

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

RAYANNE MACÊDO ARANHA VIEGAS

UMA REVISÃO SOBRE O CREOSOTO EM MEIOS POROSOS

São Paulo

2020

RAYANNE MACÊDO ARANHA VIEGAS

Uma revisão sobre o creosoto em meios porosos

Versão Original

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientadora: Profa. MSc. Lélia Cristina da Rocha Soares

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Viegas, Rayanne Macêdo Aranha

Uma revisão sobre o creosoto em meios porosos / R. M. A. Viegas -- São Paulo, 2014.

36 p.

Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Contaminação ambiental 2.Hidrocarbonetos 3.DNAPL 4.Transportes em subsuperfície 5.Plumas de contaminação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

À Deus, meu criador, toda a minha gratidão pela oportunidade e sustento até aqui. Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas (Rm 11:36).

A toda minha família, pelo carinho, apoio e por se alegrarem comigo nas conquistas e chorarem comigo nos momentos difíceis. Em especial ao meu marido, Thiago, minha mãe, Soraya, minha irmã, Letícia, e minha avó, Zulmira.

À Prof^a. Lélia Cristina, pela orientação nesse trabalho, pela disponibilidade, amizade e compreensão nos momentos que precisei.

Aos amigos e colegas de curso, em especial à Gabriela, Vivian e Maria Clara, pela amizade e compartilhamento de aprendizados e alegrias ao longo dessa caminhada.

À Prof^a. Marilda Vianna e Equipe de Coordenação, pela bolsa de estudos e pela rica oportunidade de ser tutora do curso.

RESUMO

VIEGAS, Rayanne Macêdo Aranha. **Uma revisão sobre o creosoto em meios porosos.** 2020. 36f. Monografia (MBA em Gerenciamento de Áreas Contaminadas e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O creosoto é uma mistura oleosa multicomponente classificado como um poluente orgânico mais denso que a água (DNAPL). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), principais compostos do óleo, em sua maioria, são carcinogênicos e mutagênicos. Assim, o mau uso, derramamento acidental e descarte inadequado do creosoto resultam em áreas contaminadas com potenciais riscos ecológicos e à saúde humana. O destino e o transporte do óleo em meio poroso é um problema complexo. O creosoto pode atingir a zona saturada e continuar a migrar, se estiver presente em quantidade suficiente para superar a pressão capilar e expelir a água dos poros. Nesse trajeto, ele pode particionar em diferentes fases e atingir todos os compartimentos ambientais: solo, água e ar. Nesta monografia foi realizado um levantamento bibliográfico a fim de apresentar informações de interesse técnico-científico acerca do creosoto e sua migração em meios porosos subterrâneos. O conhecimento prévio do contaminante e seu provável comportamento em subsuperfície é essencial ao gerenciamento ambiental de uma área contaminada.

Palavras-chave: Contaminação ambiental. Hidrocarbonetos. DNAPL. Transporte em subsuperfície. Plumas de contaminação.

ABSTRACT

VIEGAS, Rayanne Macêdo Aranha. **A review on creosote migration in porous media**. 2020. 36f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Creosote is a multicomponent oily mixture classified as dense non-aqueous phase liquid (DNAPL). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), main compounds of the oil, are mostly carcinogenic and mutagenic. Misuse, accidental spillage and improper disposal of creosote result in areas contaminated with potential ecological and human health risks. The destination and transport of oil in a porous medium is a complex problem. Creosote can reach the saturated zone and continue to migrate, if it is present in sufficient quantity to overcome capillary pressure and expel water from the pores. Along this path, it can partition into different phases and reach all environmental compartments: soil, water and air. In this monograph, a bibliographic survey was carried out in order to present information of technical and scientific interest about creosote and its migration in porous underground environments. Prior knowledge of the contaminant and its likely subsurface behavior is essential to the environmental management of a contaminated area.

Keywords: Environmental contamination. Hydrocarbons. DNAPL. Subsurface transport. Contaminant plume.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1 Objetivos	9
1.2 Justificativa	10
1.3 Metodologia	10
2. CREOSOTO.....	11
2.1 Propriedades físico-químicas do creosoto	12
3. DESLOCAMENTO DO CREOSOTO EM MEIO POROSO	15
3.1 Deslocamento de DNAPL em escala de poros	17
3.2 Comparação do deslocamento do creosoto com outros DNAPLs.....	19
3.3 Fenômeno de <i>back-diffusion</i>	21
4. DISSOLUÇÃO DO CREOSOTO EM MEIOS POROSOS SATURADOS	23
5. DISCUSSÕES GERAIS	28
6. CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
ANEXO 1	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Interações do creosoto com as matrizes solo, água e ar.....	15
Figura 2 – Modelo conceitual de liberação de DNAPL em meio poroso.	17
Figura 3 – Representação do DNAPL em escala de poros (a) na zona não saturada, e (b) na zona saturada.	18
Figura 4 – Comparação entre a migração do creosoto, do PCB e do TCE em meio poroso saturado.....	20
Figura 5 – Back-diffusion de DNAPL de camadas argilosas para água subterrânea.	22
Figura 6 – Representação da pluma de contaminação dos componentes pireno, naftaleno e dibenzofurano.	25

1. INTRODUÇÃO

O creosoto é um produto da destilação do alcatrão classificado como líquido não aquoso mais denso que a água (DNAPL, do inglês, *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*). Por ser extremamente eficiente na proteção da madeira contra a deterioração biológica, esse óleo era amplamente utilizado no tratamento de produtos de madeira, como por exemplo, de dormentes e postes telegráficos. Ele é uma mistura complexa de centenas de constituintes orgânicos, contendo principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), além de compostos heterocíclicos e fenóis. Devido à alta toxicidade de algumas dessas substâncias, o creosoto pode causar danos ao homem e ao meio ambiente e, por isso, é considerado um poluente líquido orgânico de interesse ambiental (JANKOWSKY, 1986; KUEPER et al., 2003).

Essas misturas complexas são utilizadas ou produzidas em indústrias de destilação de carvão, refino de petróleo, tratamento de madeira e refino de metais. O mau uso, derramamento acidental e descarte inadequado do creosoto advindo dessas atividades resultam em áreas contaminadas com potenciais riscos à saúde humana e riscos ecológicos (KING; BARKER, 1999).

O comportamento do creosoto em subsuperfície depende das suas propriedades físico-químicas. Devido a sua densidade (1.010 a 1.130 kg/m^3 à 25°C) levemente superior a da água (997 kg/m^3) e sua viscosidade relativamente alta (20 a 50 cP), quando derramado no subsolo, ele migra lentamente e leva muito tempo para que o movimento cesse após a liberação inicial. Por isso, ainda é possível encontrar o óleo migrando 50 ou 60 anos após sua introdução no meio subterrâneo (KUEPER et al., 2003). Assim, no decorrer da sua migração, o creosoto é intemperizado ao passar por processos como evaporação, dissolução, sorção às partículas sólidas dos solo, entre outros (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

Quando um DNAPL como o creosoto migra em um meio poroso, ele pode atingir a zona saturada e continua a migrar, se estiver presente em quantidade suficiente para superar a pressão capilar e expelir a água dos poros. Nesse trajeto, ele pode existir nas fases livre e/ou residual, além de seus compostos serem particionados para as fases dissolvida, sorvida e vapor (FETTER, 2018). Por isso, compostos presentes no creosoto são encontrados nas diferentes matrizes ambientais: os mais voláteis são encontrados no ar, os mais solúveis na água subterrânea e aqueles com maior capacidade de sorção, nos sedimentos/solos (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

Para NAPLs (*Non-Aqueous Phase Liquids*) multicomponentes, a mistura apresenta propriedades que refletem a contribuição de todos os compostos. Assim, para avaliar o impacto da contaminação nas águas subterrâneas, geralmente seleciona-se um subconjunto de compostos do creosoto para caracterizar a qualidade da água e extensão das plumas de contaminação. Isso porque a dissolução é particularmente complexa para misturas com compostos de diferentes solubilidades. Além disso, variações nas propriedades de sorção também são encontradas, alguns compostos são tipicamente mais hidrofóbicos que outros e apresentam a tendência de sorver fortemente aos solos e rochas. Isso significa, que plumas dissolvidas de alguns contaminantes associados a fontes de creosoto serão fortemente atenuadas, em relação à taxa de fluxo de água subterrânea (KUEPER et al., 2003; ARANHA, 2020).

Nesse contexto, o destino e o transporte do creosoto em meio poroso é um problema complexo, sendo assim, relevante para a tomada de decisões no gerenciamento de áreas contaminadas por esse poluente. Dessa forma, esse estudo de revisão traz uma importante contribuição ao compilar informações de interesse técnico-científico. Nele será apresentado o creosoto e os principais aspectos que envolvem o poluente; alguns temas e trabalhos científicos relacionados com o transporte do óleo em meio poroso serão discutidos; e, uma breve discussão sobre a formação e gerenciamento da pluma de contaminação será realizada.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consistiu em apresentar informações, extraídas de trabalhos científicos, acerca do comportamento do creosoto em meio poroso subterrâneo. Os objetivos específicos foram:

- Conhecer as características do creosoto no que diz respeito aos tipos, usos e propriedades físico-químicas;
- Compreender como ocorre o deslocamento do creosoto em meio poroso, comparando-o com outros tipos de DNAPLs;
- Realizar a discussão sobre a dissolução do óleo e a formação da pluma de contaminação dessa mistura complexa.

1.2 Justificativa

Nos últimos anos, muitos estudos científicos têm reportado o aparecimento de áreas contaminadas por creosoto em diversos países como Canadá, Estados Unidos, Polônia, entre outros (THOMSON et al., 2008; EVANS; FAZAKAS; KEATING, 2009; GARCÍA-DELGADO; ALFARO-BARTA; EYMAR, 2015; SCHERR et al., 2016; CZAPLICKI et al., 2020; SMUŁEK et al., 2020). No Brasil, também podem ser citados casos de contaminação em São Paulo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul (POHREN, 2015; VIANNA et al., 2016; ARANHA et al., 2020). Nessas áreas, o creosoto foi utilizado, entre as décadas de 60 e 70, para o tratamento químico de madeiras. Diante desse cenário e devido à composição química complexa desse poluente, o gerenciamento de áreas contaminadas por creosoto representa um desafio técnico desde a caracterização até a remediação. Assim, esse estudo de revisão bibliográfica revela sua importância ao compilar informações sobre o creosoto e seu comportamento em meio poroso.

1.3 Metodologia

Nesse trabalho, uma revisão bibliográfica foi realizada seguindo a metodologia:

- Busca bibliográfica em literatura nacional e internacional: artigos científicos, teses, dissertações, relatórios técnicos, livros e trabalhos de congressos. Para tanto, as seguintes bases de dados e/ou plataformas de pesquisa foram utilizadas: Web of Science, Science Direct, Scielo e Google acadêmico;
- Organização e triagem dos trabalhos pesquisados. Nessa etapa, foram selecionados para dar continuidade ao estudo os trabalhos com enfoque no creosoto, suas aplicações, características e migração em subsuperfície através de meios porosos;
- Leitura e sistematização do conhecimento;
- Relato e análise das principais informações contidas nos trabalhos selecionados;
- Discussões gerais, etapa de análise crítica baseada nas informações dos trabalhos.

2. CREOSOTO

Qualquer matéria vegetal em seu estado natural, parcialmente decomposta ou fossilizada, quando submetida a um processo adequado de carbonização, permite a recuperação de uma mistura de substâncias orgânicas denominada de alcatrão. A destilação do alcatrão fornece, dentre outros produtos, o creosoto. Assim, diversos tipos de creosotos podem ser obtidos de diferentes matérias primas, tais como madeira, turfa, lignito, hulha, xistos betuminosos e petróleo (JANKOWSKY, 1986).

Entretanto, o creosoto de hulha é o mais encontrado e utilizado como preservativo de madeira. Isso porque a partir da carbonização da hulha obtém-se o coque, um dos principais combustíveis que alimenta fornos industriais, além do gás, cuja condensação origina o alcatrão. Assim, segundo a American Wood Protection Association (AWPA), o creosoto é “um destilado do alcatrão do carvão produzido pela carbonização em alta temperatura do carvão betuminoso (hulha); o intervalo de ebulição do creosoto é de pelo menos 125 ° C, entre as temperaturas de 200 °C e 325 °C” (NESTLER, 1974).

Por ser extremamente eficiente na proteção da madeira contra a deterioração biológica, o creosoto é amplamente utilizado como preservativo de madeiras. O óleo era comumente usado no tratamento de produtos de madeira, como dormentes ferroviários e postes de telégrafo. Atualmente, ele ainda é usado em certas operações de tratamento de madeira e também como componente de coberturas e alcatrões de estradas (KUEPER, 2003; HEBISCH et al., 2020).

O creosoto pode ser vendido como preparações diluídas, que podem conter óleo transportador ou solvente (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004). Em algumas ocasiões, a ocorrência de deterioração prematura da madeira creosotada pode ser observada, por isso, outros produtos são adicionados ao creosoto para melhorar a resistência da madeira. Assim, o creosoto pode ser reforçado com pentaclorofenol (PCP), cobre, arsênio, verde de malaquita, o óxido bis(tributil-estanho), TBTO ou até mesmo com alguns defensivos clorados, como o aldrin (MORESCHI, 2013).

2.1 Propriedades físico-químicas do creosoto

Em sua forma comercial, o creosoto é um líquido oleoso escuro, com odor característico, insolúvel em água, não corrosivo, com alta resistência a correntes elétricas (JANKOWSKY, 1986; DIEZ; GARCIA, 2018). Quanto a sua composição química, sabe-se que é influenciada pelo tipo do carvão e pela natureza do processo de destilação. Contudo, apesar de diferentes tipos de creosotos serem obtidos, as diferenças entre eles estão mais associadas às quantidades e distribuição relativa dos compostos químicos e não à natureza química em si dos compostos (NESTLER, 1974).

O creosoto é uma mistura complexa de centenas de constituintes orgânicos, contendo principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que representam cerca de 85% dos compostos, além de fenóis (10%) e hidrocarbonetos heterocíclicos (5%) (MUELLER; CHAPMAN; PRITCHARD, 1989; ARANHA et al., 2020). Dada à elevada quantidade de compostos, menos que 20% dessas espécies estão presentes na mistura em quantidades individuais superiores a 1% (MUELLER; CHAPMAN; PRITCHARD, 1989; MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

A caracterização química do creosoto, no que diz respeito à qualificação e quantificação dos compostos presentes na mistura, é complexa e deve ser realizada a partir de técnicas de cromatografia acopladas a espectrometria de massas. No entanto, o principal desafio encontrado, ainda é a dificuldade na separação dos compostos, expressa nas coeluições dos picos. Além desse problema está associado à capacidade cromatográfica, também se refere às semelhanças estruturais e de propriedades físico-químicas, apresentadas em muitos dos componentes da mistura (MATEUS et al., 2008).

O desenvolvimento dos equipamentos, técnicas e métodos analíticos, visando maximizar a separação dos analitos, é contínuo. Apesar disso, uma separação total de todos os constituintes da mistura é, ainda hoje, impraticável. O surgimento de novas técnicas de análise tem ganhado destaque, como cromatografia capilar e cromatografias gás-líquido em fases múltiplas, por acoplamento de colunas (MP-GC), multidimensional (MD-GC) e abrangente (GC×GC), e como extensão da cromatografia gás-líquido unidimensional (MATEUS et al., 2010).

Gallacher et al. (2017) analisaram uma amostra de creosoto, utilizando espectrometria de massa por tempo de voo em cromatografia gasosa abrangente bidimensional (GCxGC-ToF-MS), e geraram um banco de dados com 1505 compostos detectados. Semelhantemente, Mateus et al. (2008) analisaram a fração volátil de uma amostra de madeira tratada com creosoto por GCxGC-ToF-MS e detectaram 300 compostos.

Apesar das limitações da cromatografia unidimensional, a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) ainda é uma técnica bastante difundida na identificação de compostos numa grande variedade de matrizes. Assim, é possível realizar uma caracterização dos componentes principais da mistura.

Nylund et al. (1992) fracionaram por destilação quatro diferentes amostras de creosoto, sendo elas da Polônia, Alemanha, Dinamarca e antiga União Soviética. A partir de análise em GC-MS, eles conseguiram identificar 85 componentes, sendo os principais componentes o naftaleno, fenantreno, fluoreno, acenafteno, alquilfenóis e dibenzofurano. Forsey (2004) diluiu, em diclorometano, uma amostra de creosoto e realizou análise em GC-MS que permitiu a quantificação de cerca de 30 compostos que representaram 56,5% da massa total no creosoto, assumindo que o peso molecular da fração desconhecida era de 200 g / mol. Dessa análise, fenantreno e naftaleno foram os compostos de maior fração mássica na mistura. Esses são alguns exemplos, entretanto, no Anexo 1, uma tabela relaciona os compostos mais abundantes avaliados em 5 literaturas diferentes. Percebeu-se que os componentes mais recorrentes nos creosotos caracterizados são: naftaleno, 2-metil-naftaleno, 1-metil-naftaleno, bifenil, acenafteno, dibenzofurano, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno.

Aranha et al. (2020) caracterizaram o creosoto e solo arenoso de uma área contaminada do estado de São Paulo. Nove HPAs foram caracterizados com componentes principais do óleo e, por isso, foram selecionados para um estudo de avaliação, em escala de bancada, do particionamento entre o ar, água e solo, e permanência como DNAPL. Eles observaram que a maior parte dos contaminantes foi encontrada aderida ao solo como fase sorvida.

Assim, quando não é possível ter acesso ao creosoto que originou a contaminação da área, como por exemplo, recuperá-lo como fase separada através de bombeamento, a presença do óleo pode ser confirmada a partir do conhecimento prévio acerca da sua composição e pela análise do perfil de seus componentes. Diferentes perfis de produtos químicos do creosoto são encontrados nas diferentes matrizes ambientais: os mais voláteis são encontrados no ar, os

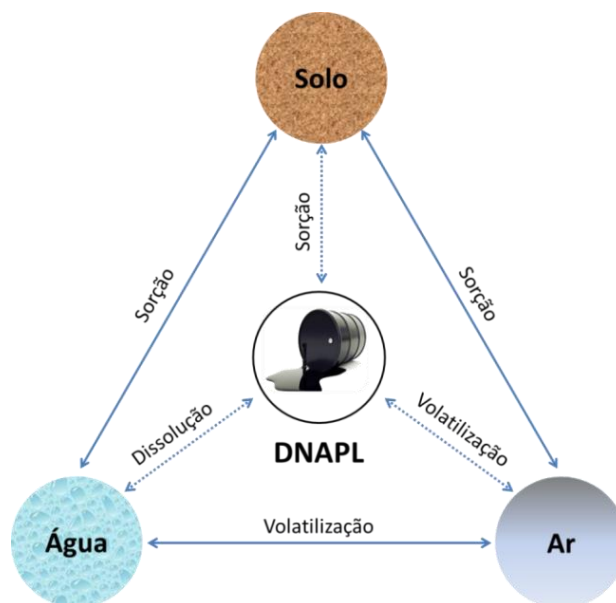
mais solúveis em água e aqueles com maior capacidade de sorção nos sedimentos/solos (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

Como a composição do creosoto varia, assume-se uma faixa para os valores de suas propriedades físicas. A faixa de ebulição é de, aproximadamente, 200 – 400 °C, a densidade varia tipicamente entre 1,0 e 1,17 g/cm³ a 25 °C e sua viscosidade, relativamente alta, varia entre 20 e 50 Cp (KUEPER et al., 2003; MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004). Com relação à solubilidade em orgânicos, o óleo é miscível em muitos solventes orgânicos, mas com relação à solubilidade em água, ele é pouco solúvel ou imiscível.

A alta viscosidade e baixa densidade do creosoto resultam em migração lenta de DNAPL em subsuperfície. Entretanto, o comportamento dele no ambiente depende das propriedades físico-químicas de seus componentes individuais. Para NAPLs multicomponentes, a mistura apresenta propriedades que refletem a contribuição de todos os compostos, proporcional à fração molar de cada um deles. Desta maneira, o comportamento do creosoto no meio varia com o tempo, à medida que as espécies vão se solubilizando, volatilizando ou degradando e, com isso, variando sua fração molar (SCHMIDT, 2010).

Assim, ao longo do tempo, um processo multifatorial (Figura 1), que envolve evaporação, dissolução, sorção e degradação, origina o creosoto intemperizado. Esses fenômenos, influenciados pelas condições climáticas e outros fatores ambientais, afetam os vários constituintes, em diferentes graus, a depender de suas propriedades físico-químicas (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004). Por exemplo, a dissolução das espécies mais solúveis do óleo na água gera um aumento da fração molar, na mistura, das espécies de maiores pesos moleculares e baixa solubilidade aquosa. Isso causa um aumento na viscosidade do óleo e produz uma massa residual recalcitrante mais estável (FORSEY, 2004). O mesmo acontece com a volatilização, à medida que os óleos brutos frescos perdem os componentes voláteis mais leves por evaporação, um aumento na viscosidade no óleo é observado (HULING; WEAVER, 1991).

Figura 1 – Interações do creosoto com as matrizes solo, água e ar.



Fonte: Autoria própria.

3. DESLOCAMENTO DO CREOSOTO EM MEIO POROSO

O movimento de líquidos imiscíveis em água através da zona não saturada, bem como do lençol freático, é um aspecto importante da hidrogeologia dos contaminantes. Os poluentes líquidos orgânicos denominados NAPLs (do inglês, *Non-Aqueous Phase Liquids*) representam um grupo de interesse ambiental e, apesar de se dissolverem em água em quantidades muito pequenas, quando infiltrados em subsuperfície constituem uma ameaça a longo prazo para a qualidade das águas subterrâneas (MAYER, 2005). Esses líquidos podem apresentar densidades maiores que a da água e serem classificados como DNAPLs (do inglês, *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*). Hidrocarbonetos clorados, como percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) e bifenilas policloradas (PCB), e o creosoto são os principais representantes dessa classe.

Uma vez infiltrados em subsuperfície, os DNAPLs movem-se verticalmente para baixo através da zona não saturada e podem atingir a zona saturada. Se o volume de DNAPL for suficiente para superar a pressão capilar e mover a água dos poros, ele continuará a migrar para baixo, sob ação da força da gravidade, até atingir uma camada impermeável ou de baixa permeabilidade, como por exemplo, um aquitarde. Nessas camadas, as aberturas dos poros são tão pequenas que, a princípio, o DNAPL não consegue superar as forças capilares que

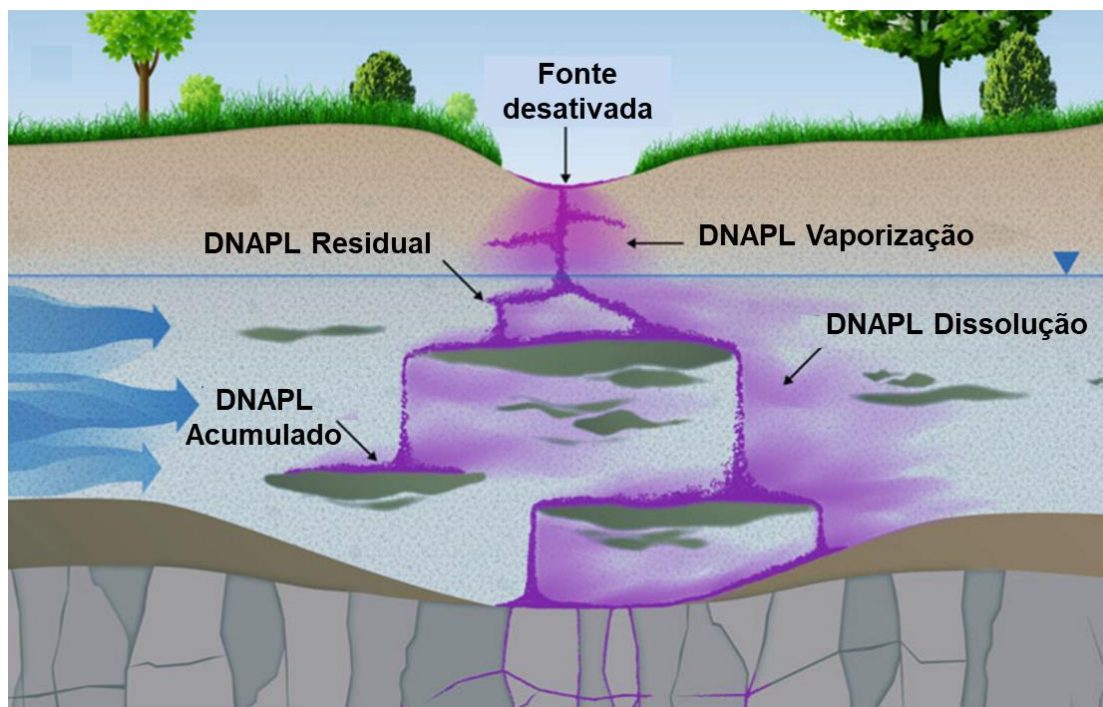
ligam a água aos poros e, por isso, se acumula na superfície (FETTER, 2018; KUEPER et al., 2003).

A migração de DNAPLs depende das características físico-químicas do solo. O tamanho e distribuição dos poros são fatores que visto de modo microscópico auxiliam na interpretação do que ocorre em escala de campo. Por isso, é importante entender princípios em nível de poros para desenvolver um entendimento acerca das observações em campo. Com relação ao meio, destacam-se a pressão de capilar, composição mineral, teor de umidade, gradiente hidráulico e condutividade hidráulica (HULING; WEAVER, 1991). Outros fatores importantes para a migração do DNAPL são aqueles referentes às propriedades físico-químicas da substância, tais como densidade, viscosidade, solubilidade, pressão de vapor, volatilidade, tensão interfacial e molhabilidade. Putzlocher; Kueper; Reynolds (2006) destacam que as propriedades mais influentes na velocidade relativa entre o DNAPL e a pluma de contaminação são a viscosidade do DNAPL e o coeficiente de partição solo-água.

A anisotropia e a heterogeneidade do meio físico poroso também influenciam no destino e migração de um DNAPL. Por exemplo, considerando um meio anisotrópico, espera-se que o DNAPL derramado em subsuperfície apresente potencial para migrar lateralmente, uma vez que a condutividade hidráulica na direção vertical é menor que na direção horizontal. Se o limite permeável inferior tiver um "formato de tigela", o DNAPL se achatará e acumulará formando um reservatório. Da mesma forma, se existir uma camada impermeável descontínua, ou seja, se lentes de argila interceptam a migração vertical do DNAPL, ali ele também pode se acumular (HULING; WEAVER, 1991). A Figura 2 ilustra um modelo conceitual de liberação de DNAPL em meio poroso.

No caso de um DNAPL multicomponente como o creosoto, ao migrar no meio poroso, as substâncias que o compõe podem se particionar em diferentes fases, que são elas: fase separada (NAPL residual ou livre), fase dissolvida, fase sorvida e fase vapor (FETTER, 2018). As diferentes propriedades físico-químicas, que essas espécies apresentam, propiciam a sua presença em cada uma das fases. Assim, componentes com maior pressão de vapor serão encontrados no ar, componentes com maior solubilidade efetiva serão encontrados na água subterrânea e componentes com maiores valores de coeficiente de partição solo-água (K_d) serão encontrados preferencialmente no solo.

Figura 2 – Modelo conceitual de liberação de DNAPL em meio poroso.



Fonte: Adaptado de Kueper (2014).

Neste capítulo, no entanto, o enfoque é dado à fase separada que, especificamente, se refere ao creosoto. A fase separada trata-se da fase imiscível, ou seja, do NAPL infiltrado e que no meio subterrâneo pode existir nas fases livre ou residual. A fase livre é aquela que possui mobilidade e pode ser observada em poços de monitoramento, já a fase residual é aquela imóvel que fica aprisionada nos poros do meio poroso.

3.1 Deslocamento de DNAPL em escala de poros

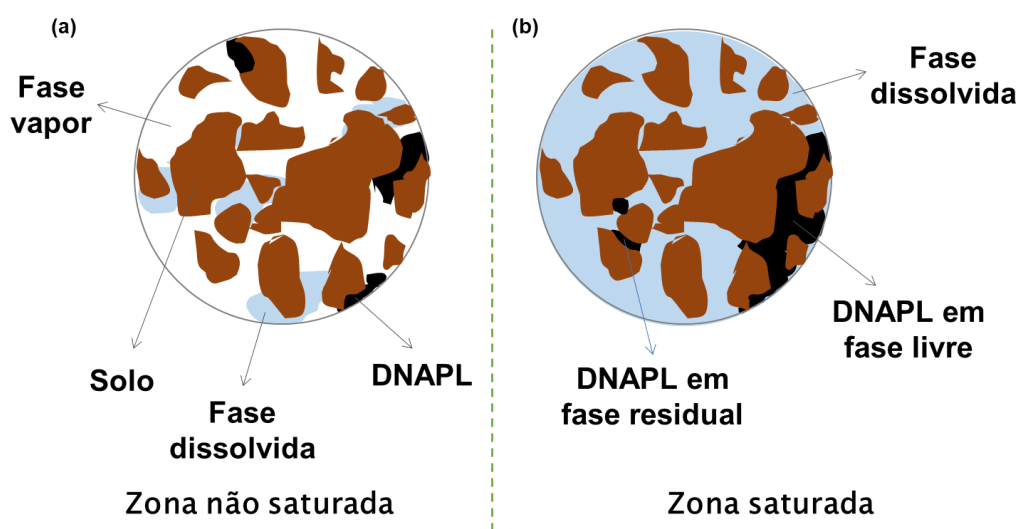
Fenômenos de transporte relacionados com a migração de DNAPLs e observados em escala de campo estão intimamente relacionados com os fenômenos em escala de poros. Por isso, é importante entender princípios em nível de poros para desenvolver um entendimento acerca das observações em campo.

O espaço poroso na zona não saturada (Figura 3a) pode ser preenchido com até três fases fluidas: gasosa, aquosa e imiscível. A presença do DNAPL como uma fase imiscível

contínua tem potencial para ser móvel, ou seja, fase livre. A mobilidade relativa entre os dois fluidos, água e DNAPL, está diretamente associada à molhabilidade, as tensões superficial e interfacial e, conseqüentemente, à pressão capilar. Assim, o grau de saturação, ou seja, o volume de DNAPL retido no poro, em relação ao volume total do poro, varia no decorrer da migração. Quando se atinge a saturação residual, saturação na qual o NAPL torna-se descontínuo, ele para de migrar e é imobilizado pelas forças capilares formando, deste modo, a fase separada residual.

No caso de DNAPL em fase livre, e existindo um volume suficiente, ele continua migrando até encontrar a zona saturada. A taxa de migração dos DNAPLs em meios porosos saturados é governada por efeitos capilares, viscosos e de densidade. Nessa zona (Figura 3b), o DNAPL compete pela preferência de migração apenas com a água presente nos poros, o que até então era com o ar. O perfil de migração apresenta características próprias para cada tipo de DNAPL, a depender das propriedades do contaminante e do meio.

Figura 3 – Representação do DNAPL em escala de poros (a) na zona não saturada, e (b) na zona saturada.



Fonte: Autoria própria.

3.2 Comparação do deslocamento do creosoto com outros DNAPLs

Considerando hipoteticamente um cenário geral para o estudo do deslocamento do creosoto em meio poroso, onde um volume de creosoto o suficiente possibilita a sua migração pela zona não saturada até o óleo atingir o lençol freático e continuar a migrar pelo aquífero. A migração vertical pela zona saturada continua até que o óleo seja interceptado por uma formação de baixa permeabilidade, onde passa a se deslocar lateralmente. Este cenário também é utilizado por Putzlocher, Kueper e Reynolds (2006), que realizaram um estudo baseado em simulação numérica para investigar os parâmetros fundamentais que regem as velocidades relativas da migração de DNAPLs e suas respectivas plumas de fase aquosa em aquíferos arenosos. Assim, baseado nesse estudo, discute-se a seguir sobre a migração do creosoto em relação a outros DNAPLs.

As simulações foram realizadas para três tipos de DNAPL: tricloroetileno (TCE), Aroclor 1242 representando o grupo das bifenilas policloradas (PCB) e creosoto. O creosoto foi o único DNAPL multicomponente utilizado nesse estudo. Para a avaliação da migração da pluma de contaminação do creosoto, apenas o naftaleno foi o componente escolhido para a investigação em fase aquosa sob a justificativa de ser um dos componentes principais da mistura e ser o mais solúvel dentre eles.

Para as mesmas condições de simulação, eles observaram que após um período inicial de movimento descendente, o TCE ao atingir a superfície inclinada do aquítarde, se espalha e continua a migrar até a saturação residual na qual em que ele se torna imóvel após, aproximadamente, 500 dias. Semelhantemente, isto é, mantendo as mesmas características físicas do movimento, ocorreu para o PCB, porém o seu movimento cessou após 50 anos. Para o creosoto, contudo, a interrupção do movimento ocorreu, aproximadamente, após 100 anos. Não obstante o período significativamente mais longo necessário para o avanço do creosoto, algumas características físicas são diferentes quando comparadas aos derramamentos de TCE e PCB.

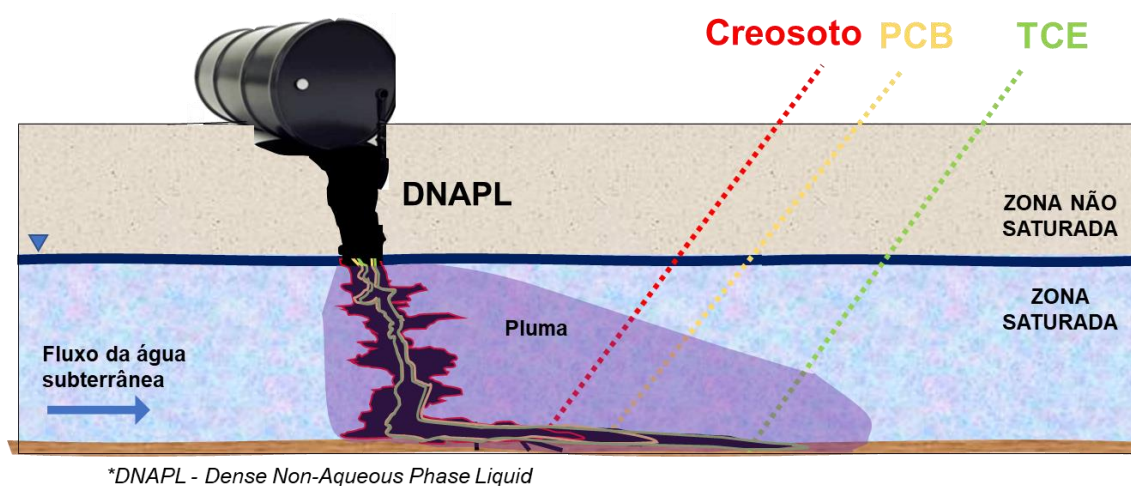
Em seu movimento descendente, antes de atingir o aquítarde, o creosoto se espalha mais horizontalmente que os demais e isso, para os autores, pareceu ser influenciado pelo fluxo das águas subterrâneas. Ainda, ao encontrar o aquítarde de argila, o TCE migra a uma distância maior que o PCB, que por sua vez migra mais que o creosoto, apesar dos volumes liberados terem sido iguais (Figura 4). Isso mostra que o TCE alcança uma distância

horizontal maior e mais rapidamente que os demais. Os autores então atribuíram as taxas rápidas de migração lateral do TCE na base do aquífero à sua baixa viscosidade.

Putzlocher, Kueper e Reynolds (2006) realizaram outras simulações variando alguns parâmetros a fim de comprovar esses fenômenos. Ao aumentar o gradiente hidráulico do meio de 0,001 para 0,05, observaram que a diminuição na propagação lateral na superfície do aquítarde é mais expressiva para o creosoto do que para o TCE e para o PCB. Isso pode ser explicado pelo fato de que os DNAPLs com menor densidade como o creosoto exibem uma propagação lateral, em resposta ao fluxo horizontal das águas subterrâneas, mais acentuada à medida que descendem pelo aquífero.

Consequentemente, quando o creosoto alcança o aquítarde, um volume mais alto já fica retido como saturação residual nas partes superiores do aquífero e um volume menor estará disponível para migração em declive no aquítarde. Assim, quanto maior o gradiente hidráulico, maior a velocidade da água subterrânea, mais creosoto fica retido ao longo do deslocamento vertical e menos chegará ao aquítarde, alcançando uma distância menor que os demais DNAPLs em comparação.

Figura 4 – Comparação entre a migração do creosoto, do PCB e do TCE em meio poroso saturado.



Fonte: Adaptado de Soares et al. (2019).

A alta viscosidade e baixa densidade do creosoto resultam em migração lenta do DNAPL, em oposição à DNAPLs com alta densidade e baixa viscosidade, considerando as mesmas condições do meio e o mesmo volume derramado.

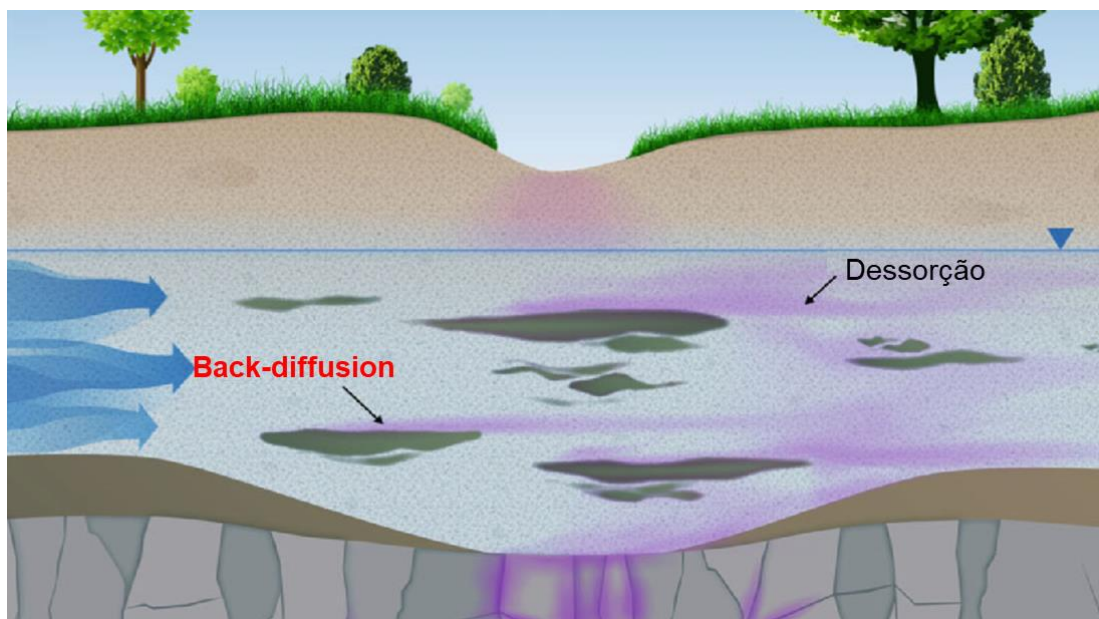
3.3 Fenômeno de *back-diffusion*

Unidades estratigráficas de baixa permeabilidade, como formações com alto teor de argila, também podem conter uma distribuição heterogênea de vias preferenciais, como fraturas, para a migração de DNAPL. Porém, o transporte de DNAPL nessas vias preferenciais é complexo. Por isso, até algumas décadas atrás, assumia-se que formações com alto teor de argila, como os aquíferos, eram impermeáveis (HULING; WEAVER, 1991).

Partindo dessa premissa, acreditava-se que os aquíferos geralmente evitavam a contaminação de aquíferos confinados subjacentes de fontes de contaminação da superfície. No entanto, desde os anos 90, ocorrências de contaminantes em aquíferos confinados vêm sendo observadas, geralmente envolvendo DNAPLs do tipo hidrocarbonetos clorados. Isso contradiz a suposição de que sedimentos de baixa permeabilidade com condutividades hidráulicas inferiores a 10^{-7} cm/s impedem a migração de contaminantes para os aquíferos subjacentes (FILIPPINI et al., 2020).

Quando DNAPLs alcançam lentes ou camadas de baixa permeabilidade, se espalham lateralmente, formando “piscinas”. Com o passar do tempo, o DNAPL tem o potencial de migrar para o interior dessas camadas por difusão, resultando no acúmulo de uma massa significativa de contaminantes em zonas de baixa permeabilidade. Assim, mesmo após a remoção da fonte primária de contaminação (instalação, equipamento ou material a partir dos quais as substâncias químicas de interesse se originam e estão sendo, ou foram, liberadas para um ou mais compartimentos do meio físico), essas zonas têm a capacidade de liberar a massa armazenada de volta para as águas subterrâneas, em um fenômeno chamado de "retrodifusão" ou como é conhecido o termo em inglês, de *back-diffusion* (AYRAL-CINAR; DEMOND, 2017; AYRAL-ÇINAR; DEMOND, 2020). A Figura 5 ilustra a ocorrência desse fenômeno na zona saturada.

Figura 5 – Back-diffusion de DNAPL de camadas argilosas para água subterrânea.



Fonte: Adaptado de Kueper (2014).

Os cálculos da quantidade de massa armazenada nessas zonas, bem como as taxas de liberação durante a retrodifusão, são baseados em estimativas das taxas de difusão através do cálculo do coeficiente efetivo de difusão. Entretanto, estudos apontam que correlações comuns usadas para calcular taxas de difusão podem estar erradas sendo, portanto, necessárias medições experimentais adicionais de taxa de difusão.

A estimativa do coeficiente de difusão efetivo requer um conhecimento do coeficiente de difusão na água, do fator de tortuosidade e da porosidade disponível para a difusão. Entretanto, devido aos problemas envolvidos na medição dos coeficientes de difusão de compostos orgânicos através de materiais argilosos, há relativamente poucas medidas relatadas na literatura. Estudos recentes (AYRAL-CINAR; DEMOND, 2017; AYRAL-ÇINAR; DEMOND, 2020; FILIPPINI et al., 2020) examinaram a difusão de solventes clorados para dentro e para fora de solos com baixa permeabilidade através da estimativa de coeficientes efetivos de difusão.

Vale salientar que a literatura também relata que alguns aquitardes são capazes de impedir a penetração do DNAPL ou permitir apenas uma migração parcial. Filippini et al.(2020) apontam que os parâmetros que controlam a integridade de aquitardes argilosos ainda não são

claros e parecem ser fortemente específicos do local, exigindo métodos cuidadosos de investigação que incluem a coleta e amostragem de testemunhos minimamente deformados.

Notadamente, o fenômeno de *back-diffusion* aumenta significativamente a vida útil do problema de contaminação, resultando em concentrações acima dos níveis permitidos por décadas, mesmo após a remoção da fonte primária. Assim, o ideal é que a estimativa de prazos de remediação leve em consideração as estimativas de acúmulos de massa em lentes e camadas de argila (PARKER; CHERRY; CHAPMAN, 2004). O estudo de remediação de uma área contaminada por creosoto realizado por Thomson et al. (2008) pode ser citado como exemplo. Nos dois primeiros anos após o tratamento foi observada uma redução significativa da massa de contaminantes. No entanto, mais dois anos depois foi identificada uma nova descarga de massa e, conseqüentemente, aumento na massa total da pluma para todos os compostos monitorados para valores de pré-tratamento ou superiores.

4. DISSOLUÇÃO DO CREOSOTO EM MEIOS POROSOS SATURADOS

A dissolução é o primeiro passo para a formação das plumas de contaminação e é um fenômeno particularmente complexo quando se trata de misturas de compostos com diferentes solubilidades. Daí a natureza complexa das plumas geradas a partir de NAPLs multicomponentes como o creosoto. Com o prosseguimento da dissolução, ocorre uma separação cromatográfica dos compostos ao longo do caminho do fluxo da água subterrânea, devido a variações nas propriedades de sorção das espécies e nas solubilidades. Conseqüentemente, a pluma multicomposta é efetivamente separada em uma série de plumas de composto único, cada uma das quais podendo exibir características de sorção distintas (KING; BARKER, 1999).

Alguns autores, a exemplo de Priddle e MacQuarrie (1994) e Wehrer et al. (2013), concordam que para um DNAPL composto por espécies quimicamente semelhantes, como o creosoto, a solubilidade aquosa de um único composto na mistura pode ser estimada pela Lei de Raoult. Assim, presume-se que as propriedades do creosoto sejam determinadas a partir de propriedades de seus componentes puros e suas respectivas composições molares na mistura como mostrado na Equação 1.

$$C_{ef,n} = x_n C_{l,n} \quad (1)$$

Em que, $C_{ef,n}$ é a solubilidade efetiva de um composto orgânico n em água, x_n é a fração molar de n no creosoto e $C_{l,n}$ é a solubilidade líquida de n em água pura (Equação 2). A aplicabilidade da lei de Raoult já foi demonstrada para várias misturas de produtos químicos orgânicos, como por exemplo, para gasolina e diesel a fim de prever as concentrações das espécies em fase aquosa (LEE et al., 1992). Forsey (2004) e Fraser et al. (2008) aplicaram para o creosoto.

Como a dissolução do NAPL ocorre a partir de uma fase líquida, o creosoto, e a maioria dos HPAs são sólidos em seus estados puros à temperatura ambiente, o verdadeiro indicador de solubilidade é a solubilidade do líquido sub-resfriado (FRASER et al., 2008; HICKNELL et al., 2018). Assim, a solubilidade aquosa desses compostos quando estão no creosoto ($C_{l,n}$) é superior à solubilidade aquosa enquanto sólidos puros ($C_{s,n}$) (MILLER et al., 1985; PETERS et al., 1999). Por esse motivo, é necessário corrigir a solubilidade das espécies calculando solubilidade aquosa do componente líquido n puro, expressa pela Equação 2.

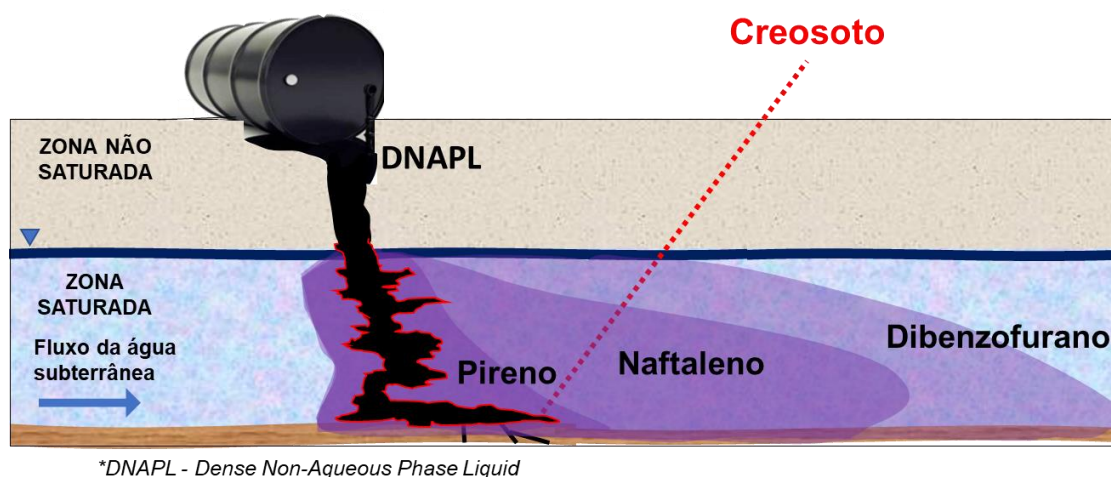
$$C_{l,n} = C_{s,n} \exp \left[\frac{\Delta S}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

Em que, $C_{l,n}$ é solubilidade aquosa do componente líquido n puro, $C_{s,n}$ a solubilidade aquosa do componente sólido n puro, T_m é o ponto de fusão (K), T é a temperatura do sistema (K), ΔS é a entropia da fusão e R é a constante dos gases. Para HPAs, o valor de $\Delta S/R$ foi estimado pela regra de Walden em $6,8 \pm 1,0$ (YALKOWSKY, 1979). A Equação 2 é derivada de princípios termodinâmicos fundamentais, demonstrado por Prausnitz et al. (1986) no seu tratamento de equilíbrio de fase fluida (PRIDDLE; MACQUARRIE, 1994).

A taxa de migração da pluma da fase aquosa é tipicamente governada por advecção, dispersão, sorção, difusão e possíveis efeitos de degradação. Diante das diferentes solubilidades efetivas dos compostos presentes na mistura, a tendência é que os componentes mais solúveis se distanciem de forma mais acentuada da fonte em comparação ao menos solúveis, que ficam mais próximos à fonte, como observado na Figura 6. Por exemplo, compostos fenólicos e heterocíclicos são mais solúveis e móveis do que os HPAs de alto peso molecular. Na Figura 6 está representada a pluma de contaminação para três compostos frequentemente encontrados no creosoto (Anexo 1), a saber: dibenzofurano, naftaleno e pireno. Assim, se dibenzofurano está presente no creosoto e a depender da sua quantidade na

mistura, ele é capaz de desenvolver uma pluma mais extensa e móvel que naftaleno, que por sua vez, deverá apresentar uma pluma mais extensa que o pireno, que frequentemente será encontrado próximo da fonte.

Figura 6 – Representação da pluma de contaminação dos componentes pireno, naftaleno e dibenzofurano.



Fonte: Adaptado de Soares et al. (2019).

Geralmente, os compostos orgânicos aromáticos de alto peso molecular (mais de três anéis), apresentam solubilidades baixas e altas capacidades de sorção, sendo facilmente encontrados em solos/sedimentos, enquanto os compostos orgânicos aromáticos de baixo peso molecular (menos de três anéis) particionam seletivamente na fase aquosa. No creosoto, os compostos mais hidrofóbicos terão suas plumas aquosas atenuadas em relação à taxa de fluxo das águas subterrâneas e, portanto, eles não migrarão muito além da extensão espacial do creosoto DNAPL, ao contrário dos compostos mais solúveis (KUEPER et al., 2003).

Enquanto houver creosoto residual ou mesmo reservatórios de óleo acumulado em subsuperfície, os componentes mais solúveis serão particionados para as águas subterrâneas. A fração mais solúvel em água, incluindo os naftalenos, acenafteno, fluoreno e compostos heterocíclicos e fenólicos, pode ser transportada rapidamente nas águas subterrâneas (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

Um experimento de campo controlado foi realizado em Borden, no Canadá, a fim de investigar a migração e o destino natural de uma pluma de creosoto nas águas subterrâneas. Em 1991, creosoto foi modificado com a adição de 0,45 kg de carbazole, 0,5 kg de p-cresol, 1,0 kg de fenol e 3,0 kg, m-xileno. Cerca de 5800 kg de areia foi contaminada com 75kg do creosoto modificado e colocada além nível d'água do lençol freático. A pluma orgânica dissolvida em desenvolvimento foi monitorada e relatada nos trabalhos de Fowler et al. (1994), King e Barker (1999) e Fraser et al. (2008).

Fowler et al. (1994) relataram que das amostras coletadas após 278 e 471 dias, ficou evidente que alguns heterocíclicos contendo nitrogênio (ou seja, quinolina e indol) estavam deslocando mais rápido que o naftaleno (consistente com suas maiores solubilidades aquosas). Outro heterocíclico, o carbazol (que tem uma solubilidade aquosa menor que a do naftaleno), estava se movendo a uma taxa mais próxima da do naftaleno do que da quinolina. Os PAHs de maior peso molecular (por exemplo, fenantreno, antraceno, criseno) moviam-se muito lentamente, se é que eram, da fonte de creosoto (Fowler et al., 1994).

Quatro anos depois, King e Barker (1999) concluíram, a partir do monitoramento da pluma e os cálculos do balanço de massa, que de fato os compostos da mesma fonte podem exibir padrões distintos de desenvolvimento da pluma e que estava havendo transformação da massa. Eles monitoraram sete compostos representativos do creosoto modificado (fenol, m-xileno, naftaleno, 1-metilnaftaleno, fenantreno, dibenzofurano, carbazole). O fenol migrou e desapareceu após aproximadamente 2 anos. O m-xileno e carbazole apresentaram um comportamento atípico ao migrarem para uma distância máxima por aproximadamente 2 anos e depois voltarem para próximo a fonte. A pluma de dibenzofurano permaneceu relativamente constante em extensão. As plumas de naftaleno e 1-metil-naftaleno continuaram a aumentar em extensão e massa durante o período de observação. O comportamento do fenantreno foi menos conclusivo e difícil de determinar devido à sua alta capacidade de sorção.

Vários indicativos (medição de parâmetros sensíveis a redox nas proximidades da pluma, acúmulo de ácidos aromáticos dentro da pluma, medição de ácidos fosfolipídicos) sinalizaram que a perda de massa observada na pluma de alguns compostos era devido à biodegradação microbiana. A partir de seus resultados gerais, os autores sugeriram que os prazos necessários para o desaparecimento podem variar de anos a décadas para os compostos de maior solubilidade e de décadas a séculos para os compostos de menor solubilidade (KING et al., 1999).

Uma atualização desse estudo foi realizada 14 anos depois da instalação da fonte de creosoto por Fraser et al. (2008) que adicionaram ao monitoramento mais quatro compostos orgânicos com menor solubilidade e maior sorção que não desenvolveram plumas significativas durante a fase inicial do estudo. Eles concluíram que o modelo de dissolução usando a Lei de Raoult foi útil para prever adequadamente a dissolução de 9 dos 11 compostos. A transformação em massa certamente limitou a extensão das plumas, pois as águas subterrâneas fluíram mais de 500 m, enquanto as plumas não ultrapassam 50 m. O fenol e os xilenos foram completamente removidos. Algumas plumas compostas atingiram um aparente estado estacionário e esperava-se que as plumas de outros compostos (dibenzofurano e fenantreno) continuem a se expandir, devido a um fluxo de massa crescente e a um potencial de degradação limitado. Apesar da complexa evolução dessas plumas terem sido bem documentadas, os autores concluíram que ainda é difícil compreender o controle do processo de biotransformação.

Putzlocher, Kueper e Reynolds (2006), que através da simulação numérica, descreveram o avanço da pluma de naftaleno em relação à migração do creosoto em meio poroso, concluíram que a pluma da fase aquosa do HPA mais solúvel do creosoto, o naftaleno, avança sempre à frente do NAPL creosoto, que se espalha lateralmente e migra na base do aquífero. Esse comportamento foi atribuído principalmente à alta viscosidade do creosoto. O contrário aconteceu para plumas de TCE e PCB, que se moveram a uma taxa mais alta do que a da água subterrânea, até que a migração cessasse. Nesse caso, eles estimaram que as respectivas plumas só ultrapassariam o DNAPL em, aproximadamente, 3500 dias para o TCE e em 400 anos, para o PCB.

Scherr et al. (2016) estudaram a dissolução e a composição de creosoto intemperizado, que foi injetado diretamente em poços de água subterrânea, ou seja, sem passagem pela zona não saturada. Com relação ao estudo de dissolução, eles estimaram as concentrações de equilíbrio usando a lei de Raoult, mas assumindo um comportamento não ideal. Assim, coeficientes de atividade (γ_i) foram utilizados para modelar as solubilidades aquosas dos compostos selecionados (naftaleno, fenantreno, acenafteno, fluoranteno, fluoreno, dibenzofurano, pireno, 1-metil-naftaleno, bifenil e antraceno). Eles conseguiram um comportamento de dissolução em laboratório bem próximo do modelado, contudo, para os dados de campo, o modelo não representou uma boa estimativa.

Já com relação à composição do creosoto, apesar do período de intemperismo o qual foi submetido o óleo e diferentemente da maioria dos relatos da literatura, Scherr et al. (2016) detectaram compostos de baixo peso molecular e concluiu que eles prevalecem mesmo após décadas de intemperismo, com o naftaleno (8% em massa) representando o composto mais abundante. Esse resultado contraria o esgotamento preferencial esperado para os compostos hidrofílicos no processo de dissolução. Além disso, um decréscimo na viscosidade do óleo foi relatado. Os autores justificaram que, possivelmente, um filme mais viscoso, formado por compostos de peso molecular mais elevado, pode funcionar como uma barreira na interface do creosoto sob condições *in situ*, protegendo o HPAs de baixo peso molecular da dissolução.

5. DISCUSSÕES GERAIS

O conhecimento prévio do contaminante e seu provável comportamento em subsuperfície é essencial ao gerenciamento ambiental de uma área contaminada. Nesse trabalho foram elucidadas informações sobre o creosoto e seu deslocamento em meios porosos subterrâneos. Entender como se apresenta essa mistura complexa, quanto às substâncias e suas respectivas frações molares, e como o óleo se particiona no meio, norteará a etapa de investigação detalhada, que por sua vez subsidia o estudo de avaliação de risco à saúde humana. Nessa etapa, prever as substâncias que podem estar no ar, água e solo auxilia na identificação e quantificação dos riscos à saúde de potenciais receptores, quando esses estão expostos à contaminação previamente investigada. Além disso, se constatada a existência de risco à saúde humana, acima do risco aceitável imposto pela legislação vigente, o conhecimento prévio do creosoto também auxilia na elaboração dos planos de intervenção e monitoramento.

Aranha et al. (2020) utilizaram creosoto intemperizado e solo arenoso de uma área contaminada do estado de São Paulo para avaliar, em escala de bancada, como 9 HPAs principais do óleo particionam entre o ar, água e solo, e permanecem em fase separada. A contaminação do solo foi realizada artificialmente em laboratório para controle de incertezas. Os resultados mostraram, para o naftaleno, por exemplo, que as concentrações em todos os compartimentos ambientais (solo, água e ar) estariam acima dos valores orientadores, resultando em riscos para a saúde humana em um cenário real de exposição residencial. Dessa forma, o estudo permitiu destacar os problemas que podem ser encontrados em locais contaminados com creosoto, como a exposição humana por inalação, ingestão e contato dérmico. Ainda, ressaltou como a caracterização do creosoto local, bem como a avaliação da

distribuição de massa em escala laboratorial é útil para compreender a partição dos contaminantes nas diferentes fases (DNAPL, sorvida, aquosa e vapor) e, assim, prever o seu comportamento em subsuperfície. O estudo de distribuição de fases realizado serve de suporte para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento e remediação mais eficazes, além de fornecer informações significativas para o desenvolvimento do Modelo Conceitual da Área (MCA). Contudo, o estudo também revela sua importância no cenário nacional ao avaliar o creosoto em solo brasileiros e em condições experimentais adequadas a regiões de clima tropical. As concentrações quantificadas no solo, água e ar indicaram que, para uma situação real de contaminação dessa relevância, seria necessário adotar procedimentos de intervenção no local, considerando os valores orientadores da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e a Agência Ambiental dos Estados Unidos (US EPA).

Se durante a investigação for detectada a presença de fase livre, além da extração do creosoto por bombeamento, recomenda-se a realização da caracterização do óleo intemperizado. Uma vez que a taxa de migração de DNAPLs em meios porosos saturados é governada não somente por fatores do solo, mas também do óleo, determinar as propriedades físicas essenciais, tais como densidade e viscosidade, além da sua composição química atual, pois poderão nortear e solucionar possíveis questionamentos. Além disso, é necessário que a descrição litológica detalhada da área tenha sido realizada com êxito, a fim de identificar zonas argilosas possíveis ao armazenamento de óleo.

No projeto de remediação da área contaminada, a associação de técnicas de remediação visando à remoção de contaminantes nas diversas fases (separada, vapor, sorvida e dissolvida) deve ser considerada e avaliada pelos responsáveis técnicos. Estudos têm revelado que a combinação de duas ou mais técnicas pode apresentar melhores resultados de remediação. Além disso, e não menos importante, deve ser levado em consideração a probabilidade de ocorrência do fenômeno de *back diffusion*, após o tratamento. No que tange a remediação das zonas de baixa permeabilidade, destaca-se o tratamento químico *in situ* através de eletrocinética (PHAM; SILLANPÄÄ, 2020). Isosaari et al. (2007) estudaram em laboratório a integração de eletrocinética com oxidação química para tratar argila contaminada com creosoto. Recomenda-se, portanto, o monitoramento regular da área após o encerramento do tratamento.

A gestão a longo prazo das plumas dissolvidas provenientes de uma fonte de creosoto é um desafio técnico e necessário. Thomson et al. (2008) realizaram experimentos em escala

piloto para avaliar o tratamento de uma área fonte contaminada por creosoto através de oxidação química com permanganato. Previamente, em escala de bancada, além da oxidação de alguns compostos, eles observaram a deposição de óxidos de manganês, um subproduto da reação de permanganato. A precipitação desses óxidos causava obstrução dos poros e a formação de uma camada adjacente ao creosoto líquido que auxiliava na redução da transferência de massa pós-tratamento e, conseqüentemente, na liberação de massa da fonte. Assim, em escala piloto, eles avaliaram a inserção de 125 kg de permanganato na zona de origem. A pluma de contaminação foi monitorada por, aproximadamente, 1, 2 e 4 anos após o tratamento. Os dados coletados em 1 e 2 anos pós-tratamento mostraram uma diminuição na descarga de massa (10 a 60%) e/ou na massa total da pluma (0 a 55%). No entanto, 4 anos após o tratamento, foi identificada uma nova descarga de massa e, conseqüentemente, aumento na massa total da pluma para todos os compostos monitorados para valores de pré-tratamento ou superiores. Eles concluíram que houve uma redução significativa, mas de curto prazo, da massa proveniente da zona de origem como resultado do tratamento com permanganato. Os autores ainda sugerem que, para alguns locais, a estabilização da fonte pode ser a melhor solução prática para diminuir a carga de massa de contaminante para a pluma. O trabalho de Thomson et al. (2008) retrata a complexidade do tratamento de um solo contaminado com creosoto.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentadas informações, advindas de trabalhos científicos, acerca do creosoto e seu comportamento em meio poroso subterrâneo. Foi visto que o comportamento do óleo no meio ambiente depende das propriedades físicas e químicas de seus componentes. Normalmente, como observado nos trabalhos consultados, a contaminação por creosoto é avaliada através do monitoramento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), uma vez que são os componentes principais da mistura. Contudo, percebeu-se que há variabilidade nas concentrações desses componentes no meio, dependendo, por exemplo, da origem do óleo, da quantidade liberada, da distância da fonte e do grau de intemperismo do creosoto. No que se refere ao seu deslocamento com relação a outros tipos de DNAPLs, espera-se que ele migre de forma mais lenta e apresente um perfil de migração lateral mais acentuado, quando comparado com TCE e PCB, sob as mesmas condições do meio e o mesmo volume infiltrado, por exemplo. Isso ocorre devido a alta

viscosidade e baixa densidade do creosoto em oposição à DNAPLs com alta densidade e baixa viscosidade.

Vale salientar que existem poucos estudos relacionados ao deslocamento do creosoto no meio e sobre como os componentes se particionam nas diferentes fases. Nesse contexto, ressalta-se que informações aplicadas as condições de clima tropical, como o caso do Brasil, são ainda mais escassas. Também foi discutido acerca dissolução do óleo em meio saturado e, consequentemente, formação da pluma de contaminação. Concluiu-se que o gerenciamento a longo prazo das plumas dissolvidas provenientes do creosoto é um desafio técnico e necessário. O presente trabalho, portanto, contribui com o levantamento de informações essenciais ao gerenciamento de áreas contaminadas com creosoto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANHA, Rayanne Macêdo. **Tratabilidade de solos contaminados com creosoto e fenantreno através de processo oxidativo avançado com persulfato ativado por quelato de ferro**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

ARANHA, R. M. et al. Characterization and Partitioning Behavior of Creosote in Different Matrices: Soil, Water, and Air. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 2020.

AYRAL-CINAR, D.; DEMOND, A. H. Effective diffusion coefficients of DNAPL waste components in saturated low permeability soil materials. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 207, n. September, p. 1–7, 2017.

AYRAL-ÇINAR, D.; DEMOND, A. H. Accumulation of DNAPL waste in subsurface clayey lenses and layers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 229, n. November 2019, p. 103579, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2019.103579>>.

CZAPLICKI, L. M. et al. Investigating the mycobiome of the Holcomb Creosote Superfund Site. **Chemosphere**, v. 252, p. 126208, 1 ago. 2020.

DIEZ, M. A.; GARCIA, R. Coal tar. In: **New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 439–487.

EVANS, M. S.; FAZAKAS, K.; KEATING, J. Creosote contamination in sediments of the grey owl marina in Prince Albert National Park, Saskatchewan, Canada. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 201, n. 1–4, p. 161–184, 2009.

Fetter CW, Boving T, Kreamer D (eds): Contaminant Hydrogeology. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 22, p. 745, 2018. 3rd Edition, Waveland Press, Inc., Long Grove, Illinois.

FRASER, M. et al. Natural attenuation of a plume from an emplaced coal tar creosote source over 14 years. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 100, n. 3-4, p. 101-115, 2008.

FILIPPINI, M. et al. Assessing aquitard integrity in a complex aquifer – aquitard system contaminated by chlorinated hydrocarbons. **Water Research**, v. 171, p. 115388, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115388>>.

FORSEY, S. P. **In situ Chemical Oxidation of Creosote/Coal Tar Residuals: Experimental and Numerical Investigation**. 2004. Tese de doutorado. Universidade de Waterloo, Ontario, Canadá.

FOWLER, Martin G. et al. Preliminary results from a field experiment investigating the fate of some creosote components in a natural aquifer. **Organic geochemistry**, v. 22, n. 3-5, p. 641-649, 1994.

GALLACHER, C. et al. Comprehensive composition of Creosote using comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Chemosphere**, v. 178, p. 34–41, 2017.

GARCÍA-DELGADO, C.; ALFARO-BARTA, I.; EYMAR, E. Combination of biochar amendment and mycoremediation for polycyclic aromatic hydrocarbons immobilization and biodegradation in creosote-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 259–266, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.002>>.

HEBISCH, R. et al. Inhalation and dermal exposure of workers during timber impregnation with creosote and subsequent processing of impregnated wood. **Environmental Research**, v. 181, p. 108877, 1 fev. 2020.

HICKNELL, Brianne N.; MUMFORD, Kevin G.; KUEPER, Bernard H. Laboratory study of creosote removal from sand at elevated temperatures. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 219, p. 40-49, 2018.

HULING, S. G.; WEAVER, J. W. **Ground Water Issue - DENSE NONAQUEOUS**

PHASE LIQUIDS. 1991.

ISOSAARI, P. et al. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay. **Journal of Hazardous Materials**, 2007.

JANKOWSKY, I. P. Os Creosotos Na Preservação De Madeiras. **IPEF**, v. 34,, p. 5–14, 1986.

KING, M. W. G. et al. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 39, n. 3–4, p. 281–307, 1999.

KING, Mark WG; BARKER, James F. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume: 1. Overview and plume development. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 39, n. 3-4, p. 249-279, 1999.

KUEPER, B. H. et al. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. v. 133. 2003.

KUEPER, Bernard H. et al. (Ed.). **Chlorinated solvent source zone remediation**. New York, NY: Springer, 2014.

LEE, Linda S.; RAO, P. Suresh C.; OKUDA, Itaru. Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 11, p. 2110-2115, 1992.

MATEUS, E. P. et al. Qualitative mass spectrometric analysis of the volatile fraction of creosote-treated railway wood sleepers by using comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1178, n. 1–2, p. 215–222, 2008.

MATEUS, E. P. et al. Análise de resíduos contaminados com creosoto por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC). Uma nova ferramenta analítica para amostras ambientais complexas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, p. 57–68, 2010.

MAYER, Alex. **Soil and Groundwater Contamination: Nonaqueous Phase :Principles and Observations**. American Geophysical Union, 2005.

MELBER, C.; KIELHORN, J.; MANGELSDORF, I. **Concise International Chemical Assessment Document: Coal tar creosote**. World Health Organization. 2004.

MILLER, Michele M. et al. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 6, p. 522-529, 1985.

MORESCHI, João Carlos. Biodegradação e preservação da madeira. **4ª edição. Curitiba, PR: UFPR**, 2013.

MUELLER, J. G.; CHAPMAN, P. J.; PRITCHARD, P. H. Creosote-contaminated sites Their potential for bioremediation. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 10, p. 1197–1201, 1989.

NESTLER, FH Max. **The characterization of wood-preserving creosote by physical and chemical methods of analysis**. US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1974.

NYLUND, L. et al. Genotoxic effects and chemical compositions of four creosotes. **Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 265, n. 2, p. 223–236, 1992.

PARKER, B. L.; CHERRY, J. A.; CHAPMAN, S. W. Field study of TCE diffusion profiles below DNAPL to assess aquitard integrity. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 74, n. 1–4, p. 197–230, 1 out. 2004.

PETERS, Catherine A.; KNIGHTES, Christopher D.; BROWN, Derick G. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 24, p. 4499-4507, 1999.

PHAM, T. D.; SILLANPÄÄ, M. **Ultrasonic and electrokinetic remediation of low permeability soil contaminated with persistent organic pollutants**. [s.l.] Elsevier Inc., 2020.

POHREN, R. D. S. **Biorremediação de HPAs em solo de área contaminada: riscos mutagênicos e degradação química Biorremediação de HPAs em solo de área contaminada: riscos mutagênicos e degradação química**. 2015. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

PRIDDLE, Mark W.; MACQUARRIE, Kerry TB. Dissolution of creosote in groundwater: an experimental and modeling investigation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 15, n. 1-2, p. 27-56, 1994.

PUTZLOCHER, R.; KUEPER, B. H.; REYNOLDS, D. A. Relative velocities of DNAPL and aqueous phase plume migration. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 88, n. 3–4, p. 321–336, 2006.

SCHERR, K. E. et al. Composition and Dissolution of a Migratory, Weathered Coal Tar Creosote DNAPL. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. September, p. 1–10, 2016.

SCHMIDT, CAB. Remediação in situ de solos e águas subterrâneas contaminados por líquidos orgânicos não miscíveis em água (NAPLs). **Série Temática: Resíduos Sólidos e Geotecnia Ambiental**, v. 1, 2010.

SMULEK, W. et al. Bacteria involved in biodegradation of creosote PAH – A case study of long-term contaminated industrial area. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 187, p. 109843, 15 jan. 2020.

SOARES, L. C. R.; MENDES, G. P. ; BARBOSA, A. M. ; YOSHIKAWA, N. K. ; GOUVEA JUNIOR, J. C. R. ; NASCIMENTO, C. A. O. ; VIANNA, M. M. G. R. . Uma revisão sobre o creosoto no meio poroso: características e possibilidades de remediação. Apresentação em formato pôster. In: VI INTERNATIONAL CONGRESS OF SUBSURFACE ENVIRONMENT. Belo Horizonte, 2019.

THOMSON, N. R. et al. Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 102, n. 1–2, p. 154–171, 2008.

VIANNA, J. S. et al. Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamago**, v. 10, n. 2, p. 131, 2016.

WEHRER, Markus; RENNERT, Thilo; TOTSCHE, Kai Uwe. Kinetic control of contaminant release from NAPLs–Experimental evidence. **Environmental pollution**, v. 179, p. 315-325, 2013.

YALKOWSKY, Samuel H. Estimation of entropies of fusion of organic compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 18, n. 2, p. 108-111, 1979.

ANEXO 1

Compostos mais recorrentes no creosoto segundo avaliação de cinco literaturas

Compostos	Referências
m-xileno	[2]
fenol	[2]
o-cresol	[2]
p e m-cresol	[1],[2]
2,6-dimetil-fenol	[2]
2,4 e 2,5-dimetilfenol	[2]
2,3-dimetil-fenol	[2]
3,5-dimetil-fenol	[2]
naftaleno	[1],[2],[3],[4],[5]
benzotiofeno	[1],
2-metil-naftaleno	[1],[2],[3],[5]
1-metil-naftaleno	[1],[2],[3],[4]
bifenil	[1],[2],[3],[4]
etil-naftaleno	[1]
dimetil-naftaleno	[1]
acenafteno	[1],[2],[3],[4],[5]
dibenzofurano	[1],[2],[3],[4]
fluoreno	[1],[2],[3],[4],[5]
C ₁ -dibenzofuranos	[1]
fenantreno	[1],[2],[3],[4],[5]
antraceno	[1],[2],[3],[4],[5]
carbozole	[2],[3]
fluoranteno	[1],[2],[3],[4],[5]
pireno	[1],[2],[3],[4],[5]
benzo(a)antraceno	[2],[5]
criseno	[2],[3]
benzo(b)fluoranteno	[2]
benzo(k)fluoranteno	[2]
benzo(a)pireno	[2]
benzo(g,h,i)perileno	[2]

[1] Nylund et al. (1992);

[2] Forsey (2004);

[3] Thomson et al. (2008);

[4] Scher et al. (2016);

[5] Aranha et al. (2020);