

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

**TRANSPORTE E ATENUAÇÃO NATURAL DOS BTEX NA ÁGUA
SUBTERRÂNEA: REVISÃO DE LITERATURA E APRESENTAÇÃO DE ESTUDO
DE CASO**

Bertha de Arruda Mota Montabone de Oliveira

São Paulo
2020

BERTHA DE ARRUDA MOTA MONTABONE DE OLIVEIRA

Transporte e Atenuação Natural dos BTEX na Água Subterrânea: revisão de literatura e apresentação de estudo de caso

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.

Orientador: Fábio Netto Moreno

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

Oliveira, Bertha de Arruda Mota Montabone de
Transporte e Atenuação Natural dos BTEX na Água Subterrânea: revisão de literatura e apresentação de estudo de caso / B. A. M. M. Oliveira -- São Paulo, 2020.

56 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.Benzeno 2.Contaminação 3.degradação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

OLIVEIRA, Bertha de Arruda Mota Montabone de. **Transporte e atenuação natural dos BTEX na água subterrânea**. 2020. 56 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O presente trabalho realizou o levantamento teórico acerca da poluição do solo e da água subterrânea por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Os BTEX são uns dos componentes dos derivados de petróleo, entre eles, a gasolina, que é uma das principais fontes de contaminação das águas por meio de vazamentos de combustível de tanques de armazenamento subterrâneos. Ademais, possuem elevado grau de toxicidade, principalmente o benzeno, sendo extremamente nocivos à saúde, e associado principalmente ao desenvolvimento de câncer. A legislação brasileira estabelece rigorosos padrões de potabilidade para os BTEX nas águas subterrâneas destinada ao consumo humano, visando o bem-estar da população. Dentre as alternativas possíveis para a remediação das plumas de contaminação de BTEX no solo e na água subterrânea, destaca-se o processo de atenuação natural monitorada, que refere-se à redução nas concentrações detectadas de contaminantes na medida que eles migram da fonte de contaminação para o meio de interesse, ocasionada principalmente por uma série de mecanismos de transporte e da interação de processos físicos e bio-físico-químicos, objeto de um estudo de caso apresentado nesta monografia. Neste estudo de caso, foi avaliado o processo de atenuação natural de pluma de BTEX com etanol na água subterrânea e identificou que a biodegradação do etanol coincidiu com o desenvolvimento de condições metanogênicas acumulando acetato que pode inibir a biodegradação dos BTEX.

Palavras-chave: Benzeno. Contaminação. Degradação.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Bertha de Arruda Mota Montabone de. **Transporte e atenuação natural do BTEX na água subterrânea**. 2020. 56 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The present work carried out a theoretical survey about the pollution of soil and groundwater by benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). BTEX are one of the components of petroleum products, including gasoline, which is one of the main sources of water contamination through fuel leaks from underground storage tanks. In addition, they have a high degree of toxicity, mainly benzene, being extremely harmful to health, and mainly associated with the development of cancer. Brazilian legislation establishes strict drinking standards for BTEX in groundwater intended for human consumption, aiming at the well-being of the population. Among the possible alternatives for the remediation of contamination plumes of BTEX in the soil and groundwater, the monitored natural attenuation process stands out, which refers to the reduction in the detected concentrations of contaminants as they migrate from the source of contamination. for the medium of interest, caused mainly by a series of transport mechanisms and the interaction of physical and bio-physical-chemical processes, object of a case study presented in this monograph. In this case study, the natural attenuation process of BTEX plume with ethanol in groundwater was evaluated and identified that the biodegradation of ethanol coincided with the development of methanogenic conditions accumulating acetate that can inhibit the biodegradation of BTEX.

Keywords: Benzene. Contamination. Degradation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representações da estrutura do benzeno	16
Figura 2 – Fluxograma do benzeno no Brasil.	19
Figura 3 – Mecanismo de Migração de Contaminantes	21
Figura 4 – Mecanismo de Advecção	22
Figura 5 – Mecanismos de Dispersão Mecânica	24
Figura 6 – Esquema de difusão	25
Figura 7 – Transporte de contaminantes pelo solo.	28
Figura 8 – Características da contaminação de águas subterrâneas por BTEX	30
Figura 9 – Plumas de atenuação natural	31
Figura 10 – Áreas aeróbias e anaeróbias em plumas de contaminação	33
Figura 11 – Degradação do benzeno por via aeróbia	33
Figura 12 – Zonas de degradação de hidrocarbonetos.	34
Figura 13 - Localização da área experimental na Fazenda Ressacada em planta (A) e na seção transversal. Os filtros dos poços SW estão mostrados nas áreas sombreadas na seção transversal	38
Figura 14 – Concentrações de etanol, acetato e metano no tempo.	41
Figura 15 – Comprimento das plumas no tempo.	42
Figura 16 – Massa total da Pluma de BTEX e da pluma de Acetato	44

LISTA DE SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PNMA	Política Nacional do Meio Ambiente
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

L	Litro
pH	Potencial Hidrogeniônico
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
T	Temperatura
K _{oc}	Coeficiente carbono orgânico
K _{ow}	Coeficiente octanol-água
K _d	Coeficiente de distribuição/adsorção
f _{oc}	Fração carbono orgânico
k	Condutividade hidráulica
i	Gradiente hidráulico
n	Porosidade efetiva
D'	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica
α'	Coeficiente de mistura mecânica
v	Velocidade de percolação do fluido
D*	Coeficiente de difusão do soluto
F _{dx}	Fluxo difusivo de massa
C	Concentração
Ti	Titânio
C	Carbono
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
Fe	Ferro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. METODOLOGIA.....	12
4. REFERENCIAL TEÓRICO	13
4.1. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	13
4.2. CARACTERÍSTICAS DO BENZENO.....	15
4.3. ORIGEM E FONTES DE CONTAMINAÇÃO DO BENZENO.....	18
4.4. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS	20
4.4.1. Processos físicos	21
4.4.1.1. Advecção.....	21
4.4.1.2. Dispersão	23
4.4.2. Processos bio-físico-químicos.....	25
4.4.2.1. Retardamento ou Aceleração	25
4.4.2.2. Degradação ou Decaimento.....	27
4.5. COMPORTAMENTO DOS BTEX EM MEIOS POROSOS.....	27
4.5.1. Solo.....	27
4.5.2. Água Subterrânea.....	29
4.6. ATENUAÇÃO NATURAL DO BENZENO.....	30
5. ESTUDO DE CASO - ATENUAÇÃO NATURAL DE PLUMA DE BTEX E ETANOL	35
5.1. CONTEXTO E JUSTIFICATIVA PARA O ESTUDO	35
5.2. DESCRIÇÃO DO SITE.....	36
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39

5.3.1.	Etanol.....	40
5.3.2.	BTEX.....	44
5.3.3.	ACETATO	45
6.	CONCLUSÃO.....	46
	REFERÊNCIAS.....	48
	ANEXOS	54

1. INTRODUÇÃO

A água subterrânea, sendo a principal fonte de água potável do mundo, tem sido intensamente explorada por meio de poços subterrâneos, sendo principalmente utilizada para o abastecimento público. Segundo a Agência Nacional de Águas – ANA (2018), dos 2,5% de água doce, aproximadamente 30% são águas subterrâneas. Por isso, a preservação de sua qualidade tornou-se de interesse mundial e foi incorporada às políticas ambientais.

Embora enquadrada nas leis de preservação da qualidade das águas subterrâneas, sofre intensa contaminação derivadas de atividades humanas, através da disposição incorreta de substâncias no solo e na água. Os contaminantes tornaram-se mais complexos devido ao avanço científico e a criação de novos compostos utilizados no dia a dia, dificultando o combate à poluição e a degradação ambiental (KUNZ et. al., 2002).

A contaminação das águas subterrâneas por derivados de petróleo eclodiu como um grande problema em países desenvolvidos e fortemente industrializados devido ao caráter tóxico de um dos seus principais constituintes, o benzeno. Por ser uma substância comprovadamente cancerígena segundo a Internacional Agency for Reseach on Cancer (IARC, 1998), e com potencial de mobilidade, é fundamental conhecer os processos que influenciam o seu comportamento nas águas subterrâneas.

Para um maior entendimento acerca das particularidades do benzeno e dos demais TEX (tolueno, etilbenzeno e xilenos), denominados conjuntamente de BTEX, serão abordadas nesta monografia as principais fontes de contaminação, suas propriedades físico-químicas, e o seu comportamento na água subterrânea com enfoque nos processos físicos, químicos e biológicos associados ao seu transporte, degradação e decaimento, além das propriedades hidrodinâmicas das águas subterrâneas que influenciam na mobilidade destes poluentes. Além disso, é apresentado um estudo de caso com enfoque na atenuação natural dos BTEX nas águas subterrâneas, sendo uma das potenciais estratégias para a sua remediação.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar um levantamento bibliográfico de trabalhos publicados na literatura, levantamento de legislações vigentes, com o objetivo de ampliar a compreensão dos processos de transporte e atenuação natural dos BTEX no solo e nas águas subterrâneas em áreas contaminadas a partir de vazamentos de combustíveis, caracterizando a substância química de interesse benzeno, presente na gasolina brasileira.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Levantamento da legislação ambiental para os BTEX;
- b) Relacionar as características dos BTEX;
- c) Citar as origens e fontes de contaminação por BTEX;
- d) Levantar os mecanismos de transportes de contaminantes em meios porosos;
- e) Informar os processos físicos e bio-físico-químicos de contaminantes em meios porosos;
- f) Discorrer sobre o comportamento dos BTEX em meios porosos;
- g) Relatar a degradação e atenuação natural dos BTEX.
- h) Apresentação de Estudo de Caso – Atenuação Natural de Pluma de BTEX e Etanol

3. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o tema, desenvolvendo uma pesquisa descritiva, por meio de livros impressos, manuais técnicos, leis e decretos nacionais e estaduais, revistas e artigos científicos disponíveis nas plataformas de busca Google Acadêmico, Scielo, Órgãos Ambientais, Universidades, utilizando as palavras chaves “atenuação natural”, “BTEX”, “mecanismos de transporte”, “transporte

de contaminante”, “gasolina”, “biodegradação”, “degradação”, “hidrocarbonetos”, entre outras.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A legislação ambiental está em constante luta para a preservação da qualidade ambiental, que hoje, exige o pensamento sustentável para cada nova atividade iniciada no país e medidas de remediação e mitigação da poluição. Costa (2009) realizou um estudo comparativo das legislações vigentes acerca da poluição por compostos BTEX, e aferiu que a legislação brasileira é completa e eficiente no monitoramento e redução dos números de áreas contaminadas.

O artigo 225 da Constituição da República Federativa do Brasil de 1988 foi o primeiro mecanismo legal a dar ênfase à importância do meio ambiente e dos recursos naturais ao povo, sendo considerado um bem comum de todos e essencial à sadia qualidade de vida, impondo ao Poder Público e a coletividade, o dever de defender e preservar o meio ambiente para as presentes e futuras gerações.

A Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), instituída pela Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981, tem como alguns de seus princípios a proteção dos ecossistemas, a recuperação de áreas degradadas e a proteção de áreas ameaçadas de degradação.

A Lei 6.134, de 2 de junho de 1988, regulamentada pelo Decreto nº 32.955, de 07 de fevereiro de 1991, dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo e dá outras providências, com programa de manutenção permanente de conservação e proteção, visando ao seu melhor aproveitamento, incluindo ações de avaliação dos recursos hídricos subterrâneos e planejamento do seu aproveitamento racional, outorga e fiscalização dos direitos de uso e aplicação de medidas relativas à conservação dos recursos hídricos subterrâneos.

A Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), instituída pela Lei 9.433, de 8 de janeiro de 1994, frisou a importância da proteção e gestão dos

recursos hídricos para a manutenção da qualidade da água, estabelecendo como instrumentos de aplicação a outorga dos direitos de uso e cobrança pelo uso dos recursos hídricos, assim como a classificação dos corpos de água em classes, de acordo com os usos, para garantir os usos múltiplos.

A proteção às águas subterrâneas se tornou mais específicas por intermédio de resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que fixou padrões de lançamentos de efluentes nos corpos de água e quantidades máximas permitidas para cada composto químico em classes de águas.

A Resolução CONAMA nº 420 de 30 de dezembro de 2009 estabelece a concentração máxima aceitável 5 µg/L para o benzeno na água subterrânea, que também é o padrão de potabilidade para o benzeno, incluído no grupo das substâncias químicas que representam risco à saúde humana definidos pela Portaria de Consolidação nº 05/2017 do Ministério da Saúde. Já a Resolução CONAMA nº 396 de 3 de abril de 2008, atribui a contaminação por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos à possíveis vazamentos de gasolina, e assim, estabelece os valores máximos para cada classe, conforme visualizado na Tabela 1, a qual foi adaptada de seu anexo II.

Tabela 1 - Concentrações máximas do BTEX por classes de utilização

Padrões por classe – concentração (µg.L ⁻¹)				
Motivação da inclusão	Parâmetro de origem antrópica	Classes 1 e 2 (Valor de Referência de Qualidade)	Classe 3	Classe 4
Possível influência de Posto de gasolina	Benzeno	Ausente	5	10
	Etilbenzeno	Ausente	200	200
	Tolueno	Ausente	24	24
	Xileno	Ausente	300	300

Fonte: CONAMA (396/2008).

No Estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB publicou a Decisão de Diretoria nº 256 de 22 de novembro de 2016, que dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016”. Nesta Decisão de Diretoria são apresentados os valores de referência, de prevenção e de

intervenção para o benzeno e demais componentes do grupo BTEX em solos e águas subterrâneas, orientados pelo órgão conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores orientados para solo e água subterrânea para o Estado de São Paulo

Substância	Solo (mg.kg ⁻¹ peso seco)					Águas Subterrâneas (µg.L ⁻¹)
	Valor de Referência Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção (VI)			
	(VRQ)	(VP)	Agrícola	Residencial	Industrial	VI
HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS						
Benzeno	-	0,002	0,02	0,08	0,2	5
Estireno	-	0,5	50	60	480	20
Etilbenzeno	-	0,03	0,2	0,6	1,4	300
Tolueno	-	0,9	5,6	14	80	700
Xilenos	-	0,03	12	3,2	19	500

Fonte: CETESB DD nº 256 (2016).

4.2. CARACTERÍSTICAS DO BENZENO

O benzeno é um hidrocarboneto classificado como aromático, cujo termo, no início dos estudos da química orgânica, era utilizado para descrever substâncias que tinham fragrância, como o Benzaldeído (aroma das cerejas, pêssegos e amêndoas), sendo também utilizado na indústria farmacêutica (morfina e diazepam) e de polímeros (vinil-benzeno) (McMurry, 2005). Hoje, utiliza-se a denominação aromático como a classe que abrange o benzeno e derivados. Os hidrocarbonetos aromáticos provêm principalmente de duas fontes: carvão e petróleo. O benzeno é derivado, principalmente, da destilação fracionada do alcatrão e hulha, que são produtos do aquecimento do carvão.

A Ficha de Informações de Produto Químico disponível pela CETESB reúne algumas propriedades básicas do benzeno, condensadas na Tabela 3 e disponível integralmente no Anexo A.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do benzeno

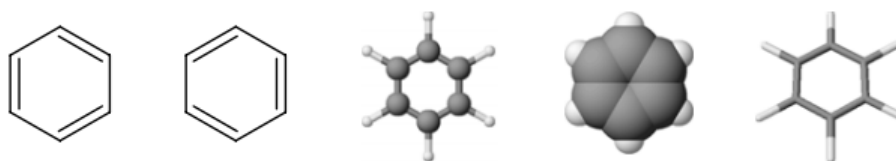
Benzeno	
Fórmula molecular	C ₆ H ₆
Massa molecular	78,1 g/mol
Densidade	0,879 g/ml
Solubilidade	0,18 g/ 100 ml
Ponto de Fusão	5,5 °C
Ponto de Ebulição	80,1 °C

Fonte: CETESB.

Em resumo, o benzeno é líquido, inflamável, incolor e de aroma doce. É estável à temperatura ambiente, sendo que em pressão atmosférica normal, evapora rapidamente, por ter alta pressão de vapor. É ligeiramente solúvel em água e solúvel em outros solventes, sendo um composto com alto grau de toxicidade que pode provocar intoxicação, tontura, dor de cabeça, coma e até a morte. Sua exposição crônica pode desencadear uma resposta carcinogênica, além de lesões no aparelho reprodutor e retardamento no crescimento fetal (AMARAL; SAKANE, 2007).

A molécula de benzeno, cuja estrutura é mostrada pela Figura 1, é composta por um anel aromático e três ligações duplas, que se alternam, devido ao fenômeno de ressonância.

Figura 1 – Representações da estrutura do benzeno



Fonte: Martins et al. (2013).

As ligações do anel contribuem na sua polaridade, que por sua vez está relacionada com a interação dos compostos com a água (POTTER; SIMMONS, 1998). Portanto, devido à sua forma estrutural e tipos de ligações, os hidrocarbonetos aromáticos são classificados como apolares ou levemente

polares. O autor Martins et al. (2013) insere a importância do estudo da polaridade das substâncias, pois:

Muitos processos biológicos podem estar diretamente relacionados com a solubilidade das substâncias orgânicas, uma vez que essas podem ser apolares ou fracamente polares e, portanto, lipossolúveis, ou se apresentar polares – com possibilidade de formação das ligações de hidrogênio – o que as tornam altamente solúveis na fase aquosa

A solubilidade é inversamente proporcional ao peso molecular (SILVA, A. et al., 2005) e os hidrocarbonetos de maior solubilidade são os aromáticos leves, entre eles, o benzeno, tolueno, o etilbenzeno e o xileno (GUIGUER, 2000).

A gasolina, que contém frações significativas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, é objeto de estudos para maior entendimento do comportamento destas substâncias em solos e águas subterrâneas, sendo uma fonte importante deste tipo de contaminação os vazamentos de tanques subterrâneos em postos de combustíveis. A Tabela 4 levanta um comparativo das informações físico-químicas dos compostos BTEX, para entender o que faz com que estas substâncias tenham uma maior frequência de detecção nas águas subterrâneas, quando comparado aos outros componentes da gasolina.

Tabela 4 – Informações físico-químicas - BTEX

BANCO DE DADOS FÍSICO-QUÍMICOS		Informações Físico-Químicas Específicas		
CAS No	ANALITO	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade (mg/L)	log Kow
71-43-2	Benzene	78,11	1790	2,13
108-88-3	Toluene	92,14	526	2,73
100-41-4	Ethylbenzene	106,17	169	3,15
1330-20-7	Xylenes	106,17	106	

Fonte: CETESB (2007).

O coeficiente octanol-água (Kow) mede a lipofilicidade de um composto (SILVA; FERREIRA, 2003), que é a tendência do composto se concentrar na biota e que também está inversamente correlacionado com a solubilidade (SILVA, A. et al., 2005). Quanto menor o Log do coeficiente de K_{ow}, menor a

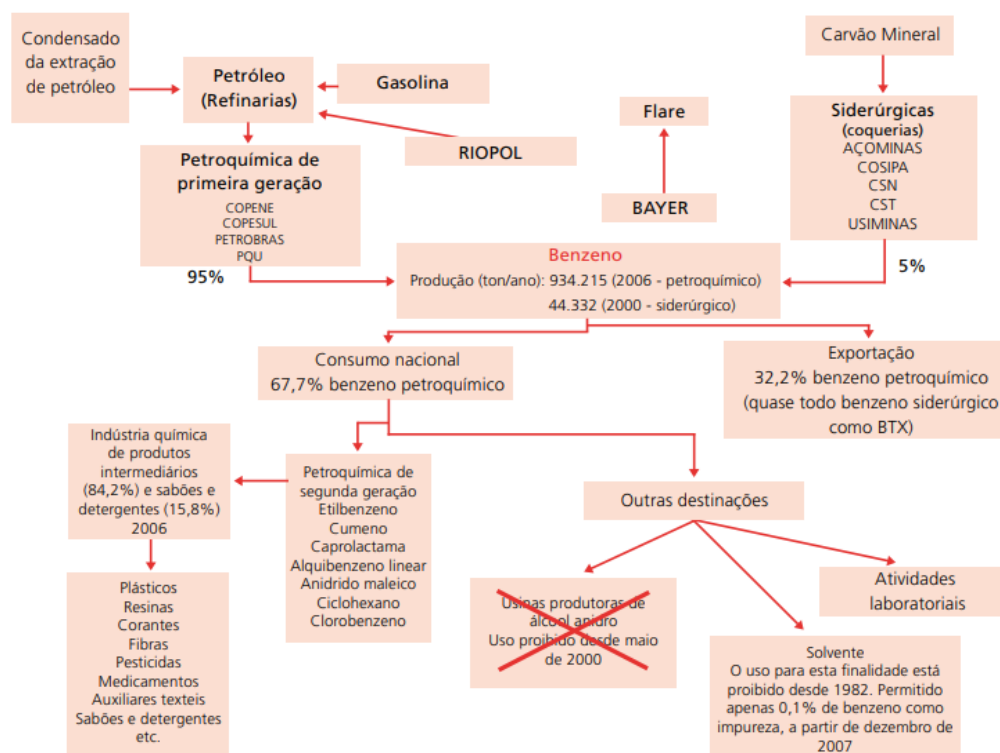
tendência de adsorção no carbono orgânico do solo e maior a probabilidade de transporte da substância na água subterrânea (WATTS, 2000).

4.3. ORIGEM E FONTES DE CONTAMINAÇÃO DO BENZENO

A indústria química é uma das maiores atividades industriais do mundo, ocupando a terceira posição, sendo registrado em 2002, vendas globais em torno de 1,481 bilhões de Euros (COSTA, 2009). A variedade de substâncias químicas vem aumentando expressivamente diante do desenvolvimento e da tecnologia. Foram alcançados números impressionantes da quantidade de produtos químicos disponíveis, onde estimativas apontam mais de 400 milhões de toneladas no total, sendo mais de 100 mil registradas na União Europeia e, 30 mil comercializadas em quantidades superiores a uma tonelada (MUSU, 2006).

O benzeno está presente nos produtos da indústria petroquímica (naftas, gasolinas, solventes etc.); na indústria química como matéria prima na produção de plásticos, resinas, fibras, detergentes, corantes e pesticidas; indústrias siderúrgicas na forma de carvão mineral e posteriormente transformado em coque (processamento de ferro e aço) e seu subproduto, o gás de coqueira; e nos combustíveis. E está presente na fumaça do cigarro (YASUDA, 2009). A Figura 2 apresenta um fluxograma do benzeno no Brasil.

Figura 2 – Fluxograma do benzeno no Brasil.



Fonte: Yasuda (2009).

Segundo o Ministério da Saúde, a contaminação por benzeno ocorre pelo ar, solo e água. No organismo, são introduzidos pela via respiratória (vapores), contato dermal e via oral (alimento e água). A população que vive ao redor de indústrias químicas, petroquímicas, postos e oficinas mecânicas, está sujeita a uma grande exposição por benzeno além do máximo recomendado pelos órgãos ambientais e de saúde (BARATA-SILVA, 2014). A autora Yasuda (2009, p. 157) aponta as patologias em decorrência do contato com o benzeno, citada por ela como “benzenismo”:

A exposição durante longo período de tempo (crônica) ao benzeno pode provocar alteração na medula óssea que produz o sangue. Por isso, nos que estão intoxicados costumam ocorrer alterações no sangue, nos cromossomos e no sistema imunológico. Diversas alterações podem ocorrer sendo a mais frequente a leucopenia que consiste na diminuição do número de glóbulos brancos no sangue, podendo ocorrer inúmeras outras alterações em termos quantitativos ou qualitativos. Nas vítimas de intoxicação podem surgir ainda problemas de atenção, de percepção, de memória, de habilidade motora, de raciocínio lógico, de linguagem e aprendizagem e sintomas como fraqueza, dor de cabeça, depressão, insônia, agitação, alterações de comportamento e irritação crônica na pele e nas mucosas. Mas a maior preocupação no que concerne à saúde é fato de que o benzeno pode causar câncer

A indústria petroquímica e química são grandes protagonistas como geradoras de substâncias químicas importantes no cenário atual, resultantes da utilização de matéria orgânica fóssil. O benzeno, estando presente na gasolina, é amplamente utilizado e têm grande destaque dentre os outros constituintes por ser tóxico e cancerígeno, e, por isso, é um dos focos do controle à poluição ambiental (COSTA, 2009).

A contaminação do solo e água por substâncias tóxicas é um problema combatido há anos pelo mundo, principalmente pela frequência e gravidade da contaminação causada ao meio ambiente, como por exemplo, vazamentos em plataformas de petróleo. Embora sejam de grande impacto e larga proporção, esses vazamentos representam casos raros, e faz com que os pequenos e contínuos vazamentos nos tanques e bombas de postos de combustível em todo o mundo sejam a principal fonte de contaminação de águas subterrâneas e do solo (TIBURTIUS et al., 2005; WATTS, 2000).

Os tanques e bombas de combustível sofrem rachaduras e corrosão ao longo de muitos anos de utilização, e apesar das exigências acerca dos materiais de fabricação e dos sistemas de detecção de vazamentos, ainda há grande incidência desse tipo de contaminação (WATTS, 2000). A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estima haver 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina, sendo que 400.000 já foram substituídos ou adaptados de acordo com as normas, todavia, mais de 250.000 casos de vazamentos foram detectados e semanalmente mais de 1000 novos pontos de vazamentos são encontrados (*apud* CORSEUIL; MARINS, 1997). No Brasil, de 20 a 30% dos postos de combustível possuem problemas com vazamentos e, aproximadamente, 27.000 são potenciais poluidores de águas subterrâneas, sendo identificados somente após aferidos os impactos (TIBURTIUS et al., 2005).

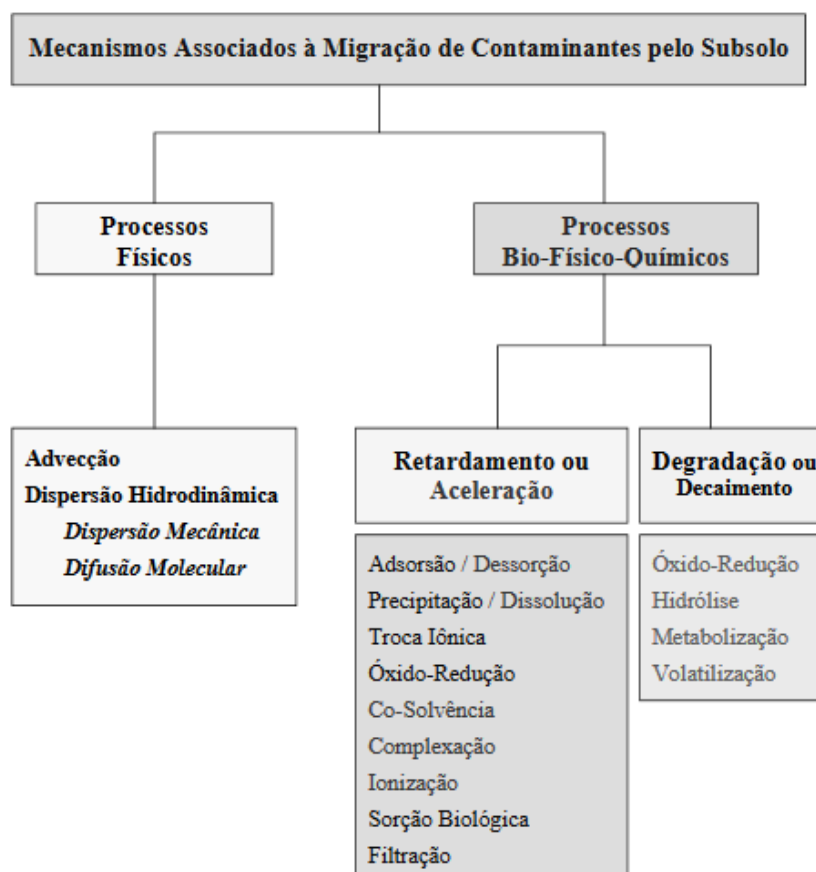
4.4. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM MEIOS POROSOS

O mecanismo de transporte de substâncias em meios porosos e úmidos, não depende apenas do fluxo do fluido onde as substâncias se encontram, mas

é influenciado por diversos fenômenos físicos, químicos e biológicos (NOBRE, 1987).

A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo dos mecanismos de migração de contaminantes através do meio poroso.

Figura 3 – Mecanismo de Migração de Contaminantes



Fonte: Thome (2005).

4.4.1. Processos físicos

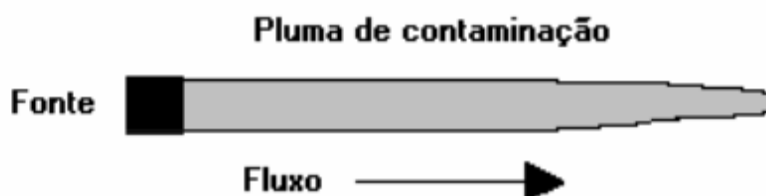
4.4.1.1. Advecção

A Advecção é o mecanismo de transporte relacionado ao transporte do poluente no meio poroso pelo escoamento do fluido no qual está dissolvido, mostrado pela Figura 4.

A Advecção resulta de gradientes de pressão que existem entre as diferentes regiões do ambiente interno do meio poroso e o meio externo da

atmosfera, sendo a velocidade de percolação do meio poroso, parte dessa relação (PAULA, 2006).

Figura 4 – Mecanismo de Advecção



Fonte: Carvalho (2001).

No mecanismo de advecção, com o deslocamento da água, os solutos nela contidos, movem-se a uma velocidade igual à velocidade linear média (v) do fluido percolante, a água, sem alterar sua concentração na solução (THOME, 2005).

A velocidade de percolação do contaminante pelo solo pode ser calculada pela lei de Darcy, sendo escrita pela Equação 1 (BEDIENT et al., 1994):

$$v = \frac{k \cdot i}{n} \quad (1)$$

onde,

v = velocidade de percolação (L/T)

k = condutividade hidráulica (L/T)

i = gradiente hidráulico

n = porosidade efetiva do meio.

O parâmetro k é importante no transporte de contaminantes, pois ele representa uma resistência maior ou menor que o meio físico oferece à percolação de água, ou seja, aos contaminantes dissolvidos nesta.

4.4.1.2. Dispersão

Outro mecanismo de transporte é o da Dispersão, responsável pela dissolução do contaminante no solo, transformando-o em íons, fazendo com que avance rapidamente para outros pontos. A dispersão hidrodinâmica, definida como a soma das duas parcelas que compõem esse mecanismo, sendo elas a dispersão mecânica (αv) e a difusão molecular (D^*), pode ser estabelecida pela Equação 2, em que o parâmetro α se refere a uma propriedade característica do meio poroso, e o parâmetro D^* é propriedade da substância e do meio (Freeze & Cherry, 1979 apud PAULA, 2006, p. 8):

$$D = \alpha v + D^* \quad (2)$$

onde,

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica (L^2 / T^1)

α = coeficiente de mistura mecânica ou dispersividade (L)

v = velocidade de percolação do fluido ($L.T^{-1}$)

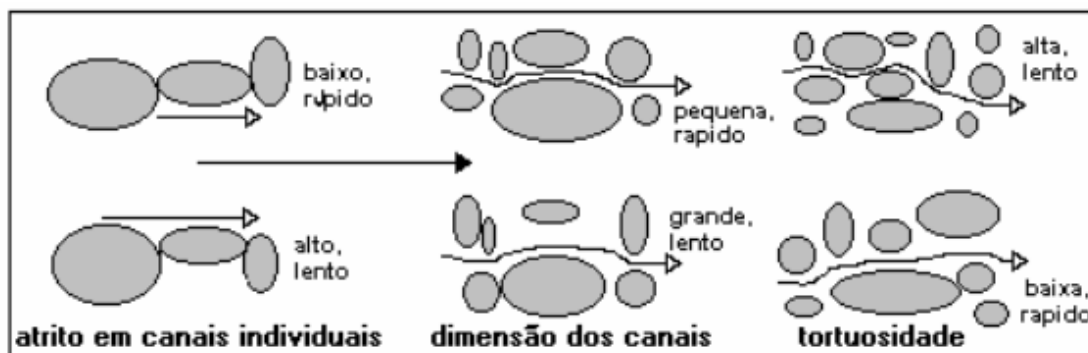
D^* = coeficiente de difusão do soluto no meio ($L^2.T^{-1}$)

A dispersão mecânica causa um espalhamento do contaminante devido às variações de velocidade do mesmo dentro do meio poroso (NOBRE, 1987).

Esse espalhamento do contaminante na direção do fluxo é denominado dispersão longitudinal αL , e o espalhamento na direção perpendicular ao fluxo é denominado dispersão transversal (THOME, 2005).

A dispersão mecânica resulta de três mecanismos básicos, onde o primeiro acontece em canais individuais devido a rugosidade da superfície dos poros, o segundo depende da dimensão dos canais de fluxo, e o terceiro está relacionado com a tortuosidade do fluxo conforme Figura 5 (Freeze & Cherry, 1979 apud PAULA, 2006, p. 7).

Figura 5 – Mecanismos de Dispersão Mecânica



Fonte: Bedient (1994).

De outro lado, a Difusão Molecular é outro mecanismo de transporte de moléculas, na ausência de fluxo hidráulico, no qual os constituintes iônicos e moleculares se movem sob a influência da energia cinética, que se dá na direção do gradiente de concentração do meio. A Equação 3 descreve o transporte no subsolo pela Lei de Fick (GHAJAR; ÇENGEL, 2012), por:

$$f d_{xi} = -D \frac{\partial C}{\partial x_i} \quad (3)$$

onde,

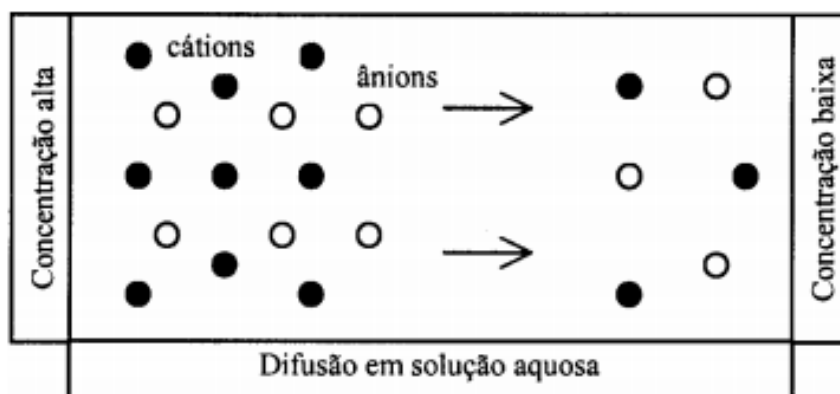
$f d_{xi}$ = fluxo difusivo de massa na direção i

D = coeficiente de difusão (ou dispersão)

$\frac{\partial C}{\partial x_i}$ = gradiente de concentração na mesma direção

Mediante a diferença de concentração entre dois meios, os íons tendem a se mover do meio mais concentrado para ao menos concentrado, até alcançar o equilíbrio (Freeze & Cherry, 1979 apud MAXWELL, 2015, p.34), como mostra a Figura 6:

Figura 6 – Esquema de difusão



Fonte: Maxwell (2015).

4.4.2. Processos bio-físico-químicos

São diversas as interações bio-físico-químicas que provocam mudanças na concentração da substância química no fluido percolante, a exemplo dos processos de retardamento ou aceleração, e de degradação ou decaimento (FERREIRA, 2010).

4.4.2.1. Retardamento ou Aceleração

As reações entre o solo e as substâncias químicas podem gerar mudanças na concentração dos contaminantes no meio. Tais reações podem acontecer na fase líquida, quando no meio saturado ou na transferência das substâncias, entre a fase líquida e a fase sólida ou entre a fase líquida e a fase de vapor, no caso de solos não saturados (DYMINSKI, 2006).

Durante o transporte de substâncias químicas no meio poroso, pode ocorrer adsorção do contaminante em partículas resultando na diminuição da velocidade do contaminante.

Este fenômeno é chamado de retardamento, sendo quantificado pelo fator de retardamento, que é a grandeza que avalia a capacidade de retenção do contaminante por partículas durante a transferência para a fase líquida (FERREIRA, 2010). A Equação 4 descreve essa relação:

$$R = V_{\text{água}} / V_{\text{contaminante}} \quad (4)$$

onde,

R = fator de retardamento

$V_{\text{água}}$ = velocidade da água

$V_{\text{contaminante}}$ = velocidade do contaminante

A adsorção é um processo de transferência de fase no qual a substância química adere às superfícies das partículas do meio solo, em destaque argilominerais e matéria orgânica, devido as forças de atração existentes (FERREIRA, 2010).

A precipitação faz com que as substâncias químicas, em concentrações acima do seu grau de solubilidade, se precipitem separando-se da solução. Esse processo é o inverso da dissolução, no qual devido a valores de concentração menores que a solubilidade, ocorre a dissolução da substância precipitada (THOME, 2005).

A troca iônica ocorre devido a interação entre cátions e ânions nas partículas do solo, atraindo partes da substância química para este meio (Freeze & Cherry, 1979 apud MAXWELL, 2015, p.40-41). Os processos de adsorção, precipitação e troca iônica podem ocasionar a retenção de substâncias químicas em partículas inorgânicas ou orgânicas no meio poroso e contribuir para a redução da mobilidade do contaminante.

A co-solvência realiza o processo de dissolução da substância química em mais de um solvente, o qual favorece o aumento da mobilidade da substância química, uma vez que aumenta a sua solubilidade e pode diminuir sua capacidade de adsorção no solo (LAGREGA, 1994).

A complexação envolve a combinação de ânions e cátions na forma complexos, o que permite que haja um aumento na mobilidade da substância química (NOBRE, 1987).

A ionização consiste em ácidos orgânicos tornarem-se ânions através da doação de elétrons em soluções aquosas, num processo de dissociação, aumentando a sua mobilidade na água (LAGREGA, 1994).

Na sorção ocorre o particionamento da substância química entre a fase líquida e a fase sólida do meio, estando relacionado à partição de contaminantes orgânicos no carbono orgânico do solo (BERGMANN, 2016).

4.4.2.2. Degradação ou Decaimento

Uma reação de Oxido-redução ou redox, é um tipo de reação química que envolve a transferência de elétrons entre duas espécies químicas, através de ganho ou perda deles. Quando há perda de elétrons denomina-se oxidação, e quando há ganho de elétrons define-se como redução. Para que o equilíbrio seja sempre mantido, sempre que há oxidação, também há redução (THOME, 2005).

A Hidrólise é a quebra de uma molécula pela ação da água, tornando o processo mais solúvel e susceptível a biodegradação (BERGMANN, 2016).

A Metabolização vem da biodegradação que transforma moléculas orgânicas em outras menores, decorrentes de microrganismos presentes no solo (THOME, 2005).

Na Volatilização, a substância passa da sua fase líquida para a fase sólida ou fase gasosa (THOME, 2005).

De modo geral, o transporte dos BTEX no solo e na água subterrânea será influenciado principalmente pelos processos de advecção, dispersão, co-solvência (quando na presença de etanol), adsorção, volatilização e biodegradação.

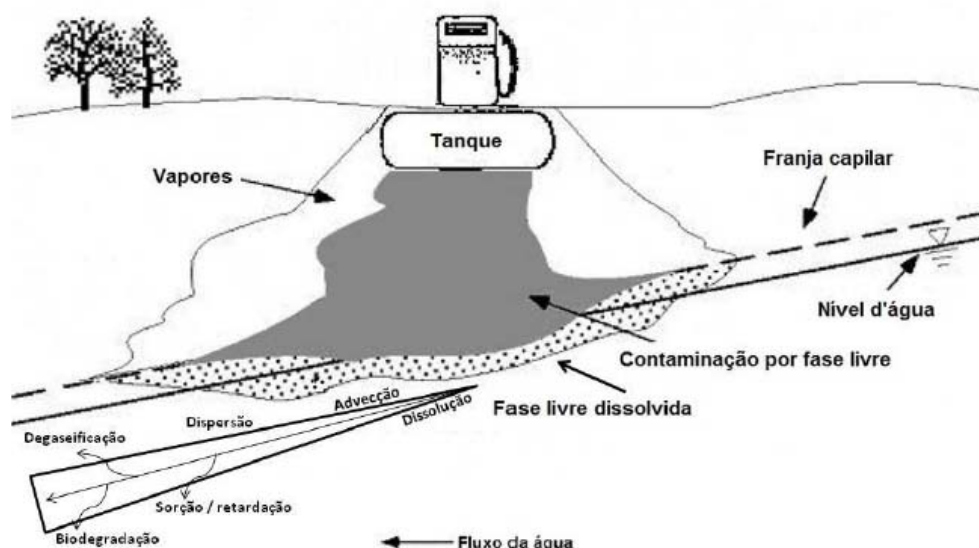
4.5. COMPORTAMENTO DOS BTEX EM MEIOS POROSOS

4.5.1. Solo

Como citado anteriormente, o benzeno é uma substância tóxica e que é lançada no solo principalmente por meio de vazamentos de óleos e combustíveis como a gasolina. Uma vez que o benzeno e outros TEX são ligeiramente solúveis em água, estas substâncias podem lixiviar no perfil do solo e infiltrar nas águas subterrâneas (BAIRD; CANN, 2011). A Figura 7

mostra o transporte de contaminantes no solo a partir do vazamento de um tanque combustível.

Figura 7 – Transporte de contaminantes pelo solo.



Fonte: Oliveira (2017).

Segundo a USEPA (2004), por serem altamente voláteis em meios porosos, eles tendem a se dispersar para o ar se próximos à superfície, porém, quando em pontos mais profundos a volatilidade é reduzida. À medida que a contaminação se aprofunda no solo, outros processos podem influenciar na mobilidade e transporte do poluente no solo, a exemplo da adsorção.

A adsorção de substâncias orgânicas no solo (K_d) pode ser adotada como uma relação do coeficiente octanol – carbono (K_{oc}), do coeficiente octanol - água (K_{ow}), e da fração de carbono orgânico no solo (f_{oc}).

As Equações 5 e 6, elaborada pela CETESB, estabelecem as relações entre estes coeficientes.

$$\log K_{oc} = (0,909 \times \log K_{ow}) - 0,34 \quad (5)$$

$$K_d = K_{oc} \times f_{oc} \quad (6)$$

Como o coeficiente octanol-água é um indicativo de concentração em um meio, que está relacionado à solubilidade em um solvente orgânico

(octanol), quanto maior este coeficiente, maior será o coeficiente octanol-carbono, e, conseqüentemente, maior o coeficiente de adsorção. Logo, o contaminante será mais facilmente adsorvido pelo solo.

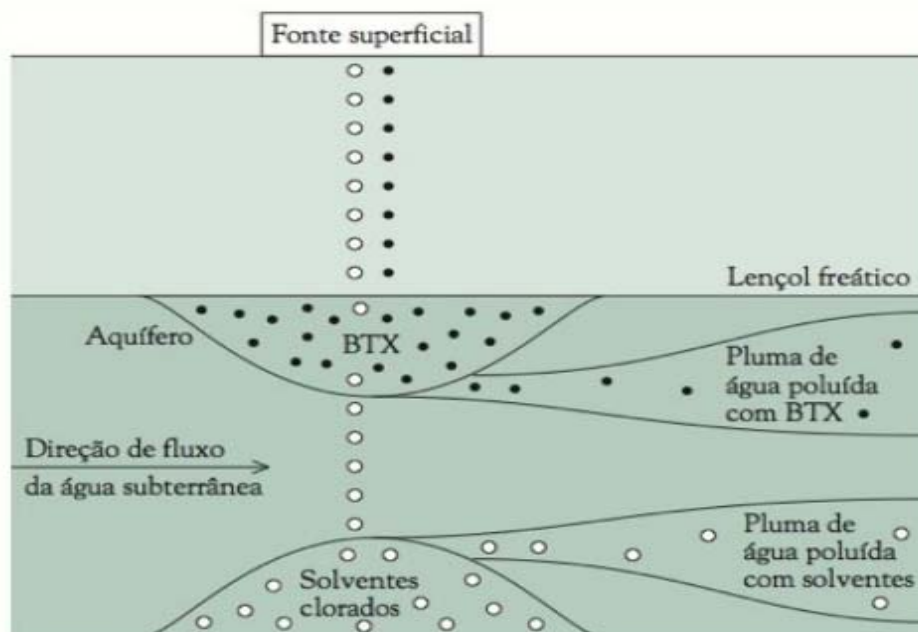
De modo geral, a contaminação do solo por BTEX segue os mecanismos de transporte explicados anteriormente, podendo variar quanto à complexidade e aprofundamento dos estudos. Santos et al. (2016) realizou um estudo sobre a propagação dos contaminantes BTEX em areia e mostrou a aplicação das equações citadas, porém com equações modificadas por um programa de simulação, que adota diversas variáveis do meio, a fim de obter resultados próximos do real. Os softwares são ótimas e decisivas ferramentas para a compreensão do comportamento dos inúmeros contaminantes que acometem o meio ambiente, e que auxiliam para o desenvolvimento de tecnologias eficientes de combate à poluição.

4.5.2. Água Subterrânea

Embora na água subterrânea, processos como volatilização e sorção das partículas ao solo podem atuar como um retardante da velocidade do transporte dos BTEX, ao atingir os espaços do solo preenchidos por água, conhecido como zona vadosa, estes contaminantes podem se dissolver na fase dissolvida, iniciando a disseminação da contaminação pela água subterrânea (OLIVEIRA, 2017).

O comportamento do BTEX na água subterrânea é função da relação entre sua densidade e a densidade da água. Os líquidos menos densos, como os BTEX, tendem a flutuar sobre a água, assim plumas de contaminação de fase dissolvida, tendem a se posicionar na porção superior do lençol freático, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Características da contaminação de águas subterrâneas por BTEX



Fonte: Baird&Cann (2011).

Após a migração para a água subterrânea, plumas de contaminação de baixa solubilidade se propagam muito lentamente seguindo o fluxo da água e podem contaminar novas fontes. A remoção desses focos de contaminação é dificultoso e pode resultar na separação do foco em bolhas menores, que se espalham na direção da água (BAIRD; CANN, 2011).

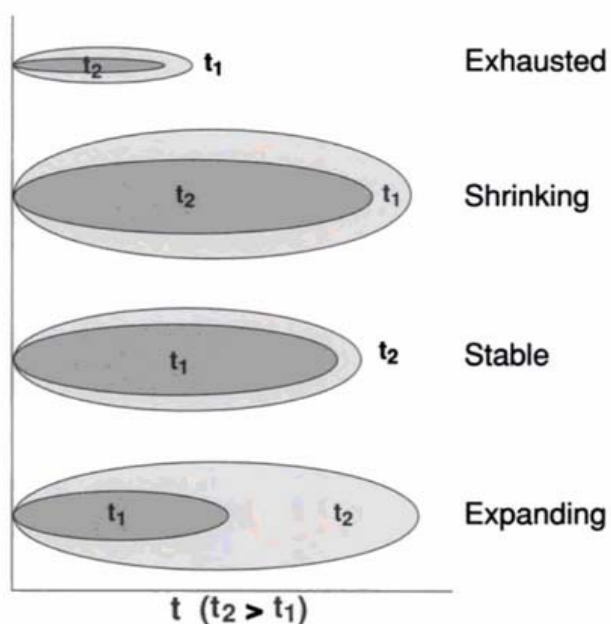
A contaminação por BTEX, uma vez instalada na água subterrânea, necessita de intervenção para sua remoção, para evitar a sua propagação para poços ou outras fontes de abastecimento. São conhecidos alguns procedimentos e técnicas de remediação de contaminantes, entre as mais conhecidas, a degradação e atenuação natural.

4.6. ATENUAÇÃO NATURAL DO BENZENO

A atenuação natural refere-se à redução nas concentrações detectadas de contaminantes na medida que eles migram da fonte de contaminação para o meio de interesse, seja solo, sedimento, água superficial ou água subterrânea. Esta redução de concentração nas águas subterrâneas se deve principalmente a uma série de mecanismos de transporte e da interação de processos físicos e bio-físico-químicos, conforme citados anteriormente. A partir do processo de

atenuação natural, plumas de contaminantes podem assumir diversas formas, podendo se expandir, ficar estáveis ou regredir, dependendo da variação espacial das concentrações do contaminante ao longo do tempo, conforme a Figura 9 (WIEDEMEIER et al., 1999).

Figura 9 – Plumais de atenuação natural



Fonte: Wiedemeier (1999).

A Tabela 5 mostra a probabilidade do sucesso da atenuação natural para vários componentes e de diferentes estruturas e graus de toxicidade.

Tabela 5 - Probabilidade de sucesso de atenuação natural

Classe de compostos	Processo de atenuação dominante	Probabilidade de sucesso dado pelo nível corrente de entendimento
Compostos orgânicos		
Hidrocarbonetos		Alto
BTEX	Biotransformação	Moderado
Gasolina, óleo combustível	Biotransformação	Baixo
Compostos alifáticos não voláteis	Biotransformação, imobilização	Baixo

Fonte: Baird&Cann (2011).

A eficiência do processo está estritamente relacionada às variáveis como solubilidade e volatilidade, sendo a última, um facilitador para a absorção do poluente no solo e maior interação com os microrganismos, consequentemente, acelerando o processo de degradação do poluente (MATTNEY, 1994). A mais notável vantagem do processo é a redução da pluma de contaminação, o que pode interromper a sua disseminação para outros pontos não afetados.

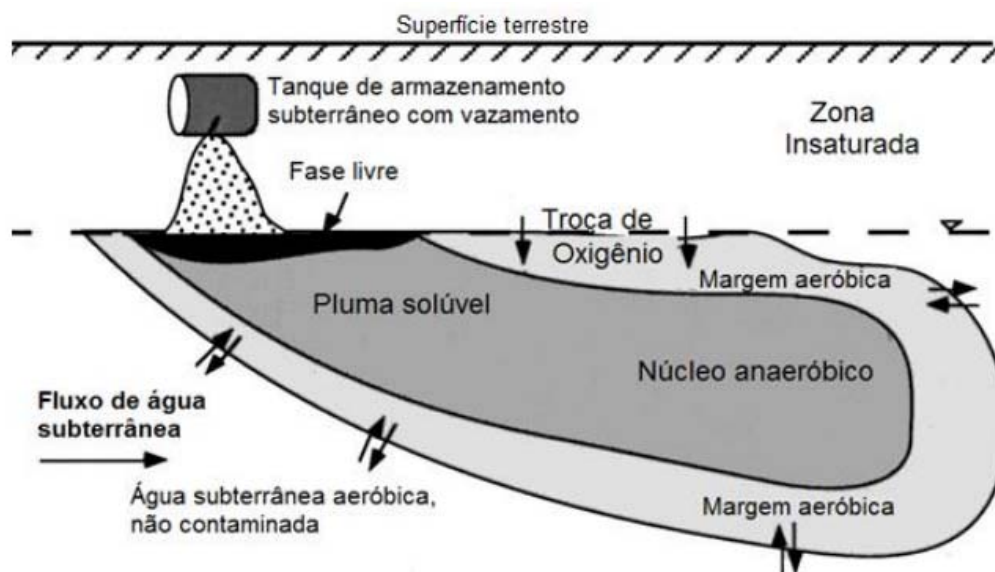
A degradação natural é realizada pelos organismos presentes nos solos, sendo eles, bactérias e fungos (FERNANDES, 2002).

A USEPA (1997), mostra três benefícios associados à degradação natural:

- a) O contaminante pode ser convertido para uma forma menos tóxica através de processos destrutivos de biodegradação ou transformações abióticas;
- b) Os níveis potenciais de exposição podem ser reduzidos diminuindo a concentração em vários níveis (através de processos destrutivos ou por diluição ou dispersão);
- c) A mobilidade e a biodisponibilidade de contaminantes podem ser reduzidas por sorção da matriz do solo ou rocha.

Em áreas contaminadas, a atenuação natural ocorre por duas vias: aeróbia e anaeróbia (ATTEIA; GUILLOT, 2007), cuja situação é exemplificada pela Figura 10, sendo necessário condições ótimas para que o processo seja realizado, dependendo das variáveis: pH temperatura, disponibilidade de nutrientes e elétrons (FERNANDES, 2002).

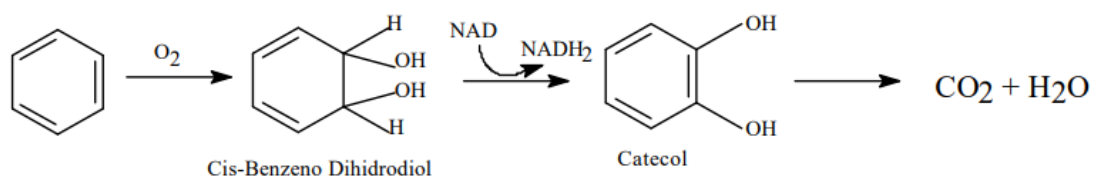
Figura 10 – Áreas aeróbias e anaeróbias em plumas de contaminação



Fonte: Oliveira (2017).

A degradação aeróbia do benzeno, mostrada pela Figura 11, ocorre pela enzima dioxigenase (LEBLOND et al., 2001) atacando sítios ligando o oxigênio á átomos de hidrogênio do anel, cuja estrutura pode ser rompida com mais facilidade. O produto da reação é CO_2 e H_2O (MAZZUCO, 2004).

Figura 11 – Degradação do benzeno por via aeróbia



Fonte: Mazzuco (2004).

O processo aeróbio pode ser monitorado observando os níveis de oxigênio dissolvido, pois, assim que iniciado, as bactérias aeróbias consumirão o oxigênio do meio para a degradação da matéria orgânica (OLIVEIRA, 2017).

Um grande problema dos processos biológicos de degradação é que dependem da quantidade ideal de nutrientes para o seu metabolismo e, se há uma concentração de poluentes muito elevada, não haverá demanda suficiente de nutrientes para a degradação completa (SUTHERLAND, 1995).

O processo anaeróbico de degradação do benzeno, mostrado pela Equação 7, conhecido como metanogênese, visualizado pela Figura 12, é explicado por Mazzuco (2004, p. 28):

Durante a primeira etapa da metanogênese, os compostos BTEX são fermentados originando produtos, como acetato e hidrogênio, que são usados pelos microorganismos como substrato metabólico para a produção de metano, dióxido de carbono e água.

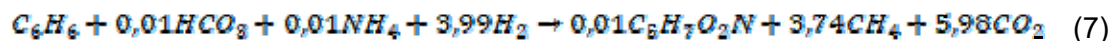
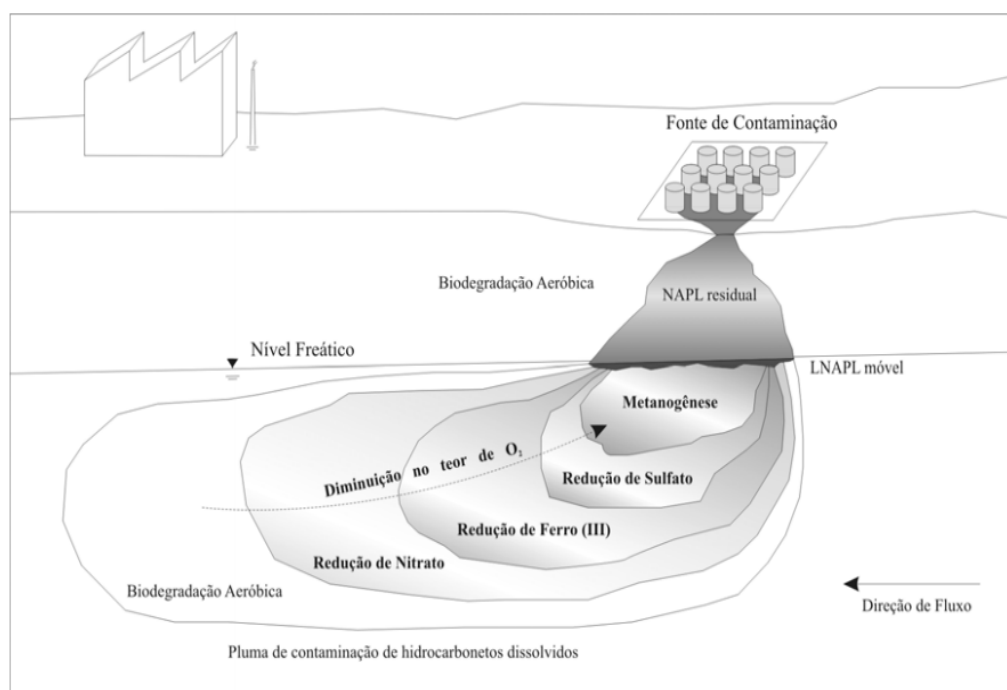


Figura 12 – Zonas de degradação de hidrocarbonetos.



Fonte: Rabus & Heides, 1998 apud Moreira et al. (2006).

Ambos os meios, solo e água subterrânea, necessitam de condições apropriadas para ocorrerem. A temperatura ideal está na faixa de 20 a 35 °C, com sua eficiência decrescida com a diminuição da temperatura (GIBS et al, 1975), e aumento da toxicidade com o aumento acima de 40 °C (BOSSERT; BARTHA, 1984). Ademais, o pH é um grande influenciador do processo, devendo estar próximo da neutralidade (OLIVEIRA, 2017).

Em geral, é um processo eficiente, porém, apenas para locais de baixo grau de contaminação e sua eficiência varia conforme o composto orgânico,

que dependendo do grupo orgânico e características físico-químicas, não são preferenciais no processo de degradação por microrganismos (MAZZUCO, 2004).

5. ESTUDO DE CASO - ATENUAÇÃO NATURAL DE PLUMA DE BTEX E ETANOL

5.1. CONTEXTO E JUSTIFICATIVA PARA O ESTUDO

Este estudo de caso vem apresentar a pesquisa desenvolvida por Corseuil et al. (2011), que avaliou por 10 anos o processo de atenuação natural das substâncias químicas benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) na presença de etanol em um aquífero arenoso que sofreu liberação de gasolina brasileira contendo 24 % de etanol.

Concentrações na água subterrânea de BTEX, etanol e os subprodutos da degradação destes (por exemplo acetato e metano), foram mensurados em toda a pluma usando uma série de poços de monitoramento multiníveis para quantificar as alterações na massa da pluma e sua área de influência.

O Brasil tem usado etanol em larga escala há mais de 30 anos, demonstrando seu potencial para ampla aplicação em outros países.

O Etanol é adicionado à gasolina brasileira em proporções entre 20 e 25%, de acordo com sua disponibilidade no mercado nacional.

Apesar de potenciais reduções nas emissões atmosféricas automotivas, estudos de laboratório sugerem que a presença de etanol poderia dificultar a atenuação natural de hidrocarbonetos monoaromáticos em águas subterrâneas impactadas por liberações de combustível, aumentando assim o risco de exposição associado.

O etanol pode afetar o destino e o transporte do BTEX por meio de vários mecanismos.

Quando o derramamento de gasolina misturada com etanol atinge as águas subterrâneas, uma fase líquida leve não aquosa (LNAPL) normalmente se forma na interfase do lençol freático.

O LNAPL pode servir como uma fonte de contaminação de águas subterrâneas por BTEX, que lentamente lixivia para a fase aquosa.

Em contraste, o etanol facilmente se dissolve na água subterrânea e as concentrações de etanol acima de 10% podem exercer um efeito cossolvente que aumenta a dissolução de BTEX, resultando em concentrações de BTEX mais altas.

No entanto, o etanol é rapidamente biodegradado e/ou migra para longe de sua zona de origem, área fonte, eventualmente se tornando indisponível para acelerar a dissolução de LNAPL.

A hipótese principal da pesquisa é que a biodegradação preferencial de etanol pode consumir aceptores de elétrons e nutrientes que estariam disponíveis para a biodegradação de hidrocarbonetos, dificultando assim sua biorremediação intrínseca e promovendo plumas de BTEX mais longas.

5.2. DESCRIÇÃO DO SITE

A área experimental foi localizada na Fazenda Ressacada, Florianópolis, SC, Brasil. O lençol freático local varia aproximadamente de 0,8 a 1,8 m.

O solo foi caracterizado, na camada da superfície, como areia marrom acinzentada e, na camada da subsuperfície, como areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila. A condutividade hidráulica média é de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s. A porosidade efetiva (n_e) do solo saturado foi quantificada em 20%.

A direção do fluxo da água subterrânea varia localmente até 40° com uma velocidade de infiltração de 3,1 m/ano.

A Gasolina brasileira (100 L, contendo 24% de etanol) e uma solução traçadora (1 kg de brometo de potássio) foram derramados em um único pulso na área de experimento, em uma área escavada de 2 x 1 m, com a exposição da superfície freática.

O brometo de potássio, que não estava presente em concentração significativa na água subterrânea do local do experimento, foi utilizado como traçador, por ser recalcitrante (não é biodegradado). O traçador permite indicar a direção do fluxo da água subterrânea e, também, mostrar qualitativamente que o processo principal da atenuação natural, pode estar ocorrendo com os contaminantes na área em estudo.

Foram coletadas amostras de solo antes do derramamento nas profundidades de 0,82 a 4,0 metros onde os resultados mostraram baixo conteúdo de carbono orgânico de 0,06% nos níveis de 2,5 a 3,5m e baixas concentrações de nutrientes, conforme mostrado na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6 - Resultados das amostras de solo

Nutriente	Concentração antes do derramamento	Nutriente	Concentração antes do derramamento
Cálcio	0,06 - 0,18 mg /kg	Ferro total	50 - 100 m/g kg
Magnésio	0,06 - 0,12 mg/ kg	Cobre	0,005 mg/ kg
Manganês	0,5 - 0,8 mg/ kg	Enxofre	60 - 100 mg/ kg
Alumínio	30 - 80 mg/ kg	Zinco	0,24 - 1,5 mg/ kg
Potássio	3 - 6 mg/kg	Fosforo	2 - 7 mg /kg
Sódio	0 - 1 mg/ kg		

As características da água subterrânea antes do derramamento estão mostradas na Tabela 7:

Tabela 7 - Características da água subterrânea

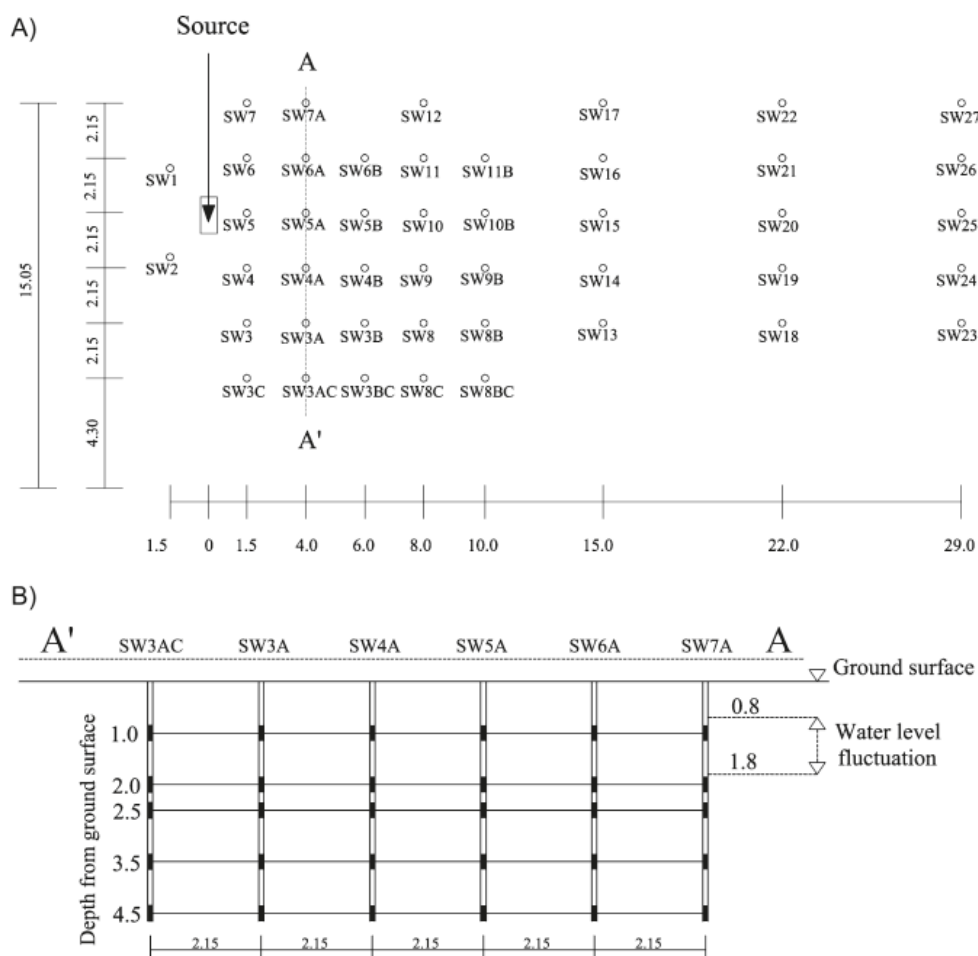
Água Subterrânea	Valores do derramamento	Água Subterrânea	Valores do derramamento
pH	5,0 - 5,3	ferro (II)	0 -1,6 mg/L
potencial redox	+32 - +169 mV	fosfato	0,1 - 0,5 mg/L
oxigênio dissolvido	4 - 7 mg/L	metano	0 - 0,01 mg/L
nitrato	0,05 - 0,137 mg/ L	alcalinidade	4 -30 mg/ L
sulfato	0,3 - 4,3 mg/L		

Nesta área foram instalados quarenta e cinco poços de monitoramento multiníveis em miniatura (SWs) para monitorar o deslocamento da pluma de contaminação de gasolina com o traçador brometo de potássio. Cada um

desses poços multiníveis possui de 4 a 5 filtros para a coleta de água em profundidades variando entre 1 a 4,5m em relação ao nível do terreno.

A Figura 13 apresenta a localização dos poços de monitoramento na Fazenda Experimental da Ressacada em planta (A) e na seção transversal (B).

Figura 13 - Localização da área experimental na Fazenda Ressacada em planta (A) e na seção transversal. Os filtros dos poços SW estão mostrados nas áreas sombreadas na seção transversal



A amostragem de água foi realizada pelo método de baixa vazão e conduzida usando uma bomba peristáltica conectada individualmente a cada um dos poços de monitoramento multiníveis (SWs).

Os limites de detecção para determinação dos BTEX compreenderam os valores abaixo:

- ✓ BTEX – limite de detecção de 1 µg/L.
- ✓ Etanol – limite de detecção de 1 mg/L.

- ✓ Metano – limite de detecção de 10 µg/L.

Os limites das plumas foram estabelecidos pelos valores abaixo:

- ✓ BTEX – concentração de 5 µg/L, concentração máxima aceitável estabelecido pela Portaria de Consolidação MS nº 05/2017 para o benzeno na água potável;
- ✓ Etanol – concentração de 1 mg/L;
- ✓ Acetato e Metano – concentrações de 3 e 20 mg/L, respectivamente. Essas concentrações relativamente altas implicam sua presença principalmente como metabólitos de etanol, ao invés de subprodutos da degradação de BTEX ou matéria orgânica de fundo;
- ✓ Oxigênio dissolvido (OD) – concentrações inferiores a 0,5 mg /L.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para que se avalie a atenuação natural como uma tecnologia viável para recuperar a área contaminada com gasolina na Fazenda Experimental da Ressacada é necessário que se quantifique os processos que afetam a distribuição e o transporte do BTEX e etanol dissolvidos na água subterrânea.

Esses processos incluem a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação.

No processo advectivo, os contaminantes migram com o fluxo da água subterrânea, não causando a redução da massa ou a concentração dos BTEX e do etanol. Nos processos de dispersão e sorção, as concentrações dos BTEX e do etanol são reduzidas na água subterrânea, mas a massa total dos BTEX e do etanol não o é. No processo de biodegradação, os BTEX e o etanol são transformados na subsuperfície por populações microbianas nativas que fazem com que a massa e a concentração dos contaminantes sejam reduzidas. A biodegradação é o principal processo da atenuação natural porque é o único mecanismo que transforma os contaminantes em produtos inofensivos à saúde humana.

Com o baixo teor de carbono orgânico no solo da área experimental (0,06%), obtiveram-se valores baixos para o coeficiente de retardação (R) dos

compostos BTEX. Estes valores podem ser ainda menores na água subterrânea da área experimental, devido à presença do etanol, pois o etanol na água subterrânea pode reduzir a sorção dos hidrocarbonetos devido à redução da polaridade da fase aquosa (KIMBLE e CHIN, 1994).

5.3.1. Etanol

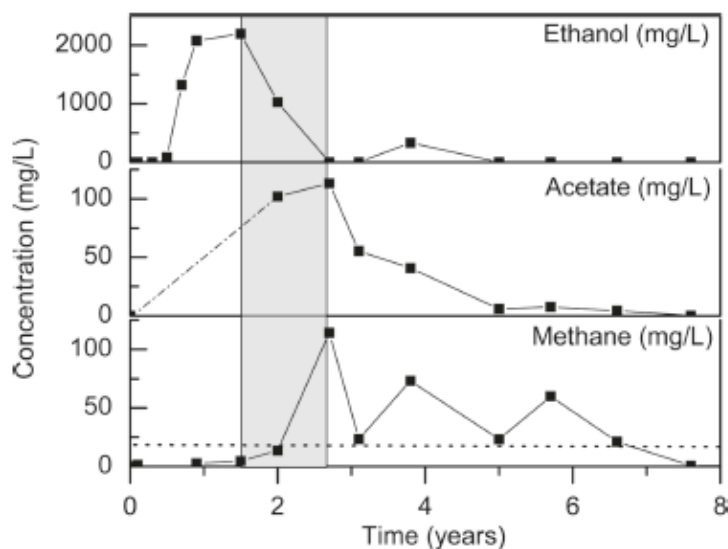
A estrutura molecular do etanol é uma cadeia aberta e pequena, e as reações de oxidação do etanol produzem uma liberação maior de energia livre e por esse motivo é que há a preferência dos microrganismos em degradarem primeiramente o etanol.

A alta demanda bioquímica de oxigênio exercida pelo etanol excedeu a recarga natural de OD, resultando no desenvolvimento de condições fortemente anaeróbicas (metanogênicas).

Uma diminuição na concentração de etanol perto da fonte (por exemplo, no poço SW4 a 2,5m abaixo da superfície do solo) coincidiu com aumentos nas concentrações de acetato e metano.

A Figura 14 mostra as concentrações de etanol, acetato e metano no poço de monitoramento SW4. As concentrações mais altas de etanol, BTEX e os subprodutos acetato e metano foram geralmente encontradas entre 2,0 a 2,5m abaixo da superfície do solo. O Acetato não foi analisado durante o primeiro ano. A linha tracejada representa o nível de saturação de metano na água, e a caixa sombreada representa o período de diminuição das concentrações de etanol.

Figura 14 – Concentrações de etanol, acetato e metano no tempo.



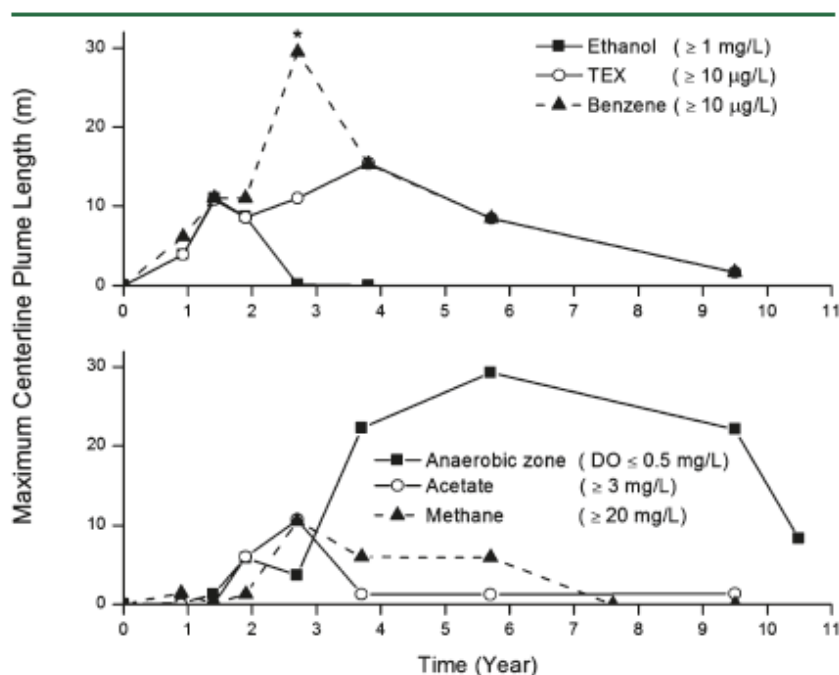
Semelhante a estudos laboratoriais anteriores, o etanol foi degradado preferencialmente em relação ao BTEX e desapareceu mais cedo.

A Figura 15 apresenta o comprimento da pluma na linha central de etanol, benzeno, TEX, oxigênio, acetato e metano em função do tempo desde o derrame efetuado. A pluma de etanol atingiu uma extensão máxima de aproximadamente 13 m após 1,5 anos do início da contaminação, e a maior concentração de etanol medida foi de 2.503 mg/L no poço SW4, aproximadamente a 4,0 metros da fonte de contaminação.

Neste mesmo período, as concentrações de etanol medidas nos poços próximos da fonte foram menores, o que indicava que a massa de etanol já estava se esgotando na fonte. A pluma de etanol começou a recuar após 1,5 anos, desaparecendo no 3º ano.

A pluma de benzeno migrou temporariamente para fora da área monitorada de 30m de comprimento, portanto, seu alcance máximo é desconhecido (indicado por um “*” na figura 15).

Figura 15 – Comprimento das plumas no tempo.



O acetato, que é um subproduto conhecido da degradação anaeróbia do etanol e um potencial metabólito do BTEX, também se acumulou transitoriamente, atingindo concentrações de 166 mg/L perto da área fonte (concentração limite de 3 mg/L) e expandindo para 11 m dentro de 2,7 anos após a liberação.

Como resultado do derramamento, uma zona anaeróbia ($OD \leq 0,5$ mg/L) se desenvolveu e se expandiu além da área monitorada de 30 m de comprimento. A área de teste permaneceu predominantemente anaeróbica durante a maior parte do experimento, o que foi corroborado pela presença generalizada de metano (Figura 15). O metano foi detectado acima da saturação (24 mg/L a 1 atm e 20° C) nas proximidades da fonte. A pluma de alta concentração de metano (≥ 20 mg/L) também alcançou uma extensão de cerca de 11 m no ano 2,7 após a liberação, e recuou depois disso.

A degradação completa do etanol nesse período comprova a preferência dos microrganismos na degradação do etanol em relação aos compostos BTEX. Ressalte-se, entretanto, que a degradação do etanol no aquífero pode ser um fator negativo para as áreas contaminadas com gasolina misturada com etanol, ainda que os compostos BTEX sejam mais tóxicos do que o etanol. Ocorre que, com o favorecimento da biodegradação do etanol, é bem provável

que os BTEX não estão sendo biodegradados, ou o estão sendo mais lentamente. Na biodegradação do etanol há um consumo maior dos receptores de elétrons e dos nutrientes do aquífero e uma proliferação muito maior de microrganismos. Portanto, tais fatores implicam, portanto, uma distribuição maior dos compostos BTEX no aquífero e um aumento do comprimento das plumas dos hidrocarbonetos monoaromáticos, principalmente do benzeno.

Após 2,7 anos, quando o etanol desapareceu, as massas da pluma BTEX começaram a diminuir exponencialmente.

A importância da metanogênese para a biodegradação desta liberação de mistura de etanol é sugerida por considerações estequiométricas; o pico de massa total de metano na área (3,20 kg) poderia ser responsável pela mineralização de até 6,15 kg de etanol (com base em uma proporção de massa de metano para etanol de 0,52: 1). No entanto, a contribuição de outros processos de acepção de elétrons (por exemplo, biodegradação BTEX aeróbica nas franjas da pluma) não pode ser descartada.

Aceptores de elétrons anaeróbicos solúveis (por exemplo, nitrato e sulfato) estavam presentes em concentrações relativamente baixas (até 0,14 e 4,3 mg/L, respectivamente) e representam uma fração relativamente pequena da capacidade de oxidação neste local.

As maiores taxas de remoção na fazenda Ressacada podem ser explicadas não apenas pela temperatura neste local (média de 22° C), que é maior do que na maioria dos locais da América do Norte e Europa considerados na literatura, mas também pelo aumento da biomassa microbiana estimulado pelo etanol.

Estudos anteriores de aquífero simulando a atenuação natural de misturas de etanol em condições metanogênicas mostraram que o etanol estimula o crescimento da biomassa, incluindo bactérias redutoras de sulfato associadas à biodegradação anaeróbica de BTEX e microrganismos fermentativos / metanogênicos.

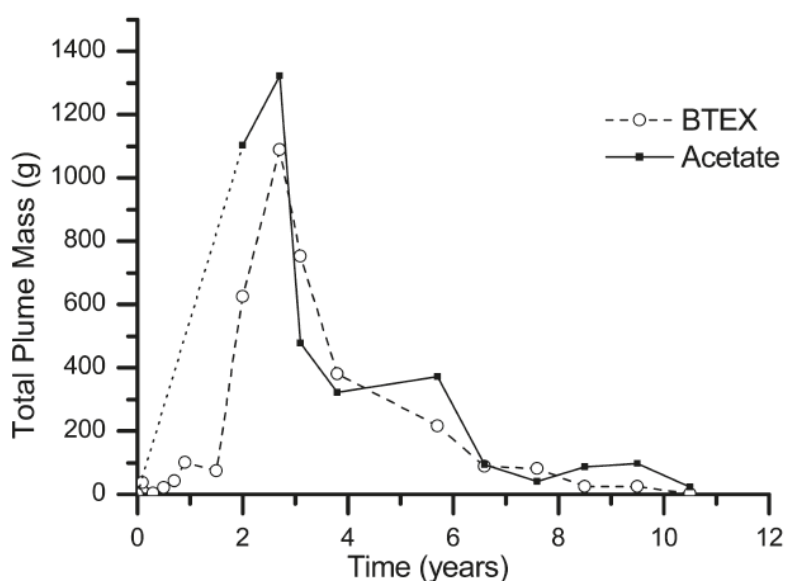
Existem poucas informações publicadas sobre a degradação do etanol em aquíferos. Estudos em laboratório e em escala piloto sugerem que as taxas de degradação do etanol devem ser relativamente rápidas, exceto para concentrações muito altas de etanol (> 100.000 mg/L) perto da fonte, onde a

toxicidade potencial do álcool e a depleção de nutrientes podem inibir a degradação do etanol.

5.3.2. BTEX

O benzeno, que é o mais solúvel dos compostos BTEX, teve um alcance mais longo, migrando temporariamente além da área monitorada de 30 m de comprimento em comparação com um alcance máximo de 15,4 m para os TEX. As plumas de BTEX recuaram após a remoção do etanol, seguindo o início da diminuição das concentrações de acetato conforme se visualiza na Figura 16. Esta recessão demonstra que ocorreu atenuação natural significativa de BTEX.

Figura 16 – Massa total da Pluma de BTEX e da pluma de Acetato



O benzeno foi o composto que atingiu a extensão máxima de migração em relação aos demais compostos BTEX e isso ocorreu por várias razões:

- ✓ o benzeno biodegrada mais lentamente (mais recalcitrante) em condições metanogênicas do que os demais compostos do grupo BTEX;
- ✓ o benzeno sofre menor sorção na matriz do solo; e
- ✓ a falta de receptores de elétrons disponíveis no aquífero para a biodegradação do benzeno devido à exaustão dos receptores de

elétrons ocorrida durante os processos de biodegradação do etanol.

A massa total da pluma dissolvida mais a sorvida de BTEX inicialmente aumentou conforme esses compostos se dissolviam do LNAPL, e até 15% da massa total de BTEX liberada (6,9 kg) foi contabilizada após 2,7 anos, seguido por uma diminuição nas concentrações de BTEX próximo a fonte. Uma recuperação muito maior (56%) da massa do traçador de brometo foi obtida, indicando que a recessão da pluma BTEX foi devido à atenuação natural (principalmente biodegradação e possivelmente volatilização).

A massa de BTEX na pluma, antes de sua remoção completa na área monitorada, aumentou à medida que a taxa de dissolução de BTEX da zona fonte excedeu a taxa de atenuação.

O benzeno, que geralmente é o BTEX mais recalcitrante em condições anaeróbicas, foi removido mais rapidamente do que os TEX, e 80% da massa total de benzeno na pluma foi removida dentro de um ano após o início de sua degradação.

Durante o transporte dos contaminantes, a partir da fonte até a extremidade da pluma oposta à fonte de contaminação, as concentrações de TEX diminuíram rapidamente. Essa diminuição ocorreu devido aos processos de advecção, de dispersão e de biodegradação. A concentração de benzeno também diminuiu ao longo da pluma, mas essa diminuição ocorreu a uma distância muito maior do que a observada para os compostos TEX. Uma explicação para isso é a preferência dos microrganismos da subsuperfície por biodegradar o tolueno, os isômeros xilenos e o etilbenzeno sobre o benzeno.

5.3.3. ACETATO

O acetato e outros ácidos orgânicos de baixo peso molecular são metabólitos comuns produzidos pela degradação anaeróbia do etanol, BTEX e outros compostos orgânicos. Os ácidos orgânicos (especificamente o ácido acético) geralmente se acumulam em maior extensão em sistemas metanogênicos do que em sistemas onde outros processos de acepção de elétrons dominam. Da mesma forma, neste estudo as concentrações de

acetato aumentaram concomitantemente conforme o etanol degradou e as concentrações de metano aumentaram.

A remoção significativa da massa de BTEX teve início após 2,7 anos, quando o etanol foi removido do sistema, assim como também após o início do consumo de acetato. Cálculos termodinâmicos teóricos sugerem que, nas concentrações medidas perto da fonte (por exemplo, até 166 mg/L de acetato com alcalinidade a 54 mg/L como CaCO_3), o sistema era temporariamente endergônico em relação à fermentação do benzeno através da via estritamente acetogênica. Para ser termodinamicamente viável ($\Delta G < 0$), a concentração de acetato precisaria diminuir abaixo de 64 mg/L. O acúmulo de acetato é conhecido por ser termodinamicamente inibidor para outras biotransformações anaeróbicas, como a fermentação de butirato. Portanto, este estudo demonstrou que a acumulação transitória de acetato aparentemente inibiu a fermentação de BTEX. Como o acúmulo de acetato pode diminuir a viabilidade termodinâmica da fermentação BTEX, este estudo concluiu que monitorar as concentrações de acetato pode ser importante durante a investigação do local e avaliação da atenuação natural de liberações de combustível misturado com etanol. No geral, esse efeito inibitório teve vida relativamente curta, e a atenuação natural de BTEX eventualmente prosseguiu em taxas relativamente rápidas comparáveis aos locais impactados com gasolina regular (não misturada).

6. CONCLUSÃO

Este trabalho buscou se aprofundar nos processos de transporte e atenuação natural do benzeno e dos hidrocarbonetos monoaromáticos tolueno, etilbenzeno e xilenos. O benzeno está presente no cotidiano de toda a população e acomete solos e águas subterrâneas. O conhecimento das suas principais fontes de contaminação, assim como de suas características físico-químicas e como elas interagem com as propriedades dos solos e água subterrâneas é fundamental para a determinação da melhor medida de remediação.

As propriedades físico-químicas dos BTEX, a exemplo da solubilidade em água e baixa retenção nas partículas do solo, em relação aos outros

componentes da gasolina, favorecem o seu transporte no perfil do solo e o seu aporte na água subterrânea, aonde processos de advecção, sorção, volatilização e biodegradação irão influenciar os processos de transporte e atenuação natural.

Tais conhecimentos são fatores determinantes na escolha da técnica de remediação. Dentro deste contexto, a atenuação natural se mostra vantajosa em casos de contaminações de baixas concentrações e de menor volume, pois, depende de condições favoráveis para uma degradação biológica eficiente. O estudo de caso apresentado, por meio do qual foi avaliado o processo de atenuação natural do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) na água subterrânea em um aquífero arenoso mostrou que a biodegradação do etanol coincidiu com o desenvolvimento de condições metanogênicas acumulando acetato (um metabólito anaeróbico) que pode inibir a biodegradação dos BTEX. Como resultado dessa inibição, a pluma de benzeno se expandiu além dos 30m de da área monitorada e começou a recuar após 2,7 anos, a partir do decaimento etanol e do acetato. Assim, avaliações do processo de atenuação natural dos BTEX devem considerar o monitoramento das concentrações de acetato a partir do derramamento de gasolina misturada com etanol

Portanto, todo o referencial teórico levantado foi importante para a compreensão do tema e para a percepção da necessidade de prevenção da contaminação por BTEX, uma vez que a presença destas substâncias, mesmo em baixíssimas concentrações, pode implicar na restrição do uso da água subterrânea, com prejuízos para toda a sociedade.

REFERÊNCIAS¹

AMARAL, A. M. M. e SAKANE, K. K. **Análise e identificação de alguns compostos poluentes utilizando a técnica espectroscópica no infravermelho.** In: Encontro Latino-Americano de Iniciação Científica: Anais do XI Encontro Latino-Americano de Iniciação Científica, VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação; 2007; São José dos Campos. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba. p. 113-116, 2007. Disponível em: < http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/exatas/inic/INICG00520_01O.pdf > Acesso em: 28 jun. 2020.

AREAS, V.F. **Estudo experimental e analítico do transporte de contaminantes em meios porosos.** 2006, disponível em < <https://www.coc.ufrj.br/documents2/mestrado/flie22.pdf> > Acesso em: 15 jul. 2020.

ATTEIA, O; GUILLOT, C. **Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume leghunder natural attenuation conditions.** Journal of Contaminant Hydrology, v. 90, p. 81-104, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARATA-SILVA, C. et al. **Benzeno: reflexos sobre a saúde pública, presença ambiental e indicadores biológicos utilizados para a determinação da exposição.** Cadernos Saúde Coletiva, v. 22, n. 4, p. 329-342, 2014. Disponível em: < <https://www.scielo.br/pdf/cadsc/v22n4/1414-462X-cadsc-22-04-00329.pdf> > Acesso em: 15 jul. 2020.

BEDIENT, P. B., Rifai, H. S. & Newell, C. J. (1994) – **Groundwater Contamination, Englewood.**

BOSSERT, I.; BARTHA, R. **The fate of petroleum in soil ecosystems.** In Atlas, R. M. (ed.), **Petroleum microbiology.** New York: Macmillan Publishing Co., p. 434-476, 1984.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. Brasília, 2008. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562> >. Acesso em: 22 jun. 2020.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.** Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009. Disponível em: < <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> > Acesso em: 22 jun. 2020.

¹De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF: Senado, 1988. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm > Acesso em: 11 ago. 2020.

BRASIL. **Decreto nº 32.955, de 7 de fevereiro de 1991**. Regulamenta a Lei nº 6.134, de 2 de junho de 1988. Disponível em: < <https://governo-sp.jusbrasil.com.br/legislacao/183184/decreto-32955-91> >. Acesso em: 11 ago. 2020.

BRASIL, **Lei nº. 6.938 de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus afins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, publicado em 12.09.1990. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938compilada.htm >. Acesso em: 11 ago. 2020.

BRASIL, **Lei nº. 9.433 de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989.. Diário Oficial da União, Brasília, DF, publicado em 09.01.1997. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm >. Acesso em: 11 ago. 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017**. Dispõe sobre consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, 2017. Disponível em: < <https://saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolidacao-n-5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf> >. Acesso em: 28 jun. 2020.

BERGMANN, C. R., **Estudo Experimental de Analítico do Transporte de Contaminantes em Solo com Finos**. 2016, disponível em < https://www.coc.ufrrj.br/documents/mestrado/bergmann_cr_tm_16 >. Acesso em: 10 ago. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Decisão, de diretoria nº. 256/2016/E, de 22 de novembro de 2016**. Diário Oficial Estado de São Paulo – Caderno Executivo 9. Edição nº124 (219), p. 55-56, 2016. Disponível em: < https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/dd_256_2016_e_valoresorientadoresdioxinasefuranos2016.pdf >. Acesso em: 02 set. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Decisão, de diretoria nº. 103/2007/C/E, de 22 de junho de 2007**. Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avaliacao/> >. Acesso em: 02 set. 2020.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?** Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997. Disponível em: < https://rema.ufsc.br/pdfs/1997_artigo_corseuil.pdf >. Acesso em: 28 jun. 2020.

CORSEUIL, Henry Xavier. et al. **BTEX Plume Dynamics Following na Ethanol Blend Release**. 2011. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es104055q> >. Acesso em: 23 set. 2020.

COSTA, D. F. **Prevenção da exposição ao Benzeno no Brasil**. Saúde do trabalhador na sociedade Brasileira contemporânea, 2009. Disponível em: < https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/5/5144/tde-25092009135349/publico/Tese_Danilo.pdf >. Acesso em: 27 jun. 2020.

DYMINSKI, A.S., **Contaminação de solos e águas subterrâneas**, UFPR, 2006. Disponível em < <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/up/Contaminacao%20de%20solos.pdf> >. Acesso em: 10 ago. 2020.

FERNANDES, M. et al. **Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/83455> >. Acesso em: 02 set. 2020.

FERREIRA, M.B. **Estudo Paramétrico do transporte e remediação de HPA em solo com programa modflow, COPPE – UFRJ**. Dissertação de Mestrado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em <<http://www.coc.ufrj.br/pt/dissertacoes-de-mestrado/110-msc-pt-2010/1525-marcia-bezerra-ferreira> >. Acesso em: 10 ago. 2020.

GHAJAR, A. J.; ÇENGEL, Y. A. **Transferência de Calor e Massa: Uma abordagem prática**. Tradução de Fátima AM Lino. 2012.

GIBBS, C. F.; PUGH, K. B.; ANDREWS, A. R. **Quantitative studies on marine biodegradation of oil**. Proc. R. Soc. London Serv., v. 188, p. 83-94, 1975.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p., 2000.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans**. Vol. 4. Lyon: World Health Organization, 1998. vol. 45. Disponível em < <https://publications.iarc.fr/22> >. Acesso em 30 out. 2020.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: < https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422002000100014 > Acesso em: 10 ago. 2020.

LAGREGA, M.D., BUCKINGHAM, P.L.; EVANS, J.C. **Stabilisation and solidification**. Hazardous Waste Management, McGraw-Hill, p. 641-704. 1994.

LEBLOND, J.D.; SCHULTZ, T.W.; SAULER, G.S. **Observations on the Preferential Biodegradation of Selected Components of Polyaromatic Hydrocarbon Mixtures**. Chemosphere. USA, v.42. p. 333-343, 2001.

MARTINS, C.R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J.B..**Solubilidade das substâncias orgânicas**. Química Nova, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013. Disponível em: < <https://www.scielo.br/pdf/qn/v36n8/v36n8a26.pdf> >. Acesso em: 25 ago. 2020.

MATTNEY, G. C. **Assessment and remediation of petroleum contamination sites**. Flórida: CRC Press, 384 p., 1994.

MAXWELL, PUC - RIO. **Transporte de Contaminantes nos Solos**. 21p., 2015. Disponível em: < https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/5462/5462_3.PDF > Acesso em: 28 jun. 2020.

MAZZUCO, L. M. et al. **Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel**. Florianópolis, 2004. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/87349/210034.pdf?sequence=1> > Acesso em: 25 ago. 2020.

MCMURRY, J., **Química Orgânica**, v. 2, 6º edição, Editora Thomson, 2005.

MOREIRA, C.A. et al. **Aplicação da técnica de caminhamento elétrico em área contaminada por derivados de petróleo**. Revista Brasileira de Geofísica, v. 24, n. 3, São Paulo. 2006. Disponível em: < https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-261X2006000300007&lng=pt&nrm=iso&tling=pt >. Acesso em: 28 ago. 2020.

MUSU, T. **REACH em el Trabajo: ¿Como se beneficiarán los trabajadores de la nueva política europea sobre agentes químicos?** ETUI-REHS, 2006. Disponível em: < <http://istas.net/descargas/FOLLETO%20REACH.PDF> >. Acesso em: 27 ago. 2020.

NOBRE, M. M. M. **Estudo experimental do transporte de poluentes em solos argilosos compactados**. Rio de Janeiro, 1987. 214 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, L. **Avaliação da capacidade de biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno por bactérias isoladas de área contaminada**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017. Disponível em:< <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/42/42132/tde-02022018-160943/en.php> >. Acesso em: 30 jun. 2020.

PAULA, F. R. A. **Determinação do coeficiente de difusão através de um fluxo unidimensional em um solo não saturado**. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: < http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/LECIV_1693_1204137595.pdf >. Acesso em: 29 jun. 2020.

POTTER, T.L.; SIMMONS, K.E. **Total Petroleum Hydrocarbon Working Group Series. In Composition of Petroleum Mixtures.** Association for Environmental Health and Sciences: Amherst, MA, USA, 1998; Volume 2.

SANTOS, A. S.; VELASCO, F. G.; LUZARDO, F. H. M. **Avaliação da exposição ao benzeno em jazida de areia silicosa: cálculo do risco toxicológico.** **AMBIÊNCIA**, v. 12, n. 1, p. 165-185, 2016. Disponível em: < https://www.researchgate.net/profile/Francisco_Luzardo/publication/301305952_Evaluation_of_exposure_to_benzene_in_silica_sand_field_calculation_of_toxicological_risk/links/59b7e7680f7e9bd4a7fefe6f/Evaluation-of-exposure-to-benzene-in-silica-sand-field-calculation-of-toxicological-risk.pdf >. Acesso em: 29 ago. 2020.

SÃO PAULO (Estado), **Lei nº. 6.134 de 02 de junho de 1988.** Dispõe sobre a preservação dos depósitos naturais de águas subterrâneas do Estado de São Paulo e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, publicado em 03.06.1988. Disponível em: < <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/1988/lei-6134-02.06.1988.html> >. Acesso em: 11 ago. 2020.

SILVA, A. et al. **Estudo de Avaliação de risco por resíduos perigosos no Bairro Mansões Santo Antônio-Município de Campinas/SP.** Mecanismos de Transporte, 2005. Disponível em: < http://www.saude.campinas.sp.gov.br/visa/mansoessto_antonio/mec_transporte.pdf >. Acesso em: 26 jun. 2020.

SILVA, L. R.; FERREIRA, M. **Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas (PCBs) utilizando parâmetros topológicos.** Química Nova, v. 26, n. 3, p. 312-318, 2003. Disponível em: < <https://www.scielo.br/pdf/qn/v26n3/15654.pdf> >. Acesso em: 29 ago. 2020.

SUTHERLAND, J.B; RAFII, F.; KHAN, A.A.; CERNIGLIA, C.E. **Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation, in Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals.** Wiley-Liss, p. 269-306, 1995.

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., LEAL, E.S. **Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados.** Quim. Nova, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005. Disponível em: < https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000100013&script=sci_abstract&lng=es > Acesso em: 29 ago. 2020.

THOME, A., KNOP, A., **Movimentos de Contaminantes no Solo.** 2005. Disponível em: < <http://cbhpf.upf.br/phocadownload/2seminario/contaminantesii.pdf> >. Acesso em: 30 ago. 2020.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corretive Action, and Underground Storage Tank Sites, Draft Interim Final, U.S.EPA Office of Solid Waste and Emergency Response Directive 9200.4-17,** U.S.EPA, Washington, DC, 1997.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites**: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers. Chapter IX - Monitored Natural Attenuation, U.S.EPA, Washington, DC, 2004.

WATTS, Richard J. et al. **A foundation for therisk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions**. Journal of hazardous materials, v. 76, n. 1, p. 73-89, 2000.

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

YASUDA, N. **Experiência do controle do uso de benzeno no Brasil**. Controle Social na Saúde do Trabalhador. Rio de Janeiro: Cursos à distância relacionados a saúde pública, p. 155-157, 2009. Disponível em: < http://www5.ensp.fiocruz.br/biblioteca/dados/txt_119675221.pdf >. Acesso em: 30 ago. 2020.

ANEXOS

ANEXO A – FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO (FISPQ)

27/07/2015

sistemas.inter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO&cod=BENZENO

Ficha de Informação de Produto Químico

IDENTIFICAÇÃO		Help
Número ONU	Nome do produto	Rótulo de risco
1114	BENZENO	

Número de risco 33	Classe / Subclasse 3
Sinônimos BENZOL	
Aparência LÍQUIDO AQUOSO ; SEM COLORAÇÃO ; ODOR DE GASOLINA ; FLUTUA NA ÁGUA ; PRODUZ VAPORES IRRITANTES.	
Fórmula molecular C6 H6	Família química HIDROCARBONETO AROMÁTICO
Fabricantes Para informações atualizadas recomenda-se a consulta às seguintes instituições ou referências: ABRQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química ; Fone 0800-118270 ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal ; Fone (11) 3081-5033 Revista Química e Derivados - Guia geral de produtos químicos , Editora QD; Fone (11) 3826-6899 Programa Agrofit - Ministério da Agricultura	

MEDIDAS DE SEGURANÇA	Help
Medidas preventivas imediatas EVITAR CONTATO COM O LÍQUIDO E O VAPOR. MANTER AS PESSOAS AFASTADAS. CHAMAR OS BOMBEIROS. PARAR O VAZAMENTO, SE POSSÍVEL. ISOLAR O MATERIAL DERRAMADO. DESLIGAR AS FONTES DE IGNIÇÃO. FICAR CONTRA O VENTO E USAR NEBLINA D'ÁGUA PARA BAIXAR O VAPOR.	
Equipamentos de Proteção Individual (EPI) USAR LUVAS, BOTAS E ROUPAS DE VITON E MÁSCARA DE RESPIRAÇÃO AUTÔNOMA.	

RISCOS AO FOGO	Help
Ações a serem tomadas quando o produto entra em combustão EXTINGUIR COM PÓ QUÍMICO SECO, ESPUMA OU DIÓXIDO DE CARBONO. ESFRIAR OS RECIPIENTES EXPOSTOS COM ÁGUA. O VAPOR PODE EXPLODIR SE A IGNIÇÃO FOR EM ÁREA FECHADA.	
Comportamento do produto no fogo OS VAPORES SÃO MAIS PESADOS QUE O AR E PODEM SE DESLOCAR A UMA CONSIDERÁVEL DISTÂNCIA. CASO HAJA CONTATO COM UMA FONTE DE IGNIÇÃO QUALQUER, PODERÁ OCORRER O RETROCESSO DA CHAMA.	
Produtos perigosos da reação de combustão NÃO PERTINENTE.	
Agentes de extinção que não podem ser usados A ÁGUA PODE SER INEFICAZ.	
Limites de inflamabilidade no ar Limite Superior: 7,9% Limite Inferior: 1,3%	
Ponto de fulgor -11,1 °C (V.FECHADO)	
Temperatura de ignição 592,14 °C	
Taxa de queima	

27/07/2015

sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO&cod=BENZENO

6,0 mm/min
Taxa de evaporação (éter=1) 2,8
NFPA (National Fire Protection Association) Perigo de Saúde (Azul): 2 Inflamabilidade (Vermelho): 3 Reatividade (Amarelo): 0

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS

Help

Peso molecular 78,11	Ponto de ebulição (°C) 80,1	Ponto de fusão (°C) 5,5
Temperatura crítica (°C) 288,9	Pressão crítica (atm) 48,3	Densidade relativa do vapor 2,7
Densidade relativa do líquido (ou sólido) 0,879 A 20 °C (LÍQ.)	Pressão de vapor 100 mmHg A 26,1 °C	Calor latente de vaporização (cal/g) 94,1
Calor de combustão (cal/g) -9.698	Viscosidade (cP) 0,61	
Solubilidade na água 0,18 g/100 mL DE ÁGUA A 25 °C	pH NÃO PERT.	
Reatividade química com água NÃO REAGE.		
Reatividade química com materiais comuns NÃO REAGE.		
Polimerização NÃO OCORRE.		
Reatividade química com outros materiais INCOMPATÍVEL COM OXIDANTES FORTES, CLORO, BROMO E FERRO.		
Degradabilidade PRODUTO VOLÁTIL. BIODEGRADÁVEL POR CULTURAS ACLIMATADAS (80% DE BIO-OXIDAÇÃO EM ÁGUA DOCE SINTÉTICA)		
Potencial de concentração na cadeia alimentar NENHUM.		
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) 1,2 lb/lb, 10 DIAS.		
Neutralização e disposição final QUEIMAR EM UM INCINERADOR QUÍMICO, EQUIPADO COM PÓS-QUEIMADOR E LAVADOR DE GASES. TOMAR OS DEVIDOS CUIDADOS NA IGNIÇÃO, POIS O PRODUTO É ALTAMENTE INFLAMÁVEL. RECOMENDA-SE O ACOMPANHAMENTO POR UM ESPECIALISTA DO ÓRGÃO AMBIENTAL.		

INFORMAÇÕES ECOTOXICOLÓGICAS

Help

<p>Toxicidade - limites e padrões</p> <p>L.P.O.: 4,68 ppm</p> <p>P.P.: 5 ug/L</p> <p>IDLH: 500 ppm</p> <p>LT: Brasil - Valor Médio 48h: Não Estabelecido (Obs. 1)</p> <p>LT: Brasil - Valor Teto: Não Estabelecido (Obs. 1)</p> <p>LT: EUA - TWA: 0,5 ppm (PELE)</p> <p>LT: EUA - STEL: 2,5 ppm</p>
<p>Toxicidade ao homem e animais superiores (vertebrados)</p> <p>M.D.T.: 1.500 ppm (60 min) / CARCINOGÊNICO (OBS.2)</p> <p>M.C.T.: TCLo = 210 ppm (EFEITOS TÓXICOS NO SANGUE)</p>
<p>Toxicidade: Espécie: RATO</p> <p>Via Respiração (CL50): 10.000 ppm (7 h)</p> <p>Via Oral (DL 50): 5.600 - 5.700 mg/kg</p> <p>Via Cutânea (DL 50): LDLo: 1.150 mg/m³ (INTRAP.)</p>
<p>Toxicidade: Espécie: CAMUNDONGO</p> <p>Via Respiração (CL50): 9.980 ppm</p> <p>Via Oral (DL 50): 4.700 mg/kg</p> <p>Via Cutânea (DL 50): TDLo: 1.232 mg/kg ; 990 ug/kg (INTRAP.)</p>

http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO&cod=BENZENO

2/4

27/07/2015

sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO&cod=BENZENO

Toxicidade: Espécie: OUTROS Via Respiração (CL50): CÃO: LCLo = 146.000 mg/m³ Via Oral (DL 50): CÃO: LDLo = 2.000 mg/kg Via Cutânea (DL 50): LDLo: 88 mg/kg (INTRAV.) ; (OBS.3)		
Toxicidade aos organismos aquáticos: PEIXES : Espécie POECILIA RETICULATA: CL50 (14 DIAS) = 63 ppm ; MORONE SAXATILIS: CL50 (96 h) = 5,8 - 10 ppm ; GAMBUSIA AFFINIS: TLM (24 - 96 h) = 395 mg/L ; LEBISTIS RETICULATUS: TLM (24 - 96 h) = 36,6 mg/L ; CARASSIUS AURATUS: TLM (24 - 96 h) = 34,4 mg/L		
Toxicidade aos organismos aquáticos: CRUSTÁCEOS : Espécie PALAEMONETES PUGIO: CL50 (96 h) = 27 ppm; CANCER MAGISTER: CL50 (96 h) = 108 ppm; CRANGON FRANCISCANUM: CL50 (96 h) = 20 ppm; ARTEMIA SALINA: TLM (24 - 48 h) = 66 - 21 mg/L		
Toxicidade aos organismos aquáticos: ALGAS : Espécie L.tox. T.I.M.C. MICROCYSTIS AERUGINOSA = 1.400 mg/L; SCENEDESMUS QUADRICAUDA = 1400 mg/L ; CHLORELLA VULGARIS = 5% DE REDUÇÃO DO NÚMERO DE CELULAS EM RELAÇÃO AO CONTROLE APÓS 1 DIA DE INCUBAÇÃO A 20 °C EM CONCENTRAÇÃO = 525 mg/L		
Toxicidade a outros organismos: BACTÉRIAS L.tox. T.I.M.C., PSEUDOMONAS PUTIDA = 92 mg/L		
Toxicidade a outros organismos: MUTAGENICIDADE LEVADO: SACCHAROMYCES CEREVISIAE = "cyt" = 12 mmol/L; SER HUMANO: "dnl" = 2.200 umol/L (LEUCÓCITOS) ; "cyt" = 1 umol/72 h (LEUCÓCITOS)		
Toxicidade a outros organismos: OUTROS PROTOZOÁRIOS: L.tox. T.I.M.C. ENTOSIPHON SULCATUM = >700 mg/L; L.tox. T.I.M.C. URONEMA PARUDICZI(CHATTON-LWOFF)= 486 mg/L		
Informações sobre intoxicação humana		
Tipo de contato VAPOR	Síndrome tóxica IRRITANTE PARA OS OLHOS, NARIZ E GARGANTA. SE INALADO, CAUSARÁ DOR DE CABEÇA, DIFICULDADE RESPIRATÓRIA OU PERDA DA CONSCIÊNCIA.	Tratamento MOVER PARA O AR FRESCO. SE A RESPIRAÇÃO FOR DIFICULTADA OU PARAR DAR OXIGÊNIO OU FAZER RESPIRAÇÃO ARTIFICIAL.
Tipo de contato LÍQUIDO	Síndrome tóxica PREJUDICIAL, SE INGERIDO. IRRITANTE PARA A PELE. IRRITANTE PARA OS OLHOS.	Tratamento REMOVER ROUPAS E SAPATOS CONTAMINADOS, E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA. MANTER AS PÁLPEBRAS ABERTAS E ENXAGUAR COM MUITA ÁGUA.

DADOS GERAIS

Help

Temperatura e armazenamento AMBIENTE.			
Ventilação para transporte PRESSÃO A VÁCUO.			
Estabilidade durante o transporte ESTÁVEL.			
Usos FABRICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS; INSETICIDAS; FUMIGANTES; SOLVENTES; REMOVEDOR DE TINTAS; ANTIDETONANTE EM GASOLINA.			
Grau de pureza 99% .			
Radioatividade NÃO TEM.			
Método de coleta MÉTODO 5.			
Código NAS (National Academy of Sciences)			
FOGO Fogo: 3	SAÚDE Vapor Irritante: 1 Líquido/Sólido Irritante: 1 Venenos: 3	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS Toxicidade humana: 3 Toxicidade aquática: 1 Efeito estético: 3	REATIVIDADE Outros Produtos Químicos: 2 Água: 1 Auto reação: 0

OBSERVAÇÕES

Help

27/07/2015

sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=BENZENO&cod=BENZENO

1) "O LT - LIMITE DE TOLERÂNCIA PARA O BENZENO DEVE SER SUBSTITUÍDO PELO VRT - VALOR DE REFERÊNCIA TECNOLÓGICO, QUE É DE 1,0 PPM, POR SE TRATAR DE UM PRODUTO CANCERÍGENO PARA HUMANOS E PORTANTO NÃO POSSUI CONCENTRAÇÃO SEGURA". 2) SER HUMANO: TDLo (ORAL) = 130 mg/L LCLo (INALAÇÃO) = 20.000 ppm/5 min TCLo (INALAÇÃO) = 210 ppm 3) COELHO: IRRITAÇÃO SUAVE A PELE (AR LIVRE) = 15 mg/24 h IRRITAÇÃO SEVERA AOS OLHOS = 24 mg/24 h TOXICIDADE AOS ORGANISMOS AQUÁTICOS: TLm (96 h) = 10ppm A 100 ppm POTENCIAL DE IONIZAÇÃO (PI) = 9,24 eV

[NOVA CONSULTA](#)