

ESTUDO DE CASO DE ATENUAÇÃO NATURAL DE PLUMA DE GASOLINA E ETANOL

José Luiz Gomes Zoby¹; Jim Barker²; Everton de Oliveira³ & Uriel Duarte⁴

Resumo – Foi realizado um estudo detalhado da atenuação natural de uma pluma de contaminação de E22 (gasolina com 22 % de etanol em volume). A pluma mostra sinais de forte bioatenuação e o oxigênio é o principal receptor de elétron usado na biodegradação. O efeito do etanol sobre a persistência de BTEX não é clara. Possivelmente a operação de bombeamento dos poços de moradores da região removeu a porção frontal da pluma.

Abstract – A detailed case study of natural attenuation of an E22 (gasoline with 22 % by volume of denatured ethanol) contaminant plume was conducted. The plume shows strong bioattenuation and oxygen is the main electron acceptor used for biodegradation. The ethanol effect on BTEX persistence is not clear in the plume. Well pumping operation of the local population probably removed the frontal part of the plume.

Palavras-Chave – BTEX; etanol; biodegradação.

¹ Agência Nacional de Águas, Setor Policial, Área 5, Quadra 3, Bloco L, Asa Sul, CEP 70.610-200, Brasília – DF – fone: 61-2109-5336, fax: 2109-5330; e-mail: jlgzoby@ana.gov.br

² University of Waterloo, Department of Earth Sciences, 200 University Avenue West, N2L 3G1, Waterloo - Ontário, Canadá - fone: (519) 888 - 4567 x32103; fax: (519) 746 - 7484; e-mail: jfbarker@sciborg.uwaterloo.ca

³ Hidroplan – Hidrogeologia e Planejamento Ltda Agência, Av. São Camilo 476, CEP 06709-150, Cotia – SP - fone: 11 - 4612-0480; e-mail: everton@hidroplan.com.br

⁴ Universidade de São Paulo, Rua do Lago 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo - SP - fone: 11 - 3091-4226, fax: 11 – 3091-4207; e-mail: urduarte@usp.br

1- INTRODUÇÃO

Os vazamentos de tanques de gasolina representam um sério problema ambiental, especialmente quando contaminam aquíferos utilizados no abastecimento humano. Para exemplificar, a mais importante fonte de contaminação das águas subterrâneas, nos Estados Unidos, é o vazamento de tanques subterrâneos (USEPA, 2000). No caso do Brasil, não existem dados sobre o problema de contaminação em subsuperfície em escala nacional. No entanto, se considerarmos que o país apresentava, no ano de 2001, 32.697 postos revendedores registrados (ANP, 2002) e que existam apenas 3 tanques de armazenamento por posto, certamente um valor subestimado, existiriam, pelo menos, 98.000 tanques subterrâneos no país.

A gasolina é uma mistura que contém mais de 50 tipos de hidrocarbonetos, dentre os quais destacam-se os compostos monoaromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e três isômeros de xilenos, denominados de BTEX. Estes compostos apresentam elevadas concentrações em gasolina, são os mais solúveis em água e apresentam alta mobilidade em subsuperfície. Os BTEX são tóxicos à saúde humana, atuando como depressores do sistema nervoso central. A exposição de longa duração ao benzeno causa câncer.

A utilização de microrganismos presentes em subsuperfície para biodegradação de BTEX em áreas contaminadas, técnica conhecida como bioremediação, é uma importante tecnologia de remediação de áreas contaminadas. Mais recentemente, tem sido utilizada a bioremediação sem a intervenção humana para estímulo da atividade microbiana, a denominada bioremediação intrínseca ou atenuação natural. Neste caso, a ênfase é dada à remoção dos contaminantes pelos microrganismos sem a adição de oxigênio e nutrientes. A utilização desta técnica requer uma análise dos fatores que influenciam a capacidade de biodegradação do aquífero e os riscos potenciais ao meio ambiente e ao homem (Borden, 1994).

No Brasil, o emprego da atenuação natural deve ser considerado de forma cuidadosa, pois no caso de vazamentos de tanques subterrâneos, além da gasolina e seus componentes de interesse ambiental, existe a presença de álcool etílico anidro, o etanol.

O sucesso da experiência nacional no uso do álcool como oxigenado tem despertado a atenção de vários governos no exterior. O interesse surgido mais recentemente está ligado aos elevados valores do barril de petróleo, às questões de mudança climática relacionadas ao efeito estufa e à substituição do MTBE (éter metílico terc-butílico). Os sérios problemas de contaminação de aquíferos levaram o estado da Califórnia nos Estados Unidos, em 1999, a propor o fim do uso do MTBE. Seguiu-se a recomendação da agência ambiental americana, a Environmental Protection Agency (EPA), no mesmo ano, de substituição gradual em todo o país. Os países da Europa decidiram em janeiro de 2007 que deverão contar com pelo menos 10% de sua frota de carros movida a álcool até 2020.

O etanol não é considerado tóxico. Entretanto, a sua presença altera o comportamento dos compostos da gasolina em subsuperfície em termos de solubilidade, mobilidade e biodegradação (Corseuil & Alvarez, 1996; Oliveira, 1997; Alvarez & Hunt, 1999; Powers & Heermann, 1999).

O etanol é altamente biodegradável (Alvarez & Hunt, 1999). Entretanto, ele pode competir com os BTEX por receptores de elétrons limitados disponíveis na água. Assim, o etanol consome rapidamente receptores de elétrons presentes na água subterrânea, diminuindo o acesso dos receptores aos compostos orgânicos, e contribuindo, desta forma, para aumentar a persistência dos BTEX (Corseuil *et al.*, 1998; Corseuil *et al.*, 2000; Zoby, 2006). Experimento de campo indica que esse efeito é especialmente importante para o caso do benzeno (Zoby, 2006).

Alguns estudos utilizaram modelos matemáticos para avaliar o efeito do etanol sobre plumas de contaminação. Os resultados sugerem que as plumas de benzeno seriam de 10 até 150 % maiores na presença de etanol (Ulrich, 1999; Deeb *et al.*, 2002; McNabb 2001; Molson *et al.*, 2002). Ruiz-Aguilar *et al.* (2003) concluem que a média das plumas de BTEX em áreas em que etanol estava presente era 36 % maior para benzeno (cerca de 21 m) e 17% para tolueno (cerca de 8 m).

A fim de contribuir para minimizar a lacuna de estudos existente sobre a atenuação natural das plumas de contaminação reais existentes nas condições de campo do país, foi realizado um estudo de caso. O vazamento de gasolina E22 (gasolina com 22 % de etanol em volume) em um posto de combustível produziu uma pluma de contaminação que foi monitorada e estudada. As primeiras avaliações da contaminação na área foram realizadas por uma empresa de consultoria e ocorreram entre os anos de 1997 e 1999. Os estudos desenvolvidos aqui apresentados iniciaram-se em 2000 e estenderam-se até 2002, totalizando um período de monitoramento de 15 meses.

2 - CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área estudada está localizada no município de Itaguaí (RJ), que está situado a 66 km ao sul da cidade do Rio de Janeiro. O vazamento de gasolina de tanque subterrâneo de um posto combustível, situado na Rodovia Rio-Santos (BR-101) Km 17, gerou uma pluma de contaminação em água subterrânea que atingiu os poços de abastecimento de moradores do bairro Brisa Mar.

Em meados do ano de 1996, em uma floricultura situada a jusante do posto, houve surgimento de fase livre de gasolina em poço raso, tipo cacimba. No mesmo período, moradores de residências próximas ao local apresentaram reclamações referentes à qualidade da água.

A região em volta do posto é ocupada basicamente por residências de classe média baixa. No bairro a jusante, na época do descobrimento do problema de vazamento do tanque do posto, o abastecimento de água era realizado por poços de captação de água do tipo cacimba ou “artesianos”, construídos com tubos de PVC de 3/4 a 2” (duas polegadas) com profundidades atingindo no

máximo 20 m. Após a primeira notificação do problema de surgimento da gasolina na floricultura, foi iniciada a implantação da rede de abastecimento público.

Em 1998, de acordo com as informações disponíveis, os antigos tanques de armazenamento de combustível já haviam sido substituídos. Naquele ano, o posto operava com tanques com aproximadamente 1 ano de uso que armazenavam álcool (1 tanque de 15.000 L), gasolina (2 tanques de 15.000 L) e diesel (2 tanques de 15.000 L). Adicionalmente, o posto possuía um tanque de 15.000 L para armazenamento do óleo trocado dos automóveis.

Não existe informação a respeito do número de tanques antigos que haviam sido substituídos e que possivelmente foram responsáveis pelos problemas de vazamento de combustível. As primeiras avaliações da extensão da contaminação, na área, foram realizadas pela Hidroplan – Hidrogeologia e Planejamento Ambiental Ltda. nos anos de 1997 e 1998, e são descritas a seguir.

No ano de 1997, foram realizadas entrevistas com os moradores da área próxima ao posto e coletas de amostras de água dos poços existentes. Em 1998, 9 poços de monitoramento foram instalados para avaliação mais detalhada da pluma de contaminação. A potenciometria local indicava um fluxo da água subterrânea para sul, com as linhas equipotenciais apresentando-se aproximadamente sob orientação E-W. Os dados de potenciometria obtidos em junho de 1998 indicavam que o gradiente hidráulico variava entre 0,3 % e 1 %. A condutividade hidráulica foi determinada a partir da realização de 3 *slug tests*. Os valores obtidos foram de $1,43 \times 10^{-5}$ cm/s (PM-3), $2,27 \times 10^{-5}$ cm/s (PM-4) e $2,98 \times 10^{-5}$ cm/s (PM-1).

Durante 1997 e 1998, foram realizadas duas campanhas de amostragem e análise de BTEX em água subterrânea. Em 1998, foi realizada também a análise de etanol. Os pontos de amostragem de água e uma síntese dos resultados obtidos no período são apresentados na Figura 1. A localização do poço da floricultura (Poço 1), que apresentou produto em fase livre, e as áreas preliminarmente inferidas como possuindo contaminação por fase livre e fase dissolvida são mostradas. A presença de BTEX no poço PM-2 e a ausência nos poços PM-1 e PM-3 corroboram as informações de que a fonte de contaminação da área estava situada no posto de combustível.

Cabe destacar, nos resultados obtidos, que etanol somente foi detectado em dois pontos da região, que foram o poço de monitoramento PM-2 e o poço particular, Poço 2. O limite de detecção de etanol da análise era consideravelmente alto, de 2.000 µg/L. O PM-2 está situado próximo ao posto de combustível. O Poço 2 está a 140 m do posto, e apresenta elevadas concentrações de etanol (13.000 µg/L), benzeno (819 µg/L) e xilenos (963 µg/L).

Não existiam informações sobre o início do problema de vazamento dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustível do posto. A única atividade de remediação realizada na área foi o bombeamento do poço da floricultura para remoção da gasolina em fase livre. Com a instalação da rede de abastecimento de água na região, a remediação foi suspensa. Em entrevistas realizadas

com os moradores em 1999, eles garantiram estar utilizando a água da rede pública. Entretanto, a água dos poços seguia sendo utilizada para atividades como lavagem de veículos e irrigação.



Figura 1. Poços amostrados para BTEX e etanol no período de 1997 e 1998

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Na etapa inicial do estudo, foram realizadas sondagens com trado manual para instalação de 15 poços de monitoramento multiníveis que consistem de um tubo-guia de PVC ranhurado, com 2,5 cm de diâmetro (1 polegada), em torno do qual foram fixados, a diferentes profundidades (espaçamento de 50 cm), tubos de polietileno, de 3 mm de diâmetro (0,125 polegadas), para coleta de água. Na extremidade inferior de cada tubo de amostragem, foi colocada pequena tela para evitar a entrada de material particulado. Como não houve colapso do furo aberto durante as sondagens, o espaço anelar dos poços foram preenchidos com pré-filtro de areia de granulometria média.

A fim de caracterizar com maior detalhe a pluma de contaminação, em uma segunda etapa do estudo, foram instalados poços de monitoramento ao longo da linha central da pluma. As sondagens foram realizadas com o *Hollow Stem Auger*, que é um trado oco mecânico helicoidal que realiza a perfuração a seco. Foram instalados então, 6 poços de monitoramento multinível com profundidades entre 8 e 10 m e espaçamento entre pontos de amostragem de água de 1 m. Devido aos problemas de colmatção e entupimento em alguns tubos de amostragem de água dos poços instalados na primeira etapa, foram realizados, ao longo do tubo, até 15 cm acima da sua extremidade inferior, ranhuras para minimizar a colmatção na tela.

Juntamente com 4 destes poços de monitoramento, foram instalados 4 piezômetros para monitoramento dos níveis de água. Estes piezômetros teriam a função de auxiliar na identificação de gradientes hidráulicos verticais de fluxo da água subterrânea na área e eram constituídos por um tubo de PVC com 50 cm de ranhura na sua parte inferior.

Adicionalmente, para amostragem de água e realização de ensaios de condutividade hidráulica, foram instalados na área 4 poços revestidos com tubos geomecânicos de 2 polegadas com filtros de 2 m de comprimento e abertura das ranhuras de 0,50 mm. As profundidades dos poços ficaram entre 6 e 11 m.

Foi realizada amostragem de água, dos poços de monitoramento instalados, para análise de dos compostos orgânicos BTEX, etanol e acetato, e os compostos inorgânicos, representados pelos seguintes receptores de elétrons: oxigênio dissolvido, nitrato, sulfato, ferro total e manganês. O acetato foi avaliado por ser um dos subprodutos da biodegradação do etanol. Além disso, foram analisados também receptores de elétrons, que são utilizados como indicadores dos processos de biodegradação.

Antes de realizar a coleta de água, foi previamente bombeado um volume de pelo menos 3 vezes o valor a ser coletado. Após preenchidos, os frascos foram fechados com *caps* de teflon e foi verificada a eventual presença de bolhas. Os frascos foram colocados então dentro de sacos plásticos e mantidos refrigerados a uma temperatura de cerca de 4°C. Foram utilizados frascos de vidro de 18 mL com tampas rosqueáveis para coleta dos compostos orgânicos. Para BTEX, foi utilizado como preservante 0,4 mL de solução de azeto de sódio a 10 %, e para os demais foi utilizado 0,25 mL de uma solução de 4 % de cloreto de mercúrio. Para os receptores de elétrons, foi utilizado um frasco de vidro de 500 mL.

Todos os frascos para coleta de água foram fornecidos pelo laboratório de Geoquímica Orgânica da Universidade de Waterloo (Canadá), que realizou as análises químicas. Após a coleta no Brasil, todo o material era enviado em um serviço de transporte aéreo de 48 horas para o Canadá. Os compostos orgânicos foram analisados por cromatografia gasosa, e os receptores de elétrons, com exceção do oxigênio, através de espectroscopia de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). O oxigênio dissolvido foi o único parâmetro medido em campo. No início do estudo, foi utilizado equipamento colorimétrico, que apresentou problemas técnicos. Nas etapas seguintes, foi utilizado um oxímetro digital com eletrodo, marca MTW, modelo OXI 330-SET BEST.

Foram realizados ainda *slug tests* para determinação da condutividade hidráulica dos sedimentos da zona saturada. Para realização dos ensaios foi usado um transdutor de pressão da marca Druck com saída de dados direta para *notebook* e precisão de ± 1 cm. As variações do nível d'água foram armazenadas a cada segundo. Todos os ensaios foram realizados com o pré-filtro

totalmente saturado. Os dados foram analisados com o *software* Winslug® desenvolvido pelo prof. Chang Hung Kiang, da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Rio Claro.

4 - RESULTADOS

4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA PLUMA – ETAPA 1

No início da avaliação da área, era prevista a amostragem de água dos 9 poços de monitoramento já existentes. Entretanto, a visita de campo mostrou que a maior parte deles encontrava-se danificada. Por isso, foram realizadas sondagens para instalação de novos poços.

Foram instalados, em novembro de 2000, 15 poços de monitoramento (Figura 2). O poço mais afastado, o PM-15, está situado a 250 m do posto. Os resultados obtidos nas amostragens de BTEX, realizadas em 1997 e 1998, forneceram informação sobre o posicionamento espacial da pluma de contaminação e orientaram a instalação destes poços. Eles foram locados ao longo de quatro linhas centrais aproximadamente perpendiculares ao sentido de movimento inicialmente determinado para a pluma, de forma a permitir uma amostragem detalhada da água na área.



Figura 2. Poços de monitoramento instalados na etapa 1, em novembro de 2000.

Os poços de monitoramento multiníveis possuíam profundidades variando entre 3 e 4 m. O espaçamento entre os pontos de amostragem de água, em cada poço de monitoramento, foi de 50 cm. O posicionamento dos pontos de amostragem de cada poço foi função da profundidade do nível d'água, que variou de 2,1 m, na parte norte da área de estudo, a 0,3 m, na porção sul. O ponto de

amostragem de água mais raso ficou situado de 10 a 30 cm abaixo do nível d'água e o mais profundo, a aproximadamente 2 m.

Durante as sondagens foi observada a rápida recuperação do nível d'água nos furos, sugerindo elevada permeabilidade do material geológico. Não foi observado, entretanto, o colapso de material para dentro dos furos, possivelmente devido à presença de argila nos sedimentos.

As sondagens revelaram três pontos com forte odor de gasolina. Eles correspondem aos poços de monitoramento: PM-2, PM-3 e PM-10. O PM-2 apresentou iridiscência, indicando fase livre.

Em janeiro de 2001, foi realizada a amostragem de água dos poços instalados. Devido ao abaixamento do nível d'água na região no período de amostragem, os dois pontos mais rasos de coleta de água dos poços apresentaram-se secos. Algumas profundidades de coleta apresentaram ainda problema de colmatção, possivelmente por material fino, da tela situada na extremidade inferior dos tubos de amostragem de água. Desta forma, na maior parte dos poços, foram coletadas amostras em 2 profundidades distintas. Nesta etapa, os poços PM-6 (acesso ao local impedido) e PM-8 (problemas de colmatção) não puderam ser amostrados.

Os resultados obtidos para BTEX indicam concentrações para cada composto, em geral, baixas, com valores inferiores a 60 µg/L. Apesar dos poucos pontos de amostragem de água por poço, foi observada uma tendência de aumento das concentrações de BTEX com a profundidade. A partir desses resultados, foi possível caracterizar a pluma de contaminação na área (Figura 3).



Figura 3. Pluma de contaminação de BTEX determinada no mês de janeiro, 2001. Contornos da pluma de BTEX são de 10, 100 e 150 mg/L. São apresentadas as concentrações de BTEX em cada poço para a profundidade de 1,5 m

Nesta etapa inicial de monitoramento, entre os compostos orgânicos, foram analisados o etanol e acetato. O limite de detecção do método usado para análise de etanol foi de 70,7 mg/L. Entretanto, a sua presença não foi verificada nas amostras coletadas. O acetato, na forma de ácido acético, também não foi detectado, mas o seu limite de detecção na análise foi alto, de 1.000 mg/L.

Devido ao seu interesse particular para o estudo, como indicadores dos processos de biodegradação, foram analisados os receptores de elétrons. Oxigênio dissolvido não foi analisado nesta etapa de amostragem, devido a problemas no equipamento de medição.

A comparação dos valores dos receptores de elétrons nos pontos de maior concentração de BTEX (PM's 2, 3, 7 e 10) com pontos que podem ser considerados como *background* para a área (PM's 12, 13, 14 e 15) indica que, possivelmente, o ferro está sendo utilizados nos processos de biodegradação da pluma. As concentrações de ferro dissolvido no PM-2 e PM-3 são, respectivamente, de 8,85 e 8,09 mg/L, e estão acima dos valores de *background*, situados abaixo de 2 mg/L. Altas concentrações de ferro dissolvido podem indicar a presença de ferro reduzido (Fe^{2+}) e, portanto, o uso de Fe^{3+} nos processos de biodegradação. Para comprovação desse fato seria necessário realizar adicionalmente a análise do composto reduzido, o que não foi realizado no estudo.

A comparação das concentrações de sulfato (valores entre 2,8 e 43,0 mg/L) e manganês (valores entre 0,038 e 0,630 mg/L) observados em áreas não contaminadas e contaminadas indicam que eles não representam receptores de elétrons importantes na área.

Em relação ao nitrato, são observadas elevadas concentrações na área de estudo, chegando a 114 mg/L. Valores elevados de nitrato sugerem contaminação da água subterrânea por fossas, o que é condizente com a ausência de rede de esgoto na região. Em função disso, torna-se difícil avaliar sua utilização nos processos de biodegradação.

Em abril de 2001, foi realizada uma nova etapa de amostragem de água em que foram analisados BTEX e oxigênio dissolvido. Desta vez, apenas o PM-8, que continuou apresentando problemas de colmatção, não pôde ser amostrado. A partir dos dados de BTEX, foi possível definir a extensão da pluma de contaminação (Figura 4), que apresentou forma similar ao dos resultados apresentados em janeiro, mas com concentrações mais elevadas, especialmente nos PM's 3 e 10. Os valores de BTEX total obtidos nestes poços foram, respectivamente, de 1.815,0 mg/L e 1.542,0 mg/L, enquanto na etapa anterior haviam sido de 243,9 mg/L e 302,3 mg/L. As menores concentrações de BTEX, no mês de janeiro em relação a abril, estão possivelmente associadas à diluição promovida pelas chuvas, que atingem o máximo, na região, em dezembro e janeiro.

Merece destaque o Poço 2, que corresponde a um poço de abastecimento de uma residência na região situado a cerca de 5 m do PM-10 (Figura 1), que foi amostrado nesta etapa e apresentou as maiores concentrações de BTEX obtidas na área (BTEX total de 5.074,0 µg/L). O proprietário do

poço durante as atividades de amostragem de água, no mês de abril, relatou a presença de forte odor de gasolina na água, que motivou a coleta da água.

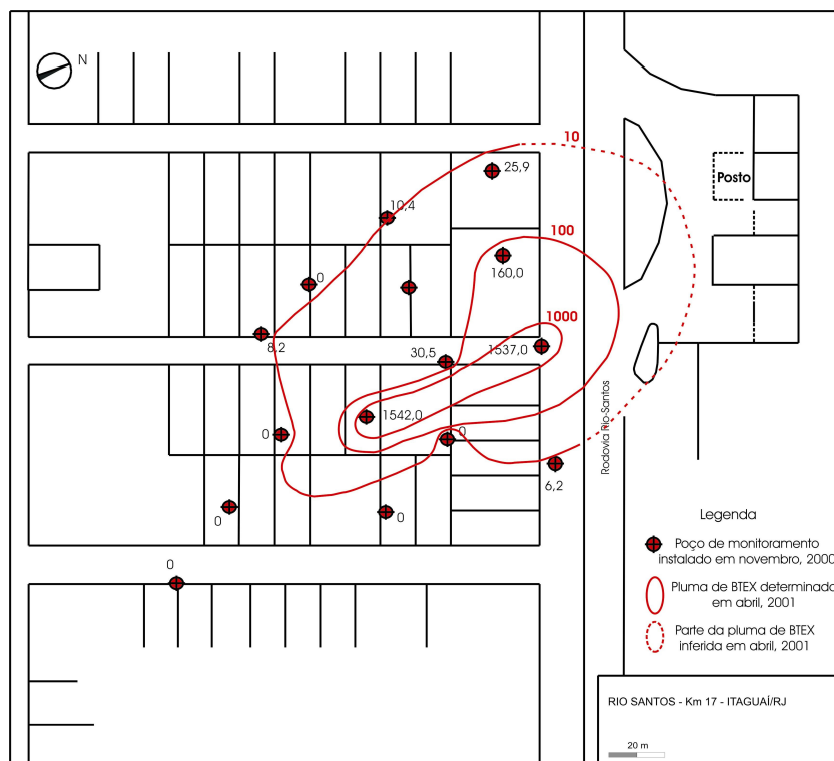


Figura 4. Pluma de contaminação de BTEX determinada no mês de abril, 2001. Contornos da pluma de BTEX são de 10, 100 e 150 mg/L. São apresentadas as concentrações de BTEX em cada poço para a profundidade de 2,0 m

É importante destacar que o Poço 2, segundo informações do proprietário, apresentava cerca de 15 m de profundidade e captava a água a 14 m. As altas concentrações de BTEX observadas neste poço, somadas ao padrão de aumento da contaminação com a profundidade identificado também na etapa de monitoramento de janeiro, sugeriu que a pluma de contaminação poderia estar situada a profundidades maiores do que os poços de monitoramento instalados poderiam detectar. Os poços até então instalados possuíam profundidades de até 4 m.

Na etapa de monitoramento de abril, foi observado que o equipamento de colorimetria utilizado para medição de oxigênio superestimava os valores e que as medidas realizadas em campo não apresentavam, portanto, confiabilidade.

Os resultados das análises de BTEX dos meses de janeiro e abril apresentaram, de forma geral, concentrações abaixo daquelas esperadas para a pluma, pelos resultados obtidos anteriormente em 1997 e 1998. Entre os hidrocarbonetos aromáticos predominaram, em termos de concentrações, os compostos menos móveis xilenos e etilbenzeno. As amostras de 1997 e 1998 apresentavam predomínio de benzeno e tolueno sobre etilbenzeno e xilenos. A razão de benzeno e tolueno sobre etilbenzeno e xileno, que era normalmente superior a 2, foi reduzida para valores

menores que 0,8 nas amostragens de 2001. Este fato poderia indicar significativa bioatenuação da pluma no período de 1999 e 2000 ou diferenças entre análises realizadas em laboratórios distintos.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO DA PLUMA – ETAPA 2

Em novembro de 2001, foram instalados novos poços e piezômetros ao longo da linha central da pluma de contaminação na região de maior nível de contaminação, a fim de investigar com maior detalhe e a maiores profundidades a pluma (Figura 5).

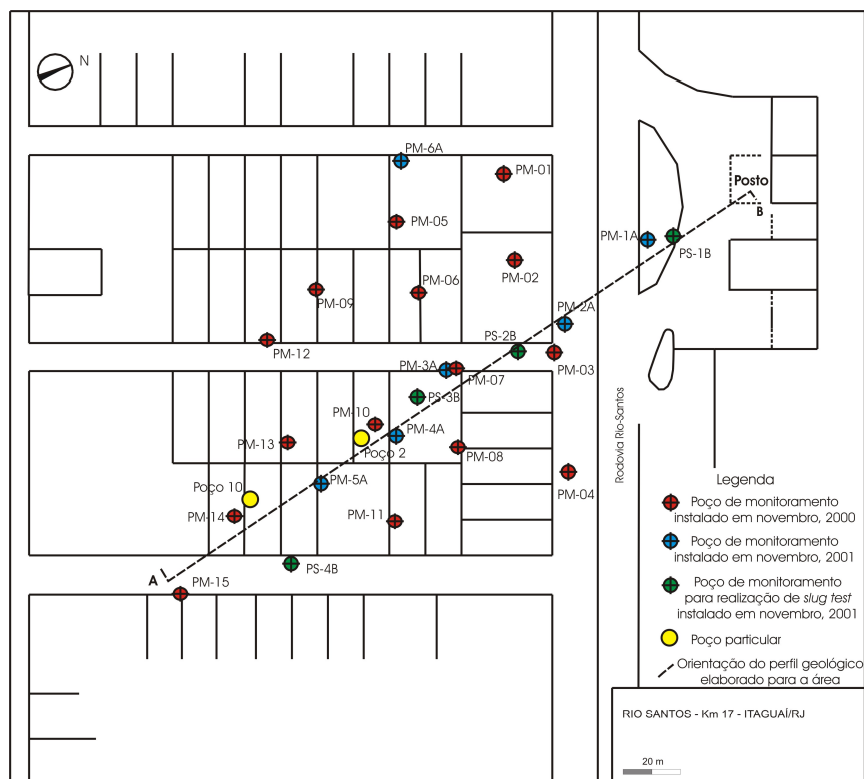


Figura 5. Localização dos poços de monitoramento instalados na área no período de 2000 e 2001 e dos poços particulares utilizados para amostragem de água

Foram instalados 3 tipos de poços na área de estudo:

- Seis poços de monitoramento multinível (diâmetro de 2,5 cm) com espaçamento entre as profundidades de amostragem de água de 1,0 m. A fim de minimizar os problemas de colmatção identificados nos poços na etapa anterior, a partir da extremidade inferior de cada tubo de coleta de água, foi realizada uma ranhura de 15 cm, de modo que, na eventual colmatção da tela do tubo, a água pudesse entrar através das ranhuras. As profundidades de amostragem dos poços ficam entre 1 e 10 m abaixo do nível do solo. O poço multinível PM-6 A foi posicionado fora da pluma de contaminação para coleta de amostras representativas do *background* da área estudada;

- Quatro piezômetros de PVC (diâmetro de 2,5 cm) ranhurados em 50 cm na parte inferior. Estes poços foram instalados no mesmo furo dos respectivos poços de monitoramento (PMs 2A, 4A, 5A e 6A), a fim de avaliar a presença, na área de estudo, de gradientes hidráulicos verticais;

- Cinco poços de monitoramento de PVC geomecânico com diâmetro de 5,0 cm e filtro de 2 m de comprimento. Estes poços foram instalados para a realização de *slug tests* para avaliação da condutividade hidráulica a diferentes profundidades na área.

Os dois últimos tipos de poços foram instalados, a fim de avaliar a presença de gradientes hidráulicos verticais, que poderiam explicar uma pluma de contaminação situada a profundidades maiores que aquelas inicialmente esperadas e que foi sugerida pelo aumento das concentrações de BTEX com a profundidade, identificado nas etapas de monitoramento em janeiro e abril. A hipótese inicialmente levantada para a migração vertical da pluma seria a presença de camadas de alta condutividade hidráulica em maiores profundidades.

A partir dos novos dados de sondagem, foi possível melhor caracterizar a geologia da região, tendo sido identificadas 5 camadas entre os sedimentos quaternários (Figura 6). A primeira consiste de uma areia fina argilosa de cor preta com matéria orgânica, que representa o solo da região, e possui espessura média de 0,3 m. A segunda camada é formada por areia fina argilosa de cor marrom clara com espessura média de 1,9 cm. A terceira camada é composta por uma areia fina a média argilosa de cor vermelha. A sua espessura média é de 2,2 m. A camada seguinte é formada por uma areia média a grossa argilosa de cor marrom clara e espessura média de 3,3 m. A camada mais profunda consiste de areia média a grossa argilosa de cor branca.

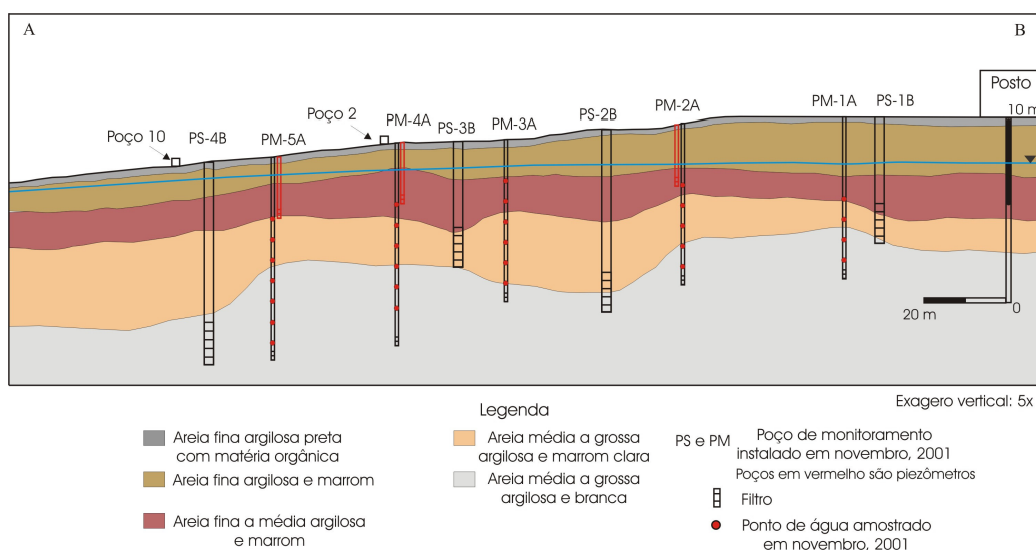


Figura 6. Perfil geológico da área de estudo e arranjo dos poços instalados em novembro de 2001, com exceção do PM-6A. Ver orientação do perfil na Figura 5

Em novembro de 2001, foram coletadas amostras e analisados hidrocarbonetos aromáticos, etanol e acetato. Como acetato não havia sido detectado anteriormente na área, ele foi analisado somente em alguns pontos. Os resultados indicaram que etanol e acetato não foram novamente detectados nas amostras coletadas em novembro de 2001. Cabe destacar ainda a tendência de aumento das concentrações de BTEX com o aumento da profundidade observada nos dados obtidos.

É importante ressaltar que no poço PM-1A foram identificadas baixas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos (menores que 15 mg/L), sugerindo que a atenuação natural reduziu significativamente a concentração na área próxima à fonte de contaminação.

A partir dos novos dados, foi possível elaborar uma seção mostrando o posicionamento da pluma de contaminação na área (Figura 7). Os resultados indicam que a rede de poços de monitoramento instalada não foi capaz de atravessar toda a pluma.

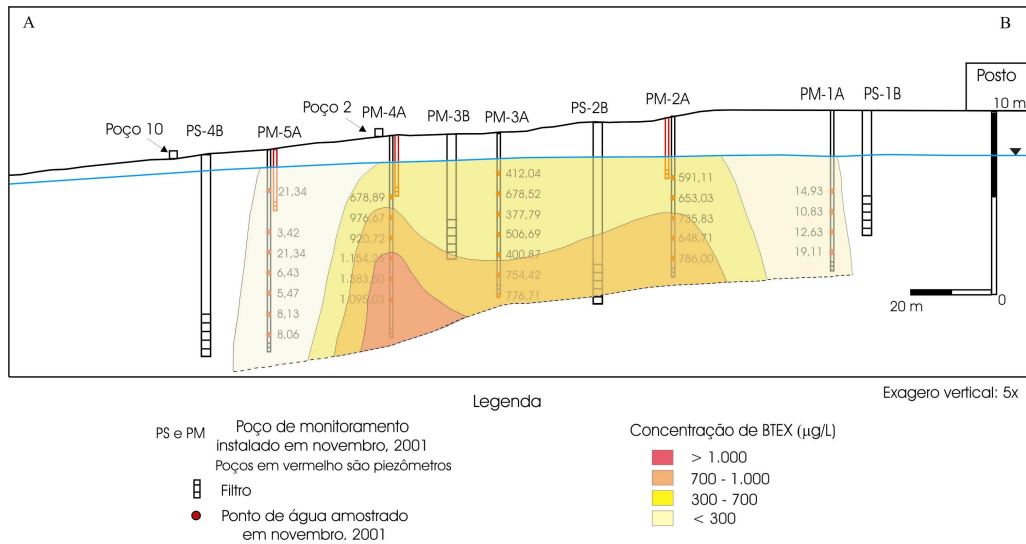


Figura 7. Pluma de contaminação de BTEX determinada no mês de novembro, 2001 (ver orientação do perfil na Figura 5). São apresentadas as concentrações de BTEX em cada poço

O oxigênio é possivelmente o principal receptor de elétrons utilizado na biotransformação de BTEX na área. Os valores de *background* para a área são superiores a 2,0 mg/L (PM-6A). Concentrações acima de 1 mg/L indicam que predominam as condições aeróbias (Figura 8).

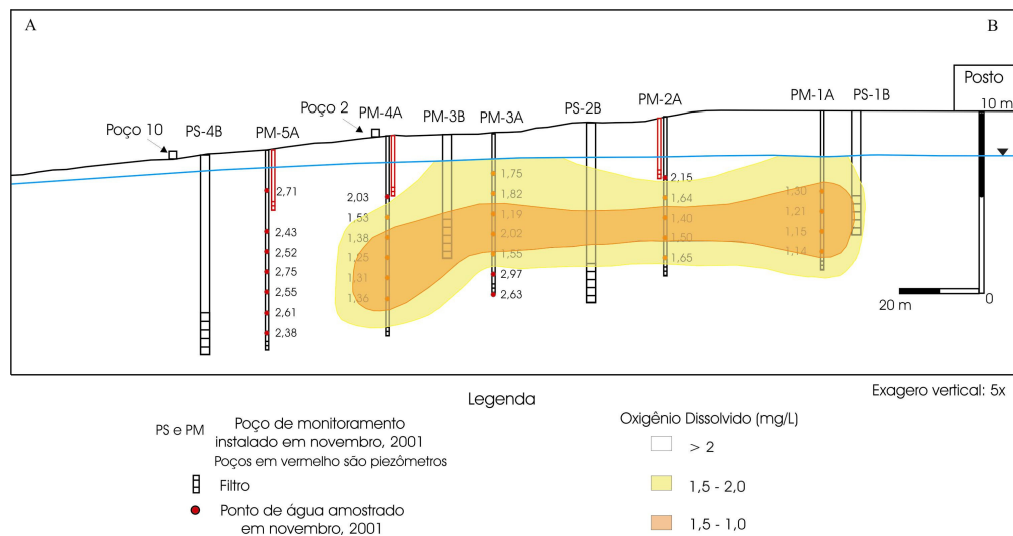


Figura 8. Distribuição de oxigênio dissolvido no mês de novembro, 2001. Ver orientação do perfil na Figura 5

Os resultados obtidos para os receptores de elétrons em novembro de 2001 (nitrato, sulfato, ferro total e manganês total) não permitiram estabelecer um padrão de distinção entre áreas contaminadas (pontos amostrados dentro da pluma) e não contaminadas, ao contrário do que foi observado para o caso do oxigênio.

Como os pontos de amostragem de água mais profundos dos poços de monitoramento apresentaram elevadas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos, indicando que a pluma de contaminação estaria posicionada abaixo da rede de poços instalados, foi realizada, em abril de 2002, uma nova etapa de coleta de água na parte central da pluma de contaminação, nos poços PM-2A, PM-4A, PS-2B e PS-5B, para confirmação da hipótese levantada. Além disso, existia a possibilidade de que poderia haver mistura de água ao longo do pré-filtro nos poços instalados. Isso explicaria, em alguns casos, as concentrações similares de hidrocarbonetos em diferentes profundidades. Apesar dos volumes de água coletados a cada profundidade serem muito pequenos (cerca de 120 mL) para mascarar os resultados das amostras coletadas com espaçamento de 1 m, essa possibilidade foi avaliada.

A comparação dos resultados das análises de BTEX em abril de 2002 entre os piezômetros e os poços de monitoramento revela que, para profundidades de amostragem similares, os poços apresentam concentrações bastante próximas. Para exemplificar, o poço PS-2A possui intervalo de filtro de 2 a 3 m, e apresentou concentrações de BTEX (70,6 µg/L) similares às obtidas na profundidade similar no poço adjacente, PM-2A (78,9 e 132,3 µg/L). Assim, não há evidências de que a mistura ao longo dos pré-filtros seja expressiva.

Por outro lado, fica evidente que a rede de monitoramento em alguns pontos não foi capaz de atravessar transversalmente toda a extensão da pluma. Por exemplo, no PM-4A as concentrações de BTEX apresentaram uma expressiva variação vertical nas concentrações (423 a 3.388 µg/L de BTEX). No ponto de amostragem mais profundo, as concentrações de BTEX são significativamente elevadas e as maiores concentrações identificadas ocorreram a profundidades de amostragem intermediárias, indicando assim que a rede de poços instalada, naquela região, não conseguiu atravessar inteiramente a pluma estudada, contudo possivelmente alcançou a sua parte central. Adicionalmente, a maior concentração de hidrocarboneto obtida, nas etapas de amostragem de novembro de 2001 e abril de 2002, foi do poço PS-2B (7.421 mg/L de BTEX), que possui intervalo de filtro entre 8 e 10 m de profundidade.

Assim, de forma geral, os dados obtidos, no mês de abril, indicam que, embora exista a possibilidade de mistura de água ao longo do pré-filtro, ela não é significativa, e a pluma de contaminação estende-se a profundidades superiores às dos pontos de amostragem existentes.

As medições de oxigênio dissolvido, realizadas em abril de 2002, confirmam os dados de novembro de 2001, mostrando que no aquífero predominam condições aeróbias (mais que 1 mg/L),

e que ele está sendo utilizado nos processos de biodegradação da pluma. As concentrações obtidas dentro da pluma estão, na maior parte, entre 1,3 e 1,8 mg/L, abaixo, portanto, do valor de 2,0 mg/L, considerado *background* para a área.

Adicionalmente, foram realizadas medições dos níveis de água em poços de monitoramento e nos respectivos piezômetros instalados no mesmo furo de sondagem. Os dados obtidos indicaram a presença de gradientes verticais na área predominantemente descendentes, que podem ajudar a explicar a migração vertical da pluma de contaminação. Informações levantadas no campo indicavam que alguns poços de abastecimento de residências permaneciam sendo usados na região, o que poderia explicar a presença destes gradientes verticais.

Os resultados obtidos dos *slug tests* não indicam a presença de diferenças de condutividade hidráulica entre camadas que pudessem explicar uma significativa migração vertical da pluma de contaminação. Os valores de condutividade hidráulica foram de $1,8 \times 10^{-4}$ cm/s (PS-1), $3,5 \times 10^{-4}$ cm/s (PS-2), $4,5 \times 10^{-6}$ cm/s (PS-3) e $6,9 \times 10^{-5}$ cm/s (PS-4). Os valores de condutividade hidráulica obtidos dos poços PS-01 e PS-03 são representativos das camadas de areia média a grossa argilosa e areia fina a média argilosa, que compõem a porção intermediária do perfil geológico identificado na área (Figura 6). Os valores obtidos nos poços PS-02 e PS-04 são representativos da camada mais profunda identificada no perfil geológico, que é de areia média a grossa argilosa de cor branca. O poço PS-3 apresentou um comportamento bastante irregular do rebaixamento do nível d'água ao longo do tempo durante os ensaios, que poderia sugerir a necessidade de desenvolvimento do poço. Em função disso, e considerando o tipo de material geológico encontrado na área, os resultados de condutividade hidráulica obtidos nos outros 3 poços foram considerados representativos da área e são consistentes com os valores obtidos nos estudos realizados anteriormente.

Os gradientes hidráulicos verticais identificados na área podem ajudar a explicar a grande profundidade da pluma de contaminação. Na parte central da pluma (piezômetros P-2A e P-4A) foram identificados gradientes hidráulicos predominantemente verticais, que possivelmente estão associados à continuidade de operação de poços na região. Embora a maioria dos moradores no final de 2001 afirmasse não mais utilizar os antigos poços de abastecimento, alguns seguiam utilizando-os esporadicamente. Ou seja, o efeito do bombeamento dos poços até o surgimento de gasolina no poço da floricultura, somado à utilização eventual dos poços, após a descoberta do vazamento dos tanques de combustível do posto, teria conduzido ao aprofundamento da pluma de contaminação na área.

Essa hipótese é reforçada quando se analisa a velocidade da água subterrânea na área. A potenciometria local é apresentada na Figura 9, que mostra um sentido de fluxo de norte para sul, com gradientes hidráulicos de 1,1 a 1,4 %. Assumindo-se o meio como homogêneo e isotrópico, direção de fluxo horizontal da água, uma porosidade efetiva variando de 2 a 10 % (para areia Croff

et al. 1985 apud Domenico & Schwartz 1998 apresentam um intervalo de 0,5 a 10 %) e condutividade hidráulica de $6,9 \times 10^{-5}$ cm/s a $3,5 \times 10^{-4}$ cm/s, as velocidades médias da água subterrânea na área estudada variariam de 12,0 a 15,5 m/ano. Como a pluma já apresentava, em 1997 e 1998, extensão de pelo menos 140 m, considerando-se as velocidades da água calculadas, seria necessário que o vazamento de gasolina na área houvesse ocorrido há pelo menos 9 anos, o que parece improvável. Por isso, acredita-se que, na época de início do vazamento, a operação dos poços de abastecimento dos moradores tenha criado gradientes hidráulicos, que permitiram que a água subterrânea apresentasse velocidades superiores às que ocorreriam em condições naturais.



Figura 9. Mapa potenciométrico baseado em dados de novembro de 2000

5 - CONCLUSÕES

Fonte de contaminação

O histórico de contaminação na área foi iniciado com a identificação, em 1996, de fase livre de gasolina em poço tipo cacimba situado na loja de flores em frente ao posto de combustível. Os tanques de gasolina (E22) foram removidos em 1997, em função dos problemas de vazamento. A única atividade de remediação realizada na área foi a remoção de fase livre no poço da floricultura.

Embora possam ter havido vários pequenos vazamentos na área, o aparecimento de produto em fase livre em 1996 e a presença de etanol em poços de monitoramento em 1998 indicam um vazamento mais recente ocorrido na época. Apesar da fonte de contaminação originalmente estar situada próxima aos tanques de combustível, o efeito de bombeamento do poço da floricultura, situado a 70 m do posto, favoreceu a migração de uma parte do produto em fase livre. Cabe destacar

ainda que no poço PM-2, em 2000, foi observada a existência de iridiscência na água subterrânea, sugerindo que na região da floricultura ainda existia produto em fase livre.

Migração da pluma de contaminação

Inicialmente na área era esperado um fluxo essencialmente horizontal, que influenciou, em 2000, a instalação de poços com profundidades de até 4 m. Posteriormente, as etapas de amostragem de água e instalação de novos poços de monitoramento, realizadas a partir de novembro de 2001, revelaram que a pluma atingia profundidades superiores a 10 m. O fato de terem sido obtidas elevadas concentrações de hidrocarbonetos nas maiores profundidades de amostragem indica que a pluma não pôde ser integralmente atravessada pela rede de poços de monitoramento.

A partir dos estudos realizados foi estimada uma velocidade de água subterrânea variando de 12,0 a 15,5 m/ano. O posicionamento espacial da pluma de contaminação caracterizada na área foi influenciada pela operação dos poços de abastecimento da população local. A interpretação da migração da pluma na área considerando velocidades da água subterrânea sob gradientes naturais não parece adequada, em função da frente da pluma de contaminação, que chegou a 200 m do posto em abril de 2001. Para alcançar essa extensão seria necessário que o vazamento houvesse ocorrido por volta de 1988. Considerando que os estudos indicam que o etanol é rapidamente biodegradado em subsuperfície, parece improvável que em 1998, dez anos após o vazamento inicial, ele ainda estivesse presente na área, como foi constatado.

Para avaliar o efeito potencial que as residências existentes na área de estudo poderiam ter tido sobre a migração da pluma de contaminação, foi realizada uma estimativa do volume de água potencialmente bombeado pelos poços. Essa estimativa considerou os 11 lotes residenciais e/ou comerciais ocupados localizados entre a primeira (PM's 1 a 4) e terceira linhas de poços (PM's 9 a 11), que representa a área que poderia mais efetivamente afetar a pluma de contaminação gerada a partir do posto. Para um consumo médio por habitante, no estado do Rio de Janeiro, de 230 L/hab/dia e uma média de 5 pessoas por residência, foi estimado um consumo de 12,7 m³/dia.

Para avaliar o volume de água atravessando a seção do aquífero para condições de gradiente hidráulico natural entre a primeira e terceira linhas de poços, foi considerada uma largura de 100 m (perpendicular à direção da água subterrânea, que inclui a maior parte dos lotes existentes a jusante do posto) e a profundidade de 14 m, considerada como a máxima explotada pelos poços (Poço 2). O gradiente hidráulico natural entre a primeira e terceira linhas de poços foi determinado como 0,0105, e a média da condutividade hidráulica dos poços PS 1, 2 e 4 forneceu 1,8 x 10⁻⁶ cm/s. Utilizando a lei de Darcy e considerando o meio homogêneo e isotrópico, o volume de água atravessando a referida seção do aquífero calculado foi de 2,3 m³/dia.

As estimativas indicam que o volume de água atravessando a seção do aquífero compreendida entre a primeira e terceira linhas de poços, de 2,3 m³/dia, não seria suficiente para atender a demanda de água, de 12,7 m³/dia, sugerindo que o bombeamento do poços significativamente alterou o gradiente hidráulico natural da área.

Etanol

Etanol foi identificado em trabalhos anteriores a este estudo, em junho de 1998, em dois pontos: PM-2 e Poço 2.

O PM-2 apresentou concentração de 210 mg/L de etanol e está situado na área do posto, refletindo o efeito da proximidade da fonte de contaminação. A concentração de BTEX neste ponto era inicialmente alta (16,6 mg/L).

O Poço 2 está situado a 140 m do posto e foi detectada nele a presença de etanol que representa possivelmente a frente da pluma de contaminação no local. A concentração de BTEX era de 1,3 mg/L e benzeno era o composto monoaromático predominante.

Etanol e o seu potencial produto de biodegradação, o acetato, não foram detectados nas amostragens de água realizadas neste estudo. O limite de detecção de etanol variou de 70,7 a 378 mg/L. A ausência de etanol nas etapas de amostragem realizadas em 2001 e 2002 sugere que ele é rapidamente liberado da fase pura de produto e biodegradado durante a atenuação natural.

Os principais efeitos esperados para o etanol na pluma de contaminação seriam a depleção de receptores de elétrons associada a altas concentrações de benzeno, mesmo que o etanol fosse rapidamente biodegradado. Nenhum destes indicadores foi observado na pluma estudada.

Fase dissolvida de BTEX

A distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos na área apresenta efeito dos processos de atenuação natural. O principal receptor de elétrons utilizado nos processos de biodegradação é o oxigênio dissolvido. A influência do etanol sobre a pluma, entretanto, não é clara.

Nos trabalhos realizados na área anteriormente a este estudo, as análises apresentam como compostos predominantes, na água, benzeno e tolueno. Os resultados obtidos, neste estudo, mostram que etilbenzeno, xilenos e trimetilbenzenos predominam em relação a benzeno e tolueno. É importante destacar que o benzeno e o tolueno são os compostos mais solúveis entre os BTEX e as suas concentrações, na água subterrânea, são esperadas que sejam maiores. A relação entre benzeno mais tolueno sobre etilbenzeno mais xilenos, de forma geral, na pluma estudada é inferior a 0,75, valor que não é característico para água subterrânea contaminada por gasolina. Hubbard *et al.* (1994), por exemplo encontraram que essa razão era superior a 2.

Mesmo os pontos amostrados considerados próximos à área de presença de fase residual, como PS-2A e PM-2A (ponto 2), apresentam razões compreendidas entre 0,75 e 1. Possivelmente

refletem o contato com uma fonte residual deplecionada em benzeno e tolueno associada aos processos que atuam, posteriormente, na fase dissolvida, especialmente a biodegradação.

A principal causa da depleção de benzeno e tolueno na pluma estudada é considerada como sendo a rápida e preferencial remoção dos hidrocarbonetos aromáticos mais solúveis. Este efeito poderia ter sido amplificado pelo efeito cosolvente do etanol. A água subterrânea inicialmente atravessando a área fonte de contaminação, formaria uma parte frontal da pluma enriquecida em etanol, benzeno e tolueno e deixando uma fase residual com predomínio de etilbenzeno e xilenos.

Na área não foram identificadas evidências desta parte da pluma rica em etanol e benzeno. Entretanto, na etapa de monitoramento realizada em 1998, o Poço 2 indicou que existia essa parte frontal da pluma, com a presença de etanol e o predomínio de benzeno e tolueno sobre os demais compostos monoaromáticos.

Assim, duas hipóteses são levantadas. A primeira é de que a rede de poços de monitoramento instalada inicialmente em 2000 e 2001 não foi capaz de detectá-los. Os poços instalados detectaram apenas a fase deplecionada da pluma, em que predominam os xilenos e etilbenzeno. Essa frente poderia estar situada a jusante do PM-5A e a montante do PM-14, que distam 25 m. Uma segunda hipótese, que parece mais plausível, é de que a operação dos poços existentes para abastecimentos dos moradores da região a jusante do posto, que ocorria antes da descoberta do problema de vazamento em 1996 e que persistiu, mesmo que de forma menos intensa, conforme observações de campo realizadas na área em 2001, pode ter removido, através do bombeamento dos poços, a frente da pluma enriquecida em benzeno, tolueno e etanol. De acordo com informações obtidas, o sistema de abastecimento de água local somente foi concluído em 2000. Por isso, mesmo que após a descoberta do vazamento os moradores tenham passado a consumir água de outras fontes, é possível que a operação dos poços tenha persistido para atividades como limpeza de casa e jardim até 2001 e isso resultou no bombeamento da frente da pluma. Conforme cálculos realizados anteriormente, o volume de água potencialmente utilizado pelos moradores situados entre primeira e terceira linhas de poços de monitoramento seria de 12,7 m³/dia. Com a persistência do bombeamento na região mesmo que a 20 % do volume utilizado anteriormente, ou seja 2,5 m³/dia, ainda assim o volume de água seria suficiente para remover uma significativa parte da pluma de contaminação, já que o volume de água atravessando a referida seção do aquífero afetado pelo bombeamento dos poços seria de 2,3 m³/dia.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, P. J. J.; HUNT, C. S. (1999). The effect of ethanol on BTEX biodegradation and natural attenuation. In: RICE, W.D.; CANNON, G., eds. *Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate. Vol. 4, Potential ground and surface water impacts*. California, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-AR-135949, v. 4, cap. 3. Disponível em: <http://www-erd.llnl.gov/ethanol/>

- BORDEN, R.C. (1994) Natural bioremediation of hydrocarbon-contaminated ground water. In: NORRIS, R.D., coord. *Handbook of bioremediation*. CRC Press, Inc., Seção 9, p. 177-199.
- CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. (1996) Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. *Water Science Technology*, v. 34, n. 7-8, p. 311-318.
- CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; SANTOS, R.C.F.; ALVAREZ, P.J.J. (1998) The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Water Research*, v. 32, n. 17, p. 2065-2072.
- DEEB, R.A.; SHARP, J.O.; STOCKING, A.; MCDONALD, S.; WEST, K.A.; LAUGIER, M.; ALVAREZ, P.J. J.; KAVANAUGH, M.C.; ALVAREZ-COHEN, L. (2002) Impact of ethanol on benzene plume lengths: microbial and modeling studies. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 9, p. 868-875.
- HUBBARD, C.E.; BARKER, J.F.; O'HANNESIN, S.F.; VANDERGRIENDT, M.; GILLHAM, R.W. (1994) *Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer*. American Petroleum Institute, Washington, D.C. Publ. 4601.
- MCNAB, W. (2001) A finite-difference-based reactive transport model assessment of the effects of ethanol biotransformation on the lengths of benzene plumes from leaking underground fuel tanks. In: RICE, W.D.; CANNON, G., eds. *Environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate: subsurface fate and transport of gasoline containing ethanol*. Califórnia, Lawrence Livermore National Laboratory. UCRL-AR-145380, cap. 5. Disponível em: <http://www-erd.llnl.gov/ethanol/>
- MOLSON, J. W.; BARKER, J.; FRIND, E.O.; SCHIRMER, M. (2002) Modeling the impact of ethanol on the persistence of benzene in gasoline-contaminated groundwater. *Water Resources Research*, v. 38, n. 1, p. 401-412.
- OLIVEIRA, E. de (1997) *Ethanol flushing of gasoline residuals – Microscale and Field Scale Experiments*. Waterloo, 291 p. (Tese de Doutorado) – Universidade de Waterloo, Canadá.
- POWERS, S.E.; HEERMANN, S.E. (1999) A critical review: The effect of ethanol in gasoline on the fate and transport of BTEX in the subsurface. In: RICE, W.D.; CANNON, G., eds. *Health and environmental assessment of the use of ethanol as a fuel oxygenate. Vol. 4, Potential ground and surface water impacts*. Califórnia, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-AR-135949, v. 4, cap. 2. Disponível em: <http://www-erd.llnl.gov/ethanol/>
- RUIZ-AGUILAR, G.M.L.; O'REILLY, K.; ALVAREZ, P.J.J. (2003) A comparison of benzene and toluene plume lengths for sites contaminated with regular vs. ethanol-amended gasoline. *Ground Water & Remediation*, v. 23, n. 1, p. 48-53.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA (2000) *National Water Quality Inventory. 1998 Report to Congress. Ground Water and Drinking Water Chapters*. Washington, USEPA. 89 p. Disponível em: http://www.epa.gov/safewater/protect/98_305b_all.pdf
- ULRICH, G. (1999) The fate and transport of ethanol-blended gasoline in the environment. A literature review and transport modeling. Governor's Ethanol Coalition, Nebraska, Estados Unidos. 103 p.
- ZOBY, J.L.G (2006) *Atenuação natural de pluma de contaminação de gasolina e etanol em água subterrânea*. São Paulo, 126 p. (Tese de Doutorado) – Universidade de São Paulo.