superficiais; e

II - apresentar relatório técnico conclusivo sobre a qualidade do solo e das águas subterrâneas, a cada solicitação de renovação de licença e previamente ao encerramento das atividades.

Art. 15. As concentrações de substâncias químicas no solo resultantes da aplicação ou disposição de resíduos e efluentes, observada a legislação em vigor, não poderão ultrapassar os respectivos VPs.

Assim, a normativa apresenta os procedimentos para o gerenciamento de áreas contaminadas cujos objetivos apresentados no Art. 22 do capítulo IV são:

I - eliminar o perigo ou reduzir o risco à saúde humana;

II - eliminar ou minimizar os riscos ao meio ambiente;

III - evitar danos aos demais bens a proteger;

IV - evitar danos ao bem estar público durante a execução de ações para reabilitação; e

V - possibilitar o uso declarado ou futuro da área, observando o planejamento de uso e ocupação do solo.

Quadro 1. Valores orientadores para hidrocarbonetos aromáticos no solo e na água subterrânea.

| COMPOSTOS | CONAMA 420 | | | | |
|-------------|--------------------------|------------------------------|------------|------|----------------------|
| | Solo | | | | Água Subterrânea |
| | *Valor de Prevenção (VP) | **Valor de Investigação (VI) | | | Investigação |
| | Agrícola | Residencial | Industrial | | |
| BTEX | mg/Kg | | | | $\mu\text{g.L}^{-1}$ |
| Benzeno | 0,03 | 0,06 | 0,08 | 0,15 | 5 |
| Tolueno | 0,14 | 35 | 40 | 95 | 300 |
| Etilbenzeno | 6,2 | 30 | 30 | 75 | 700 |
| Xilenos | 0,13 | 25 | 30 | 70 | 500 |

3.3. A problemática do derramamento de gasolina

Os combustíveis de petróleo são geralmente encontrados em estado natural líquido e oleoso, mas que também podem ser encontrados no estado semissólido, possuem cor variável, podendo ser amarelada, âmbar, avermelhada ou mesmo preta, de massa específica variando entre 0,77 e 0,98 kg/L, constituído principalmente de hidrocarbonetos (CORRER, 2010).

Em um derramamento no solo, os combustíveis podem se dispersarem de diferentes modos, sujeitos a diferentes fatores, entre os quais envolvem a quantidade de líquido despejada, as características físico-químicas dos materiais do solo, as propriedades físico-químicas do contaminante, a profundidade do lençol freático, e a presença de estruturas subterrâneas de origem antropogênica (OLIVEIRA, 2000).

Em um derramamento de combustível, especialmente de gasolina, no subsolo estará presente inicialmente o composto como líquido de fase não aquosa (NAPL). Entretanto, quando em contato com a água subterrânea, parte da gasolina se dissolve e os hidrocarbonetos mono aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os xilenos, que possuem maior solubilidade em água, são os primeiros a atingir o lençol freático (SILVA, 2002).

De maneira geral, os contaminantes derivados do petróleo, como a gasolina, podem ser divididos em duas classes: LNAPL (Light Non-Aqueous Phase Liquids) e DNAPL (Dense Non-Aqueous Phase Liquids) (Azambuja *et al*, 2000).

Os LNAPL, como os BTEX presentes na gasolina, apresentam as seguintes características: densidade e viscosidade menores que a da água, baixa solubilidade em água no estado original e alta pressão de vapor, pois são voláteis nas condições atmosféricas.

3.4. FASES DA CONTAMINAÇÃO

Em função da volatilidade e solubilidade da gasolina, que é uma mistura de compostos orgânicos, a infiltração do combustível pode resultar em três fases distintas: sorvida, livre e dissolvida (SILVA, 2002).

A fase SORVIDA ocorre na migração do combustível pela zona insaturada, chamada também de zona de aeração ou vadosa, que se refere a parte do solo que está parcialmente preenchida por água (Figura 1). Nesta zona parte do produto é retido no solo. Quando o produto atinge o lençol freático, e passa a flutuar sobre o mesmo ocorre a fase LIVRE. A parte do produto que ao atingir o lençol freático se dissolve na água é caracterizada pela fase DISSOLVIDA. Por fim, a fase vapor, que coexiste nos poros com a fase sorvida, forma uma fonte perene de contaminação da água subterrânea, uma vez que compostos sorvidos pelo solo são liberados gradativamente para a água. Esse processo pode inviabilizar a captação e consumo das águas subterrâneas, já que o fenômeno pode persistir por longos anos (SILVA, 2002).

A Figura 1 apresenta o cenário do transporte de contaminantes nos solos até atingir as águas subterrâneas, evidenciando a fase sorvida e vaporizada.

Figura 1. Cenário de transporte de contaminantes.



Fonte: National Ground Water Association

3.4.1. Fase Sorvida

Silva (2002) definiu a sorção como o processo de transferência de massa entre o contaminante em solução (líquido ou gasoso), dissolvido na água ou ar, e o contaminante sorvido no meio poroso. Este processo é dividido entre a adsorção, que é a associação do contaminante com a superfície da partícula sólida, e a absorção, que é a associação do contaminante com o interior da partícula sólida (BEDIENT *et al.*, 1999).

A gasolina disposta no solo, devido a um derramamento, por exemplo, tende a infiltrar verticalmente no solo devido à gravidade até atingir a água subterrânea. Após o produto ser parcialmente retido é observada no sistema a fase sorvida, que é caracterizada por uma fase adsorvida pela fração do carbono orgânico presente no solo, uma fase dissolvida no solo e uma fase gasosa. A equação a seguir descreve a concentração de cada uma das fases.

$$C_t = D_b * C_s + \theta * C_l + \alpha * C_g \quad (1)$$

Em que:

C_t é a concentração total em $\mu\text{g g}^{-1}$;

D_b é a densidade global do solo em g cm^{-3} ;

C_s é a concentração de solo em $\mu\text{g cm}^{-3}$;

C_l é a concentração de solução do solo em $\mu\text{g cm}^{-3}$;

C_g é a concentração de volume de poros de solo em $\mu\text{g cm}^{-3}$;

α é o conteúdo volumétrico de água, e;

Θ é o conteúdo volumétrico de ar.

A fase sorvida do produto no solo, sem o devido tratamento, funciona como uma fonte permanente de contaminação dos aquíferos subterrâneos, liberando continuamente pequenos volumes de contaminante para a zona saturada, em quantidade suficiente para elevar a concentração do contaminante na água para acima dos limites permissíveis de potabilidade. Este processo, quando ocorre naturalmente, estende-se por vários anos (SILVA, 2002).

3.4.2. Fase Livre

Os compostos de petróleo são de modo geral imiscíveis e menos densos do que a água. Quando os produtos atingem os aquíferos subterrâneos, é formado o sobrenadante do composto flutuante sobre o lençol freático, produzindo assim a chamada fase LIVRE (SILVA, 2002). Mackay & Cherry (1989) afirmam que é possível assumir a presença da fase livre para concentrações superiores a 10% da solubilidade específica. Neste contexto, Silva (2002) apresenta os valores de solubilidade, fração molar e solubilidade específica encontrada na literatura para o BTEX na Tabela 1 (SILVA, 2002 *apud* POULSEN *et. al.*, 1991; OLIVEIRA, 1997).

Tabela 1. Solubilidade (S_i), fração molar (X_i) e Solubilidade específica (S_{ie}) para o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xilenos

| <i>Composto</i> | <i>S_i (mg/L)</i> | <i>X_i</i> | <i>S_{ie} (mg/L)</i> |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Benzeno | 1780 | 0,0093 | 16,5 |
| Tuoleno | 500 | 0,0568 | 28,5 |
| Etilbenzeno | 152 | 0,0299 | 4,5 |
| Xileno | 156 | 0,0858 | 13,4 |

Fonte: POULSEN *et. al.*, 1991; OLIVEIRA, 1997

A velocidade da fase livre é determinada levando em consideração as datas de início do vazamento e a chegada do produto ao ponto de observação ou a um determinado local. A espessura, por outro lado, é estimada por diversos métodos, Silva (2002) apresentou o método da sonda de interface. Esta sonda possui duas unidades de sensores distintas, uma para a interface ar/líquido e outra para a interface água/hidrocarboneto. Essas interfaces são determinadas pela diferença entre os índices de refração do ar, água subterrânea e hidrocarbonetos.

3.4.3. Fase Dissolvida

A fase dissolvida é produzida no contato entre a nata de contaminante e a superfície do lençol freático, promovendo, com isso, a transferência de moléculas do produto com a água. Este fenômeno pode ocorrer também na umidade do solo na zona insaturada (SILVA, 2002).

As solubilidades do produto, em conjunto com o grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea, determinam a quantidade dissolvida do composto. A solubilidade dos hidrocarbonetos em misturas como a gasolina reduz significativamente se comparados os mesmos produtos isoladamente em água. O benzeno, por exemplo, em uma gasolina normal sem chumbo, pode ter em água uma concentração da ordem de 30 mg L^{-1} , enquanto que puro sua concentração em água pode ultrapassar 1700 mg L^{-1} (SILVA, 2002 *apud* CORSEUIL, 1994). Este fenômeno é conhecido como co-solubilidade.

Na co-solvência, por outro lado, a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é consideravelmente aumentada devido a adição de solventes hidrofílicos, como Etanol, na gasolina (SILVA, 2002).

3.4.4. Fase Vapor

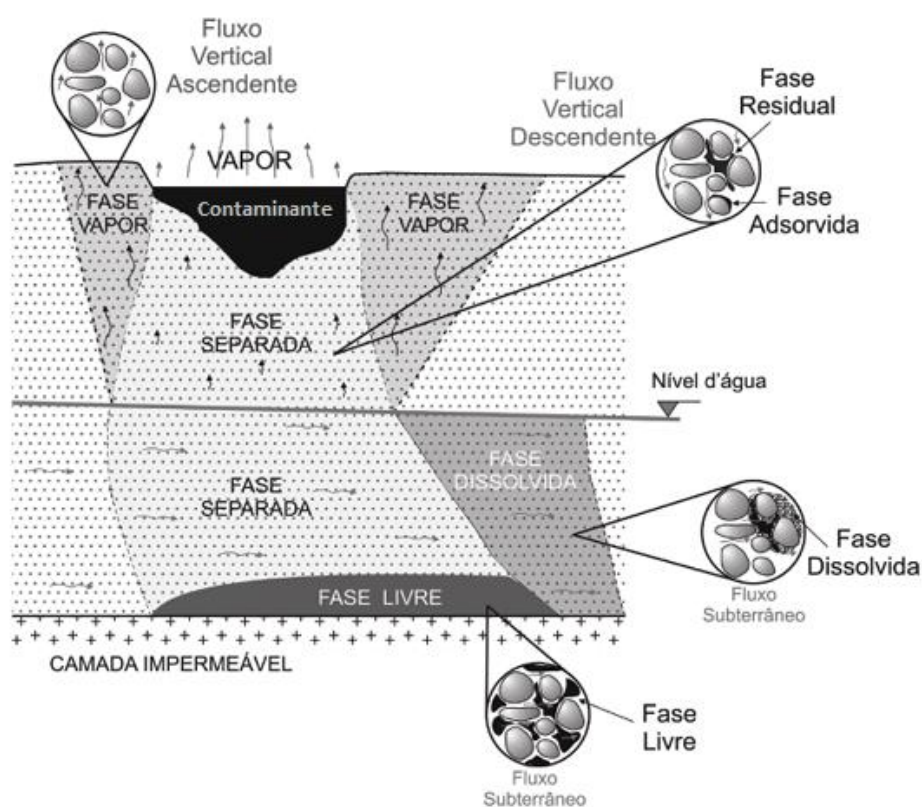
A fase vapor é observada devido à volatilização do produto para os poros vazios do material geológico. A mobilidade desta fase é controlada por uma série de fatores como a porosidade, densidade, conteúdo de água e de ar, espessura da zona vadosa, fração de carbono orgânico e coeficientes de difusão em fase líquida e

gasosa. Outro fator que pode contribuir para a volatilização do produto são os movimentos do lençol freático (SILVA, 2002).

A avaliação da metodologia de remediação depende do conhecimento do comportamento dos contaminantes nas zonas saturadas e insaturadas. E, portanto, do estudo das fases observadas: livre, dissolvida, vaporizada ou sorvida (SILVA, 2002).

Borges *et. al.* (2006) apresentam as fases de contaminação dos compostos de hidrocarbonetos no solo através do esquema da Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática das fases de contaminação



3.5. Efeitos na saúde

Os integrantes do grupo BTEX são altamente tóxicos, sendo que o Benzeno é o mais perigoso deles. De acordo com a Agência Internacional do Câncer da Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional, o benzeno está entre os produtos cancerígenos. O tipo mais

frequente é a leucemia aguda, mas a exposição em altas concentrações, em curtos períodos, por inalação ou ingestão podem levar uma pessoa a morte (Brito *et. al.*, 2005).

O tolueno e xilenos, quando inalados, acarretam problemas na fala, visão, audição, controle dos músculos e outros. Associados ao benzeno podem provocar o aparecimento de tumores cerebrais (REIS JUNIOR, 2009).

Os valores máximos permitidos para a concentração dos BTEX em água são estabelecidos na portaria nº 2.914/2011 do ministério da saúde e apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Padrão de potabilidade para consumo de acordo com a Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011

| <i>Parâmetros</i> | <i>Valor Máximo Permitido – VMP (mg/L)</i> |
|-------------------|--|
| Benzeno | 0,005 |
| Tolueno | 0,2 |
| Etilbenzeno | 0,17 |
| Xilenos | 0,3 |

Fonte: BRASIL (2011)

3.6. Modelagem do Fluxo subterrâneo

Para a compreensão do comportamento em subsuperfície da dispersão dos poluentes de hidrocarbonetos, BTEX, é importante o conhecimento do fluxo de água e dos contaminantes nos meios porosos, bem como a compreensão dos principais processos físico-químicos e biológicos nos solos e águas subterrâneas.

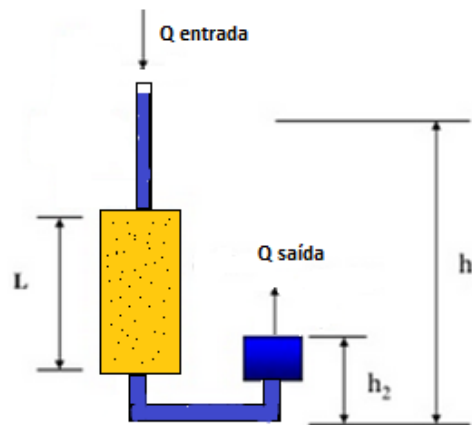
A zona saturada exerce um importante papel na ação contra os poluentes que atingem os aquíferos. É o meio mais propício aos processos de atenuação ou eliminação dos contaminantes através de atividades biológicas, processos de filtração e de adsorção. De acordo com Fortunato (2012), o transporte de poluentes na zona saturada pode demorar anos até que sejam detectados os efeitos de um

contaminante persistente. Tal fenômeno se deve ao vagaroso fluxo de água subterrâneo, resultando em um lento processo de atenuação do contaminante.

3.6.1. Lei de Darcy

O francês Henry Darcy, em seu mais famoso trabalho “*Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*” publicado em 1865, investigou o fluxo da água através de filtros, mostrando que o escoamento da água através de uma coluna de areia saturada era proporcional ao comprimento da coluna. A Figura 3 apresenta esquematicamente o arranjo experimental, que consiste de um recipiente preenchido com areia com dois acessos para permitir o fluxo de água através do meio poroso.

Figura 3. Representação esquemática da Lei de Darcy



A Lei de Darcy, segundo Rocha e Cruz (2001), pode ser expressa matematicamente em uma dimensão pela equação:

$$Q = -KA \frac{\partial H}{\partial L} \quad (2)$$

Onde os termos apresentados em função das unidades são:

Q é fluxo ($L^3 T^{-1}$);

K é a condutividade hidráulica (LT^{-1});

H é potencial hidráulico (L);

L é a distancia (m);

A é a área de escoamento.

Analogamente, é possível reescrever a equação em função da velocidade de Darcy, q , dividindo os termos pela área (Távora, 2010). E, portanto, têm-se:

$$q = -K \frac{\partial H}{\partial L} \quad (3)$$

O potencial hidráulico está relacionado com o fluxo, de modo que ele ocorre na direção da região de maior potencial para a de menor, independente de direção no espaço (Freeze e Cherry, 1979 *apud* Távora, 2010). O potencial hidráulico é representado na forma:

$$H = \frac{P}{\gamma} + \frac{V^2}{2g} + z \quad (4)$$

Em que:

P é a pressão ($MT^{-2}L^{-1}$);

γ é o peso específico ($MT^{-2}L^{-2}$);

V é velocidade do fluxo (LT^{-1});

g é a aceleração da gravidade (LT^{-2});

z é a altura (L);

A velocidade nos sistemas porosos, no qual constitui a maior parte dos aquíferos, é muito baixa e, sendo assim, a parte da equação que se refere à energia cinética pode ser desconsiderada (Távora, 2010). E, portanto, a equação do potencial hidráulico pode ser descrita como:

$$H = \frac{P}{\gamma} + z \quad (5)$$

A condutividade hidráulica do solo, outro parâmetro da Lei de Darcy, é uma propriedade que expressa a habilidade de um meio poroso de conduzir um líquido. Vários fatores influenciam a condutividade hidráulica, como a forma das partículas, índice de espaços vazios, o tamanho, a textura, composição, geometria dos poros, grau de saturação e a propriedade do fluido (Pizarro, 2009 apud Kutilek & Nielsen, 1994).

Nesse sentido, é um parâmetro muito importante na avaliação da contaminação subsuperficial, uma vez que ocorre a migração na matriz porosa de dois fluidos pouco miscíveis (Távora, 2010). O valor da condutividade hidráulica (K) para diferentes fluidos pode ser obtido por:

$$K = \frac{kg}{\nu} \quad (6)$$

K é a condutividade hidráulica (LT^{-1});

k é permeabilidade intrínseca (L^2);

g é a aceleração da gravidade (L);

ν é viscosidade cinemática (L^2T^{-1});

WENGLAND (2004) *apud* PIZARRO (2009) apresenta a Tabela 3 com valores de condutividade hidráulica.

Tabela 3. Valores bibliográficos de condutividade hidráulica

| Material | Condutividade (cm/s) |
|---------------------------|-----------------------------|
| Argila | 10^{-9} - 10^{-6} |
| Silte, silte argiloso | 10^{-6} - 10^{-4} |
| Areia argilosa | 10^{-6} - 10^{-4} |
| Areia siltosa, areia fina | 10^{-5} - 10^{-3} |
| Areia bem distribuída | 10^{-3} - 10^{-1} |
| Cascalho bem distribuído | 10^{-2} - 10^{-1} |

Além da condutividade hidráulica, são diversos os fatores que vão determinar o transporte de contaminantes nos meios porosos. O fluxo de poluentes, sendo assim, não depende apenas do movimento do fluido no qual essas substâncias estão dissolvidas, dependem também de processos físicos, químicos e biológicos. A compreensão desses mecanismos e a análise e modelagem matemática do problema, associadas a programas de monitoramento de campo, permitem a avaliação da contaminação do subsolo e das águas subterrâneas (REIS JUNIOR, 2005).

3.7. Propriedades dos solos e dos aquíferos

As propriedades físicas do solo são de fundamental importância para a sua caracterização, e também são parâmetros que permitem inferir sobre os diversos fatores que atuam sobre os aquíferos.

3.7.1. Porosidade e porosidade efetiva (η)

A porosidade é a medida da razão entre o volume de espaços vazios (V_e) e o volume total (V_t), representada como fração decimal, varia entre aproximadamente zero até mais de 60%. Em aquíferos formados por materiais não consolidados, a porosidade é determinada pela distribuição do tamanho, grau de compactação e forma das partículas (GOMES, 2002).

$$\eta = \frac{V_e}{V_t} \quad (7)$$

$$V_t = V_e + V_s \quad (8)$$

Onde:

V_e é o volume de espaços vazios;

V_s é o volume do solo e;

V_t é o volume total.

A porosidade efetiva (η_e) representa o volume dos poros disponíveis para o transporte de água, dividido pelo volume total de solo.

A classificação de poros nos solos é comumente bimodal, sendo os poros maiores denominados de macroporos (ou Inter agregados) e os menores, geralmente associados à porosidade do interior dos agregados do solo, chamados de como microporos (ou intra agregados) (DEXTER, 1988).

3.7.2. Permeabilidade (K)

A propriedade física permeabilidade é definida como a capacidade do solo de permitir o escoamento de fluidos na rede de poros interconectados, o grau de permeabilidade é expresso numericamente pelo coeficiente de permeabilidade (CAPUTO, 1996).

Como apresentado anteriormente na equação (6), o conceito de permeabilidade origina-se da lei que rege o deslocamento dos fluidos através dos meios porosos, a lei de Darcy (PAZZETTO, 2009).

O coeficiente de permeabilidade de carga constante, típico em solos arenosos, pode ser determinado em laboratório, em campo ou estimado através da equação empírica tendo em vista a lei experimental de Darcy (PAZZETTO, 2009).

$$K = \frac{QL}{Ath} \quad (9)$$

Sendo:

K = coeficiente de permeabilidade da amostra (cm/s);

Q = vazão (cm³/s);

L = altura da amostra (cm);

A = área da amostra onde flui a água (cm²);

h = carga hidráulica (cm);

t = tempo de escoamento da água (s);

Quando o coeficiente de permeabilidade é muito baixo, a determinação pelo permeâmetro de carga constante é pouco precisa. Neste caso, é possível determinar a permeabilidade da carga variável (solos argilosos), por meio a seguinte equação (CAVALCANTE, 2009):

$$K = 2,3 \frac{aL}{At} \log\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad (10)$$

Sendo:

L = altura da amostra (cm);

A = área da amostra onde flui a água (cm²);

a = área do tubo de carga (cm²);

h_1 = carga hidráulica inicial (cm);

h_2 = carga hidráulica final (cm);

t = tempo de escoamento da água (s);

Cavalcante (2009) propõe que coeficiente de permeabilidade em solos pedregulhos e arenosos (mais permeáveis) pode ser estimado pela fórmula de HAZEN, utilizando a análise granulométrica.

$$k = C * (d_{10})^2 \quad (11)$$

Onde:

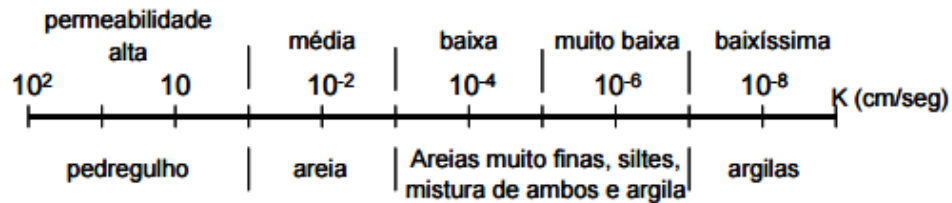
k = coeficiente de permeabilidade (em cm/s);

d_{10} = diâmetro efetivo (em cm);

C = coeficiente de Hazen ($100 \leq C \leq 150$);

A permeabilidade é a propriedade do solo com maior faixa de variação de valores (Figura 4), o coeficiente de permeabilidade de um solo é função de diversos fatores, dentre os quais podemos citar a estrutura do solo, estratificação do terreno, o grau de saturação e o índice de vazios (PAZZETTO, 2009).

Figura 4. Faixa de permeabilidade do solo



Fonte: Cavalcante, 2009

3.7.3. Coeficiente de Armazenamento (S)

O coeficiente de armazenamento é um parâmetro similar ao rendimento específico (determina a porcentagem de água que está livre para escoar pelo aquífero com a influência da gravidade). Representa o volume de água disponível resultante de um declive unitário na superfície piezométrica sobre uma unidade horizontal de área de seção cruzada, está associada à porosidade e a fenômenos elásticos, tanto da água como da litologia. Valores de “S” para aquíferos não confinados alcançam desde 0,01 a 0,35. Para aquíferos confinados os valores de “S” variam de 1×10^{-3} a 1×10^{-5} (CPRM, 1995).

3.7.4. Transmissividade

O coeficiente de transmissividade do aquífero, “T”, é dado pelo produto do coeficiente de permeabilidade, “K”, pela espessura “b” de uma camada do material, isto é:

$$T = K * b \quad (12)$$

Em que T tem as seguintes dimensões $[T] = L^2 T^{-1}$. O coeficiente T é geralmente expresso em $m^3 / (h \cdot m)$, ou $m^3 / (dia \cdot m)$ (CPRM, 1995).

3.8. Equação do fluxo de contaminantes

A modelagem do fluxo de contaminantes na água subterrânea em uma dimensão é insuficiente para descrever a pluma do poluente no aquífero. Além disso, é importante ressaltar que a formulação anterior é válida para o escoamento

laminar, observado nos meios micros porosos. Nos casos de poros maiores, o fluxo se torna turbulento e a velocidade não tem uma relação linear com o gradiente hidráulico; a Lei de Darcy é derivada das equações de Navier-Stokes sob as hipóteses de escoamento laminar, incompressível, permanente e de uma relação linear entre as forças viscosas e a velocidade do fluido (CAMPOS, 2013). Sendo assim, é necessário alinhar a lei da conservação de massa com a lei de Darcy aplicada em três dimensões.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial H}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial H}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial H}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial H}{\partial t} \quad (13)$$

Onde:

K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} são as condutividades hidráulicas ao longo dos eixos x , y , z em unidades de comprimento por tempo;

H é o nível piezométrico;

S_s é o coeficiente de armazenamento específico em unidade de comprimento (L); e,

t é o tempo.

3.9. Mecanismos de transferência de contaminantes

3.9.1. Advecção

Advecção é o processo pelo qual o soluto é carregado pela água em movimento. No transporte advectivo de solutos que não interagem com o meio poroso, a frente de contaminação é abrupta e move-se a uma velocidade igual à velocidade linear média (v) do fluido percolante, geralmente a água, sem que seu pico de concentração seja alterado (SPITZ e MORENO, 1996; BEDIANT *et. al.* 1994). A equação que reflete o transporte advectivo é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14)$$

$$v_x = \frac{k}{n} * i \quad (15)$$

Em que:

C é a concentração do soluto (ML^{-3});

v_x é a velocidade de percolação (LT^{-1});

k é o coeficiente de permeabilidade (LT^{-1});

n é a porosidade;

i é o gradiente hidráulico.

3.9.2. Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica é descrita por Reis Junior (2009) como o processo de espalhamento de contaminantes dissolvidos na água subterrânea. Esse processo é realizado por dois mecanismos:

- 1) Dispersão mecânica – Redução na velocidade do fluxo nos poros derivados da variação de tortuosidades e fricção no interior dos poros (FERNANDES, 2002)
- 2) Difusão molecular – Ocorre a diluição dos componentes. A movimentação do soluto acontecerá da área de maior concentração inicial para a área de menor concentração (FETTER, 1998 *apud* REIS JUNIOR, 2009).

No que tange à análise desse processo, a dispersão mecânica e a difusão molecular se combinam para formar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (KNOP, 2004).

$$Dh_L = \alpha_L * v_x * D^* \quad (16)$$

$$Dh_T = \alpha_T * v_x * D^* \quad (17)$$

Onde:

Dh_L e Dh_T são os coeficientes hidrodinâmicos longitudinal e transversal (L^2T^{-1}).

3.9.3. Sorção

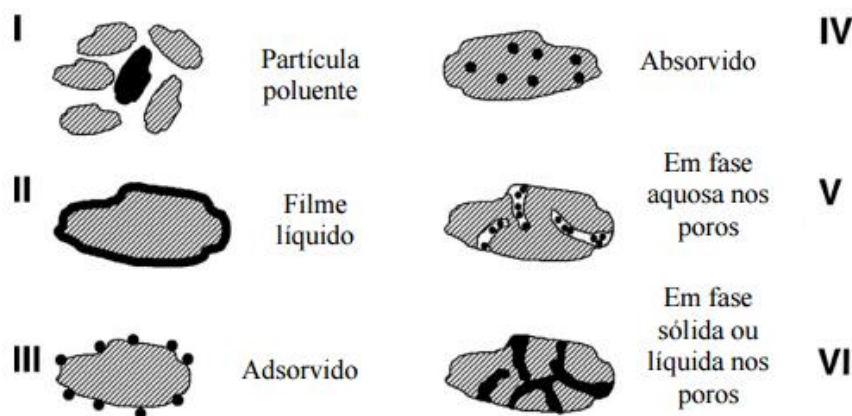
De acordo com Queiroz (2002), os fenômenos de sorção atenuam os picos de concentração, desacelerando o avanço da pluma de contaminação. Dentre os subfenômenos da sorção, destacam-se a adsorção e a absorção (sorção hidrofóbica). Os contaminantes dissolvidos na água subterrânea aderem aos grãos presentes na subsuperfície, essa sorção é influenciada pela quantidade de matéria orgânica e de argilominerais.

A adsorção é o processo em que a substância é aderida na matriz sólida, comumente por atração eletrostática, resultando em fenômeno não-linear, podendo gerar várias camadas sobrepostas. A adsorção pode ser classificada por meio dos processos de fissorção, quando causado pelas forças de Van der Waals (interação dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolo induzido), e quimissorção em que a adesão do adsorvido à superfície do adsorvente se estabelece por ligações químicas, em geral, covalentes. Constitui-se de um mecanismo de metais em solução, sendo que o processo não é tão importante na retenção de material orgânico (SILVA, 2013).

A absorção, por outro lado, ocorre quando o contaminante pode difundir dentro do próprio sólido da matriz porosa, sendo um fenômeno volumétrico. Trata-se de um mecanismo que incide lentamente, geralmente quando substâncias orgânicas retidas pelas forças moleculares de Van der Waals (de atração coesiva ou adesiva) se dissolvem através de coloides orgânicos presos na superfície do mineral. A absorção é, portanto, um processo típico de retenção de substâncias orgânicas, especialmente os compostos apolares, na matéria orgânica do solo (CORRER, 2008).

A Figura 5 apresenta esquematicamente os processos de sorção (adsorção e absorção) dos contaminantes.

Figura 5. Processos de adsorção e absorção.



Fonte: PARIA, 2008 apud CORRER, 2010

3.10. Biodegradação dos hidrocarbonetos

O processo de degradação de hidrocarbonetos, por vias biológicas, envolve a degradação dos compostos orgânicos em que a taxa de degradação é controlada pela abundância de microrganismo inserida no sistema. Trata-se de um mecanismo muito importante na redução do soluto, porém pode levar a formação de subprodutos indesejados.

Para assegurar que a pluma de contaminação diminua mais do que expanda é fundamental que a biodegradação se processe mais rápido que a velocidade de migração da pluma. Esta razão irá depender do tipo e da concentração do contaminante, das populações microbianas locais e condições hidrogeoquímicas de subsuperfície (SILVA, 2002).

3.10.1. Fundamentos da biodegradação

Após a década de 80 a microbiologia se desenvolveu muito, se antes a vida a poucos metros era limitada ou inexistente, com a inserção de novos métodos de investigação foi possível provar que diversas comunidades microbianas estão presentes no solo, sendo que a predominância é de bactérias (CORDAZZO, 2000).

Os microrganismos possuem a habilidade para degradar uma grande variedade de hidrocarbonetos, sendo assim, em um derramamento de combustível no solo, tornam grandes aliados na remediação da área contaminada.

A biodegradação é uma reação bioquímica mediada por microrganismos. Nas reações de oxirredução, o composto orgânico oxidado (perdem elétrons) por um aceptor de elétrons, que é reduzido. O oxigênio, geralmente atua como aceptor de elétrons quando estão presentes e, assim, o processo de oxidação dos hidrocarbonetos com a redução do oxigênio molecular constitui-se a respiração aeróbica heterotrófica (CORDAZZO, 2000). A correlação entre o oxigênio disponível e a concentração de benzeno removido na água subterrânea foi estudada por Hutchins *et. al.* (1991), em que a concentração de benzeno foi reduzida de 0,760 mg/L para menos de 0,001 mg/L, nível aceitável de acordo com a portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011.

Na ausência de oxigênio, o processo de degradação é realizado por meio da respiração anaeróbica e, sendo assim, os microrganismos podem usar compostos orgânicos ou ânions inorgânicos como aceptores de elétrons alternativos. A biodegradação, assim, pode ocorrer pela desnitrificação, redução de ferro, redução do sulfato ou condições metanogênicas, conforme apresentado na tabela 4 (CORDAZZO, 2000).

Tabela 4. Tipos de reações aeróbicas envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica

| Processo | Aceptor de Elétrons | Produtos Metabolizados | Energia Potencial Relativa |
|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Respiração Aeróbica Heterotrófica | O ₂ | CO ₂ , H ₂ O | Alta |
| Desnitrificação | NO ⁻³ | CO ₂ , N ₂ | ↑ |
| Redução do Ferro | Fe ³⁺ | CO ₂ , Fe ²⁺ | |
| Redução do Sulfato | SO ₄ ²⁻ | CO ₂ , H ₂ S | |
| Metanogênese | CO ₂ | CO ₂ , CH ₄ | |

Fonte: CORDAZZO (2000) *apud* Bedient *et. al.*(1994)

De acordo com Bedient (1994) os requisitos para a biodegradação são:

1. Presença de organismos apropriados, capazes de degradar.
2. Fonte de energia.
3. Fonte de carbono.
4. Aceptores de elétrons (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2).
5. Nutrientes (nitrogênio, fósforo, cálcio, etc.).
6. Condições ambientais aceitáveis (temperatura, pH, salinidade, etc.).

Durante o processo de biodegradação, que podem ocorrer devido a organismos nativos ou inseridos no ambiente subterrâneo, os compostos de BTEX são reduzidos em dióxido de carbono, metano e água, diminuindo então a concentração e a velocidade dos contaminantes relativos ao processo de advecção média do escoamento. E, com isso, é observado o retardamento da pluma de contaminantes (CORDAZZO, 2000).

3.10.2. Modelo de biodegradação

A bio-transformação de compostos orgânicos pode ser estimada através de equações matemáticas. A equação de primeira ordem do decaimento do contaminante é dada por (BEDIENT *et. al.*, 1994):

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \quad (18)$$

Onde:

C é a concentração biodegradada.

λ é o coeficiente de decaimento de primeira ordem.

3.11. Remediação de áreas contaminadas

O termo “remediação” refere-se qualquer operação unitária, ou série de operações unitárias, que altera a composição de uma substância perigosa, ou contaminante, através de ações química, físicas ou biológicas de maneira a reduzir a toxicidade, mobilidade ou volume do material contaminado (EPA 2001).

Sendo assim, quando identificado uma área contaminada, algumas medidas devem ser tomadas a fim de garantir integridade aos seres que nela habitam. O gerenciamento de áreas contaminadas, neste contexto, é o conjunto de ações e medidas tomadas com o objetivo de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, à população e ao meio ambiente, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas (FEAM, 2008).

As etapas de gerenciamento de áreas contaminadas, conforme Resolução CONAMA 420/2009 são decompostas entre a **Identificação**, em que serão identificadas áreas suspeitas de contaminação com base na avaliação preliminar, e, para aquelas em que houver indícios de contaminação, deve ser realizada uma investigação confirmatória; **Diagnóstico**, que inclui a investigação detalhada e avaliação de risco, com objetivo de subsidiar a etapa de intervenção, após a investigação confirmatória que tenha identificado substâncias químicas em concentrações acima do valor de investigação; a **Intervenção**, com o objetivo de realizar a execução de ações de controle para a eliminação do perigo ou dedução a níveis toleráveis, dos riscos identificados na etapa de diagnóstico, considerando o uso atual e futuro da área e; por fim o **Monitoramento**, que se refere ao acompanhamento e verificação da eficácia das ações executadas (FONINI & ROJAS, 2006).

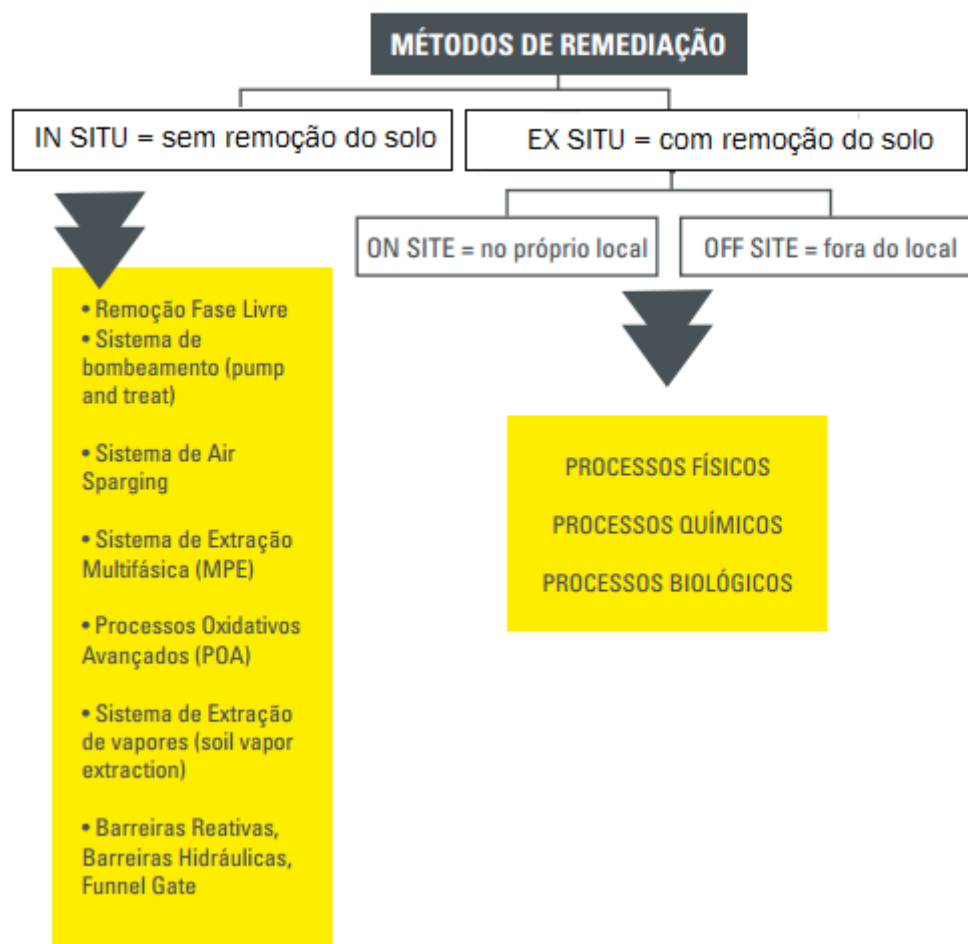
Independente da tecnologia de remediação a ser adotada para a despoluição de uma determinada área, esta deve ser aplicada conforme as particularidades inerentes a cada sítio contaminado, além de atender a legislação ambiental vigente, sendo compatível ao risco que a contaminação apresenta (TAVARES, 2013).

3.11.1. Classificação das Tecnologias de Remediação

Os métodos de remediação podem ser classificados de acordo com o local de aplicação do tratamento. Assim, tem-se a remoção de contaminação “*in-situ*”, ou seja, realizada no local, e a descontaminação “*ex-situ*”, realizada fora da área poluída. Geralmente utilizam-se as técnicas de remediação “*in situ*”, por apresentarem custos menores e não provocarem contaminações secundárias, fato

observado na remediação “*ex-situ*”, já que ocorre o transporte do material contaminado até a área de tratamento (TAVARES, 2013). As metodologias de remediação são apresentadas esquematicamente na Figura 6.

Figura 6. Metodologias de Remediação.



Fonte: Adaptado da FIEMG

3.11.2. *Pump and Treat* – (Bombeamento e Tratamento / Controle Hidráulico)

A técnica *Pump-and-Treat* ou de bombeamento é um dos sistemas de tratamento de aquíferos mais utilizados e consiste no bombeamento das águas subterrâneas poluídas à superfície para posterior tratamento externo de remoção de contaminantes (Alvarez e Illman, 2006).

Os sistemas de bombeamento podem ser utilizados para com a função de conter e prevenir a expansão da pluma de contaminação e/ou reduzir a concentração dos poluentes de modo a atingir o nível de descontaminação desejado. Usualmente o *Pump-and-Treat* é utilizado em conjunto com outras tecnologias uma vez que, o ponto forte da técnica é associado ao controle hidráulico da contaminação da fase dissolvida, assim como na relativamente rápida redução da concentração de contaminantes em fase dissolvida e remoção de massa de contaminantes em fase livre (HANSEN, 2013).

3.11.3. Extração de Vapor do Solo (SVE)

Trata-se de um processo em que há a remoção física dos contaminantes, especialmente os compostos orgânicos voláteis (COV), clorados ou não, e os BTEX da zona saturada, camada mais profunda do solo onde se concentram as águas subterrâneas, através de poços perfurados no solo, aplicando extração a vácuo (TAVARES, 2013).

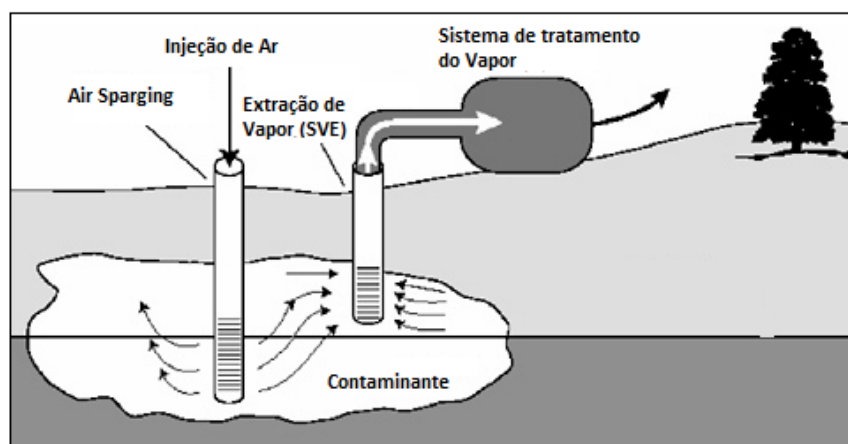
A SVE (“Soil Vapor Extraction”) é uma abordagem simples de remediação in situ, apropriada para a remoção, de contaminantes que tenham a tendência a se volatilizarem ou evaporarem facilmente. O sistema de remediação prediz a instalação de poços de extração de gases e poços de injeção na área contaminada, compondo um sistema de circulação de ar. Os poços de injeção de ar utilizam compressores para forçar a passagem do ar através do solo. Os contaminantes, geralmente COV, evaporam quando ocorre a passagem do ar no solo e, em seu caminho para os poços de extração, os contaminantes volatilizados, são sugados para os poços de extração, onde são removidos e tratados antes de serem lançados na atmosfera. Os gases são tipicamente tratados por adsorção por carbono, incineração, oxidação catalítica ou condensação. A escolha do método de tratamento do vapor é realizada em função tipo de contaminante e da sua concentração (SCHMIDT, 2010).

3.11.4. Injeção de ar (*Air sparging*)

O *Air sparging* é um método de remediação utilizado para a extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis que envolvem a injeção de um gás (ar ou oxigênio) sob pressão, para produzir borbulhamento na água e volatilizar os contaminantes (Figura 7). Pode ser aplicado nos horizontes saturado e não saturado. O *air sparging* estende a aplicabilidade do SVE a solos saturados e águas subterrâneas, permitindo a retirada física do contaminante e a aceleração da biodegradação. É aplicável ao tratamento de contaminantes que não podem ser remediados por SVE (SCHMIDT, 2010).

O incremento na eficiência da remediação de contaminantes em uma área pode ser alcançado com a associação entre as metodologias do *Air Sparging* e da Extração de Vapor (SVE) (SÁ, 2011).

Figura 7. Esquema da combinação das Tecnologias de remediação Air Sparging e SVE.



Fonte: Adaptado EPA (2001)

3.11.5. Extração Multifásica

O Sistema de remediação por Extração Multifásica (MPE – “Multi-phase Extraction”) combina as técnicas de bioventilação e remoção de massa a vácuo. O primeiro processo essencialmente ativa e promove a flora bacteriana, que suporta o processo de biorremediação na zona insaturada, enquanto a remoção de massa a vácuo, possibilita a extração da fase livre, fase vapor, fase dissolvida na matriz do

solo e estimulando o processo de biodegradação. A metodologia MPE é uma modificação SVE por permitir a extração simultânea das fases vapor, dissolvida, e livre, aplicada, portanto nas zonas saturadas e/ou vadosa (COCHRANE, 2012). A Figura 8 apresenta esquematicamente o MPE.

Figura 8. Desenho esquemático de um MPE



Fonte: Adaptado de US ARMY, 1999.

3.11.6. Biorremediação

A biorremediação trata-se do processo de remediação que envolve o uso de microrganismos, nativos, quando habitam naturalmente no meio, ou cultivados, para degradar ou imobilizar contaminantes em águas subterrâneas e em solos. Usualmente, os microrganismos utilizados são bactérias, fungos filamentosos e leveduras (DEON, 2012).

As tratativas de biorremediação podem ser classificadas de acordo com a metodologia a ser empregada, podendo ser aplicadas “in situ” ou “ex situ”. A escolha da técnica envolve além das questões financeiras, quesitos técnicos. Enquanto na aplicação “in situ” a biorremediação é realizada no local da contaminação, na “ex situ”, é necessário remover o substrato, procedendo-se a biorremediação em instalações apropriadas, fora do local contaminado (BOOPATHY, 2000).

A remediação por vias biológicas pode ser executada seguindo as técnicas: o bioenriquecimento, bioestimulação e a Atenuação natural monitorada. O

bioenriquecimento se baseia na inserção de uma concentração maior de novos consórcios microbianos ou culturas puras ao ambiente contaminado com o intuito de reduzir o tempo de adaptação dos microrganismos no meio e consequentemente aumentar a biodegração (FELTRACO, 2015).

A bioestimulação se fundamenta no favorecimento da microbiota nativa para degradar mais facilmente o contaminante em questão. Consiste, portanto, no aumento da atividade da população microbiana autóctona ¹pela adição de nutrientes e/ou aceptores finais de elétrons, tais como o oxigênio (processo aeróbio envolve a oxidação de substratos pelas enzimas oxigenases) ou nitrato (OLIVEIRA, 2001 e TRINDADE, 2002).

Quando se trata da biorremediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, a literatura destaca os microrganismos dos gêneros contidos na Tabela 5.

Tabela 5. Microrganismos hábeis a degradar hidrocarbonetos (Fonte: (DE'L ARCO, 1999 e CRAVO JR., 1996 *apud* OLIVEIRA, 2001)

| Bactérias | Fungos | |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | Fungos Filamentosos | Leveduras |
| <i>Achromobacter</i> | <i>Aspergillus</i> | <i>Cândida</i> |
| <i>Acinetobacter</i> | <i>Cladosporium</i> | <i>Debaryomyces</i> |
| <i>Alcaligenes</i> | <i>Dendryphela</i> | <i>Rhodotorula</i> |
| <i>Arthrobacter</i> | <i>Geotichum</i> | <i>Sporobolomyces</i> |
| <i>Bacillus</i> | <i>Humicola</i> | |
| <i>Chomobacterium</i> | <i>Mortierella</i> | |
| <i>Flavobacterium</i> | <i>Penicilium</i> | |
| <i>Micrococcus</i> | <i>Phoma</i> | |
| <i>Mycobacterium</i> | <i>Sprotichun</i> | |
| <i>Nocardia</i> | <i>Tolypocladium</i> | |
| <i>Pseudomonas</i> | <i>Verticillium</i> | |
| <i>Rhodococcus</i> | | |
| <i>Sarcina</i> | | |
| <i>Serratia</i> | | |
| <i>Streptomyces</i> | | |
| <i>Vibrio</i> | | |
| <i>Xanhomonas</i> | | |

1 Microbiana autóctona (Residente): Consiste em microrganismos que são encontrados com regularidade em determinado local. A microbiota residente divide-se em: Microbiota Residente Indígena: Aquela que é encontrada com maior proporção no local em questão. Microbiota Residente Suplementar: Encontrada em menor proporção no mesmo lugar.

3.11.7. Fatores que interferem no processo de Biorremediação

Determinados fatores ambientais interferem para que ocorra um melhor processo de biorremediação em solos, para que ocorram. Rizzo *et.al.* (2008) indica que o problema principal de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo pode estar associado à baixa biodisponibilidade destes no solo e não apenas a recalcitrância intrínseca do poluente residual, além dos fatores ótimos para a degradação.

3.11.8. Atenuação Natural (AN)

A atenuação natural - AN (biorremediação intrínseca) é uma estratégia de gerenciamento de áreas contaminadas que se fundamenta em mecanismos naturais, envolvendo processos físicos, químicos e biológicos, que compreendem a biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização, estabilização química ou biológica, transformação ou destruição do poluente sem que haja a intervenção humana² (USEPA, 1997 *apud* KULKAMP, 2003).

Os processos biológicos de AN são associados à microbiota nativa, responsável pelos processos de biodegradação dos contaminantes. Os mecanismos de atenuação física de poluentes são relacionados às propriedades físicas do solo como a textura, estrutura, densidade, porosidade, permeabilidade, fluxo de água, ar e calor. Favorecendo a filtração e lixiviação, permitindo, com isso, condições para que os processos de atenuação química e biológica possam ocorrer (CETESB, 2001).

As características químicas dos solos como o pH, teor de nutrientes, capacidade de troca iônica, condutividade elétrica e matéria orgânica, são, adjuntos aos processos biológicos, responsáveis pelos principais mecanismos de atenuação de poluentes nesse meio. Dentre esses mecanismos, sobressaem-se a adsorção, a fixação química, precipitação, oxidação, troca e a neutralização (CETESB, 2001).

A atenuação natural trata-se de uma metodologia “in situ”, que por depender de processos exclusivamente naturais pode ser muito vagarosa, demandando o uso

² U.S. EPA (Environmental Protection Agency). (1997) Exposure factors handbook. Office of Research and Development, Washington, DC; EPA/600/P-95/002Fa,b,c. Available online at <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/efh/efh-complete.pdf>.

conjunto de outras técnicas e o monitoramento do local por longos períodos de tempo por meio das análises das concentrações de compostos de interesse (TELHADO, 2009).

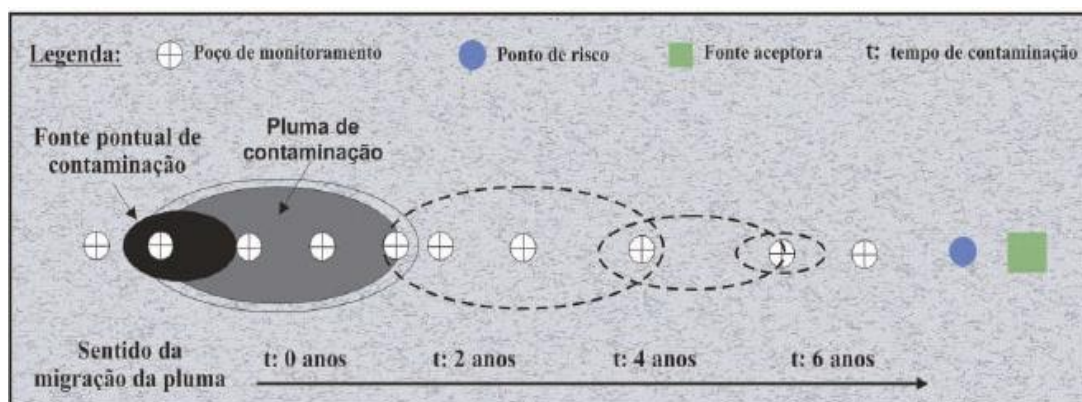
O emprego da metodologia consiste na condição básica de que a taxa de transformação, biodegradação, deve ser maior que a taxa de migração dos contaminantes uma vez que, o processo de atenuação é mais eficaz em locais onde a pluma é mais estável (MARIANO et. al., 2006). Além disso, esta técnica é uma alternativa eficiente e econômica, porém, alguns processos podem trazer consequências indesejáveis, tais como a formação de subprodutos tóxicos e transferência dos produtos para outros meios (CORSEUIL, 2004).

A adoção da AN deve ser antecedida de um estudo criterioso, que abarque uma previsão da evolução das plumas de contaminação, uma metodologia de avaliação de risco e o monitoramento durante todo o período necessário para que se atinjam as metas de remediação desejáveis (CETESB, 2001).

As principais vantagens da atenuação natural monitorada são:

- Geração de volumes menores de resíduos de remediação;
- Redução o risco de exposição ao contaminante, ao meio contaminado e a outros perigos;
- Requer menos intervenção no local;
- Potencial para aplicação em todo ou em parte do sítio;
- Pode ser aplicado em conjunto com outras técnicas;
- Custos menores se comparados a técnicas ativas.

Figura 9. Esquema do processo de Atenuação Natural Fonte: ANDRADE *et. al*, 2010



4. Estudo de Caso

4.1. Caracterização da área

4.1.1. Contextualização

No dia 8 de julho 2014, no corredor ferroviário Norte-Sul, o descarrilamento de uma composição puxada por uma locomotiva e 23 vagões, provocaram o derramamento de 84 mil litros de gasolina no solo, em Porto Nacional – TO. Desde a ocorrência do acidente a empresa adotou medidas que visavam a minimização dos impactos tais como a contenção do derramamento, remoção da camada superficial do solo (contaminada pelo combustível), drenagem e tratamento do lastro (brita).

Quando constatado a contaminação dos solos e água subterrânea, foram realizadas investigações intrusivas a fim de promover a remediação da área contaminada de maneira ágil e efetiva.

Desta forma, o presente trabalho se propõe a modelar a pluma de contaminação de gasolina, utilizando o *Bioscreen*, discutindo assim o processo de Atenuação Natural verificando a inserção de outras metodologias para a remediação da área.

4.1.2. Localização do Empreendimento

O município de Porto Nacional/TO se localiza a cerca de 60 km de sua capital, Palmas e se encontra nas coordenadas geográficas 10°42'12.33"S e 48°24'30.61" O (Fonte: Google Earth). Segundo o IBGE o município está inserido em uma área de 4.449,918 Km² sendo sua população, conforme o último censo realizado em 2014, estimado em 51.846 habitantes.

A Figura 10 apresenta a localização da área de estudo, do acidente ferroviário em porto nacional.

Figura 10. Localização da área do acidente em Porto Nacional

Acidente Ferroviário Tombamento - Gasolina Porto Nacional/TO



4.1.3. Uso e Ocupação do Solo

As atividades desenvolvidas em uma determinada região influenciam na qualidade dos solos. Sendo assim, o entendimento da dinâmica ocupacional dos espaços urbanos e rurais é de extrema importância para que seja evitada ou minimizada a degradação no meio ambiente, bem como ocorra redução dos impactos na população e nos outros agentes envolvidos.

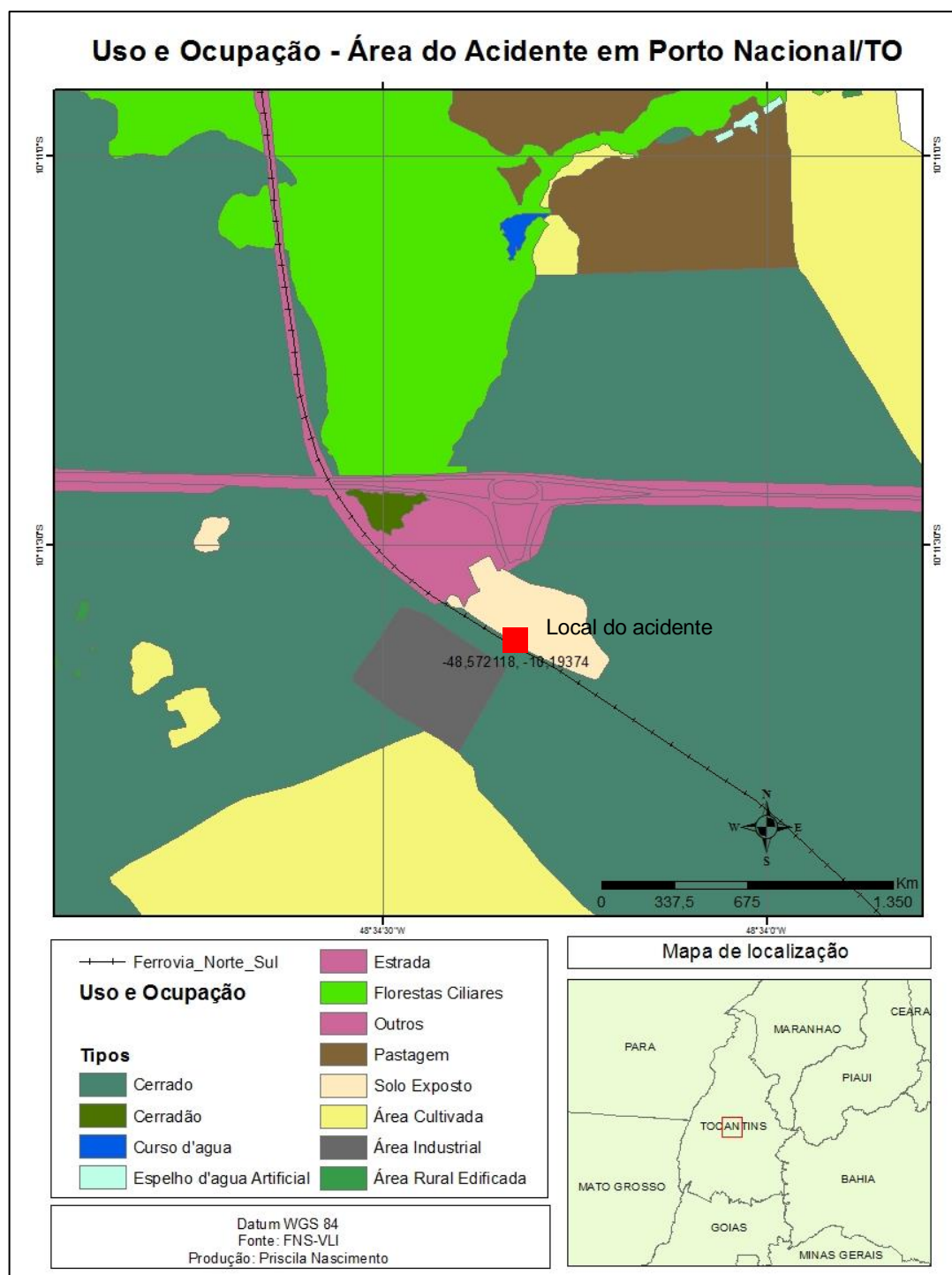
Neste contexto, o presente trabalho considerou para a realização do mapeamento do uso e ocupação um raio de 200 m em torno do local do acidente, no qual não foi constatada a presença de residências, comércios ou poços tubulares, que indicariam a captação de água subterrânea.

A região é composta principalmente pelo bioma de cerrado, caracterizado por uma vegetação de savana tropical composta, basicamente de gramíneas, arbustos e árvores esparsas, que dão origem a variados tipos de fisionomias, caracterizada pela heterogeneidade de sua distribuição (PINTO, 1993).

Os solos do cerrado se originaram de espessas camadas de sedimentos datados do período terciário, são geralmente profundos, azonados, de cor vermelha ou vermelha amarelada, porosos, permeáveis, bem drenados e, por isto, intensamente lixiviados (PINTO, 1993).

Na porção norte do mapa, Figura 10, verifica-se a presença de vegetação ciliar, existente nas margens dos rios, córregos, lagos, represas e nascentes. As matas ripárias (ciliares) são consideradas pelo Código Florestal Federal como área de preservação permanente, com diversas funções ambientais, devendo respeitar uma distância específica de acordo com a largura do rio, lago, represa, nascente (KAGEYAMA, 2001).

Figura 11. Mapa de uso e ocupação de local do acidente de Porto Nacional/TO



4.1.4. Clima

De acordo com Ayoade (2002), as variações sazonais na temperatura resultam principalmente das variações estacionais do volume de insolação recebida em qualquer lugar sobre o globo (AYOADE, 2002).

O clima em Porto Nacional é caracterizado como Tropical seco, caracterizado por uma estação chuvosa (de outubro a abril) e outra seca (de maio a setembro). A temperatura média anual varia entre 24°C a 28°C, conforme apresentado na Figura 5.

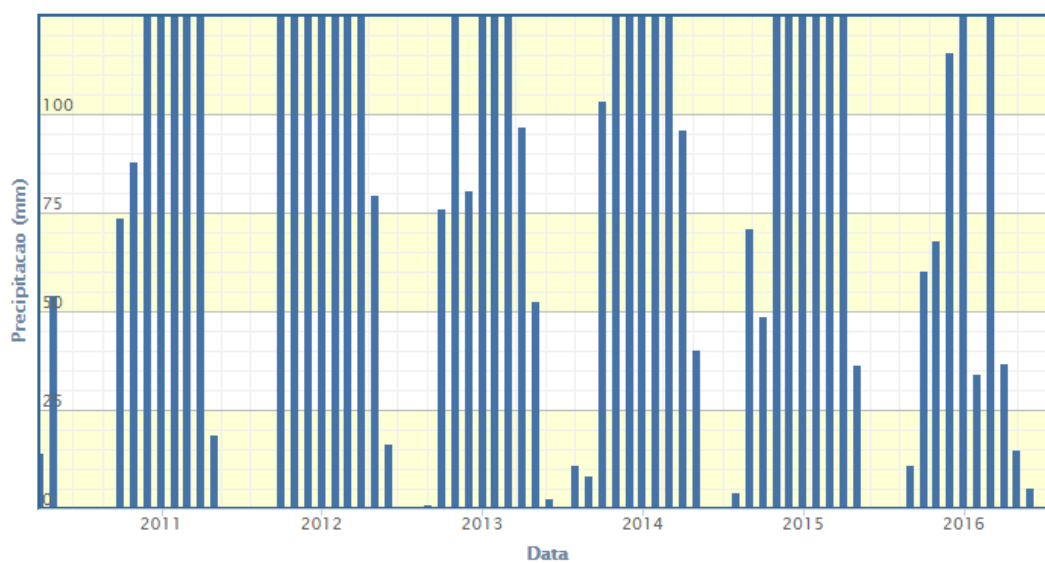
Figura 12. Variação da Temperatura em Porto Nacional. Fonte: INPE, 2016



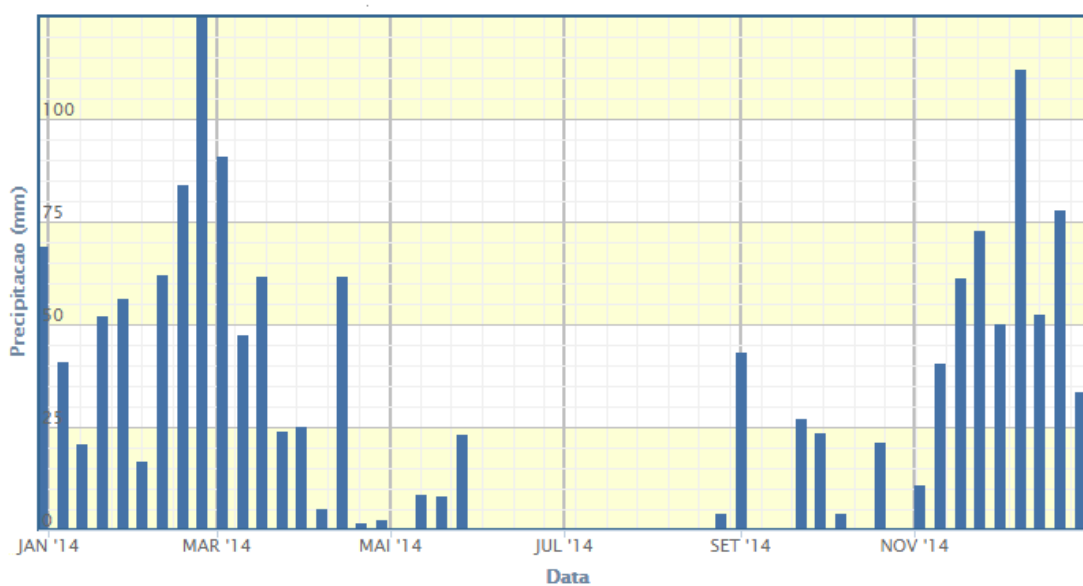
O regime pluviométrico apresenta características tipicamente tropicais, cuja principal característica é a acentuada variabilidade temporal e espacial das chuvas ao longo do ano (PINTO, 2013). Em geral as precipitações pluviométricas são variáveis entre 100 e 500 mm, com chuvas de novembro a março (Figura 3).

Figura 13. Precipitação média em Porto Nacional/TO entre 2010 e 2016 e a precipitação no ano de 2014

Estacao: 83064 - PORTO NACIONAL



Estacao: 83064 - PORTO NACIONAL



4.1.5. Geologia e Hidrogeologia Regional

O Relatório de Investigação Ambiental Complementar, elaborado pela Empresa EPA (Engenharia Proteção Ambiental), em 2015, aponta que o Município de Porto Nacional/TO está localizado em uma área da Formação Pimenteiras, do grupo Canindé da era Paleozóica, caracterizada por arenitos e microconglomerados disposta na porção basal, encimados por siltitos, folhelhos e argelinos. Também apresentam estratos plano-paralelos, marcas onduladas e microestruturas cruzadas.

GOTTARDO (2003) analisa as características litológicas de Porto Nacional como:

O conjunto litológico reconhecido durante o mapeamento litoestrutural da região de Porto Nacional (TO) é constituído pelas seguintes unidades litodêmicas: Complexo Porto Nacional (CPN), Suíte Granito-Gnáissica Manduca (SGgM), Suíte Metagranítica Matança (SMgM), Suíte Metassedimentar Natividade (SMN), Suíte Granítica Ipueiras (SGI), Formação Monte do Carmo (FMC) e pelas seguintes unidades litoestratigráficas: rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba, associadas a Formação Pimenteiras (FP) e as Coberturas Cenozóicas (CC) que constituem a unidade mais recente que ocorre na área.

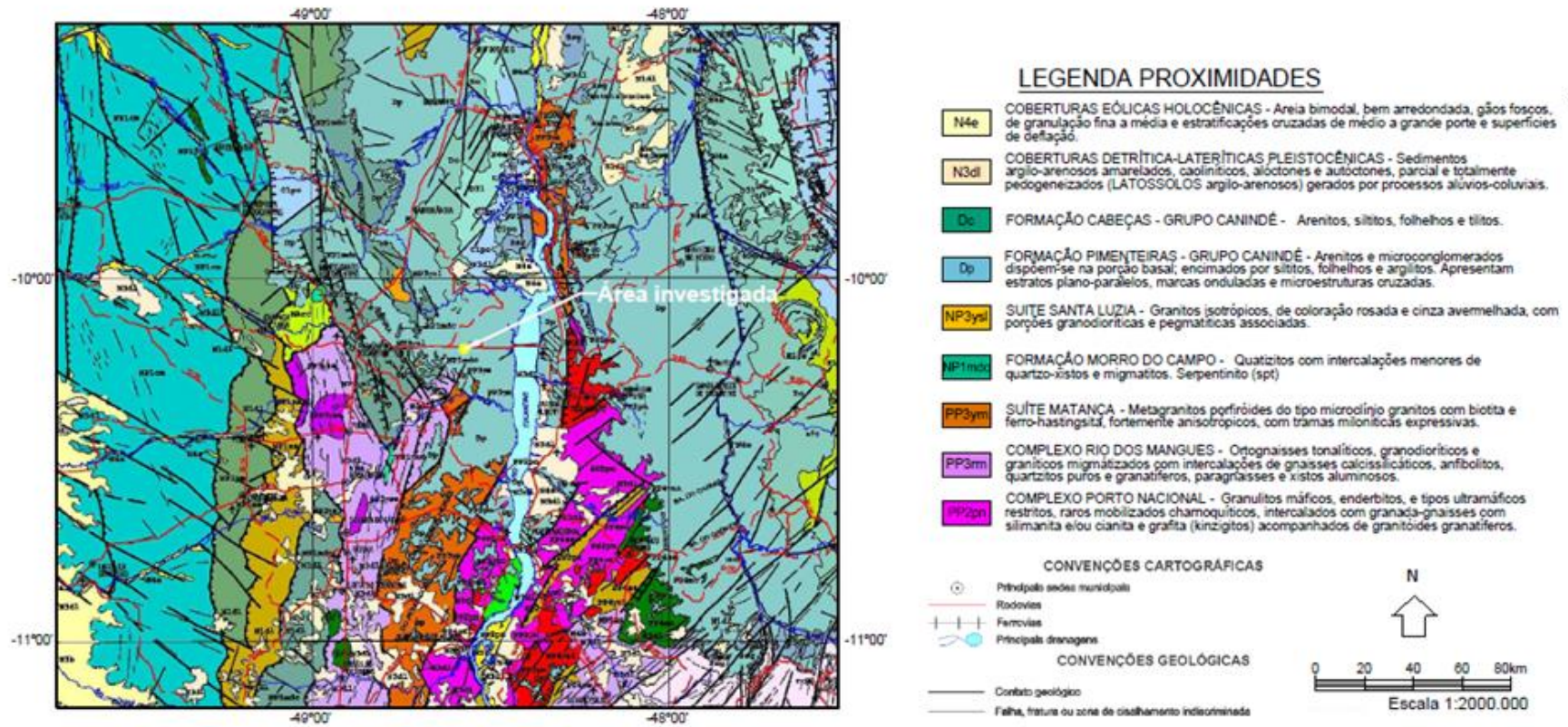
A região do acidente pertence ao Sistema Aquífero Pimenteiras que apresenta uma fraca permeabilidade, caracterizando-se como aquífero³, confinante do aquífero Serra Grande e com baixa aptidão hidrogeológica.

De acordo com as características composicionais e texturais observadas nos trabalhos realizados em campo, notou-se a presença de uma camada constituída predominantemente por silte argiloso, de coloração variegada com presença de cascalho até aproximadamente 1 metro de profundidade.

³ Um **aquífero** é uma formação geológica que, embora possa armazenar quantidades importantes de água, é de natureza semipermeável e, portanto transmite água a uma taxa muito baixa - o que inviabiliza o seu aproveitamento a partir de poços e/ou furos de captação de água.

Figura 14. Mapas das características geológicas de Porto Nacional/TO Adaptado de Engenharia de Proteção Ambiental (EPA, 2014)

Mapa Geológico de Porto Nacional/TO



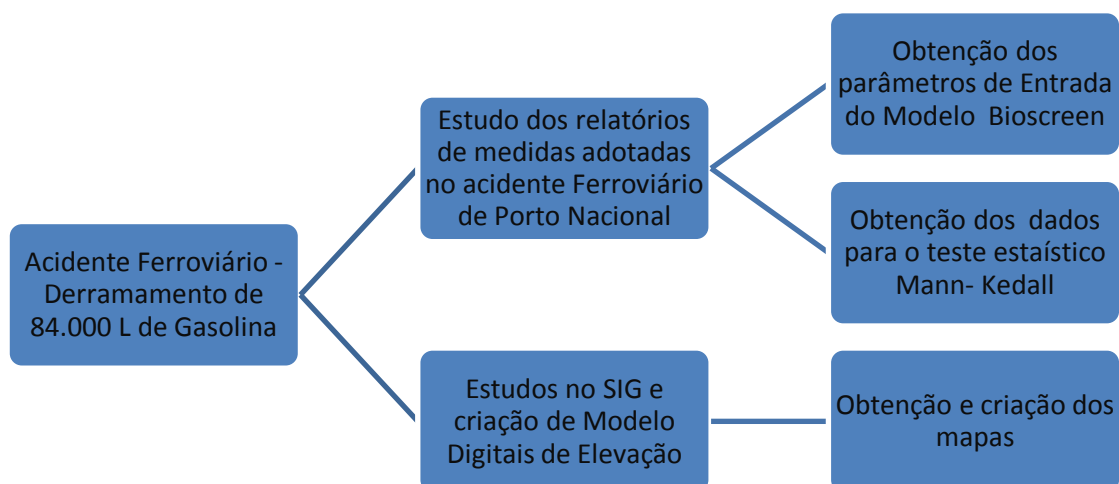
5. Metodologia

5.1. Modelo conceitual

Um Modelo Conceitual trata-se de uma representação escrita ou gráfica da situação ambiental da área em estudo onde, através das informações obtidas, são estabelecidas suposições sobre as características da fonte de contaminação, as possíveis vias de transporte dos contaminantes (meios onde pode se propagar), a distribuição espacial da contaminação e os prováveis receptores ou bens a proteger. O principal objetivo é identificar as ações prioritárias e necessárias para o apropriado gerenciamento ambiental do *site* na questão de áreas contaminadas.

O modelo conceitual foi construído, por meio do SIG (Sistema de Informações Geográficas), no qual foram localizados os poços de monitoramento implantados. Os relatórios de investigação intrusiva forneceram as informações das feições geológicas e promoveram subsidio ao cálculo dos parâmetros dos solos (Figura 15).

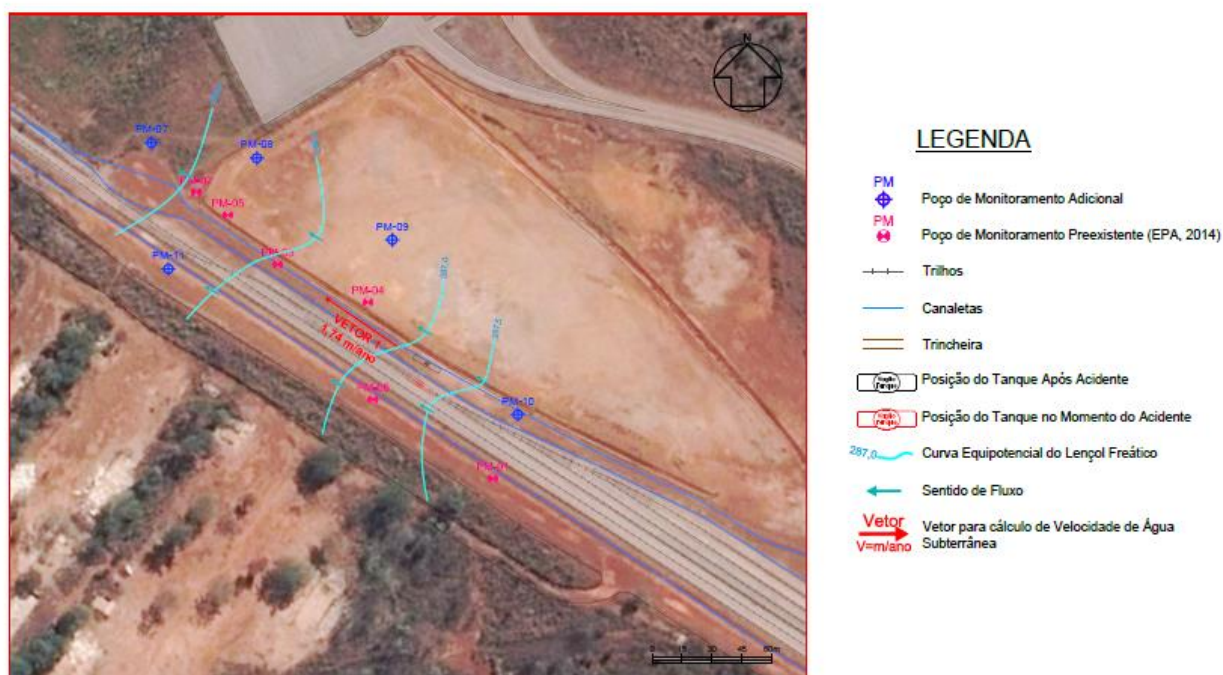
Figura 15. Modelo Conceitual - Esquemático



A Figura 16 apresenta a alocação dos poços de monitoramento da qualidade da água e solo bem como exibe o local do acidente, a curva equipotencial do aquífero e o sentido do fluxo da pluma de contaminantes.

Figura 16. Alocação dos Poços de monitoramento e curva equipotenciométrica – Adaptado de EPA, 2014.

Alocação dos Poços de Monitoramento e Curva de Equipotencia



5.1.1. Modelo matemático e computacional

A modelagem matemática de fluxo de água subterrânea e de transporte de contaminantes é uma ferramenta que auxilia na definição de medidas futuras a serem adotadas em uma determinada área contaminada. O modelo matemático representa o comportamento do sistema físico real da água subterrânea pela resolução das equações matemáticas que regem os processos atuantes (BONGANHA *et. al.*, 2007).

O principal objetivo da modelagem é a determinação do fluxo da água subterrânea e do transporte de contaminantes no aquífero, permitindo predizer como

será a evolução das plumas de contaminação no decorrer do tempo. O modelo permite ainda o estudo da evolução das medidas de remediação sugeridas, avaliando a eficiência de cada sistema em função do tempo de operação, possibilitando a escolha do método mais eficaz em relação a custo e benefício (tempo necessário para remediação).

5.1.2. Modelagem utilizando o BIOSCREEN

O BIOSCREEN é um modelo que simula a remediação de uma área contaminada por meio do processo de Atenuação Natural de hidrocarbonetos dissolvidos em locais onde ocorreu o derramamento de combustível de petróleo. O software, programado no ambiente de planilha Microsoft® Excel e baseado no modelo Analítico Domenico de transporte de soluto, tem a capacidade de simular os processos de advecção, dispersão, adsorção, e biodegradação aeróbica, bem como reações anaeróbicas (EPA, 1996).

Este modelo considera uma fonte de contaminação plana, vertical, que se infiltra totalmente no escoamento subterrâneo, como modo de simular a liberação de compostos orgânicos na água subterrânea em movimento.

A taxa de decaimento de primeira ordem para as concentrações dos contaminantes é simulada considerando os mecanismos destrutivos e não destrutivos de atenuação natural. Os mecanismos destrutivos envolvem a redução da massa dos contaminantes, que dentre eles, o mais importante é a biodegradação. Os mecanismos não destrutivos, como a advecção, a dispersão tridimensional e a sorção, resultam na redução da concentração dos contaminantes, mas, não na redução de massa.

O BIOSCREEN inclui três Tipos de modelos:

- 1) Transporte de solutos sem decomposição;
- 2) Transporte de solutos com biodegradação modelado como um processo de decaimento de primeira ordem;
- 3) Transporte de solutos com biodegradação modelado como uma reação de biodegradação "instantânea" (abordagem por modelos BIOPLUME).

O modelo BIOSCREEN busca responder a duas questões fundamentais sobre Atenuação Natural:

1. *Até que ponto a pluma contaminante dissolvida se estenderá se não houver controles de engenharia ou outras medidas de redução das zonas de contaminação?*
2. *Quanto tempo a pluma persistirá até a atenuação natural?*

Portanto, para avaliar a atenuação natural, por meio do decaimento da concentração de benzeno, como uma metodologia viável para recuperar a área contaminada com gasolina no Acidente Ferroviário em Porto Nacional/TO foi indispensável a avaliação dos processos que afetavam a distribuição e o transporte de BTEX dissolvidos na água subterrânea. Conforme explanado anteriormente, esses processos incluem a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação.

As mudanças nas concentrações do Benzeno durante a distribuição e o transporte na zona saturada podem ser representadas em balanços de massa em função do tempo. O balanço de massa é representado matematicamente pela equação de Domênico e Schwartz (1998), em fluxo no aquífero unidimensional:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{R} [D\nabla^2 - u\nabla C - \lambda C] \quad (19)$$

Onde:

C é a concentração de um contaminante dissolvido,

t é o tempo,

D é o tensor coeficiente de dispersão,

u é a velocidade da água subterrânea,

λ é o coeficiente de biodegradação,

R fator de retardo e,

Δ é o operador derivativo, $\nabla = \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x}$

A variação na concentração do contaminante com o tempo é uma função da propagação do poluente em todas as direções.

De acordo com Fernandes (2002), estas soluções habitualmente assumem que:

1. A concentração do contaminante no tempo zero é zero (isto é, $C(x,y,z,0) = 0$).
2. O aquífero é homogêneo e isotrópico, ou seja, K é constante.
3. O fluxo de água subterrânea no campo é uniforme, portanto, v_x é constante e $v_y = v_z = 0$.
4. A dispersão é Fickiana e a dispersividade longitudinal pode ser aproximada com uma dispersividade aparente constante ($D_x = \alpha_x v_x$).
5. Adsorção é um processo reversível no equilíbrio, representado por uma isoterma linear.
6. As cinéticas de biodegradação são de primeira ordem com respeito à concentração do contaminante.
7. O coeficiente da taxa de biodegradação, λ , é constante, que é uma hipótese muito influente.

Sendo assim, a determinação dos fluxos advectivos e dispersivo foi realizado por meio de simulações no modelo *Bioscreen*.

Anteriormente às simulações foi necessário realizar a calibração, por meio do *input* dos fatores do solo e hidrogeológicos, do modelo para os seguintes parâmetros: velocidade do escoamento intersticial, dispersão tridimensional e fator de retardo, conforme apresentado nas Tabelas 8, 9, 10 e 11.

A Figura 17 apresenta o módulo de entrada dos dados de simulação no *Bioscreen*.

Figura 17. Entrada de dados no Bioscreen

BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System
Air Force Center for Environmental Excellence
Version 1.4

Keesler AFB
5/24/05
Run Name

Data Input Instructions:
1. Enter value directly... or
2. Calculate by filling in grey cells below. (To restore formulas, hit button below).
Variable* — Data used directly in model.
Value* — Value calculated by model.
(Don't enter any data)

1. HYDROGEOLOGY
Seepage Velocity* Vs 467.8 (ft/yr)
or
Hydraulic Conductivity K 4.7E-04 (cm/sec)
Hydraulic Gradient i 0.048 (ft/ft)
Porosity n 0.05 (-)

2. DISPERSION
Longitudinal Dispersivity* α_{Lx} 17.0 (ft)
Transverse Dispersivity* α_{Ly} 1.7 (ft)
Vertical Dispersivity* α_{Lz} 0.0 (ft)
or
Estimated Plume Length Lp 450 (ft)

3. ADSORPTION
Retardation Factor* R 5.7 (-)
or
Soil Bulk Density rho 1.3 (kg/l)
Partition Coefficient Koc 58.9 (L/kg)
Fraction Organic Carbon foc 3.1E-3 (-)

4. BIODEGRADATION
1st Order Decay Coeff* lambda 2.2E+0 (per yr)
or
Solute Half-Life t-half 0.31 (year)
or Instantaneous Reaction Model
Delta Oxygen* DO (mg/L)
Delta Nitrate* NO3 (mg/L)
Observed Ferrous Iron* Fe2+ (mg/L)
Delta Sulfate* SO4 (mg/L)
Observed Methane* CH4 (mg/L)

5. GENERAL
Modeled Area Length* 450 (ft) L
Modeled Area Width* 400 (ft) W
Simulation Time* 5 (yr)

6. SOURCE DATA
Source Thickness in Sat.Zone* 20 (ft)
Source Zones:
Width* (ft) Conc. (mg/L)*
230 500
196 1000
50 5000
196 1000
230 500
Source Half-life (see Help):
20 20 (yr)
Inst. React. 1st Order
Soluble Mass 300000 (Kg)
In Source NAPL, Soil
7. FIELD DATA FOR COMPARISON
Concentration (g/L) .0 1080.0 811.0
Dist. from Source (ft) 0 45 90 135 180 225 270 315 360 405 450

Vertical Plane Source: Look at Plume Cross-Section and Input Concentrations & Widths for Zones 1, 2, and 3

View of Plume Looking Down

Observed Centerline Concentrations at Monitoring Wells
If No Data Leave Blank or Enter "0"

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

RUN CENTERLINE **RUN ARRAY** **Help** **Recalculate This Sheet**

View Output **View Output** **Paste Example Dataset**

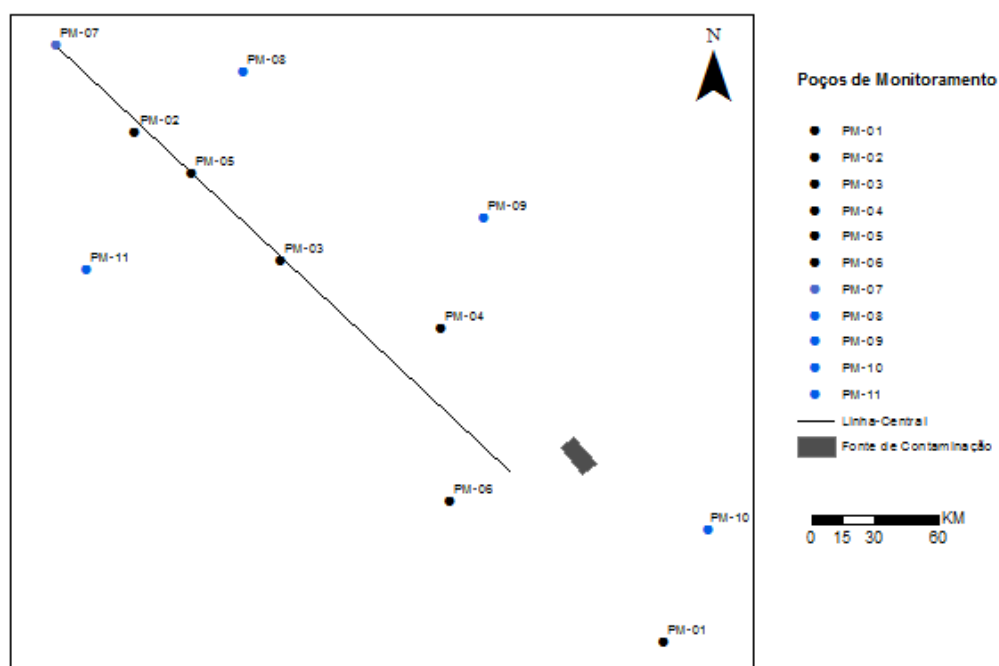
Restore Formulas for Vs, Dispersivities, R, lambda, other

Dados das análises de campo

5.1.2.1. Análises das águas subterrâneas

A empresa responsável pelo diagnóstico e remediação da área do acidente de Porto Nacional promoveu as análises e ensaios de campos, em que não houve participação da autora do trabalho de conclusão de curso. Sendo assim, os dados apresentados foram compilados dos relatórios apresentados ao IBAMA e analisados pela autora.

Para a avaliação da atenuação natural, realizou-se a análise dos Relatórios diagnóstico inicial, confirmatório e complementar. E, assim buscou-se entender o fluxo inicial dos contaminantes e obter a curva de decaimento dos poluentes sem que houvesse a intervenção humana. A Figura 19 explicita a linha central de análise das concentrações de BTEX no modelo.

Figura 18. Alocação dos poços de monitoramento

Entre os meses de julho de 2014 e novembro de 2015 foram instalados 11 (onze) poços de monitoramento, do PM-01 ao PM-011, conforme Figura 19. Realizando amostragem de água subterrânea, para análise dos compostos de BTEX e HPA. As Figuras 20 e 21 apresentam as evidências das coletas realizadas pela empresa Engenharia de Proteção Ambiental em 2015.

Figura 19. Coleta de água subterrânea**Figura 20. Medição dos compostos orgânicos voláteis nas amostras de solo**



Conforme apresentado na Tabela 6, o pH apurado na área variou de 4,20 (PM-03) a 5,37 (PM-09), com média de 4,80, caracterizando condições levemente ácidas das águas subterrâneas. De acordo com Savi *et al* (2009) o pH está relacionado aos processos de oxirredução que ocorrem no aquífero, o decréscimo do pH inibe alguns grupos de microrganismos anaeróbios, que geralmente são mais sensíveis.

Tabela 6. Medições físico-químicas de campo dos poços de monitoramento Fonte: EPA, 2015

| Ponto | NA (m) | pH | Temp °C | ORP (mV) | OD (mg/L) |
|-------|--------|------|---------|----------|-----------|
| PM-01 | 3,51 | 4,75 | 29,30 | 75,40 | 0,38 |
| PM-02 | 5,28 | 4,91 | 29,70 | 198,90 | 4,25 |
| PM-03 | 4,79 | 4,20 | 29,90 | 227,10 | 1,03 |
| PM-04 | 4,14 | 4,61 | 29,40 | 103,40 | 0,73 |
| PM-05 | 4,71 | 4,89 | 30,10 | 138,90 | 0,58 |
| PM-06 | 4,09 | 4,58 | 29,90 | 153,20 | 6,60 |
| PM-07 | 4,15 | 5,64 | 29,60 | 186,40 | 3,30 |
| PM-08 | 3,65 | 4,46 | 29,60 | 249,30 | 5,57 |
| PM-09 | 5,37 | 5,24 | 30,40 | 200,70 | 4,04 |
| PM-10 | 3,13 | 4,23 | 30,20 | 232,60 | 0,61 |
| PM-11 | 3,20 | 5,26 | 31,10 | 214,60 | 7,50 |

Verificou-se que a temperatura das águas subterrâneas variou de 29,30 °C (PM-01) a 31,10°C (PM-11) e com média de 29,33 °C. A faixa de temperatura mais apropriada para os microrganismos metabolizarem os contaminantes com eficaz ótima está entre 25 e 30 °C (TATE, 1995). Analogamente, estudos realizados pela Agencia

de Proteção Experimental EPA (1995) constatam que a atividade microbiana é bastante comprometida em temperaturas abaixo de 10 °C e acima de 45 °C.

O Potencial de Oxirredução (ORP) apresentou valores entre 75,40 mV (PM-01) a 249,30 mV (PM-08) e com uma média de 180,05 mV, para águas subterrâneas. O ORP determina a característica do ambiente quanto à fugacidade de oxigênio (redutor/oxidante), controlando inúmeros processos químicos que ocorrem na natureza. De acordo com Barros (2010) valores superiores a 250 mV são favoráveis à atuação dos microrganismos aeróbicos.

O Oxigênio Dissolvido (OD) é o elemento principal no metabolismo dos microrganismos aeróbicos que habitam as águas. Em águas subterrâneas, ocorre depleção do oxigênio, visto que não existe contato com o ar e que o O₂ é consumido na decomposição de material biológico abundante. Sob tais condições anaeróbicas, os elementos químicos existem em suas formas mais reduzidas: carbono como metano (CH₄); enxofre como gás sulfídrico (H₂S); nitrogênio como amônia não ionizável (NH₃) e amônio (NH⁴⁺) e o ferro como Fe²⁺ solúvel (GONÇALVES et. al., 2009). Dado exposto, a amostragem apresentou variação entre 0,38 mg/L (PM-01) e 7,50 mg/L (PM-11), com média de 3,14 mg/L de oxigênio dissolvido. O OD é tipicamente o primeiro aceptor de elétrons consumido na biodegradação de muitos compostos, incluindo os combustíveis derivados do petróleo. Desta forma, quando a concentração de oxigênio dissolvido diminui abaixo 0,5 mg/L os processos anaeróbicos se iniciam (USEPA, 2004).

5.1.2.2. Parâmetros Físicos: Entrada do Modelo

A condutividade hidráulica (K), parâmetros de entrada do modelo, foi obtida através dos testes de permeabilidade realizados nos poços PM-07 ao PM-10 através de testes do tipo *bail* (Teste realizado pela Engenharia de Proteção Ambiental).

O ensaio consiste em medir a recuperação do nível estático em função do tempo, cujos conceitos e a solução matemática foram desenvolvidos por HVORSLEV (1951). Portanto, o valor de condutividade hidráulica (K) médio obtido foi $4,71 \times 10^{-5}$ cm/s.

Cálculo da velocidade das águas subterrâneas

A velocidade de fluxo das águas subterrâneas foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$V = \frac{K \cdot i}{\eta_{ef}} \quad (20)$$

Onde:

V = Velocidade de fluxo das águas subterrâneas [L/T]

K = Condutividade hidráulica [L/T]

η_{ef} = Porosidade efetiva [L³/L³]

i = Gradiente hidráulico [L/L]. Calculado a partir da seguinte equação:

$$i = \frac{\Delta H}{L} \quad (21)$$

Onde:

ΔH = Variação da carga hidráulica entre os pontos 1 e 2 [L];

L = Distância em planta entre os pontos 1 e 2 [L].

A Tabela 7 apresenta os valores entrada do modelo obtido em campo e calculado através das formulações matemáticas.

Tabela 7. Cálculo dos parâmetros de entrada do modelo

| Poços | ΔH (m) | L (m) | $\Delta H/L$ | $\Delta H/L$ Médio | K Médio (cm/s) | η_{ef} (%) | V (m/s) | V (m/ano) |
|------------------|----------------|----------|--------------|-----------------------|-------------------|--------------------|----------|-----------|
| PM-10 / PM-07 | 2,154 | 228,8891 | 0,00941 | | | | | |
| PM-10 / PM-08 | 1,339 | 183,7036 | 0,00729 | 0,00587 | 4,71E-05 | 5,0 | 5,53E-08 | 1,74 |
| PM-10 / PM-11 | 0,173 | 190,0075 | 0,00091 | | | | | |

De acordo com o Plano Estadual de Recursos Hídricos do Tocantins – PERHTO (consórcio COBRAPE, OIKOS e PCI, 2009, p.121), a porosidade efetiva (η_{ef}) para esse aquífero foi definida em 5%.

5.1.3. Parâmetros de entrada do modelo

Os parâmetros de entrada do modelo foram obtidos por meio dos relatórios de diagnóstico da área de Porto Nacional ou obtidos por meio das formulações matemáticas apresentadas no trabalho.

1. Total de gasolina derramada: 84.000 l (84 m³);

A Tabela 9 apresenta o percentual dos componentes de BTEX contidos na gasolina comercial brasileira. Esses dados forneceram a base de cálculo da massa de cada elemento da fonte de contaminação.

Tabela 8. Dados dos compostos BTEX na gasolina comercial brasileira

| Composto | ^a Densidade (kg.m ⁻³) | % Gasolina * | Vol. Do composto na gasolina (m ³) | Massa na fonte (Kg) |
|---------------|--|--------------|--|---------------------|
| Benzeno | 876,5 | 0,590 | 0,496 | 434,393 |
| Tolueno | 866,9 | 3,280 | 2,775 | 2388,483 |
| Etilbenzeno | 866,9 | 1,147 | 0,963 | 835,241 |
| m,p,o- Xileno | 1741,3 | 6,376 | 5,356 | 9326,124 |

* Fonte: FERNANDES (1997)

^aHOWARD, 1990.

2. Parâmetros hidrogeológicos e do solo

A Tabela 10 fornece os parâmetros hidrogeológicos. A determinação da velocidade intersticial, calculada em pés/ano, foi obtida por meio da entrada dos parâmetros de condutividade hidráulica, gradiente hidráulica e porosidade. Os parâmetros do solo (Tabela 11) foram fornecidos nos relatórios de diagnóstico da área.

Tabela 9. Parâmetros hidrogeológicos de entrada no Bioscreen

| HIDROGEOLOGIA | | | |
|---|----------------------------|------------------------|--------------|
| Velocidade intersticial V _x | Condutividade hidráulica K | Gradiente hidráulica i | Porosidade η |
| 46,8 ft/ano | 0,0000471 cm/s | 0,01925 ft/ft | 0,5 |

Tabela 10. Parâmetros do solo de entrada no Bioscreen

| Dado de Entrada do Modelo | Consideração Realizada | Consideração Realizada Valor Utilizado | Bibliografia |
|----------------------------|---|--|--|
| Densidade do solo | | 1,3 g/cm ³ | |
| Porosidade total | Valores obtidos com base nos resultados da análise geotécnica | 0,46% | Análises geotécnicas *Empresa responsável pela remediação da área |
| Fração de carbono Orgânico | | 0,31% | |

3. Parâmetros de degradação

Os valores de biodegradação considerados foram os valores médios de aceptores de elétron sugeridos por Newell *et al.*, (1997) apresentados na Tabela 12.

Tabela 11. Parâmetros de biodegradação

| ACCEPTOR DE ELÉTRON | CONCENTRAÇÃO (mg L ⁻¹) |
|---------------------|------------------------------------|
| Oxigênio dissolvido | 5,8 |
| Nitrato | 6,3 |
| Sulfato | 24,6 |
| Metano | 7,2 |
| Fe ²⁺ | 1,6 |

Conforme estudado por Fernandes (2002), o coeficiente de retardo (R) é usado para estimar a velocidade de deslocamento do contaminante. Na ausência do co-solvente, o coeficiente de retardo para sorção linear é determinado a partir do coeficiente de distribuição, usando-se a relação:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e}$$

Onde:

ρ_b é a densidade aparente do aquífero,

K_d é o coeficiente de distribuição ($K_d = Ca/Cl_n$) e,

η_e é a porosidade efetiva.

O K_d pode ser também determinado pelo produto do coeficiente de sorção (K_{oc}) e pela fração de carbono orgânico (f_{oc}) presente no aquífero.

$$K_d = K_{oc} * f_{oc}$$

O K_{oc} foi determinado para um grande número de compostos químicos; tais valores são dependentes somente das propriedades do composto (não do tipo de solo) (FERNANDES, 2002). A Tabela 13 lista os valores de K_{oc} e respectiva solubilidade em água para os compostos BTEX.

Tabela 12. Solubilidade e K_{oc} dos compostos de BTEX

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

Cálculo de degradação de Benzeno com base no tempo de meia-vida:

No intuito de se delinear a cinética de biodegradação de compostos BTEX nas águas subterrâneas é frequentemente empregada a concepção da cinética de primeira ordem (NIELSEN et al., 1996; RASHID et al., 1999; SUAREZ e RIFAI, 1999 *apud* SCHENEIDER, 2000). ⁴A cinética de primeira ordem é assim concebida por que geralmente não é o processo biológico que determina a velocidade da reação, mas sim

⁴ NIELSEN, P.H., P.L. BJERG, P. NIELSEN, P. SMITH, AND T.H. CHRISTENSEN. **In situ and laboratory determined first-order rate constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer.** Environmental Science & Technology, n.30, p.31-37, 1996.
 RASHID M.; KALUARACHCHI. **A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expression.** Journal of Contaminant Hydrology. v.40, p.53-57, 1999.
 SUAREZ M. P.; RIFAI H. S. **Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater.** Bioremediation Journal, v.3, n.4, p.337-362, dez. 1999.
 RASHID M.; KALUARACHCHI. **A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expression.** Journal of Contaminant Hydrology. v.40, p.53-57, 1999.

a limitação de transporte de massa de contaminantes (ex.: benzeno), de nutrientes (ex.: nitrogênio e fósforo) e aceptores de elétrons (ex: oxigênio) (SCHENEIDER, 2000).

A meia-vida é o parâmetro que indica o tempo necessário para que a concentração de um determinado composto se reduza à metade de seu valor. Considerando a concentração inicial do benzeno como sendo C_0 . Assim em um primeiro decaimento temos:

$$C_1 = \frac{C_0}{2}$$

Para um número “n” de meias-vida têm-se:

$$C_n = \frac{C_0}{2^n}$$

Logo o número de meias vidas para o decaimento de um composto com concentração inicial C_0 até atingir a concentração C_n é dado por:

$$n = \frac{\log\left(\frac{C_0}{C_n}\right)}{\log 2}$$

5.1.4. Teste Mann-Kendall

O Teste Mann–Kendall, é um teste usualmente empregado para a determinação do comportamento de plumas de hidrocarbonetos, trata-se de um teste não paramétrico que pode ser usado para definir o estado evolutivo da pluma dissolvida, isto é, estável, redução, ou crescimento, baseado na tendência individual das concentrações nos poços (SCHNEIDER, 2000). Um mínimo de quatro eventos de amostragem é necessário para aplicação do método. O método se baseia na comparação entre as campanhas, atribuindo valor (-1) quando há redução nas concentrações do composto analisado, valor (0) quando a concentração se repete, e valor (1) quando há aumento. Em geral, se a soma total dos valores for negativa indica a redução da pluma do composto analisado, caso contrário aponta para aumento da pluma (SANTOS *et. al.*, 2007).

Na formulação estatística, dada uma série temporal de observações $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ Mann (1945) propôs para a hipótese nula, H_0 , que o dado de uma população

onde as variáveis aleatórias são independentes e igualmente distribuídas. Para a H_1 , hipótese alternativa, que os dados seguem uma tendência monotônica no tempo.

A hipótese nula do teste Mann-Kendall é:

$$S = \sum_{k=1}^{n_i-1} \sum_{j=k+1}^n \text{sgn}(x_j - x_k)$$

Onde:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} +1 & x > 0 \\ 0 & x = 0 \\ -1 & x < 0 \end{cases}$$

Em 1975, Kendall mostrou que S normalmente distribuído, e a média e variância de S , quando ocorrer haver valores iguais nos valores de x , são calculados pela equação abaixo:

$$E[S_i] = 0$$

$$\text{Var}[S] = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{j=1}^p t_j(t_j-1)(2t_j+5)}{18}$$

Onde p representa o número de grupos contendo valores iguais na série de dados e t_j é o número de dados com valores iguais num certo grupo j .

As formulações, portanto, mostram que em valores positivos para S têm-se a tendência positiva, ou seja, os dados crescem com o tempo. Da mesma forma, quando S é negativo, a tendência dos dados é negativa.

6. Resultados e Discussões

A simulação de transporte dos contaminantes de BTEX foi realizada considerando dois cenários, sendo o primeiro sem biodegradação (cenário mais conservador) e o segundo utilizando-se o modelo de Domenico com decaimento de primeira ordem. Neste caso, emprega o modelo de estado estacionário analítico de transporte de soluto

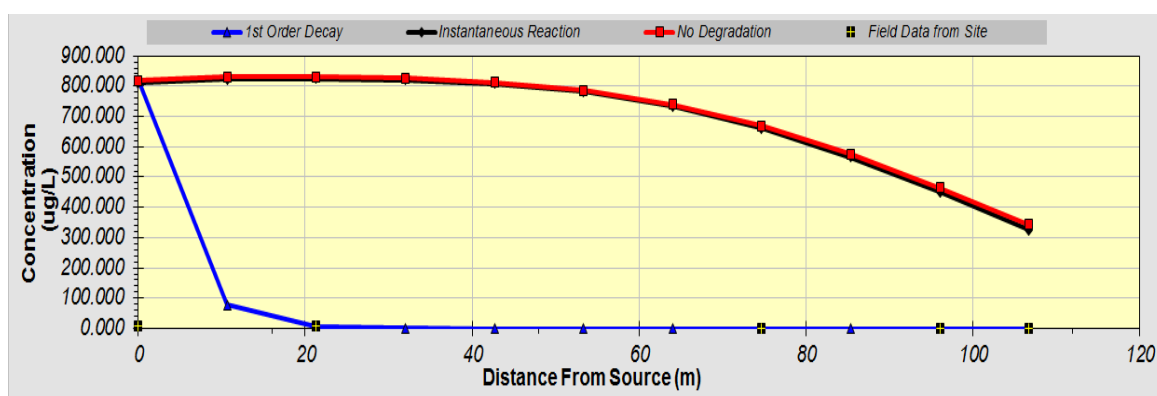
de Domenico para avaliar a dispersão do poluente, calculando os efeitos da biodegradação com o processo de decaimento de primeira ordem. Esta opção requer o uso da taxa de decaimento de primeira ordem específica para cada composto considerado no estudo, conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2. Determinação do tempo de meia-vida para o Benzeno nos poços de monitoramento

| Poço | Valor Orientador CONAMA 420/2009 (C_d) (ug/L) | Velocidade das Águas Subterrâneas (m/ano) | Concentração Inicial de Benzeno (C_0) (ug/L) | Quantidade de Meias-Vidas (n) | Meia-Vida ($t_{1/2}$) (ano) | |
|-------|---|---|--|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| | | | | | Mínimo | Máximo |
| PM-01 | 5 | 1,74 | 1310 | 8,03 | 0,31 | 1 |
| PM-02 | | | 811 | 7,34 | | |
| PM-03 | | | 104 | 4,38 | | |
| PM-04 | | | 1080 | 7,75 | | |
| PM-05 | | | 850 | 7,41 | | |
| PM-06 | | | 316 | 5,98 | | |
| PM-08 | | | 27,3 | 2,45 | | |
| PM-09 | | | 146 | 4,87 | | |
| PM-10 | | | 10000 | 10,97 | | |

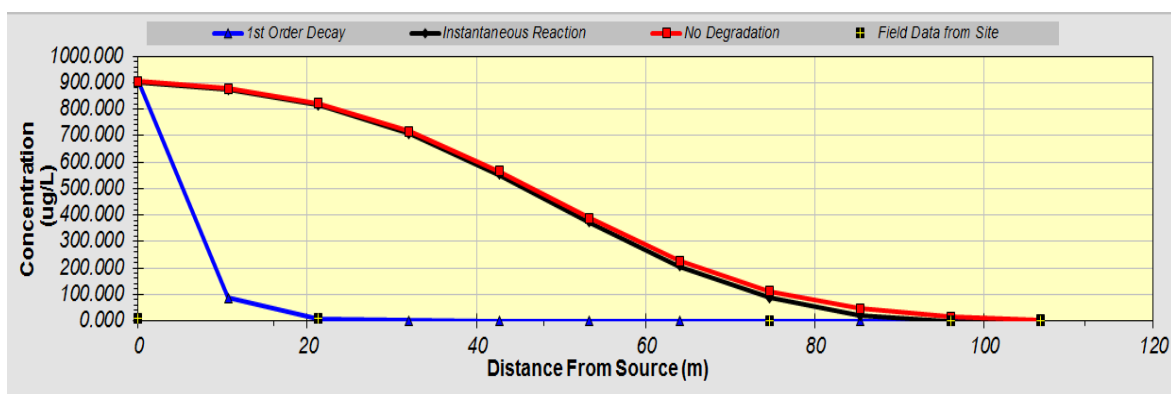
Portanto, utilizando os parâmetros de entrada do modelo *Bioscreen*, no decaimento em primeira ordem, a concentração de Benzeno é atenuada em 24 m. Quando não são considerados os efeitos da biodegradação, a redução da concentração benzeno para os limites permitidos (0,005 mg/l – Portaria 2.914/2011 Ministério da saúde) para a simulação de 10 anos não é observado a redução na concentração de Benzeno (Figura 21).

Figura 21. Curva de decaimento da concentração de Benzeno x Distância – Tempo de simulação 10 anos



Na Figura 22 é simulado o decaimento do benzeno com o tempo de simulação de 5 anos. Verifica-se que o decaimento em 1ª ordem da concentração de benzeno é o mesmo quando simulado em 10 anos, no entanto, no modelo de não degradação e de reação instantânea observa-se a atenuação em uma distancia de 90 m.

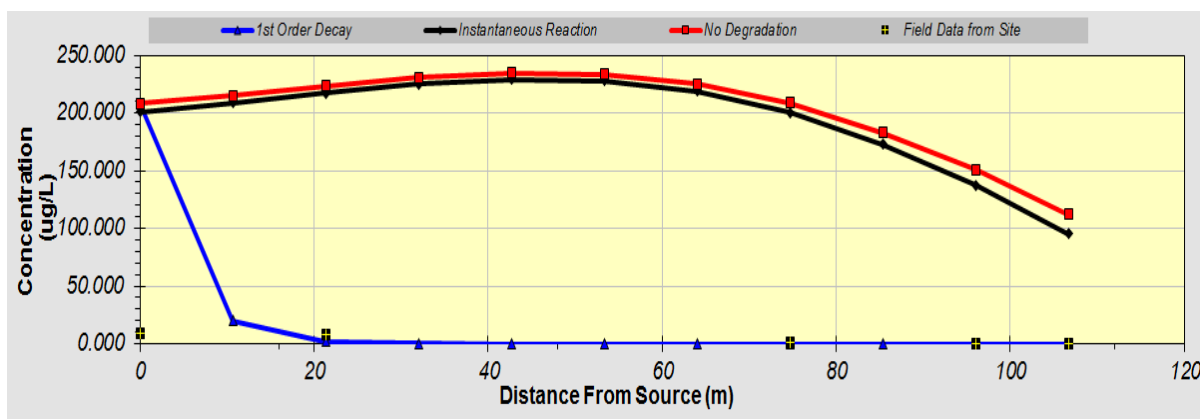
Figura 22. Curva de decaimento da concentração de Benzeno x Distância – Tempo de simulação 5 anos



Na Figura 23 é apresentada a curva de decaimento do Tolueno em função da distância. Nota-se que a concentração do Tolueno foi reduzida em uma mesma distância que a do Benzeno para ambas as simulações.

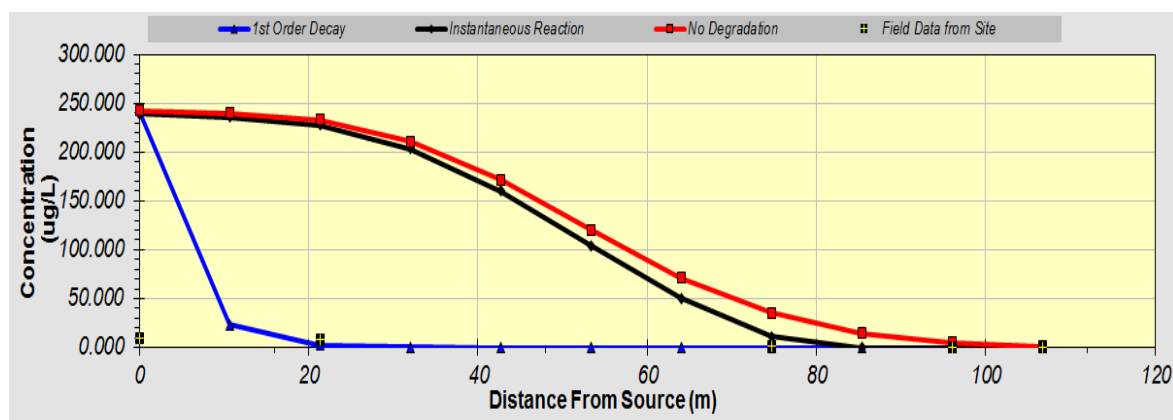
Apesar de não considerado no trabalho, a presença de etanol (gasolina comercial brasileira) atrasa mais a degradação do benzeno que a do tolueno, já que o benzeno é menos degradável nas condições anaeróbicas e isto se agrava devido à queda dos receptores de elétrons durante a degradação do etanol. A degradação do tolueno não é tão sensível à falta de receptores de elétrons.

Figura 23. Curva de Decaimento da Concentração de Tolueno X Distância – Tempo de Simulação 10 anos



Igualmente verificado no decaimento de benzeno, as concentrações de tolueno foram reduzidas a uma distância de 23 metros da fonte de contaminação. Na simulação com o tempo de 5 anos, quando não havia degradação o tolueno reduziu a concentração em uma distância de 95 m (Figura 24).

Figura 24. Curva de Decaimento da Concentração de Tolueno X Distância – Tempo de Simulação 5 anos



Da mesma forma, as Figuras 25, 26, 27 e 28 apresentam a redução da concentração do Etilbenzeno e Xilenos ao longo da linha central dos poços analisados para o tempo de simulação de 10 e 5 anos. Verifica-se que com o efeito da biodegradação, a redução da concentração aos níveis permissíveis (0,17 mg/l e 0,3 mg/l respectivamente) é alcançado aproximadamente na mesma distância.

Figura 25. Curva de Decaimento da Concentração de Etilbenzeno X Distância – Tempo de Simulação 10 anos

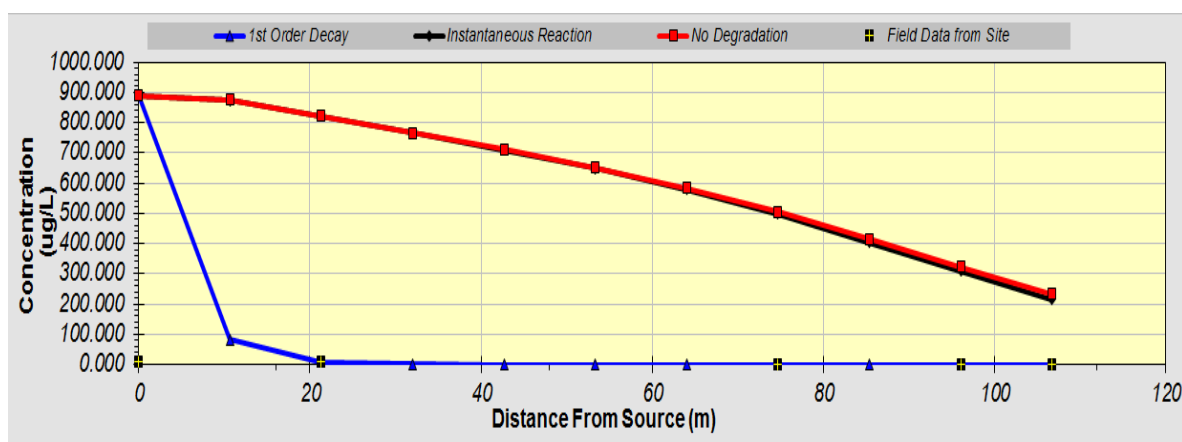


Figura 26. Curva de Decaimento da Concentração de Etilbenzeno X Distância – Tempo de Simulação 5 anos

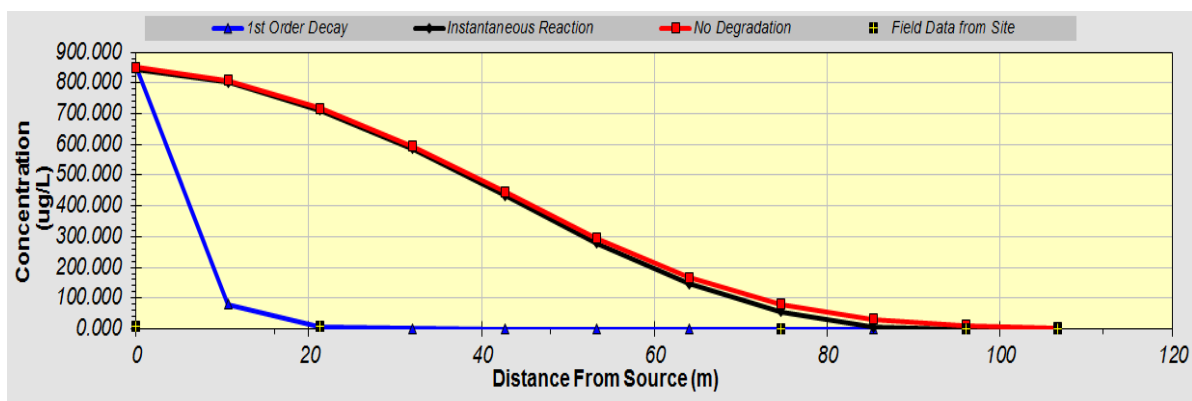


Figura 27. Curva de Decaimento da Concentração de Xilenos X Distância – Tempo de Simulação 10 anos

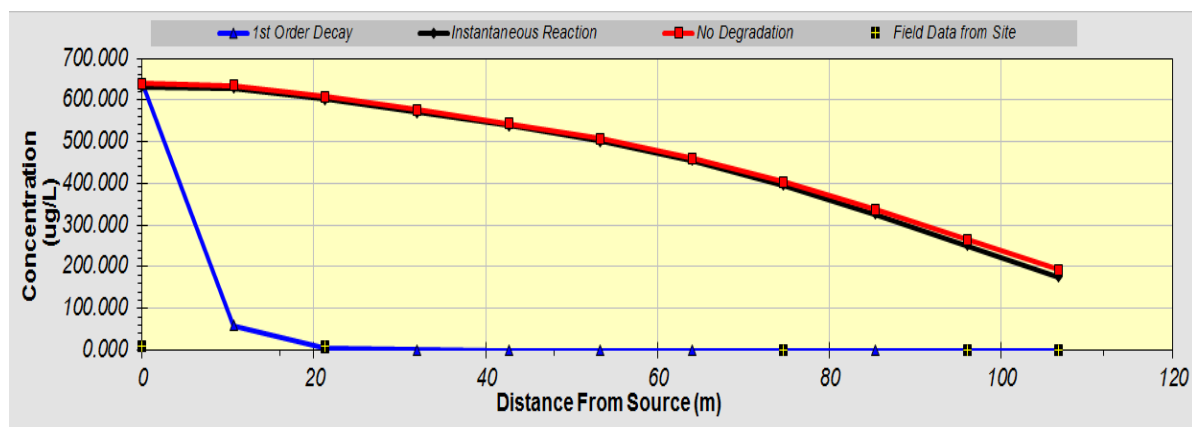
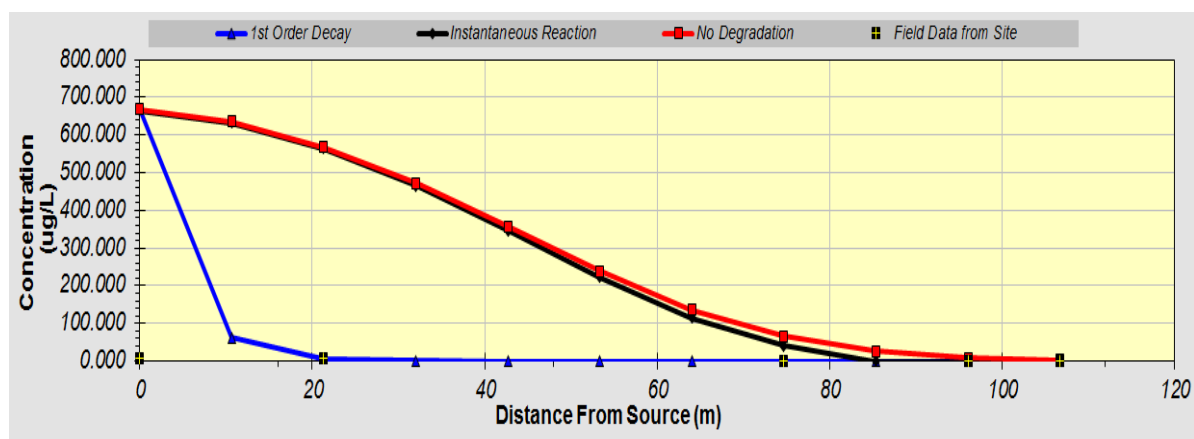
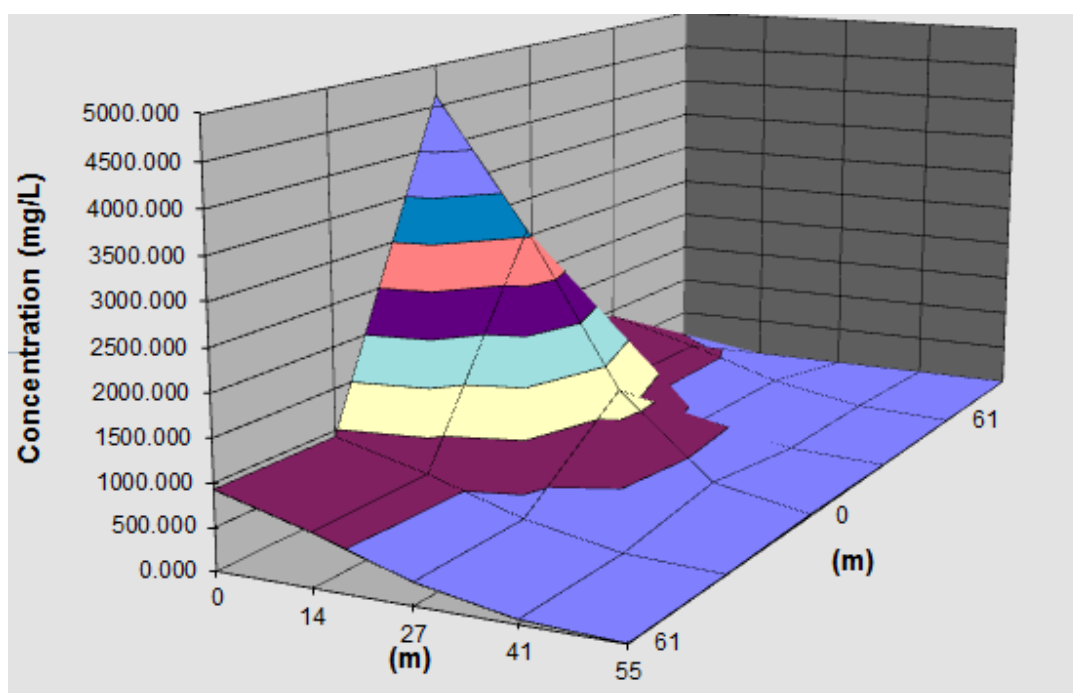


Figura 28. Curva de Decaimento da Concentração de Xilenos X Distância – Tempo de Simulação 5 anos



Sendo assim, por meio do modelo *Bioscreen* foi possível verificar redução da concentração dos contaminantes a uma distância inferior a 30 m, quando considerado a biodegradação (Figura 24). Quando o processo de biodegradação não ocorre a distância para redução da concentração aos níveis desejados duplica, considerando o tempo de simulação em 5 anos.

Figura 29. Decaimento em 1ª Ordem da concentração de BTEX em função da distância



Entretanto, para se avaliar a atenuação natural é importante que se demonstre a diminuição da massa dos contaminantes orgânicos. Essa evidência está relacionada principalmente com as transformações biológicas, ou seja, através de reações químicas de redução que ocorrem em função de processos preferencialmente anaeróbios.

Nas análises de campos, através dos monitoramentos das concentrações de BTEX nos poços PM-04, PM-05 e PM-06 verifica-se que a concentração dos compostos de Benzeno e Tolueno aumentou nos poços de monitoramento no decorrer do processo de amostragem (Figura 25 e 26). O carreamento dos contaminantes retidos nos solos devido às chuvas podem ter ocasionado o aumento da concentração nos poços.

Figura 30. Monitoramento da concentração de Benzeno nos Poço PM-04, PM-05 e PM-06

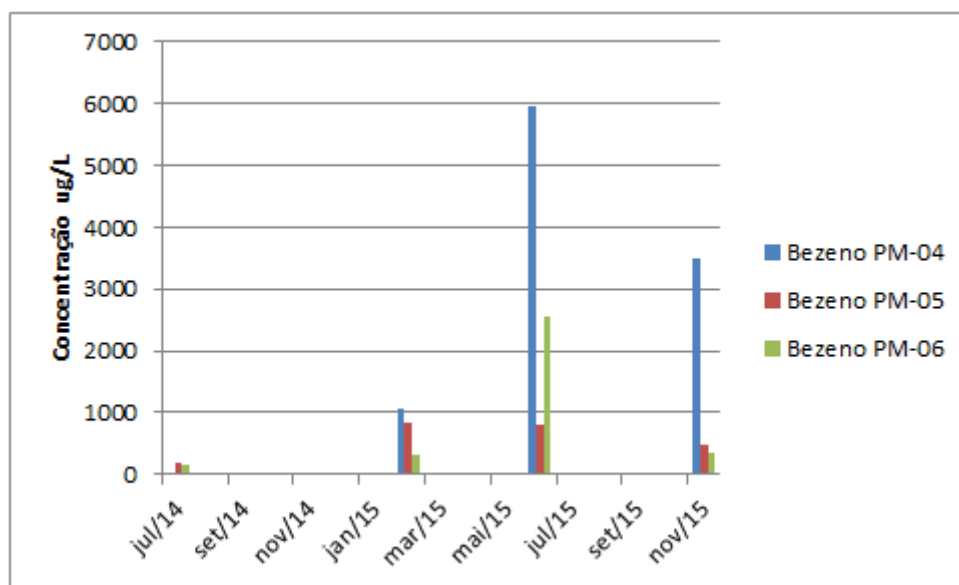
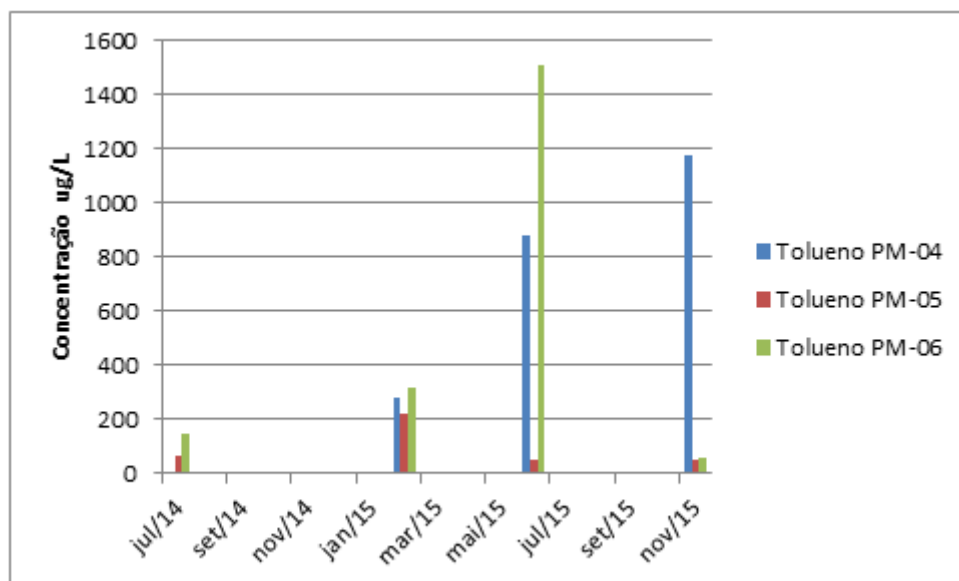


Figura 31. Monitoramento da concentração de Benzeno nos Poço PM-04, PM-05 e PM-06



Apesar disso, é possível inferir que as plumas de BTEX continuam avançando no sentido do fluxo da água subterrânea, e os fluxos de massa aumentando. Isto demonstra que dentre os processos de decaimento das concentrações, as taxas de advecção, dispersão e sorção ainda são maiores que as taxas de biodegradação.

Neste contexto, para análise de tendência temporal, ou seja, da ocorrência da expansão da pluma dos compostos de Benzeno e Tolueno foi realizado a avaliação por meio do Teste Mann-Kendall. A Figura 28 apresenta o *input* dos dados de concentração para o Benzeno e Tolueno do PM-04, expostos também na Tabela 13 para o benzeno e Tabela 14 para o Tolueno.

Figura 32. Teste estatístico Mann-Kendall

| State of Idaho Department of Environmental Quality Remediation Program | | Mann-Kendall Statistical Test Version 2 10/22/02 | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|--|--|
| <p>Instructions: To use the spreadsheet, provide at least four rounds and up to ten rounds of data. Enter the data in cells with yellow background. Output is presented in blue background cells. Use consistent concentration units. All non-detect values should be assigned a single value, less than the detection limit, even if the detection limit varies over time. The spreadsheet contains several error checks and a data entry error may cause "DATA ERR" to be displayed. Dates that are not consecutive will show an error message and will not display the test results. The spreadsheet tests the data for both increasing and decreasing trends at 80% and 90% confidence levels. If an increasing or decreasing trend is not present, use the additional coefficient of variation (CV) test for stable and non-stable conditions, as proposed by Wiedemeier, et al (2000), <i>Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation</i>, AFCEE, San Antonio, Texas, January 2000. Clicking the PRINT button will print both the data analysis sheet and the plot of concentration trends.</p> <p>This spreadsheet is adapted from State of Wisconsin DNR, Remediation and Redevelopment Program Form 4400-215 (2/2001), developed by George Mickelson.</p> | | | | | | | |
| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | | Site ID = | | Well Number = DO-4 | |
| Event Number | Compound | Benzene | Toluene | Ethylbenzene | Total Xylenes | Naphthalene | MTBE |
| Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 4.32 | 2.64 | | | | |
| 2 | 01/fev/15 | 1,310.00 | 307.00 | | | | |
| 3 | 01/jun/15 | 1,150.00 | 7.59 | | | | |
| 4 | 01/nov/15 | 323.00 | 18.40 | | | | |
| 5 | | | | | | | |
| 6 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | |
| 8 | | | | | | | |
| 9 | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | |
| Mann Kendall Statistic | S | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Number of Rounds | n | 4 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Average | | 696.83 | 83.91 | Not Applicable | Not Applicable | Not Applicable | Not Applicable |
| Standard Deviation | | 632.63 | 148.87 | Not Applicable | Not Applicable | Not Applicable | Not Applicable |
| Coefficient of Variation (CV) | | 0.91 | 1.77 | Not Applicable | Not Applicable | Not Applicable | Not Applicable |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | No Trend | No Trend | n<4 | n<4 | n<4 | n<4 |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend | n<4 | n<4 | n<4 | n<4 |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | CV ≤ 1 STABLE | CV > 1 NON-STABLE | n<4 | n<4 | n<4 | n<4 |
| Error Check, Blank if no Errors Detected | | | | n < 4 | n < 4 | n < 4 | n < 4 |
| Data Entry By = | A. A. | Date = | 01/nov/15 | Checked By = | Priscila Nascimento | | |
| Concentration Units = | mg/L | | | | | | |

Tabela 13. Amostragem dos poços de Monitoramento nos períodos de Agosto de 2014 a novembro de 2015 para o Benzeno

| | Bezeno | | | | | | | | | |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | PM-01 | PM-02 | PM-03 | PM-04 | PM-05 | PM-06 | PM-07 | PM-08 | PM-09 | PM-10 |
| jul/14 | 4.32 | <1 | <1 | 11.2 | 187 | 145 | <1 | <1 | <1 | NC |
| fev/15 | 1310 | 811 | 104 | 1080 | 850 | 316 | <1 | 27.3 | 146 | 10000 |
| jun/15 | 1150 | 2.8 | 39.7 | 5950 | 803 | 2560 | <1 | 1.37 | 2730 | 946 |
| nov/15 | 323 | 5.12 | 2.25 | 3480 | 466 | 336 | <1 | 26.2 | 1140 | NC |

Tabela 14. Amostragem dos poços de Monitoramento nos períodos de Agosto de 2014 a novembro de 2015 para o Tolueno

| | Tolueno | | | | | | | | | |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | PM-01 | PM-02 | PM-03 | PM-04 | PM-05 | PM-06 | PM-07 | PM-08 | PM-09 | PM-10 |
| ago/14 | 2.64 | <1 | <1 | 9.28 | 68.5 | 145 | <1 | <1 | <1 | NC |
| fev/15 | 307 | 245 | 2.3 | 283 | 220 | 316 | <1 | 34.4 | 72.2 | 6270 |
| jun/15 | 7.59 | <1 | <1 | 879 | 52.1 | 1510 | <1 | 1.62 | 1400 | 1550 |
| nov/15 | 18.4 | <1 | <1 | 1180 | 52.2 | 55.3 | <1 | 37.4 | 1170 | 0 |

O comportamento da pluma foi examinado em função da variação do valor estatístico Mann-Kendall (S). Para valores de S maiores que zero o modelo mostra uma tendência de aumento de concentração na região analisada (que pode ser um poço ou um conjunto de poços), e, portanto, uma tendência de crescimento da pluma. Valores negativos de S podem ser interpretados como uma tendência de encolhimento da pluma. Se S for nulo é considerado que não existem hipóteses de tendência, e neste caso, deve ser analisado o coeficiente de variação. Se o coeficiente de variação (razão entre o desvio padrão e a média aritmética dos fluxos de massa de cada evento) for menor ou igual a um, a pluma apresenta comportamento estacionário (SCHNEIDER, 2000).

Figura 33. Tendências concentração PM-01

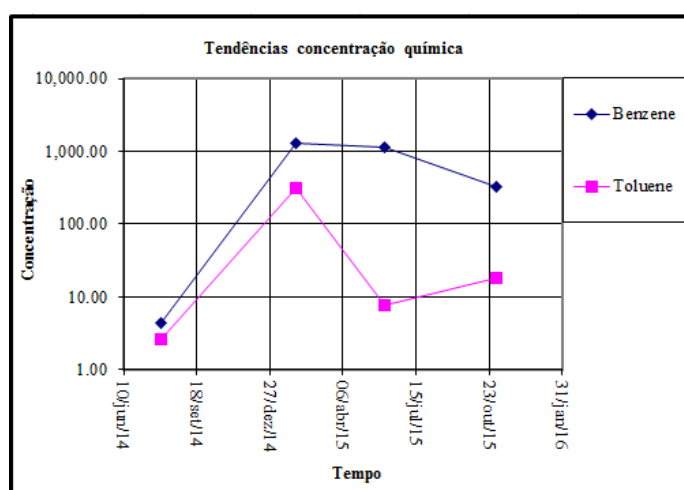


Figura 34. Resultados obtidos PM-01

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 4.32 | 2.64 |
| 2 | 01/fev/15 | 1.310.00 | 307.00 |
| 3 | 01/jun/15 | 1.150.00 | 7.59 |
| 4 | 01/nov/15 | 323.00 | 18.40 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic S = | | 0 | 2 |
| Number of Rounds n = | | 4 | 4 |
| Average = | | 696.83 | 83.91 |
| Standard Deviation = | | 632.63 | 148.87 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 0.91 | 1.77 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, if No Trend Exists at 80% Confidence Level | | CV <= 1 STABLE | CV > 1 NON-STABLE |

Figura 35. Tendências concentração PM-02

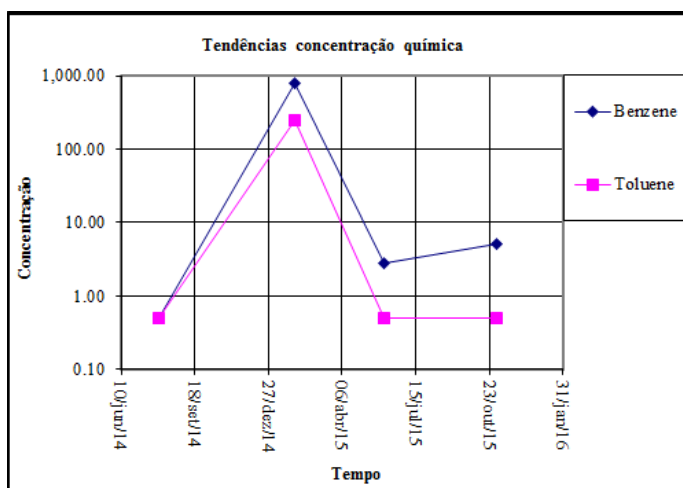


Figura 36. Resultados obtidos PM-02

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 0.50 | 0.50 |
| 2 | 01/fev/15 | 811.00 | 245.00 |
| 3 | 01/jun/15 | 2.80 | 0.50 |
| 4 | 01/nov/15 | 5.12 | 0.50 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic | | S = 2 | -1 |
| Number of Rounds | | n = 4 | 4 |
| Average = | | 204.86 | 61.63 |
| Standard Deviation = | | 404.10 | 122.25 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 1.97 | 1.98 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | CV > 1 NON-STABLE | CV > 1 NON-STABLE |

Figura 37. Tendências concentração PM-03

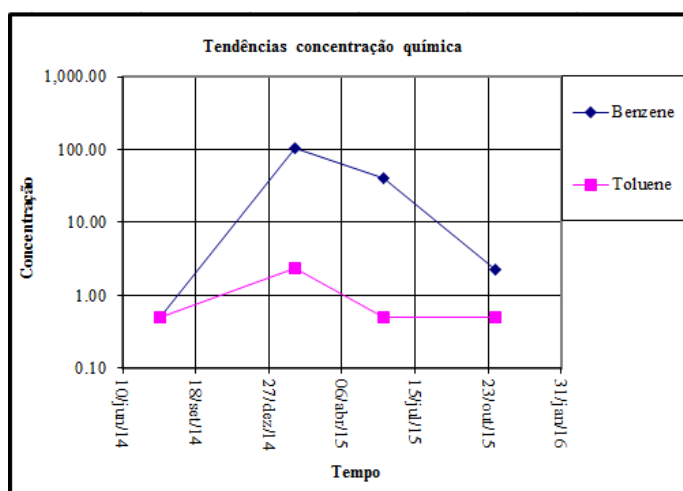


Figura 38. Resultados obtidos PM-03

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 0.50 | 0.50 |
| 2 | 01/fev/15 | 104.00 | 2.30 |
| 3 | 01/jun/15 | 39.70 | 0.50 |
| 4 | 01/nov/15 | 2.25 | 0.50 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic | | S = 0 | -1 |
| Number of Rounds | | n = 4 | 4 |
| Average = | | 36.61 | 0.95 |
| Standard Deviation = | | 48.43 | 0.90 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 1.32 | 0.95 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | CV > 1 NON-STABLE | CV <= 1 STABLE |

Figura 39. Tendências concentração PM-04

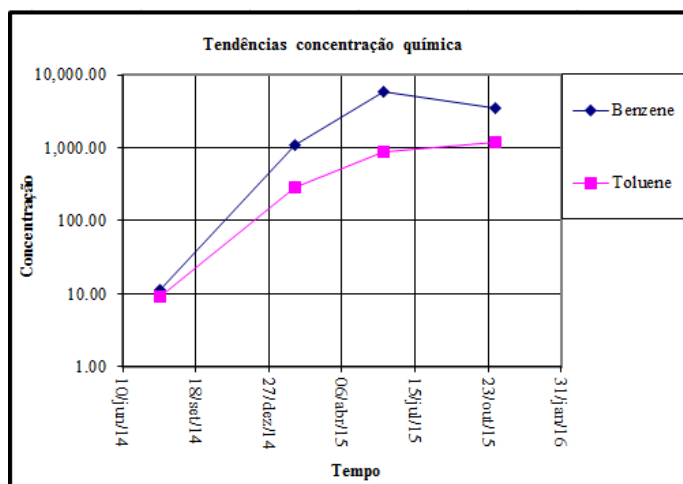


Figura 40. Resultados obtidos PM-04

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 11.20 | 9.28 |
| 2 | 01/fev/15 | 1,080.00 | 283.00 |
| 3 | 01/jun/15 | 5,950.00 | 879.00 |
| 4 | 01/nov/15 | 3,480.00 | 1,180.00 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic | | S = 4 | 6 |
| Number of Rounds | | n = 4 | 4 |
| Average = | | 2630.30 | 587.82 |
| Standard Deviation = | | 2646.10 | 536.37 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 1.01 | 0.91 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | INCREASING | INCREASING |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | INCREASING |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | NA | NA |

Figura 41. Tendências concentração PM-05

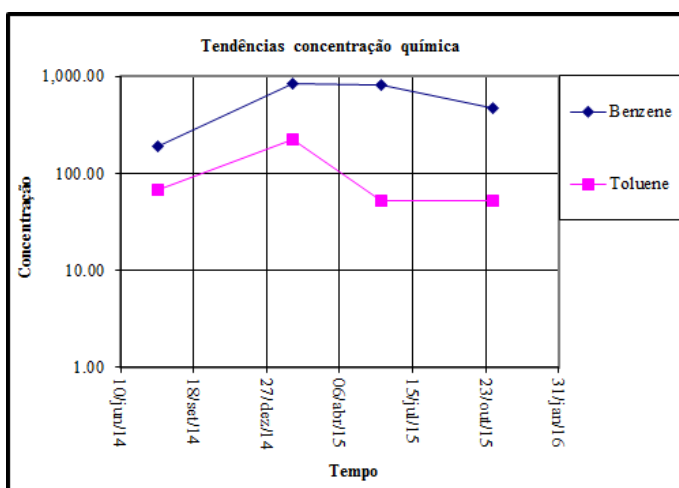


Figura 43. Tendências concentração PM-06

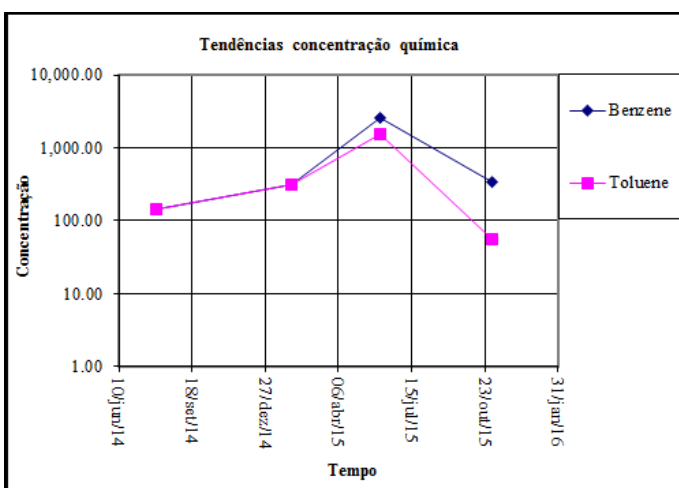


Figura 45. Tendências concentração PM-08

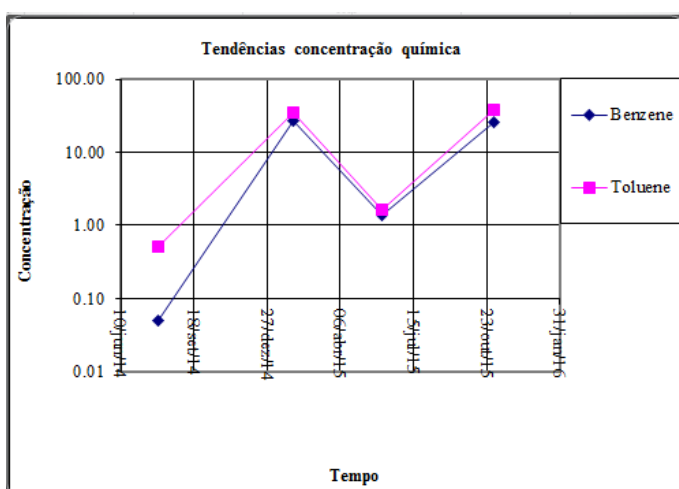


Figura 42. Resultados obtidos PM-05

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 187.00 | 68.50 |
| 2 | 01/fev/15 | 850.00 | 220.00 |
| 3 | 01/jun/15 | 803.00 | 52.10 |
| 4 | 01/nov/15 | 466.00 | 52.20 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic | S = | 0 | -2 |
| Number of Rounds | n = | 4 | 4 |
| Average = | | 576.50 | 98.20 |
| Standard Deviation = | | 310.93 | 81.56 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 0.54 | 0.83 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | CV ≤ 1 STABLE | CV ≤ 1 STABLE |

Figura 44. Resultados obtidos PM-06

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 145.00 | 145.00 |
| 2 | 01/fev/15 | 316.00 | 316.00 |
| 3 | 01/jun/15 | 2,560.00 | 1,510.00 |
| 4 | 01/nov/15 | 336.00 | 55.30 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic | S = | 4 | 0 |
| Number of Rounds | n = | 4 | 4 |
| Average = | | 839.25 | 506.58 |
| Standard Deviation = | | 1150.36 | 677.63 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 1.37 | 1.34 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | INCREASING | No Trend |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | NA | CV > 1 NON-STABLE |

Figura 46. Resultados obtidos PM-08

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 0.05 | 0.50 |
| 2 | 01/fev/15 | 27.30 | 34.40 |
| 3 | 01/jun/15 | 1.37 | 1.62 |
| 4 | 01/nov/15 | 26.20 | 37.40 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic | S = | 2 | 4 |
| Number of Rounds | n = | 4 | 4 |
| Average = | | 13.73 | 18.48 |
| Standard Deviation = | | 15.05 | 20.16 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 1.10 | 1.09 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | No Trend | INCREASING |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | CV > 1 NON-STABLE | NA |

Figura 47. Tendências concentração PM-09

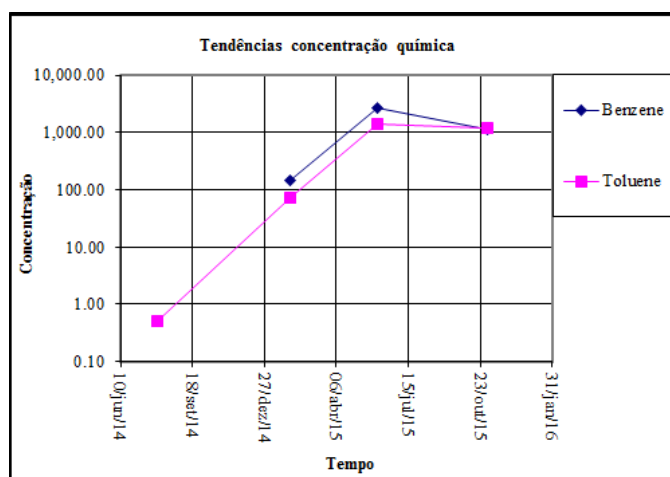


Figura 48. Resultados obtidos PM-09

| Site Name = Porto Nacional | | City = Porto Nacional | |
|--|----------------------------------|--|--|
| Compound | | Benzene | Toluene |
| Event Number | Sampling Date (most recent last) | Concentration (leave blank if no data) | Concentration (leave blank if no data) |
| 1 | 01/ago/14 | 0.00 | 0.50 |
| 2 | 01/fev/15 | 146.00 | 72.20 |
| 3 | 01/jun/15 | 2.730.00 | 1.400.00 |
| 4 | 01/nov/15 | 1.140.00 | 1.170.00 |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |
| 9 | | | |
| 10 | | | |
| Mann Kendall Statistic S = | | 4 | 4 |
| Number of Rounds n = | | 4 | 4 |
| Average = | | 1004.00 | 660.68 |
| Standard Deviation = | | 1257.21 | 727.59 |
| Coefficient of Variation (CV) | | 1.25 | 1.10 |
| Trend ≥ 80% Confidence Level | | INCREASING | INCREASING |
| Trend ≥ 90% Confidence Level | | No Trend | No Trend |
| Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level | | NA | NA |

As Figuras 28 a 43 apresentam os resultados do Teste Mann-Kendall para os poços de monitoramento PM-01, PM-02, PM-03, PM-04, PM-05, PM-06, PM-08 e PM-09. Não foram analisados por meio do teste os poços PM-07 e PM-10, sendo que para o primeiro caso a concentração dos compostos de Benzeno e Tolueno apresentavam valores dentro do limite orientador e para o segundo caso não foi amostrado o mês de fevereiro (são necessárias ao menos 4 amostras no teste estatístico).

Não foram observados tendência de evolução ou decréscimo na concentração de benzeno nos poços PM-01, PM-02, PM-03, PM-05 e PM-08 com o nível de confiança de 80%. Nos poços PM-04, PM-06 e PM-09 verificou-se a tendência de crescimento da pluma de benzeno.

Por outro lado, quando se refere às tendências do Tolueno, não foram observados tendências nos PM-01, PM-02, PM-03, PM-05 e PM-06. Nos poços PM 04, PM-08 e PM-09 foram observados a tendência de expansão da pluma de Tolueno.

Sendo assim, são necessários mecanismos complementares à Atenuação Natural para controlar o movimento de plumas (contaminantes), tratar águas subterrâneas.

7. Conclusões

Os mecanismos da atenuação natural foram estudados neste trabalho para avaliar o emprego da tecnologia na redução das concentrações de contaminantes no acidente ferroviário de Porto Nacional/TO.

Considerando o custo e grau de intervenção na área, a remediação natural foi incorporada às estratégias de recuperação da área degradada. Entretanto, para a eficácia da metodologia são necessários que sejam feitas análises e diagnósticos no local em que será proposta a ferramenta. Neste sentido, o uso de *softwares* de modelagem aliado às avaliações das características físicas da região pode representar um auxílio na decisão da metodologia de remediação a ser empregada. Verifica-se por meio deste estudo que o uso da atenuação natural não é uma metodologia apropriada para a redução das concentrações de BTEX deste acidente em Porto Nacional.

Esta conclusão foi obtido após a realização de análises por meio do modelo de Atenuação natural *Bioscreen* e do teste estatístico de Mann-Kendall. No quais, observou-se que embora a concentração dos BTEX, especialmente o Benzeno, reduzisse espacialmente ao longo da linha central essa diminuição pode estar relacionado à expansão da pluma de contaminante e não aos processos de biodegradação, o teste Mann-Kedall corrobora com esta possibilidade.

Neste contexto, dentre as medidas para a remediação da área degradada, propõem-se a injeção controlada de ar e de nutrientes em períodos pontuais, para que seja favorecido o processo de biodegradação aeróbico, além do monitoramento dos processos.

Recomenda-se, em continuidade do trabalho, a construção de um modelo matemático em software mais robusto (Modflow), simulando a interação do contaminante com o solo e a água subterrânea e, além disso, seja que considerado as peculiaridades do combustível brasileiro, para simular o transporte e a transformação dos hidrocarbonetos de petróleo em presença do etanol.

Referências

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - Poluição das águas: Terminologia - NBR 9896. Rio de Janeiro, 1993.
- ALMEIDA, J.R.. **Modelo Bioscreen para simulação de contaminação de BTEX**. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias, 2007, Salvador.. Salvador: IBAPE/BA, 2007. v. 1. p. 12-20.
- ANDRADE, J. de A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F.. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados**. *Eclética química*, v. 35, n. 3, p. 17-43, 2010.
- FONINI A., ROJAS J. W. J., **Técnicas Empregadas na Remediação de Solos Contaminados**, ANAIS COBRAMSEG/SBMR/GEOJOVEM. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2006.
- AYOADE, J. O. **Introdução à climatologia para os trópicos**. Editora Bertrand Brasil, Rio de Janeiro, 2003.
- AZAMBUJA, E.; CANCELIER, D. B., NANNI, A. S.. 2000, **Contaminação do solo por LNAPL: Discussão sobre o diagnóstico e remediação**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- BEDIENT, P. B., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J., 1994, “**Ground Water Contamination: Transport and Remediation**”. Prentice-Hall PTR, NEW JERSEY.
- BOOPATHY, R. 2000. **Factors limiting bioremediation technologies**. *Bioresource Technology*, 74: 63-67.
- BRANDÃO, S. L., LIMA S. C., **ph e Condutividade Elétrica em Solução do Solo, em áreas de pinus e cerrado na chapada, em Uberlândia (mg)**. *Caminhos de geografia - revista online programa de pós-graduação em geografia*. 2002.
- BONGANHA, C. A.; GINGUER, N.; PEREIRA, S. Y.; OLIVEIRA, L. C.; RIBEIRO, M. L.; **Conceitos e fundamentos da modelagem matemática para o gerenciamento de recursos hídricos subterrâneos**. *Revista Analytica*. São Paulo, v.30; 2007.
- CAVALCANTE E. H., **Notas de Aula - Mecânica dos Solos II**, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju – SE, 2006.
- CALZA, A., MATA-LIMA, H., BENASSI, R., **Estudo da contaminação do Solo e água subterrânea por benzeno na região do Barueri (SP)**. *Revista Hipótese*, Itapetininga, v.1, n.3. p.6-64, 2015.
- CAMPOS, Luccas Cassimiro. 2013. **Modelagem do escoamento de fluidos em meios porosos utilizando a estrutura de dados Autonomous Leaves Graph**. Dissertação de mestrado, Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.
- CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e Suas Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 6ª edição, 1996. 234p

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas**. 2001.

COCHRANE E., R., **Modelagem teórica de aspectos hidrodinâmicos da tecnologia de extração multifásica**. Dissertação (mestrado) – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

CORDAZZO, J., 2000, **Modelagem e simulação Numérica do derramamento de gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). UFSC, Florianópolis, 108p.

CORRER, C. J., **Tratamento in situ de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio**, Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Londrina, 2008. 79p

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A.; FERNANDES, M. **Cosolvency Effect in Subsurface Systems Contaminated with Petroleum Hydrocarbons and Ethanol**. Water Reserch. v.38, n.6, p. 1449-1456, 2004. In Press.

DAL PIAN, Luiz Fernando. **Mídia impressa e meio ambiente: um estudo da cobertura da mortalidade de peixes no estuário do Rio Potengi**. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento e Meio Ambiente). UFRN, Natal, RN, 2011.

DE PAULA SILVA, Bárbara Chiodeto et al. **Efeito da sorção no transporte de contaminantes orgânicos em solos argilosos**.

DE SÁ CARNEIRO, Manuel Sérgio. **INTRODUÇÃO À QUÍMICA ORGÂNICA**. 2010.

DEON, Maitê Carla et al. **Biorremediação de solos contaminados com resíduos oleosos através de bioaugmentação e atenuação natural**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 33, n. 1, p. 73-82, 2012.

DEXTER, A. R. **Advances in Characterization of Soil Structure**. Soil & Tillage Research, 11:199-238, 1988.

EPA. AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL, ESTADOS UNIDOS. **Um Guia do Cidadão para Oxidação Química**. EPA 542-F-01-013, 2001.

FELTRACO, J., **Remediação de Ambientes Contaminados com Hidrocarbonetos por Micro-organismos**. Trabalho de Conclusão de Graduação. UFRGS.53 p. 2015.

FERNANDES, M., 1997. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados com Gasolina**. Dissertação de Mestrado, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina.

FINEZA, A. G., 2008, **Avaliação da contaminação de águas subterrâneas por cemitérios: Estudo de caso de Tabuleiro – MG**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). UFV, Viçosa, 63p.

FONSECA, S. A. R. DA, 2009. **Análise de estratégias de contigência ao derramamento de óleo: Estudo de caso do campo de Golfinho**, Espírito Santo-Brasil. Monografia (Bacharelado em Oceanografia). UFES, Vitória-ES, 99p.

FORTUNATO, Janaina Mara et al. **Caracterização da contaminação por metais pesados em área de mangüezal, Município de Santos (SP)**. Revista do Instituto Geológico, v. 33, n. 1, p. 57-69, 2012.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979) “**Groundwater**” Prentice Hall Inc.

GOMES, G. L. **Estimativa dos perfis de permeabilidade e de porosidade utilizando rede neural artificial**. (Dissertação de mestrado) – Centro de Geociências, Belém, UFPA, 2002.

GONÇALVES, C.; CRUZ, L. T. M.; SILVÉRIO, P. F.. **Soluções rastreáveis e estáveis para determinação de oxigênio dissolvido em águas subterrâneas: melhoria da qualidade técnica dos resultados de campo**. Águas Subterrâneas, v. 1, 2009.

GOTTARDO, E.. **Geoprocessamento e integração de dados geológicos e aerogeofísicos para avaliação de favorabilidade mineral de depósitos auríferos em veios na região de Porto Nacional (TO)**. 2003.

HANSEN, É, **Tecnologias de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos**, Trabalho de Conclusão de Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química. 40p. 2013.

HVORSLEV, M. J. **Time lag and soil permeability in ground water observations**. Buletim Army Corps of Engineers Waterway Experimentation Station, U. S. n. 36, 1951.

HUTCHINS, S. R., 1991a. **Optimizing BTEX biodegradation under denitrifying conditions**. Environmental Toxicology and Chemistry, 10:1437-1448.

KAGEYAMA, Paulo Yoshio et al. **Restauração da Mata Ciliar-Manual para recuperação de áreas ciliares e microbacias**. 2001.

KNOP, A., 2005. **Comportamento liners atacados quimicamente**. Exame de qualificação de Doutorado PPGEC/UFGRS. 145p.

KULKAMP, Marivania Scremin et al. **Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol**. 2003.

LEÃO, M. F., OLIVEIRA, E. C., DEL PINO, J. C., **Análises de água: Um estudo sobre os métodos e parâmetros que garantem a potabilidade dessa substância fundamental para a vida**. Revista Destaques Acadêmicos, CETEC/UNIVATES., Vol. 6, N. 4, 2014.

MACKAY, D. & CHERRY, J. A., 1989. **Groundwater contamination: Pump and treat remediation**. Environmental Science & Technology, 23:7-13.

MARIANO AP, ANGELIS DF & BONOTTO DM (2007). **Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel**. Engenharia Sanitária Ambiental 12: 296-304.

MARTINS, Cátia de Paula et al. **Construção, instrumentação e monitoramento de um lisímetro in situ para avaliação da biodegradação de benzeno e tolueno em solo residual de gnaïsse**. 2010.

MENDES, R., 1993. **Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores**. Revista da Associação Médica do Brasil, 39:249-256.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 2.914 de 2011.

NATIONAL GROUND WATER ASSOCIATION, 1995. **Introduction to Risk-Based Corrective Action (RBCA) Process and Exposure/Risk Decision Support System (DSS)**. HOUSTON, TEXAS.

OLIVEIRA, L. I.; LOUREIRO, C. O. **Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar**. In: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2000.

OLIVEIRA, F. J. S. **Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru**. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PAULA, Sabrina Nolasco Carvalho de. **Do Ambiente-natureza à visão holística: os caminhos da relação do ser humano com o meio ambiente**. Monografia (2009). Universidade Federal do Espírito Santo

PINTO, MN. (ed.). **Cerrado: caracterização, ocupação e perspectivas**, 2. ed., -, 1993. Vegetação do Cerrado, p. 17-73. Editora Universidade de Brasília, Brasília.

PINTO, Paulo Henrique Pereira. **As chuvas no estado do Tocantins: distribuição geográfica e gênese das variações rítmicas**. 2013.

PIZARRO, Maria de Lourdes Pimentel. **Simulação de fluxo de água e transporte de solutos na zona não-saturada do solo pelo método de elementos finitos adaptativo**. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SÁ, R. V. de . **Estudo Comparativo da Eficiência de Remoção de NAPL utilizando dois Sistemas de Remediação Ambiental**. - Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 117p. 2011.

SANTOS, CAC dos; BRITO, JIB de. **Análise dos índices de extremos para o semi-árido do Brasil e suas relações com TSM e IVDN**. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 22, n. 3, p. 303-312, 2007.

SCHNEIDER M. R. ; **Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol em ambientes subsuperficiais**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, novembro de 2000, 104p

SCHMIDT, C. A. B., **Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs)**. Série Temática: Recursos Hídricos e Saneamento ANO I - V1– 2010

SILVA, M. S. C. R. P. da, **Avaliação e Remediação de Zona Contaminada por Hidrocarbonetos. Caso de estudo: “Contaminação num armazém de lubrificantes”**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. Portugal. 2008. 150p

SILVA, R. L. B., **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Ítaqui, RJ, por derramamento de gasolina: Concentração de BTEX e Avaliação da Qualidade da água consumida pela população**. Tese (Doutorado em Engenharia). Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 180p.

SILVA, Rosimar Lima Brandao et al. **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí**, Rio de Janeiro, Brasil. Cad Saúde Pública, v. 18, n. 6, p. 1599-607, 2002.

SILVA, Darciely Lindalva da et al. **Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas**. 2013.

TATE, R. L. **Microbiologia do Solo**. Nova Iorque, John Wiley, 1995. p.107.

TAVARES, S. R. de L.. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos e fundamentos** / Silvio Roberto de Lucena Tavares. Rio de Janeiro, RJ: 2013 147p.: il.

TÁVORA, B. E., 2010, **Estudo da contaminação do Lençol Freático por Hidrocarbonetos utilizando modelagem computacional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). UNB, Distrito Federal, 2010. 90p.

TELHADO, M. C. S. C. L.. **Avaliação da biodisponibilidade de contaminante orgânico em solo**. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

OLIVEIRA, F. J. S. **Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru**. 2001. 101f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

TROVÃO, R. S., 2006, **Análise Ambiental de Solos e águas contaminadas: Estudo de caso município de Guarulhos- SP**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). USP, São Paulo, 224 p.

QUEIROZ, P.I.B.; **Um método numérico para análise de adensamento e transporte de contaminantes no solo**; Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, Brasil; 2002.

US EPA (1996) "**BIOSCREEN, Atenuação Natural Decision Support System - Manual do Usuário, Versão 1.3 (PDF)** ." (100 pp, 1,15 MB, Sobre PDF) Publicação nº EPA / 600 / R-96/087. agosto 1996.

US ARMY, 1999, **Multi-phase extraction – Engineering and design**, EM 1110-1-4010, Washington, EUA

US EPA, 2004. USEPA Contract laboratory Program – **National Functional Guidelines for Inorganic Data Review. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation (OSRTI) OSWER 9240.1-45, EPA/540/R-04/004**.

ANEXOS

Relatórios de Monitoramento das Águas subterrâneas



EPA_DIAGNÓSTICO CONFIRMATÓRIO_R002-14-0440-FTE-D02_FINAL.pdf



EPA_MONITORAMENTO AMBIENTAL_R002-15-0365-FTE-D03_11-02-2016_FINAL.pdf