

**CONTAMINAÇÃO DE POÇOS RASOS NO BAIRRO BRISAMAR, ÍTAGUAI, RJ,
POR DERRAMAMENTO DE GASOLINA: CONCENTRAÇÃO DE BTEX E
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA CONSUMIDA PELA POPULAÇÃO.**

ROSIMAR LIMA BRANDÃO SILVA

**Tese apresentada à Escola Nacional de Saúde Pública da
Fundação Oswaldo Cruz, Departamento de Saneamento
Ambiental para obtenção do título de Doutora em Ciências na
área de Saúde Pública.**

Orientadores: Prof. Dr. Ogenis Magno Brilhante
Prof. Dr. Teófilo Carlos do Nascimento Monteiro

Rio de Janeiro

2002

DEDICATÓRIA

Ao amigo, companheiro,
crítico, auxiliar e grande
amor da minha vida,
meu esposo.
"ADEMIR"

AGRADECIMENTOS

- Em primeiro lugar a Deus por ter me dado forças, perseverança e me dado todos os meus familiares carregados de paciência, compreensão e muito amor para me incentivar.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- Ao amigo e orientador Prof. Dr. Ogenis Magno Brilhante que apesar de distante não me abandonou.
- Ao segundo orientador Prof. Dr. Teófilo Carlos Monteiro que com críticas soube me conduzir ao estudo dos resultados.
- A família maravilhosa que me incentivou: meu filho amado André, meu esposo Ademir, minha mãe Jurandy, tão cúmplice, a grande tia Olga que soube ser avó e secretária nos momentos de ausência, a minha sogra Léa que jamais se negou a cooperar nas tarefas que lhe coube, e minhas cunhadas Ademilce e Ademilde pelo carinho.
- Um agradecimento super especial para alguém que foi fundamental para a conclusão deste trabalho Cristina Maria Barra.
- Aos amigos do CENPES Engenheiros Irene Gabardo, José Ribeiro Ayres e Mário do Rosário.
- A todos os moradores do Bairro Brisamar pela cooperação.
- Ao Engenheiro João David representante da distribuidora.
- Aos funcionários da FEEMA e Prefeitura de Itaguaí.

- Muito obrigada amigos Renato Luiz Rezende, André Dias e Claudia Dias.
- Representado todos que de alguma forma contribuíram as amigas: Selma, Simone, Ana Lúcia, Alessandra, Alexandre, Laine, Andiara, Scorza, João Marcelo, Sandra, Rita, Luzia, Lucinéia e Antônia.
- Meus grandes auxiliares do DSSA, Vicente, Cristiane e Renato.
- Aos funcionários da Secretaria Acadêmica Marcelo, Marcelo Eduardo em nome de todos que com muita dedicação facilitaram toda a parte burocrática.
- A grande colaboradora Patrícia da UFF.
- Aos amigos da PUC, Prof. Dr. Araruna e a doutoranda Izabelle Telles.
- Aos alunos da turma 2421/2000 da Escola Técnica Adolpho Bloch, em especial o aluno Nicolas.
- As amigas Viviane Santos Abreu e Eliane Correa.
- Um muito obrigada a todos que me auxiliaram e que porventura foram omitidos.
- Para finalizar gostaria de lembrar de dois grandes homens que com certeza estão vibrando com esta conquista, mas que por pressa de viver não estão presentes, meu grande pai (Sergio) e meu grande sogro (Homero).

MUITO OBRIGADA A TODOS, VALEU!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1 Águas Subterrâneas - Importância	7
2.2 Águas Subterrâneas - Poluição.....	8
2.3 Contaminação do lençol freático por derramamento de combustível.....	12
2.3.1 Características da gasolina.....	13
2.3.2 Gasolina brasileira e os efeitos da presença do etanol.....	14
2.3.3 Caracterização das fases dos hidrocarbonetos.....	16
2.3.3.1 Fase sorvida.....	17
2.3.3.2 Fase livre.....	19
2.3.3.3 Fase dissolvida.....	20
2.3.3.4 Fase vapor.....	22

2.3.4	Vazamento de combustível: conseqüências e fontes.....	22
2.4	Indicadores de combinação por combustível e rotas de contaminação.....	26
2.4.1	Indicadores de combinação por combustíveis.....	26
2.4.2	Rotas de exposição ao contaminante.....	28
2.5	Toxicologia dos componentes do BTEX.....	29
2.5.1	Benzeno.....	29
2.5.2	Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	30
2.6	Avaliação de risco em áreas contaminadas por combustíveis derivados de petróleo.....	31
2.7	As Normas de Potabilidade e a Água.....	35
2.8	Nitrato em águas subterrâneas e seus efeitos à saúde do homem.....	37
2.9	Biorremediação.....	38
2.9.1	Fundamentos da atenuação natural.....	40
2.9.2	Modelagem matemática e biodegradação.....	41
2.9.3	A força da atenuação natural	42
2.9.4	Relação de importância dos diferentes aceptores de elétron	43
2.9.5	Reações preferenciais por potencial de energia.....	43
2.9.6	Pré-requisitos para o sucesso da biorremediação natural ou intrínseca.....	45
2.9.6.1	Presença de microorganismos com potencial para biodegradação de compostos perigosos.....	45
2.9.6.2	Acessibilidade dos poluentes aos microorganismos.....	46
2.9.6.3	Indução apropriada das enzimas biodegradativas.....	46
2.9.6.4	Disponibilidade dos aceptores de elétron	47
2.9.6.4.1	Biodegradação usando oxigênio molecular.....	47
2.9.6.4.2	Biodegradação usando nitrato.....	48
2.9.6.4.3	Biodegradação usando íon férrico	48
2.9.6.4.4	Biodegradação usando sulfato.....	49
2.9.6.4.5	Biodegradação usando dióxido de carbono	49
2.9.6.4.6	Disponibilidade de nutrientes inorgânicos.....	50
2.9.6.4.7	pH adequado.....	50
2.9.6.4.8	Temperatura adequada.....	51
2.9.6.4.9	Ausência de substâncias tóxicas.....	51
2.9.6.4.10	Biodegradação <i>versus</i> migração	51

3	MECANISMOS DE TRANSPORTE E MODELOS COMPUTACIONAIS MAIS UTILIZADOS EM CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	54
3.1	Mecanismos responsáveis pelo comportamento de contaminantes.....	54
3.2	Mecanismos de transporte.....	54
3.2.1	Mecanismo de advecção.....	55
3.2.2	Mecanismo de difusão.....	56
3.2.3	Mecanismo de dispersão.....	58
3.3	Mecanismo de atenuação.....	62
3.3.1	Reações químicas.....	62
3.3.2	Sorção.....	64
3.3.3	Sorção de componentes orgânicos e inorgânicos.....	64
3.3.4	Velocidade da pluma de contaminação.....	66
3.4	Modelagem computacional.....	68
3.4.1	Aplicação de modelos.....	68
3.4.2	Modelos computacionais mais utilizados.....	69
3.4.3	BIOSCREEN.....	75
3.4.3.1	Casos onde o BIOSCREEN pode ser utilizado.....	77
3.4.3.2	Limitações do BIOSCREEN.....	78
4	SÍTIO DE ESTUDO	79
4.1	Geografia local e caracterização geológico-geotécnica	79
4.2	Dados climáticos e de cobertura vegetal.....	80
4.3	Dados sócio econômicos e ambiental	80
4.4	Histórico da contaminação da água subterrânea provocada pelo derramamento de combustível de tanque de armazenamento subterrâneo (TAS) no bairro de Brisamar, Município de Itaguaí, RJ.	82
5	METODOLOGIA.....	90
5.1	Metodologia de campo / Tratamento dos dados	91
5.1.1	Aplicação dos questionários.....	91
5.1.2	Tratamento dado aos resultados dos questionários	96
5.2	Coleta de campo / Metodologia analítica	98
5.2.1	Coleta das amostras para as análises físico-químicas	98
5.2.2	Análise de BTEX.....	99

5.2.3	Análise dos parâmetros físico-químicos.....	101
5.2.3.1	Análise de nitrato, sulfato e Fe ⁺²	101
5.2.3.2	Análise de pH, temperatura, condutividade, potencial químico, turbidez, e oxigênio dissolvido.....	102
5.3	Modelagem computacional	102
5.3.1	Aplicação do modelo Bioscreen.....	104
5.3.1.1	Primeira simulação	104
5.3.1.2	Segunda simulação.....	105
5.3.1.3	Terceira simulação.....	105
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
6.1	Contaminação por BTEX e qualidade da água de poço consumida pela população.....	110
6.2	Qualidade da água - Parâmetros físico-químicos.....	113
6.3	Avaliação de possível ocorrência do fenômeno de biorremediação natural ou intrínseca.....	114
6.4	Avaliação da percepção da população residente no bairro com relação ao acidente.....	117
6.4.1	Características dos domicílios.....	117
6.4.2	Percepção da população quanto ao acidente.....	118
6.4.3	Assistência à população.....	119
6.4.4	Conseqüências do acidente.....	120
6.4.5	Medidas mitigadoras, matriz 1	121
6.4.6	Identificação do problem, matriz 2.....	122
6.4.7	Assistência à população, matriz 3.....	124
6.4.8	Conseqüências do acidente.....	126
6.4.9	Matriz composta.....	128
6.5	Avaliação da evolução da pluma de contaminantes através do modelo BIOSCREEN.....	128
7	CONCLUSÕES.....	143
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146
	ANEXOS – FIGURAS	160

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Diferença entre os fenômenos de adsorção e absorção.....	17
Fig. 2	Rotas de exposição.....	29
Fig. 3	Processo básico de avaliação à saúde humana em sítios contaminados....	34
Fig. 4	Esquema da degradação de uma substância orgânica por um microorganismo.....	39
Fig. 5	Mecanismo de advecção.....	55
Fig. 6	Mecanismo de difusão.....	56
Fig. 7	Massa de soluto introduzida instantaneamente no aquífero - espalhamento do soluto com o tempo devido ao efeito de difusão.....	57
Fig. 8	Mecanismo de dispersão.....	58
Fig. 9	Espalhamento do contaminante ao longo de qualquer direção do fluxo.....	59
Fig. 10	Fatores que causam a dispersão mecânica longitudinal.....	61
Fig. 11	Massa do soluto introduzido instantaneamente no aquífero forma da pluma sob efeito da dispersão hidrodinâmica ao longo do tempo.....	62

Fig. 12	Classificação das reações químicas que podem ocorrer durante o transporte de soluto.....	63
Fig. 13	Aqüífero homogêneo com geometria simples.....	72
Fig. 14	Aqüífero heterogêneo com geometria irregular.....	73
Fig. 15	Mapa dos Municípios de Itaguaí, Mangaratiba e Seropédica.....	161
Fig. 16	Mapa dos Municípios do Estado do Rio de Janeiro.....	162
Fig. 17	Mapa de Itaguaí e Municípios vizinhos.....	163
Fig. 18	Planta da Região de Estudo (Bairro Brisamar).....	89
Fig. 19	Página de entrada dos dados para primeira simulação do BIOSCREEN ...	107
Fig. 20	Página de entrada dos dados para segunda simulação do BIOSCREEN ..	108
Fig. 21	Página de entrada dos dados para segunda simulação do BIOSCREEN .	109
Fig. 22	Resultado da primeira simulação tabela e gráfico concentração <i>versus</i> distancia da fonte.....	131
Fig. 23	Resultado da primeira simulação modelo sem degradação, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distancia da fonte.....	132
Fig. 24	Resultado da primeira simulação modelo com reação de primeira ordem, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte	133
Fig. 25	Resultado da primeira simulação modelo com reação instantânea, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte	134

Fig. 26	Resultado da segunda simulação tabela e gráfico concentração <i>versus</i> distância da fonte	135
Fig. 27	Resultado da simulação Segunda modelo sem degradação, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte	136
Fig. 28	Resultado da segunda simulação modelo com reação de primeira ordem, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte.....	137
Fig. 29	Resultado da segunda simulação modelo com reação instantânea, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte	138
Fig. 30	Resultado da terceira simulação tabela e gráfico concentração <i>versus</i> distância da fonte	139
Fig. 31	Resultado da terceira simulação modelo com reação de primeira ordem, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte	140
Fig.32	Resultado da terceira simulação modelo sem degradação, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte.....	141
Fig. 33	Resultado da terceira simulação modelo reação instantânea, tabela e gráfico 3D concentração <i>versus</i> distância da fonte.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais atividades antrópicas – fontes de contaminação.....	9
Tabela 2	Principais compostos contaminantes das águas subterrâneas e atividades onde estão presentes.....	10
Tabela 3	Valores documentados de densidade e viscosidade para água e alguns combustíveis.....	14
Tabela 4	Distribuição das fases do contaminante.....	17
Tabela 5	Solubilidade (S_i), fração molar (X_i) e solubilidade específica (S_{ie}) benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.....	19
Tabela 6	Limites máximos permitidos para a potabilidade de águas e teores máximos de contaminantes orgânicos e nitrato segundo a Portaria 1469/2000.....	36
Tabela 7	Concentração de BTEX (μgL^{-1}) das amostras de água subterrânea em junho de 1998.....	85
Tabela 8	Concentração de BTEX (μgL^{-1}) das amostras de água subterrânea em abril de 1999.....	86
Tabela 9	Concentração de BTEX (μgL^{-1}) das amostras de água subterrânea em agosto de 1999.....	86

Tabela 10	Modelo do questionário aplicado.....	92
Tabela 11	Condições cromatográficas para determinação de BTEX em água de poço.....	101
Tabela 12	Sumário dos parâmetros hidrogeológicos.....	103
Tabela 13	Valores médios de aceptores de elétrons sugeridos pelo Manual do BIOSCREEN.....	104
Tabela 14	Concentração de BTEX (μgL^{-1}) em amostras de água de poço do Bairro Brisamar, Itaguaí – RJ, nos meses de fevereiro e agosto.....	111
Tabela 15	Parâmetros físico-químicos avaliados em amostras de água de poço do Bairro Brisamar, Itaguaí – RJ.....	115
Tabela 16	Características dos domicílios.....	118
Tabela 17	Percepção do acidente.....	119
Tabela 18	Assistência à população.....	120
Tabela 19	Conseqüências do acidente.....	121
Tabela 20	Medidas mitigadoras.....	121
Tabela 21	Matriz 1 – Identificação do problema.....	123
Tabela 22	Matriz 2 – Assistência à população.....	125
Tabela 23	Matriz 3 – Conseqüências do acidente.....	127
Tabela 24	Matriz composta.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	- alumínio
APIDSS	- <i>American Petroleum Institute Decision Support System for Performing Exposure and Risk Assessment</i>
As	- Arsênio
ASTM	- <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
ATP	- Trifosfato de Adenosina
BTEX	- Benzeno Tolueno Etilbenzeno Xileno
C	- carbono
Ca	- cálcio
Cd	- cádmio
CEDAE	- Companhia Estadual de Abastecimento de Água e Esgoto
CETESB	- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	- cromatografia gasosa
CQ	- controle de qualidade
Cr	- cromo
Cu	- cobre
DEP	- <i>Department of Environment Protection</i>
DFI	- detetor de fotoionização
DIC	- detetor de ionização por chama
DICIN	- Divisão de Controle das Indústrias
DIVOC	- Divisão de Operação de Campo

DNA	- Ácido Desoxirribonucleico
DSSA	- Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental
ENSP	- Escola Nacional de Saúde Pública
EPA	- <i>Environmental Protection Agency</i>
EUA	- Estados Unidos da América
Fe ⁺²	- íon ferroso
FEEMA	- Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
FIOCRUZ	- Fundação Oswaldo Cruz
Hg	- mercúrio
IARC	- <i>International Agency of Research of the Cancer</i>
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K	- potássio
Mg	- magnésio
MIBK	- Metil-isobutil cetona
Mn	- manganês
Mo	- molibidênio
MS	- Ministério da Saúde
N	- nitrogênio
Na	- sódio
Ni	- níquel
NAPL	- Líquido de fase não aquosa
OMS	- Organização Mundial de Saúde
OPAS	- Organização Pan-americana de Saúde
OSHA	- <i>Occupational Safety and Health Administration</i>
P	- fósforo
P&T	- Purge and Trap
Pb	- chumbo
PCB	- Bifenil policlorado
pH	- Potencial de hidrogênio
PM	- poço de monitoramento
QA	- Química Analítica
RBCA	- <i>Risk Based Corrective Action Process</i>

RJ	- Rio de Janeiro
RNA	- Remediação através da Atenuação Natural
S	- enxofre
SP	- São Paulo
SUS	- Sistema Único de Saúde
TAS	- Tanque de Armazenamento Subterrâneo
UFF	- Universidade Federal Fluminense
Zn	- zinco

RESUMO

A contaminação de águas subterrâneas por combustível derivado de petróleo tem sido objeto de crescente pesquisa no Brasil. Os compostos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), presentes nesses combustíveis, são extremamente tóxicos à saúde humana e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas analíticas, de gerenciamento ambiental e computacional para avaliar as condições da água subterrânea, a percepção da população e a ocorrência de biorremediação intrínseca, decorrido dois anos da contaminação dos poços rasos por derramamento de gasolina no Bairro Brisamar, em Itaguaí, RJ, com a finalidade de esclarecer a sociedade como a ignorância não exclui o risco à saúde a que uma população pode estar exposta quando ocorre este tipo de acidente. Os resultados mostraram que, dos dez poços avaliados, apenas dois encontravam-se com valores de BTEX acima do recomendado pela Portaria 1469/2000 do Ministério de Saúde, onde o teor máximo permitido para o benzeno é de $5\mu\text{g.L}^{-1}$. Em quatro outros poços houve contaminação por nitrato, que é responsável pela indução da metemoglobinemia. Foram estudados também os possíveis mecanismos de atenuação natural (biodegradação intrínseca) envolvendo os aceptores de elétron. Concluiu-se após realizado o estudo da percepção da população quanto ao acidente que houve conscientização do problema apenas pela população afetada diretamente, provavelmente devido a terem recebido assistência e medidas mitigadoras. Não foi possível avaliar a evolução da pluma de contaminantes para este sítio através do modelo computacional BIOSCREEN devido ao número limitado de parâmetros experimentais. Porém uma aplicação mais adequada deste modelo é utilizá-lo como uma ferramenta quando da instalação e fiscalização de um TAS e também como base para um estudo no Município de Itaguaí e recomendação para a necessidade de uma maior atenção, por parte dos representantes da Prefeitura, para com a proteção das fontes de captação de água para consumo humano, a fim de que se criem programas de informação à população, fiscalização e prevenção das fontes poluidoras por parte dos órgãos públicos diminuindo assim os impactos ambientais e custos na recuperação da área atingida por este tipo de acidente.

Palavras Chaves: contaminação, BTEX, água subterrânea e biorremediação.

ABSTRACT

The under groundwater contamination by fuel derived from petroleum has been the object of increasing research in Brazil. The compounds benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) present in these fuels are extremely toxic to human health and can have severe public health consequences, besides posing the risk of intake from the water table by way of contamination. In this work the analytical techniques of environmental management and computation were used to evaluate the under groundwater, the population perception and the occurrence of intrinsic biodegradation after two years of contamination of flat wells by gasoline leakage in Brisamar, Itaguai, RJ, in order to show the society that ignorance doesn't exclude the health risk that a population can be exposed to when an accident like that happens. The results showed that from two out of ten water samples from the study area presented BTEX concentration above the National Water-Quality Standard (1469/2000 from the Brazilian Health Ministry), where the maximum concentration permitted for benzene is $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Four other wells were also contaminated by nitrate, which is responsible for the induction of methemoglobinemia. The natural attenuation (intrinsic biodegradation) mechanisms throughout electron acceptors were also investigated in this study. It was concluded, after finishing the study of population perception in relation to the accident, that just the population directly affected was aware of the problem. In the surroundings the problem was identified, but there were just the assistance and mitigating procedure to the directly affected population by the accident; the population around couldn't perceive the risk that it could also be exposed to. It was not possible to study the plume evolution contaminant in this site throughout the computational model BIOSCREEN due to the limited number of environmental parameters. However, a more adequate application of this model and use it as a tool by the installation and inspection of a TAS and also as a basis of a study in Itaguai and recommendation to the need of greater attention by the city hall representatives for the protection of sources of groundwater to be used by human beings in order to create programs to inform the population, inspection and prevention of polluted sources to be also included by the public offices, diminishes thus the environmental impacts and consequent expenses in the target area.

key words: contamination, BTEX, groundwater, biodegradation.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os maiores problemas de contaminação da água subterrânea são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, que são os constituintes mais solúveis e mais móveis da fração da gasolina. Estes hidrocarbonetos monoaromáticos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*orto*, *meta* e *para*), são denominados de BTEX. Os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos em água para o consumo humano, de acordo com o estabelecido pela Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde são: $5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, $170 \mu\text{g L}^{-1}$ para o tolueno, $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para o etilbenzeno e $300 \mu\text{g L}^{-1}$ para o xileno. Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$). O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue) se ingerida mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. Enquanto o padrão de potabilidade do benzeno estabelecido pelo Ministério da Saúde (MS) é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, sua concentração, quando dissolvida na água em contato com gasolina, pode chegar a $3 \times 10^4 \mu\text{g L}^{-1}$.

A contaminação de água subterrânea por vazamento de gasolina de tanque de armazenamento subterrâneo (TAS) constitui uma grande preocupação pelos seus riscos ambientais e para a saúde humana. Este problema está associado ao final da vida útil dos TAS, que é em média de 25 anos e, como a maioria dos postos de gasolina aqui no Brasil foram inaugurados na década de 70, é de se esperar que muitos desses TAS estejam com problemas de vazamento, apesar de não existirem dados sobre o assunto.

A ocorrência ou não de vazamentos de TAS só é identificada, na maioria dos casos, quando uma fonte de captação de água é contaminada. Estudos desenvolvidos envolvendo vazamento de gasolina têm a grande preocupação de descrever a área contaminada e avaliar a possibilidade de degradação natural dos contaminantes. Poucos estudos envolvem a avaliação das conseqüências do acidente na vida dos habitantes dos locais afetados pelos vazamentos.

A preocupação principal, após um vazamento de combustível, é centrada na detecção do mesmo o mais breve possível, de modo a circunscrevê-lo à menor área possível, facilitando desta forma os trabalhos de remediação e, em caso de fonte receptora de água subterrânea evitar a utilização de água contaminada, para que a saúde e meio ambiente sejam preservados, diminuindo assim os impactos ambientais e custos na recuperação da área atingida.

Por exemplo, na *Carolina do Norte, USA* foi relatado um acidente por vazamentos em dois TAS, sendo que os trabalhos de investigação realizados tiveram somente o objetivo de entender os fatores que controlam a biodegradação dos BTEX em água subterrânea e identificar os parâmetros que podem ser utilizados como indicadores de biorremediação intrínseca (BORDEN *et al.*, 1995).

No Brasil, têm-se dois exemplos de acidentes relacionados com vazamento de TAS: o primeiro, ocorrido na Cidade de Diadema, SP, onde um vazamento de TAS foi detectado através da grande quantidade de gasolina pura, em fase livre, sobre a água de poço de diversas residências, sendo que o único estudo

realizado no local teve como objetivo verificar a extensão da contaminação, caracterizar a geologia local e medir a progressão da contaminação, de modo a oferecer dados para a escolha da melhor técnica de remediação (OLIVEIRA, 1992); o segundo ocorreu no Bairro da Tijuca, RJ, onde um vazamento de TAS só foi detectado por causa do forte odor de gasolina na garagem do edifício vizinho ao TAS. A FEEMA acompanhou as medidas de emergência feitas no local (interdição da garagem, perfuração de poço para introdução de espuma e esgotamento do mesmo para retirada da gasolina em fase livre), porém, mesmo com a grande repercussão na imprensa, não houve por parte das autoridades uma ação mais eficaz sobre os postos de venda de combustível com a finalidade de evitar a exposição da população aos sérios riscos de vazamento (Jornal O DIA, 1999).

A região de estudo neste trabalho é o Bairro Brisamar onde em maio de 1998, ocorreu um vazamento de gasolina, provocando a contaminação de alguns pontos de captação de água subterrânea da população local. Este acidente também foi constatado pelos moradores que tiveram gasolina em fase livre saindo em suas torneiras. Após ser contatada, a distribuidora responsável pelo TAS avariado providenciou o esgotamento do mesmo e sua substituição. Quanto aos poços, estes foram lacrados e foi canalizada água da CEDAE para as residências. Segundo relato dos moradores, não houve a presença do Corpo de Bombeiros nem de representantes da Prefeitura local na ocasião do acidente, mas apenas representantes da FEEMA, que acompanharam os trabalhos de lacre dos poços e o bombeamento da gasolina livre do seu interior. Não foi realizado até o ano de 2001 nenhum programa para remediação do solo e da água subterrânea na região, tendo sido apenas realizado um estudo para caracterização das condições hidrogeológicas do local, as áreas de enfoque de gás, a caracterização do fluxo da água subterrânea, a análise de risco e o monitoramento da concentração de BTEX na água subterrânea em três coletas de amostras nos meses de junho de 1998 e de abril e agosto de 1999 (HIDROPLAN, 1999).

Este bairro está localizado ao norte do Município de Itaguaí na divisa com o Distrito de Coroa Grande, às margens da Rodovia Rio-Santos no Km 17, com uma população de 518,36 habitantes por km². O desenvolvimento econômico do Município não foi acompanhado de modificações nas condições sanitárias e de higiene no que se refere à água, esgoto e lixo. A implementação desses serviços foi concentrada apenas no centro do Município, fazendo com que a população dos bairros da periferia vivam em condições altamente precárias. Para os domicílios com abastecimento público, o fornecimento é feito de forma intermitente o que leva os moradores a optarem por abastecimento alternativo, tal como perfuração e escavação de poços com ligações entre dois e três lotes para o abastecimento de água. A região como um todo não possui uma rede coletora de esgoto para um determinado corpo receptor ou estação de tratamento de esgotos. Nesse caso, configura-se um cenário onde a água é um importante veículo de contaminação química e biológica para os habitantes do bairro.

Esse trabalho tem como objetivo principal utilizar técnicas analíticas, de gerenciamento ambiental e computacional para diagnosticar as condições da água subterrânea, a percepção da população e a ocorrência de biorremediação intrínseca, decorrido dois anos da contaminação dos poços rasos por derramamento de gasolina no Bairro Brisamar.

Os objetivos secundários são:

- 1) Avaliar a conformidade da qualidade da água de poço consumida no Bairro Brisamar com relação às concentrações de BTEX, aceptores de elétron (oxigênio dissolvido, nitrato, sulfato, Fe³⁺) e de alguns parâmetros físico-químicos enunciados na Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde.
- 2) Avaliar e tentar explicar a possível ocorrência do fenômeno de biorremediação natural (ou intrínseca).

- 3) Avaliar a utilização do modelo (BIOSCREEN) para acompanhar a evolução da pluma de contaminantes, a extensão da área afetada e a previsão do tempo de restauração da qualidade da água da região estudada.

Este projeto teve como motivação, esclarecer a sociedade como a ignorância não exclui o risco à saúde que uma população pode estar exposta quando ocorre este tipo de acidente.

No capítulo 1, Introdução e Objetivos.

No capítulo 2, revisão bibliográfica, descrição das questões teóricas sobre os problemas da água de forma geral; tipo e fontes de contaminação, importância da água subterrânea, a norma de potabilidade do Ministério da Saúde, o comportamento da gasolina em subsuperfície, os contaminantes BTEX e nitrato e seus efeitos à saúde humana, rotas de contaminação e avaliação de risco. São descritas também as técnicas de biodegradação dos compostos em sítios contaminados por combustível derivado de petróleo, com ênfase na biorremediação intrínseca.

No capítulo 3 estão descritos os mecanismos de transportes e os modelos computacionais usados em casos de contaminação de águas subterrâneas responsáveis em descrever o comportamento dos contaminantes.

No capítulo 4, descrição do sítio de estudo, pode-se encontrar informações sobre a geografia da região, população residente, dados climáticos e de cobertura vegetal, dados sócio-econômicos e ambientais, além de um histórico da contaminação da água de subsolo provocada por um vazamento de combustível de um tanque de armazenamento subterrâneo no Bairro de Brisamar.

No capítulo 5, metodologia, faz-se a descrição da técnica empregada no campo e no laboratório para análises físico-químicas da água subterrânea, da metodologia para avaliar a percepção da população quanto ao acidente, e da

modelagem computacional para descrever a área contaminada naquele sítio, de forma a buscar uma melhor compreensão da gravidade do problema ocorrido.

No capítulo 6, resultados e discussão, são apresentados e comentados os resultados de concentração de BTEX e dos parâmetros físico-químicos (nitrato, sulfato, Fe^{2+} , oxigênio dissolvido, condutividade, turbidez, pH, potencial redox e temperatura) obtidos nas análises das águas subterrâneas, avaliando as possíveis consequências da contaminação por BTEX e nitrato à saúde da população exposta. Também se discute, neste capítulo, como foram aplicados questionários para avaliar qual a percepção daquela população ao acidente. Através da simulação com o modelo computacional BIOSCREEN é avaliada a extensão de áreas atingidas pela contaminação. A partir desses resultados foram discutidas as formas de proteção das fontes de captação de água para o consumo humano.

No capítulo 7, são apresentadas as conclusões.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Águas Subterrâneas – Importância

Água subterrânea é toda a água que corre no subsolo, nos poros, fissuras, fraturas e outros espaços vazios de dimensões milimétricas das rochas. A maior parte das águas subterrâneas origina-se de água da chuva, a qual se infiltra através da zona insaturada. Durante este processo, a composição da água é constantemente modificada pelas interações com os constituintes minerais do solo e das rochas. Os constituintes químicos das águas subterrâneas podem ser influenciados por três fatores: deposição atmosférica, processos químicos de dissolução e/ou hidrólise no aquífero, e mistura com esgoto e/ou águas salinas por intrusão (SILVA FILHO *et al.*, 1993).

Com o crescente aumento do custo do tratamento de águas superficiais, a água subterrânea vem se tornando a alternativa mais viável para uso humano. O uso deste tipo de recurso hídrico está associado ao avanço tecnológico para sua exploração a grandes profundidades e à qualidade, pois onde a intervenção humana não tenha causado nenhum tipo de poluição sua pureza em termos bacteriológicos é de 99,99 %. Em 1977, na Primeira Conferência Mundial da Água, realizada em Mar del Plata, foi constatado que 70 % das cidades carentes de água potável no terceiro mundo poderiam ser abastecidas de forma mais econômica,

rápida e eficaz, utilizando-se águas subterrâneas (REIMERS & ANDERSON, 1983).

A atividade de captação e exploração de água subterrânea no Brasil, à exceção dos estados de Pernambuco, São Paulo e Pará, e algumas cidades isoladamente que dispõem de legislação própria, necessita de dispositivos institucionais que disciplinem, controlem e fiscalizem o seu exercício. A falta desses instrumentos legais e normas técnicas (que quando existem, necessitam de uma estrutura técnico-administrativa que garanta a sua eficácia) coloca em risco os principais aquíferos brasileiros, pois não há limitações para uso nem normas de proteção. Assim sendo, os representantes legais para tomadas de decisões e o público em geral devem se conscientizar do problema, de modo a equacionar corretamente a atividade e promover definitivamente as condições de preservação deste recurso valioso e indispensável para a sobrevivência de todo o planeta (REIMERS & ANDERSON, 1983).

2.2 Águas subterrâneas – Poluição

Praticamente todas as atividades humanas apresentam algum risco de poluição ambiental. Muitas vezes, estas atividades transformam-se em fontes de contaminação das águas subterrâneas. Entre as principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas podem-se citar os vazamentos em dutos e tanques, falhas em processos industriais, problemas nos tratamentos de efluentes, atividades de mineração, disposição inadequada de resíduos, uso inadequado de defensivos agrícolas, acidentes de transporte de substâncias químicas, entre outros. O esgoto é outra fonte importante de poluição das águas subterrâneas, pois diariamente cerca de 10 bilhões de litros são lançados nos rios, lagos, áreas de mananciais, etc (AIRES *et al.*, 1999). Dependendo da extensão e localização dessas fontes, estas podem ser: pontuais, quando são de pequena escala e facilmente identificáveis, ou dispersas/difusas, quando são formadas por diversas fontes menores caoticamente distribuídas (GOYER, 1986). A Tabela 1

(REBOUÇAS, 1999) relaciona as principais fontes potenciais de contaminação dos solos e das águas subterrâneas.

Tabela 1 - Principais atividades antrópicas – fontes de contaminação.

Atividades	Fonte de Contaminação	Classificação
Urbana	Vazamento de tubulações de esgoto	Dispersa
	Lagoas de oxidação	Pontual
	Lixiviação de aterros sanitários e lixões	Pontual
	<u>Tanque de combustíveis enterrados</u>	Pontual
	Drenos de rodovias	Dispersa
	Inexistência de rede coletora de esgoto (saneamento <i>in situ</i>)	Dispersa
Industrial	Efluentes industriais não tratados	Pontual
	Derramamentos acidentais	Pontual
	Resíduos sólidos inadequadamente dispostos	Pontual
	Materiais em suspensão	Dispersa
	Vazamento de tubulações e tanques	Dispersa
Agrícola	Uso indiscriminado de defensivos agrícolas	Dispersa
	Irrigação utilizando águas residuais	Dispersa
	Lodos / resíduos	Pontual
	Benefícios agrícolas	
	- Lagoas de efluentes - Lançamento em superfície	Pontual Dispersa
Mineração	Desmante hidráulico	Dispersa
	Descarga de água de drenagem	Dispersa
	Benefícios minerais:	
	- Lagoas de decantação / estabilização - Lixiviação / solubilização de resíduos sólidos	Pontual Dispersa

Fonte: REBOUÇAS (1999).

Os principais contaminantes das águas subterrâneas são classificados da seguinte maneira: orgânicos aromáticos, hidrocarbonetos oxigenados, hidrocarbonetos com elementos específicos, metais, não-metals, microorganismos e radionuclêicos. Estes compostos estão presentes em diversas atividades antrópicas modernas, conforme demonstra a Tabela 2. A contaminação de solo e águas subterrâneas gera passivos que permanecem mesmo após o fim de qualquer tipo de atividade impactante (industrial, agrícola ou de mineração).

Diagnósticos e auditorias são fundamentais para a preservação destes mananciais, já que possibilitam o controle de possíveis conseqüências desagradáveis a estes passivos (GOYER, 1986).

As análises químicas de amostras de água subterrânea para avaliação de contaminantes são consideradas como uma das partes mais representativas do trabalho de avaliação, uma vez que os procedimentos posteriores a estas estarão baseados nestes resultados. Para tanto, deve-se selecionar com o máximo critério o laboratório, assim como as metodologias analíticas. A utilização de laboratórios de Química Analítica e Controle de Qualidade (QA/CQ) que trabalhem com limites de detecção inferiores aos padrões da legislação de comparação é recomendada (GOYER, 1986).

Entre os principais grupos de compostos passíveis de serem analisados estão: metais (Cr, Zn, Pb, Hg, Cu, As, Cd, Ni, entre outros), compostos voláteis que incluem hidrocarbonetos aromáticos (solventes), monômeros (estireno), hidrocarbonetos clorados e clorobenzenos, os compostos semivoláteis (fenóis, hexaclorobenzeno, pentaclorobenzeno, etc), pesticidas organoclorados (aldrin, dieldrin, etc), bifenilas policloradas (PCBs), tal como ascarel (GOYER, 1986).

Após a constatação de contaminação, parte-se para a fase de remediação da área contaminada e, em caso de fonte de captação de água para uso humano direta ou indiretamente (regar plantas, higiene corporal, saciar sede animal, etc.), deve-se lacrar a fonte de abastecimento (poço) e criar uma alternativa de substituição até que as condições de potabilidade do aquífero sejam restabelecidas. Na fase de remediação são estudados e calculados os custos de implantação, manutenção e eficiência do sistema onde, além da avaliação dos custos, é interessante que seja determinado o tempo necessário para os contaminantes dissolvidos na água atingirem os níveis permitidos pelas normas de potabilidade.

Tabela 2 - Principais compostos contaminantes das águas subterrâneas e compostos onde estão presentes.

Contaminantes	Compostos onde estão presentes
Compostos Orgânicos Aromáticos	
Benzeno, Etilbenzeno, Xilenos, Tolueno	Solventes, gasolina e, detergentes.
Alcali benzeno sulfonado	Detergente.
Estireno (Vinil benzeno)	Plásticos.
Naftaleno	Solvente, lubrificante, explosivos e fungicidas.
Hidrocarbonetos oxigenados	
Acetona, Éter, Varsol	Solvente e matéria prima industrial.
Ácido fórmico	Pesticidas, plásticos e refrigerantes.
Metanol	Combustível, solvente, matéria prima industrial.
Hidrocarbonetos com Elementos específicos	
Aldrin, Dieldrin, Endrin, Malathion	Inseticida.
Bromacil	Herbicida.
Tetracloroeto de carbono	Desengraxante, matéria prima industrial.
Clordano	Inseticida, emulsão de óleo.
Clorofórmio	Plásticos, refrigerantes.
Clorometano	Refrigerante, herbicida, síntese orgânica.
1, 2 Dicloroetano	Desengraxante, solvente, aditivo de gasolina.
Bifenila Policlorada (PCB)	Fluído de transformadores elétricos.
Tetracloroetano	Removedor de tinta, solvente, matéria prima industrial.
Tricloroetano	Pesticidas, desengraxante, solvente.
Metais e cátions	
As	Inseticidas, herbicidas, medicamentos.
Cd	Fungicidas e materiais fotográficos.
Cu	Tintas, galvanoplastia, inseticidas.
Cr	Galvanoplastia, tintas.
Pb	Baterias, aditivo de gasolina, tintas.
Hg	Aparatos elétricos, inseticidas, fungicidas, bactericidas, indústria farmacêutica.
Zn	Galvanoplastia, fungicidas, tintas.
Não metálicos	
Amônia	Fertilizantes, matéria prima industrial, fibras sintéticas, fluidos.
Cianeto	Produção de polímeros, metalurgia, pesticidas.
Nitratos, Nitritos, Fosfatos, Sulfatos, Sulfitos	Fertilizantes, conservantes, Pesticidas, fertilizantes.

Fonte: REBOUÇAS (1999).

Qualquer poluente que entre em contato com o solo ou com a água pode contaminar também os lençóis de águas subterrâneas. Daí a necessidade de alerta às fontes que são poluentes em potencial, como é o caso dos tanques de armazenamento subterrâneo de combustível, com vida útil precária, que estão espalhados pelo subsolo de todo o território brasileiro. Os estudos de pesquisa para o trabalho de conscientização tanto do governo quanto da população é lento para que se dê a devida importância aos recursos alternativos de água potável. O fator econômico, como condicionante fundamental, torna-se a chave principal para viabilizar a manutenção preventiva, atuando assim para que esta fonte poluente seja controlada (AIRES *et al.*, 1999).

Considerando que a água subterrânea e o subsolo não estão visíveis, o risco de contaminação é muito mais elevado, fato estudado e comprovado, visto que esta contaminação pode ocorrer de várias formas, como por exemplo, através do chorume do lixo, pela descarga de efluentes industriais ou por derramamento de combustível de tanques subterrâneos. Através destas formas, ou mesmo de outras, os poluentes antropogênicos, tais como metais ou compostos aromáticos, podem contaminar o lençol freático ao integrar-se ao ciclo hidrogeológico da natureza ou ao atingir uma fonte receptora de água subterrânea. Com isto, os limites da intervenção humana não deveriam ser ultrapassados, sob pena de caracterizar-se uma situação de perigo para a humanidade, resultante do esgotamento de suas reservas e/ou a sua degradação (AIRES *et al.*, 1999).

2.3 Contaminação do Lençol Freático por Derramamento de Combustível.

Uma das principais preocupações em um derramamento de combustível é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fontes de abastecimento de água para consumo humano. A gasolina e os combustíveis derivados do petróleo são muito pouco solúveis em água. Em um derramamento de combustível,

principalmente de gasolina, este inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL). Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente. Os hidrocarbonetos mono aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos, *orto*, *meta* e *para*, chamados de BTEX, são os constituintes da gasolina que possuem maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes que primeiro atingirão o lençol freático. Estes contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem depreciadores do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas. Dentre os BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico com padrão de potabilidade de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, segundo as normas do Ministério da Saúde (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Para uma avaliação criteriosa e representativa de vazamento de gasolina e seus impactos ao meio ambiente e à saúde humana, em caso de ser atingida uma fonte receptora de água, deve-se começar pelo esclarecimento da composição e do que é a gasolina, que possui mais de 100 componentes, sendo que não se conhecem ainda todos os seus efeitos tóxicos à saúde do homem. Todos possuem toxicidade que coloca em risco a saúde dos que se expõem a seus vapores ou que venham a consumir água contendo alguns de seus componentes dissolvidos (OLIVEIRA, 1992).

2.3.1 Características da gasolina

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis, no intervalo de C_5 a C_{12} destilada entre 30 e 225°C (AIRES *et al.*, 1999). Não existe uma fórmula química específica que a defina. Sua composição pode ser extremamente variável, dependendo da origem e do tipo de petróleo que a gerou, dos processos utilizados no refino e da existência ou não de aditivos que são adicionados para melhorar a octanagem da mistura. Esses compostos oxigenados, utilizados como aditivos, são éteres ou álcoois que não têm origem no petróleo. Esta adição de aditivos só aumenta a toxicidade dos agentes poluentes.

A adição do álcool à gasolina se dá no momento em que esta é colocada no caminhão tanque para ser levada aos postos revendedores. O percentual de álcool anidro adicionado à gasolina é controlado pelo governo federal enquanto que os aditivos dependem de cada revendedor, variando o número de poluentes que dependem da fonte distribuidora do combustível (CORSEUIL & MARINS, 1997). JOHNSON *et al.* (1990a) apresentaram uma tabela com 58 compostos principais presentes em uma gasolina regular.

Os hidrocarbonetos líquidos como a gasolina, diesel, combustível de avião (querosene de aviação) e óleo lubrificante, além de se diferenciarem pela composição química, também são distinguidos pelas propriedades físicas, como viscosidade e densidade. Na Tabela 3 estão descritos os valores de densidade e viscosidade para água, gasolina, diesel e querosene de aviação número 5, a temperatura de 15 °C (OLIVEIRA *et al.*, 1990). Os valores descritos nesta tabela diminuem com o aumento da temperatura.

Tabela 3 - Valores documentados de densidade e viscosidade para água e alguns combustíveis.

Fluido	Densidade (g mL⁻¹ a 15° C)	Viscosidade (centipoise)
Água doce	0,998	1,14
Gasolina	0,729	0,62
Diesel	0,827	2,70
Querosene de Aviação N° 5	0,839	2,30

Fonte: OLIVEIRA *et al.* (1990).

2.3.2 Gasolina brasileira e os efeitos da presença de etanol

A gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada da de outros países, pois é misturada com 24% de etanol. Deste modo, as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em países que utilizam gasolina pura (FERNANDES & CORSEUIL, 1996), (SANTOS *et al.*, 1996). Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em sistemas subsuperficiais em presença de etanol são: a possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água; a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea e a possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTEX aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

Uma vez que o etanol é completamente solúvel em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTEX em águas subterrâneas contaminadas com misturas de etanol e gasolina. Como compostos altamente solúveis têm um menor potencial de sorção, o etanol terá uma mobilidade maior que a dos compostos BTEX na água subterrânea. O etanol, quando presente em altas concentrações, pode diminuir o retardo no deslocamento dos BTEX na água subterrânea causado pela sorção no solo. O etanol também pode ser biodegradado em preferência aos BTEX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos. Além disso, o etanol pode ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTEX (CORSEUIL *et al.*, 1996).

No caso da gasolina brasileira, em função da especificidade do problema, existem poucos estudos que relacionem o impacto da presença do etanol na biodegradação dos compostos BTEX. Então, pode-se concluir que a contaminação de aquíferos por mistura de álcool e gasolina será mais complexa

que a produzida somente pela gasolina pura. A remediação dos locais contaminados por derramamentos de gasolina no Brasil tem que levar em conta a especificidade da nossa gasolina. É necessário que se conheça detalhadamente as interações físico-químicas e biológicas do etanol com os constituintes da gasolina para que se obtenha sucesso no processo de descontaminação. Para isto, uma seleção e monitoramento dos aquíferos e solos, próximos a postos de gasolina, devem ser realizados.

2.3.3 Caracterização das fases dos hidrocarbonetos

A gasolina, por ser uma mistura de compostos orgânicos que apresentam uma grande variação nas suas características, tais como volatilidade e solubilidade; ao vazarem de um tanque de armazenamento subterrâneo pode resultar em três fases distintas: ao migrar pela zona não saturada o produto é parcialmente retido pelo solo, formando a chamada FASE SORVIDA. Ao atingir o lençol freático, passa a flutuar sobre o mesmo, gerando a FASE LIVRE. Parte do produto que atinge o lençol freático se dissolve na água subterrânea formando uma pluma de contaminação denominada FASE DISSOLVIDA. Deve-se considerar ainda uma fase vapor coexistindo nos poros com a fase sorvida e que forma uma fonte perene de contaminação da água subterrânea, pois os compostos sorvidos pelo solo são liberados gradativamente para a água, fenômeno este que pode durar vários anos, inviabilizando a captação de água subterrânea (OLIVEIRA, 1992).

A Tabela 4 apresenta uma distribuição de fases estimada para um derramamento de gasolina em um aquífero médio de areia, com profundidade do lençol freático de cerca de 5 metros. Os valores expostos nesta tabela esclarecem a participação de cada uma das fases na contaminação do meio ambiente subsuperficial. A quantidade de produto dissolvida na água subterrânea é relativamente pequena (1 - 5%) em comparação ao total derramado, mas esta é a responsável pela maior quantidade de material contaminado (79 %). Uma vez que o fluxo da água subterrânea, pela sua dinâmica, é o mecanismo de maior

capacidade de espalhamento da contaminação, a quantidade de produto retido na fase sorvida (33% do total derramado), embora de mobilidade baixíssima, funciona como uma fonte permanente de contaminação das águas subterrâneas pela liberação lenta e contínua de produto para a fase dissolvida (CORSEUIL, 1997).

Tabela 4 - Distribuição das fases do Contaminante.

Fase	Volume Contaminado (m³)	% do Total	Volume Contaminante (m³)	% do Total
Livre	7.100	1	18.500	62
Sorvida	250.000	20	10.000	33
Dissolvida	960.000	79	333	1-5
Total	1.217.100	100	28.833	100

FONTE: BLAKE (1965).

2.3.3.1 Fase sorvida

Sorção é o processo de transferência de massa entre o contaminante em solução (líquido ou gasoso), dissolvido na água ou no ar, e o contaminante sorvido no meio poroso (sólido). O termo sorção inclui dois outros processos: adsorção e absorção. Adsorção é a associação do contaminante com a superfície da partícula sólida e a absorção é a associação do contaminante com o interior da partícula sólida. A figura 1 mostra a diferença entre a adsorção e a absorção. O termo sorção é tipicamente usado para descrever o fenômeno global, adsorção e absorção, quando ambos ocorrem de forma simultânea (BEDIENT *et al.*, 1999).

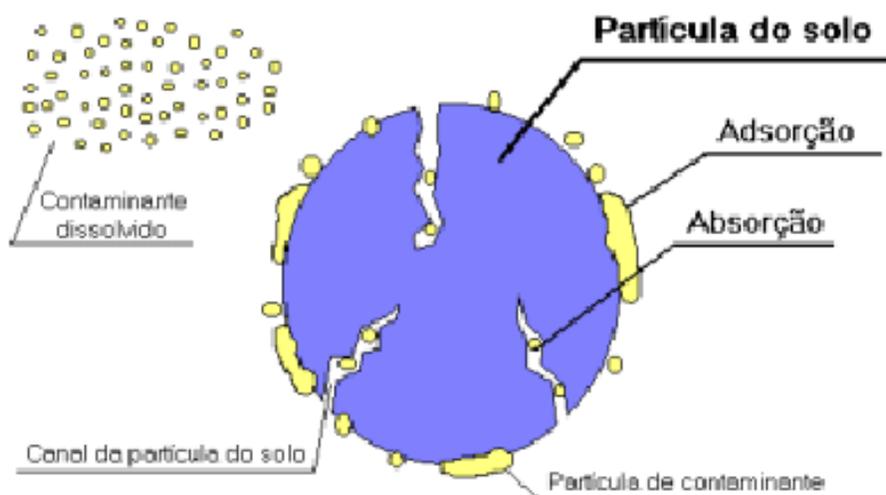


Figura 1 – Diferença entre os fenômenos de adsorção e absorção.

A gasolina originada do vazamento de um tanque de armazenamento subterrâneo ou de derramamentos superficiais tende a se infiltrar verticalmente no solo pela ação da gravidade, até atingir o nível de água local. A gasolina, após ficar parcialmente retida nos poros do material geológico que atravessa, gera a chamada fase sorvida (que abrange absorção e adsorção de gasolina pelos poros do solo), chega até o nível de água dando origem à fase livre, que é a gasolina que está em contato direto com a água subterrânea e o solo (OLIVEIRA *et al.*, 1990).

O produto que fica retido no solo próximo do lençol freático, genericamente denominado de fase sorvida, é o conjunto de três fases distintas: uma fase adsorvida pela fração de carbono orgânico presente no solo, uma fase dissolvida na solução do solo e uma fase gasosa. A concentração de cada fase descrita acima é expressa, respectivamente, em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo (C_s), $\mu\text{g cm}^{-3}$ de solução do solo (C_l) e $\mu\text{g cm}^{-3}$ de volume de poros do solo (C_g). A concentração total (C_t), em $\mu\text{g cm}^{-3}$ de solo, corresponde à equação 1:

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

Onde:

D_b = densidade global do solo (g cm^{-3}).

θ = conteúdo volumétrico de água.

α = conteúdo volumétrico de ar.

A permanência da fase sorvida do produto no solo funciona como uma fonte contínua de contaminação para as águas subterrâneas, liberando paulatinamente pequenos volumes de contaminante para a zona saturada do aquífero, em quantidade suficiente para elevar a sua concentração acima dos limites permissíveis de potabilidade. Este processo, quando ocorre naturalmente, estende-se por vários anos.

2.3.3.2 Fase livre

Quando um derivado de petróleo é derramado no solo e atinge a zona saturada, por ser imiscível e apresentar densidade menor que da água subterrânea, aparece como uma camada flutuando sobre o lençol freático. Esta é a fase do produto denominada livre. O peso do produto deprime o lençol freático. Segundo MACKAY & CHERRY (1989), pode-se assumir a presença de fase livre para concentrações superiores a 10% da solubilidade específica. Para BTEX, considerando os valores da tabela 5, a concentração deverá exceder a $6,28 \text{ mg L}^{-1}$. Na Tabela 5 são apresentados os valores de solubilidade, fração molar e solubilidade específica encontrado na literatura (POULSEN *et al.*, 1991; OLIVEIRA, 1997).

Tabela 5- Solubilidade (S_i), fração molar (X_i) e solubilidade específica (S_{ie}) para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

Composto	S_i (mg L ⁻¹)	X_i	S_{ie} (mg L ⁻¹)
Benzeno	1780	0,0093	16,5
Tolueno	500	0,0568	28,4
Etilbenzeno	152	0,0299	4,5
Xileno	156	0,0858	13,4

Fonte: POULSEN *et al.* (1991); OLIVEIRA (1997).

A condutividade do produto na fase livre é própria (diferente da condutividade hidráulica), uma vez que este passa a ser o líquido molhante e a condutividade é uma função conjunta do meio poroso e do fluido que o atravessa. Dificilmente podem ser realizados testes de condutividade *in situ* para se determinar a velocidade de percolação do produto na fase livre, pois a espessura deste líquido sobre o lençol freático normalmente não atinge valores suficientes para tanto. Desta forma, a velocidade da fase livre é determinada de maneira indireta, levando-se em consideração as datas de início do vazamento, através dos registros de entrada e saída do combustível nos tanques de armazenamento, e a chegada do produto em um poço de observação ou local determinado.

Existem diversos métodos para estimar a espessura da camada sobrenadante e um deles é através da utilização de uma sonda de interface. Esta sonda, de dimensões semelhantes às de um medidor de nível da água, possui duas unidades de sensores distintas: uma para a interface ar/líquido e outra para a interface água/hidrocarboneto. As interfaces são determinadas a partir das

diferenças entre os índices de refração do ar, água subterrânea e hidrocarbonetos (OLIVEIRA, 1992).

Movimentos verticais do lençol freático afetam a presença de produto livre e a distribuição de gasolina residual na zona saturada e insaturada. O movimento descendente resulta em hidrocarbonetos residuais presos ao solo na zona não saturada, enquanto que o movimento ascendente (por infiltração vertical da precipitação, por exemplo) resulta em um aparente desaparecimento do produto livre, ao passo que uma nova fase residual é desenvolvida. Quando o nível de água abaixa, esta fase residual pode ser remobilizada e produzir produto em fase livre novamente. A remobilização é, em alguns casos, confundida com um novo vazamento, mas na verdade trata-se do mesmo vazamento. A forma mais adequada para se determinar o comportamento desta fase residual é o monitoramento constante dos níveis do lençol freático, que dirá se existe ou não a remobilização da fase livre de produto (OLIVEIRA, 1992).

2.3.3.3 Fase dissolvida

O contato direto da fase livre com a superfície do lençol freático provoca a transferência de moléculas do produto para a água subterrânea, gerando a existência de uma fase dissolvida. Produto dissolvido também pode ocorrer na umidade do solo na zona insaturada (OLIVEIRA *et al.*, 1990).

A quantidade de produto que se dissolve depende essencialmente de sua solubilidade e do grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea. A solubilidade dos hidrocarbonetos em misturas como a gasolina é drasticamente menor do que a solubilidade dos mesmos produtos isoladamente em água. O benzeno, em uma gasolina normal sem chumbo, pode ter em água uma concentração da ordem de 30 mg L^{-1} , enquanto que puro sua concentração em água pode ultrapassar 1700 mg L^{-1} (CORSEUIL, 1994). Este fenômeno é conhecido como co-solubilidade.

Por outro lado, a mistura de produtos como solventes hidrofílicos, como acontece com a adição de etanol à gasolina no Brasil, pode ser responsável por um outro fenômeno chamado de co-solvência, que diz respeito à mistura de solventes. Devido a este fenômeno, a solubilidade dos hidrocarbonetos em água, embora mínima, é consideravelmente aumentada.

O etanol é uma substância polar completamente solúvel em água. A completa miscibilidade do etanol com a água pode ser facilmente demonstrada através do teste que as distribuidoras de derivados de petróleo sugerem aos proprietários de postos de serviços para a determinação da quantidade daquele produto na gasolina. O teste consiste em adicionar-se 500 mL de gasolina a 500 mL de água em uma proveta de capacidade para 1000 mL e misturá-las, por agitação. O acréscimo de volume à fase aquosa, multiplicada por dois, corresponderá ao volume de álcool etílico presente em 1,0 L de gasolina, que poderá corresponder às especificações do produto (230 mL) (OLIVEIRA, 1992).

A presença de um co-solvente hidrofílico na água altera os coeficientes de partição dos hidrocarbonetos individuais presentes na mistura de hidrocarbonetos. O coeficiente de partição é a relação entre a concentração de um determinado componente na mistura de hidrocarbonetos e em água. Esta alteração favorece a transferência de hidrocarbonetos individuais da mistura de hidrocarbonetos (gasolina) para a fase água mais etanol. Um estudo do efeito de co-solventes, por exemplo, demonstrou que a adição de 20% de etanol à água pode aumentar o coeficiente de partição do benzeno em uma ordem e meia de grandeza. Isto significa que a solubilidade do benzeno na fase água mais etanol poderá aumentar em proporção semelhante (WEBER & COURSEUIL, 1994).

2.3.3.4 Fase vapor

Uma vez que os compostos orgânicos voláteis atingem a zona vadosa e migram para o lençol freático, com a formação de uma fase livre, como é o caso da gasolina e outros compostos menos densos que a água, algumas moléculas são transferidas por volatilização para os poros vazios do material geológico. A transferência de hidrocarbonetos da fase líquida para a fase vapor é controlada pela constante de Henry. A mobilidade desta fase de vapor no solo é função de uma série de fatores, como: porosidade, densidade, conteúdo de água e de ar, espessura da zona vadosa, fração de carbono orgânico e coeficientes de difusão em fase líquida e gasosa. As flutuações do lençol freático também são responsáveis por variações na volatilização dos compostos (OLIVEIRA, 1992).

A fase livre, dissolvida, vapor ou sorvida que a gasolina pode assumir e o comportamento dessas fases nas zonas saturadas e não-saturadas possibilitam a avaliação de remediação de locais contaminados (CORSEUIL & MARINS, 1997).

2.3.4 Vazamentos de combustível: conseqüências e fontes

Vazamentos acidentais de gasolina e outros produtos de petróleo de TAS é a causa mais comum de contaminação de água subterrânea. No entanto, evidências de campo sugerem que muitos desses vazamentos biodegradam naturalmente antes dos contaminantes alcançarem um receptor de água subterrânea. Se esta degradação ocorre, estes vazamentos podem estar sofrendo biorremediação intrínseca, que é o conjunto de fatores ambientais naturais que podem remediar aquíferos contaminados sem a intervenção humana, usando a capacidade dos microorganismos que estão presentes naturalmente nos aquíferos para degradar contaminantes (BORDEN *et al.*, 1995).

A grande variedade e dispersão das fontes poluentes potencializam muito este tipo de poluição e seus riscos inerentes. Estas fontes podem ser: refinarias,

duto de transportes de produtos derivados de petróleo, grandes tanques aéreos (localizados em superfície) das companhias distribuidoras, tanques de armazenamento subterrâneo (TAS) e suas tubulações e bombas acessórias. Estes últimos encontram-se dispersos principalmente em postos revendedores de combustível, mas também, em escala comparável, em garagens de empresas públicas, empresas de transporte coletivo ou de carga, indústrias, aeroportos, etc (CORSEUIL & MARINS, 1997).

A preocupação principal após um vazamento de combustível deve estar centrada na sua detecção o mais breve possível, de modo a circunscrevê-lo à menor área possível, facilitando desta forma os trabalhos de remediação e, em caso de fonte receptora de água subterrânea, o menor contato possível de pessoas utilizando água contaminada, para que a saúde humana, animal e ambiental sejam preservadas, diminuindo assim os impactos ambientais e custos na recuperação da área atingida.

No Brasil existem, aproximadamente, 27.000 TAS e, segundo o Relatório Anual da Petrobrás de 1995, o consumo de álcool, gasolina e diesel, no país foi de 33, 38 e 82 milhões L dia⁻¹, respectivamente. Como na década de 70 foi quando houve um grande aumento do número de postos de gasolina no país, é de se supor que a vida útil dos TAS, que é de aproximadamente 25 anos, esteja próxima do final, o que conseqüentemente pode aumentar a ocorrência de problemas de vazamentos nesses TAS (CORSEUIL, 1997).

Esse é um problema que também ocorre em outros países. Em 1985, foram encontrados vazamentos de combustível JP-4 em um aquífero superficial proveniente de quatro grandes TAS de uma fábrica em *Traverse City, Michigan, USA*. O estudo realizado no sítio teve como objetivo mostrar a eficiência da biorrestauração utilizando nitrato como aceptor de elétron e quantificar a extensão da remediação (HUTCHINS, 1991a).

Em 1987, no centro de *Rocky Point, Carolina do Norte, USA*, também ocorreu vazamento em dois TAS. Os trabalhos de investigação realizados em 1989 tiveram o objetivo de entender os fatores que controlam a biodegradação dos BTEX em água subterrânea e identificar os parâmetros que podiam ser utilizados como indicadores de biorremediação intrínseca (BORDEN *et al.*, 1995).

Em 1988 houve outro vazamento de combustível JP-4 em um oleoduto da *U. S. Coast Guard Support Station em Elizabeth City, Carolina do Norte, USA*, que contaminou o solo e água subterrânea. O estudo realizado naquele sítio teve como objetivo mostrar a eficiência da extração a vácuo de combustível retido no solo em conjunto com remediação *in situ* por injeção de ar na água subterrânea (SOO CHO *et al.*, 1997).

No Brasil, em 1990, na Cidade de Diadema, SP, ocorreu um acidente por vazamento de TAS detectado através da grande quantidade de gasolina pura, em fase livre, sobre a água de poço de diversas residências. Após a introdução de espuma para evitar explosões e esgotamento continuado dos poços na tentativa de eliminar a fase livre, foi julgado desnecessário interditar os poços. O único estudo realizado no local foi verificar a extensão da contaminação, caracterizar a geologia local e medir a progressão da contaminação oferecendo dados para a escolha da melhor técnica de remediação (OLIVEIRA, 1992).

Em 1999, no Bairro da Tijuca, Rio de Janeiro, foi descoberto um vazamento de TAS, detectado pelo forte odor de gasolina na garagem do edifício vizinho ao TAS. A FEEMA acompanhou as medidas de emergência feitas no local (interdição da garagem, perfuração de poço para introdução de espuma e esgotamento do mesmo para retirada da gasolina em fase livre), porém, mesmo com a grande repercussão na imprensa, não houve por parte das autoridades uma ação mais eficaz sobre os postos de venda de combustível com a finalidade de evitar a exposição da população aos sérios riscos decorrentes de vazamento (Jornal O DIA, 1999).

Existem poucos dados publicados sobre vazamento de gasolina em qualquer lugar do Brasil. Os órgãos responsáveis pelos problemas ambientais e de segurança como a CETESB e FEEMA, Prefeituras e Corpo de Bombeiros somente são notificados em casos excepcionais, como em Diadema (1990) e na Tijuca (1999).

Em maio de 1998, no Município de Itaguaí, Bairro Brisamar, ocorreu um vazamento de gasolina que contaminou alguns pontos de captação de água subterrânea. Este acidente também foi constatado pelos moradores que tiveram gasolina em fase livre saindo de suas torneiras. Após ser contatada, a distribuidora responsável pelo TAS providenciou o seu esgotamento e sua substituição. Quanto aos poços, estes foram lacrados e foi canalizada água da CEDAE para as residências. Não houve presença do Corpo de Bombeiros nem representantes da Prefeitura na ocasião do acidente, segundo relato dos moradores, mas apenas de representantes da FEEMA, que acompanharam os trabalhos de lacre dos poços e o bombeamento da gasolina livre do seu interior. Não foi realizado até o ano de 2001 nenhum programa para remediação de solo e água subterrânea na região, tendo sido apenas realizado um estudo para a caracterização das condições hidrogeológicas do local, as áreas de enfoque de gás, caracterização do fluxo da água subterrânea, análise de risco e monitoramento da concentração de BTEX na água subterrânea em três amostragens em junho/98, abril/99 e agosto/99 (HIDROPLAN, 1999).

2.4 Indicadores de Contaminação por Combustível e Rotas de Contaminação

2.4.1 Indicadores de Contaminação por Combustíveis

Toxicologia é a ciência que estuda os efeitos nocivos das substâncias químicas nos organismos vivos, associando um conjunto de conhecimentos

físicos, químicos e biológicos das substâncias que causam efeitos deletérios à saúde dos seres vivos (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974).

A toxicocinética estuda o caminho percorrido pela substância química, desde a sua penetração no organismo até sua eliminação. Um agente tóxico para produzir seu efeito tem que atingir uma concentração adequada no local de ação. Essa concentração é função não apenas da quantidade de substância tóxica que entrou em contato com o organismo, mas também da intensidade e da velocidade com que se processam a absorção, distribuição, armazenamento, biotransformação e excreção. Todos esses processos envolvem a passagem da substância tóxica através de membranas celulares - barreiras biológicas à livre passagem da substância tóxica. Pele, membrana alvéolo capilar, mucosa gastrointestinal, parede dos capilares cerebrais são exemplos de barreiras que uma substância tóxica precisa atravessar (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974).

A absorção é a passagem da substância química do ponto em que entrou em contato com o organismo até a corrente sangüínea. A via pulmonar é a mais importante via de absorção das substâncias tóxicas em ambiente de trabalho ou ambientes contaminados. Estima-se que 90% das intoxicações sejam através de penetração pulmonar. Quanto menor o tamanho da partícula, mais facilmente ela será absorvida. A absorção de gases e vapores é determinada pela sua solubilidade e pela pressão parcial que exercem no ar exalado. A pele humana entra em contato com muitas substâncias tóxicas, que para serem absorvidas através da pele têm que atravessar as células da epiderme, as células das glândulas sudoríparas e das glândulas sebáceas, ou então atravessarem o folículo piloso, chegando à corrente sangüínea pelos capilares (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974).

Contudo, os riscos químicos com produtos derivados de petróleo não se limitam apenas à exposição aos hidrocarbonetos, metais, compostos de enxofre e nitrogênio constituintes do petróleo. Existem vários compostos químicos que são

utilizados nos processos de produção e refino, tais como os aditivos adicionados à gasolina para melhorar a octanagem. O reconhecimento destes agentes tóxicos é dificultado pelos fabricantes que não divulgam a composição química de produtos comerciais, sob alegação de segredo industrial (MENDES, 1993).

Estudos realizados recentemente nos Estados Unidos, com referência aos solventes orgânicos, mostraram que exposições prolongadas no ambiente de trabalho ou outros ambientes podem produzir sintomas neurológicos e psiquiátricos inespecíficos, tais como: fadiga, perda de apetite, dor de cabeça, tontura, irritabilidade, etc. Outros estudos mostram que a grande maioria das substâncias químicas orgânicas utilizadas tem efeitos crônicos sobre o organismo, tais como (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974):

- a) Efeitos de comportamento: instabilidade emocional, distúrbios da memória, psicomotores, irritabilidade.
- b) Efeitos sobre a reprodução humana: abortamento espontâneo, natimortalidade, baixo peso ao nascer, mortalidade perinatal, anomalias congênitas, más formações cardiovasculares, alterações na estrutura dos cromossomos.
- c) Efeitos carcinogênicos sobre a medula óssea, os pulmões, a laringe, a pele, a bexiga e o fígado.
- d) Efeitos pulmonares: bronquite crônica, enfizema pulmonar.
- e) Efeito no sistema nervoso periférico: degeneração dos neurônios.
- f) Efeitos na pele: ressecamento, fissuras, dermatite, foliculite e acne.

2.4.2 Rotas de exposição ao contaminante

Uma rota de exposição é um processo ou caminho que permite o contato de indivíduos com os contaminantes originados da fonte de contaminação como mostra a figura 2, incluindo todos os elementos de ligação (solo, água e ar) (MAGALHÃES, 2000).

As diversas rotas de exposição, mesmo tendo em comum um mesmo contaminante, podem significar diferentes problemas de saúde. A rota de exposição se compõe de cinco elementos: fonte de contaminação, meio ambiente e mecanismos de transporte, ponto de exposição, via de exposição e população receptora. No caso de contaminação por vazamento de TAS, a fonte é o próprio TAS; o meio ambiente é o solo, a água subterrânea e o ar; os mecanismos de transporte responsáveis pela contaminação são a advecção e a dispersão longitudinal e transversal; o ponto de exposição será um poço de captação de água para consumo; as vias de exposição podem ser ingestão, contato dérmico e inalação e a população receptora será quem consome a água subterrânea (MAGALHÃES, 2000).

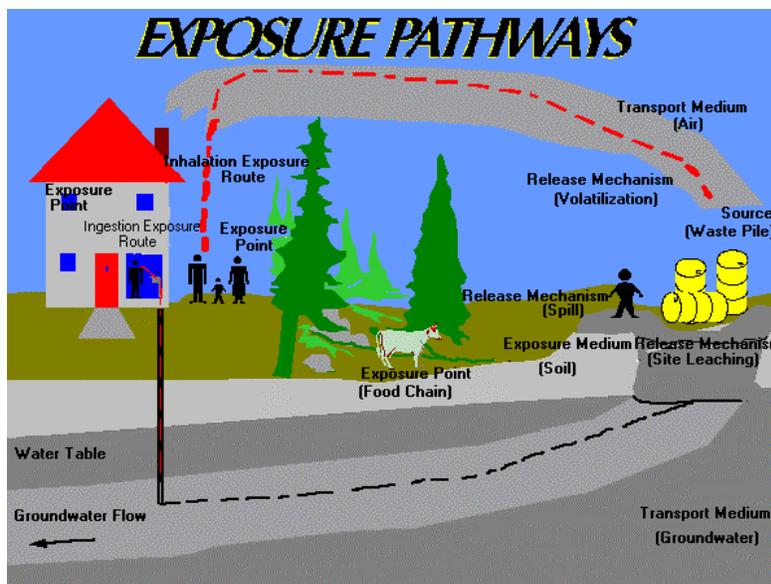


Figura 2 - Rotas de exposição.

Fonte: ATSDR, 1994b.

Em vazamentos de combustível derivado de petróleo, como por exemplo a gasolina, os compostos mais solúveis e móveis desta fração serão os BTEX. O benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos formam o grupo de hidrocarbonetos

aromáticos do petróleo que apresentam estrutura fechada em forma de anel. O baixo peso molecular desses hidrocarbonetos aromáticos torna-os líquidos altamente voláteis. A inalação desses compostos em altas concentrações estimula inicialmente o sistema nervoso central e, em seguida, a depressão. O benzeno produz importante ação tóxica na medula óssea, podendo causar leucemia (MENDES, 1993).

2.5 Toxicologia dos Componentes do BTEX

2.5.1 Benzeno

O benzeno está na lista de substâncias perigosas por ser regulamentado pela *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e citado pelo *Department of Environment Protection* (DEP), *Environmental Protection Agency* (EPA), entre outros. O benzeno consta da lista especial de substâncias danosas à saúde por ser carcinogênico, substância capaz de induzir câncer em consequência de exposição aguda ou crônica (tal como leucemia) (AIRES, 1999).

Quando o benzeno é descartado em água, ocorre uma rápida volatilização. O tempo de meia-vida estimado para a volatilização do benzeno em um rio modelo de um metro de profundidade com fluxo de 1 m.s^{-1} e velocidade de vento de cerca de 3 m.s^{-1} está estimado em 2,7 horas, a 20° C . O benzeno não se deposita significativamente em sedimentos, não é bioconcentrado em organismos marinhos e nem hidrolisado. O benzeno apresenta tempo de meia vida de dezessete dias devido a fotodegradação que contribui para a remoção de sua em águas frias, com baixos nutrientes ou outras condições menos propensas à degradação microbiana. Também foi testado que o tempo de degradação de benzeno em um rio aeróbico é de dezesseis dias (AIRES, 1999).

Quanto ao risco à saúde, os efeitos de curta duração, agudos, podem ocorrer imediatamente ou pouco tempo após a exposição ao benzeno provocando

sintomas, tais como: tonteados, delírios, dores de cabeça, vômitos, convulsões, coma ou morte súbita proveniente de batimentos cardíacos irregulares que podem advir se a dose de benzeno for elevada; risco de câncer, tal como leucemia. Quanto ao risco na reprodução, existem evidências limitadas de que o benzeno seja teratogênico em animais (logo, até que testes comprobatórios sejam realizados, deve-se tratá-lo como um possível teratogênico em humanos). Outros efeitos, tais como a exposição prolongada, podem causar ressecamento e escamamento da pele. A exposição repetida pode causar danos a alguns órgãos produtores de sangue, gerando uma condição denominada anemia apática, que pode levar à morte (MENDES, 1993).

2.5.2 Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

Os riscos à saúde devido à exposição aguda a tolueno podem ocorrer imediatamente. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. Altas concentrações podem causar tonteados, delírios e desmaios, além de morte. Níveis mais baixos causam problemas de concentração, dores de cabeça e redução nos reflexos. Os efeitos crônicos podem ocorrer algum tempo após a exposição a tolueno e podem permanecer por meses ou anos. Outros efeitos, tais como a exposição repetida, pode causar danos à medula óssea e redução na contagem das células. A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado, podendo causar danos ao cérebro (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974).

Os riscos à saúde, devido à exposição aguda a etilbenzeno são tonteados, delírios, dores de cabeça e vômitos, convulsões, coma e/ou morte. Também pode irritar os olhos, nariz e garganta. Os efeitos podem ocorrer algum tempo após a exposição a etilbenzeno e podem permanecer por meses ou anos. A exposição repetida pode causar riscos à vida (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974).

Os riscos à saúde por efeitos agudos podem ocorrer imediatamente ou pouco tempo após a exposição a xilenos. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além de cansaço e danos ao estômago. Altos níveis podem causar tonteados, delírios, desmaios e até a morte (ALCÂNTARA & BRASIL, 1974).

2.6 Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas por Combustível Derivado de Petróleo

Risco é definido como "a probabilidade de um evento adverso causar perturbação ao meio ambiente". A avaliação de risco à saúde humana é realizada em áreas onde existem fontes receptoras nas rotas de contaminação. Nos casos de contaminação de água subterrânea, o objetivo da avaliação de risco é para se determinar se a contaminação subsuperficial por hidrocarbonetos provenientes de petróleo, associada às condições e atividades locais, apresenta um risco aceitável para receptores humanos através da interação direta ou indireta no local. Na condução da avaliação de risco a estratégia é primeiramente realizar uma filtragem do risco de forma a aproximar-se dos limites de exposição e dos riscos através de suposições conservadoras. A existência de um contaminante perigoso, de uma rota de contaminação relacionada a ele e a existência de um receptor em potencial caracteriza o risco à saúde humana e, por consequência, a sua avaliação. Contrariamente, a inexistência de um desses fatores elimina a possibilidade de risco. Os vetores a serem considerados são os mecanismos que podem levar o contaminante ao receptor final (MAGALHÃES, 2000).

Tradicionalmente, para as substâncias carcinogênicas tem sido usado para risco de câncer vitalício um excedente maior que 1 em 1 milhão (10^{-6}) para determinar se o sítio coloca potencialmente riscos significantes às populações humanas. Desde 1990 o nível 10^{-6} tem sido usado como uma base para determinar a necessidade de remediação. Se os riscos estão abaixo de 1×10^{-6} a

limpeza é raramente requerida. De acordo com manuais da década 90 da EPA, a remediação em sítios contaminados não é garantida a não ser em casos em que os riscos de câncer excedam a 1 em 10 mil (1×10^{-4}). Na avaliação de substâncias não-carcinogênicas, a remediação é tipicamente requerida quando é esperado das exposições produzirem efeitos adversos e o Índice de Perigo, indicador do potencial do risco, for maior que 1 (WASHBURN *et al.*, 1994).

Nos Estados Unidos foi desenvolvido um *Guia de Ação Corretiva Baseada no Risco para Locais com Derramamento de Petróleo*, criado pela *American Society for Testing Materials - ASTM* (EPA, 1994) e baseado na teoria da biorremediação intrínseca. Esta norma, chamada de Rebeca (RBCA), está ganhando aceitação pela grande maioria dos órgãos estaduais de controle ambiental porque define regras claras para a avaliação dos locais contaminados com derramamento de petróleo e derivados (BEGLEY, 1996).

Nos Estados Unidos foram criados pela EPA guias de orientação específicos para a avaliação de riscos à saúde em sítios contaminados, com metodologia predominantemente quantitativa, que é uma caracterização da probabilidade de efeitos adversos de exposições humanas a perigos ambientais, cujas caracterizações químicas utilizam modelos biológicos e estatísticos para calcular estimativas numéricas de risco à saúde, como mostra a Figura 3. A informação gerada será usada nas decisões de gerenciamento de risco para estabelecer níveis de limpeza e selecionar uma alternativa de remediação; para regulamentar os níveis autorizados para a descarga, armazenamento e transporte de resíduos perigosos; e para determinar níveis permissíveis de contaminação (MAGALHÃES, 2000).

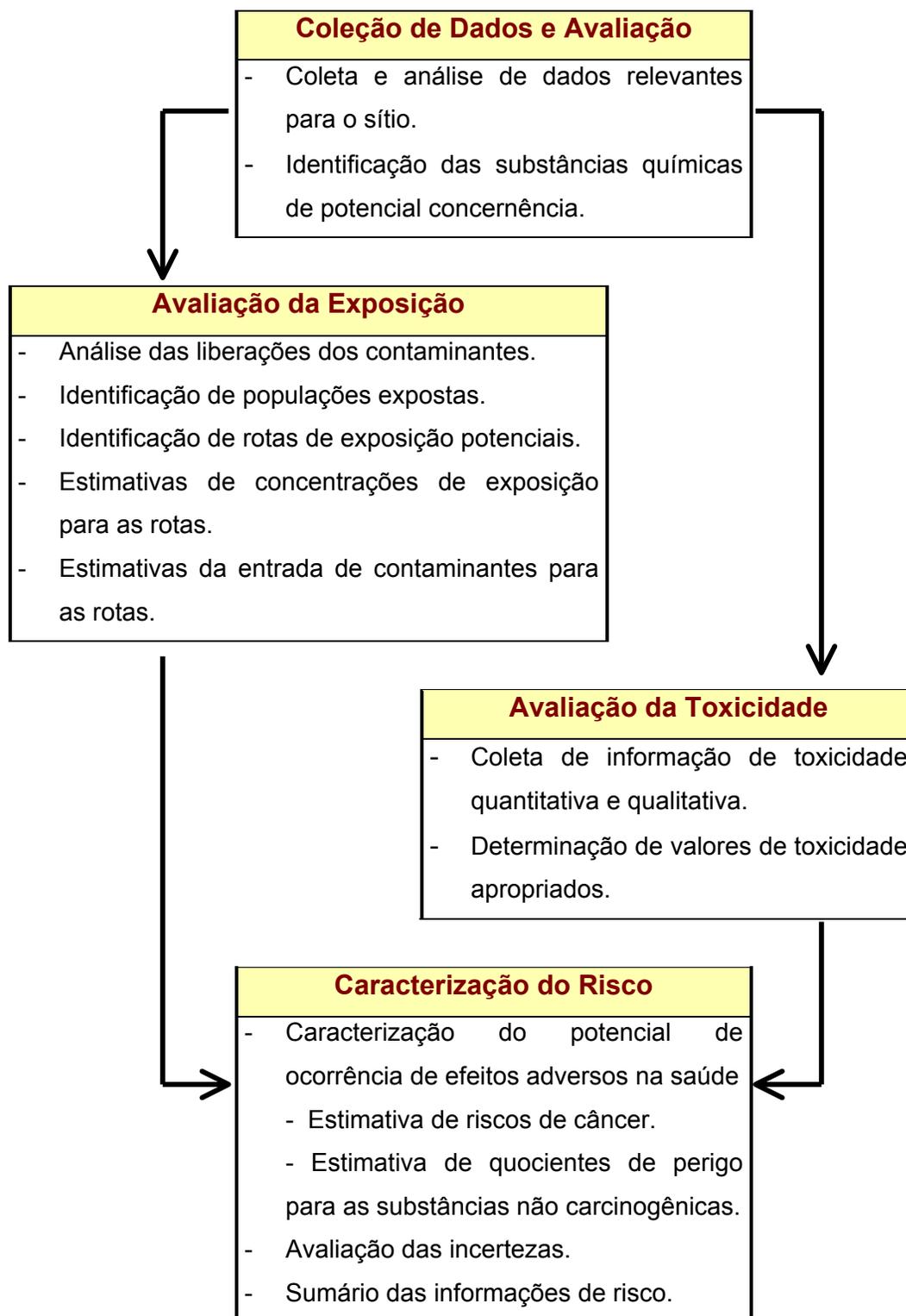


Figura 3 - Processo Básico de Avaliação à Saúde Humana em Sítios de *Superfund*, pela Metodologia da EPA (1989).

No Rio de Janeiro, o órgão ambiental estadual que tem desenvolvido um trabalho referente à contaminação por postos de gasolina e presta assistência emergencial a acidentes com produtos químicos é a FEEMA. Duas divisões lidam com a gestão de sítios contaminados por resíduos perigosos: a Divisão de Controle das Indústrias (DICIN) e a Divisão de Operação de Campo (DIVOC). A DIVOC tem como norma atender a acidentes com produtos químicos que ocorrem em estradas, indústrias e postos de gasolina. Após ser informado de um acidente com vazamento de gasolina, o posto é intimado a informar, no prazo de 24 horas, quais as medidas que vai tomar para evitar danos à população e ao meio ambiente. Também é solicitado o teste de estanqueidade (é feita uma pressão dentro do tanque e, se essa pressão cair, significa que ainda está havendo vazamento e o mesmo deve ser substituído), e o estudo de avaliação da contaminação do solo para saber se há camada livre de combustível no solo, se há lençol freático próximo, qual a profundidade, o tipo de solo e se está havendo mais ou menos percolação de combustível. É exigido que se retire os tanques para remover a camada livre de combustível no solo e toda a terra e o resíduo que está contaminado por combustível, que são destinados a algum processo de queima ou colocados dentro de *big bags*, que segundo a DIVOC, é o procedimento mais comum que vem sendo realizado no Rio de Janeiro (MAGALHÃES, 2000).

2.7 As Normas de Potabilidade e a Água

O padrão de potabilidade aprovado pela Portaria 1469/2000 é definido como um conjunto de valores máximos permissíveis para os parâmetros físicos, químicos, físico-químicos e biológicos característicos de qualidade da água, acima do qual ela é considerada não potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

A Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde, que substitui a Portaria 36/90, aprova a norma e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo

humano que deve ser observada em todo o território nacional. Uma das modificações significativas é a inclusão das fontes alternativas de abastecimento de água para consumo humano, que inclui toda modalidade de abastecimento coletivo de água distinta da fornecida pelas companhias de abastecimento de água, onde se podem destacar poços comunitários, distribuição por veículo transportador, instalações horizontais e verticais em condomínios, que devem ser fiscalizadas e analisadas, devendo seguir a mesma qualidade das águas de abastecimento público. De acordo com esta Portaria, o controle da qualidade da água de abastecimento deve ser realizado pelas companhias de abastecimento de água e a vigilância sanitária estadual competente, que deve avaliar a qualidade da água e tomar medidas necessárias se a água não atende ao padrão de potabilidade (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000). Os valores máximos permissíveis para os vários constituintes da água potável na Portaria 1469/2000 são baseados principalmente nas normas de potabilidade do Guia para a Qualidade da Água Potável da OPAS de 1987, além do *Guidelines for Canadian Drinking Water* de 1987, o Conselho das Comunidades Europeias de 1980 e do *Federal Register* de 1982 - 1983 dos Estados Unidos, entre outros (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1990 e 2000).

Quanto aos teores de compostos orgânicos em água, a Portaria sofreu mudanças drásticas em seus teores máximos permissíveis e na inclusão de várias substâncias que não constavam na anterior, como tolueno, etilbenzeno e xilenos, e ainda reduziu o teor máximo permitido do benzeno de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para $5 \mu\text{g L}^{-1}$, com isto se adequando perfeitamente às normas internacionais (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000). Na Tabela 6 são mostrados os dados importantes para este trabalho com os limites máximos permitidos no Brasil (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Tabela 6 – Limites máximos permitidos para a potabilidade de águas e teores máximos de contaminantes orgânicos e nitrato segundo a Portaria 1469/2000.

Parâmetros	Valor máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	5
Tolueno	170
Etilbenzeno	200
Xilenos	300
Nitrato	10000

A Portaria 1469/2000 também regulamenta as competências dos estados e municípios de exercer a vigilância da qualidade da água, em articulação com os responsáveis pelo controle de qualidade, de acordo com as diretrizes do Sistema Único de Saúde (SUS) e estabelecer as referências laboratoriais municipais e estaduais para dar suporte às ações de vigilância da qualidade da água para consumo humano. Efetuar, sistemática e permanentemente, avaliação de risco à saúde humana de cada sistema de abastecimento, assim como das soluções alternativas de abastecimento, por meio de informações sobre: histórico da qualidade da água, qualidade da água e riscos à saúde associados ao seu consumo, manter mecanismos para recebimento de queixas referentes à qualidade da água e para adoção das providências pertinentes, definir o responsável pelo controle da qualidade da água de solução alternativa, etc. (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

2.8 Nitrato em Águas Subterrâneas e seus Efeitos à Saúde do Homem

A biodegradação de hidrocarbonetos é essencialmente uma reação de oxirredução onde o hidrocarboneto é oxidado (doa elétron) e um aceptor é reduzido (recebe elétron), sendo o produto dessas reações dióxido de carbono e água. Os microorganismos anaeróbicos facultativos utilizam como aceptor de elétron nitrato e sulfato, enquanto os aeróbicos utilizam oxigênio e Fe^{3+} , que são preferenciais por fornecer maior ganho de energia aos microorganismos. O oxigênio como aceptor de elétron possui limitações devido à sua disponibilidade e solubilidade em subsuperfície. Com isto o nitrato torna-se preferencial na ausência de oxigênio pela vantagem de ser mais solúvel e disponível. O nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais, geralmente ocorrendo em baixos teores nas águas superficiais, mas podendo atingir altas concentrações em águas profundas. O seu consumo através das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução a metemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas. O desenvolvimento da metemoglobinemia a partir do nitrato presente nas águas potáveis depende da sua conversão bacteriana para nitrito durante a digestão, o que pode ocorrer na saliva e no trato gastrointestinal. As crianças pequenas, principalmente as menores de três meses de idade, são bastante suscetíveis ao desenvolvimento desta doença devido às condições mais alcalinas do seu sistema gastrointestinal, fato também observado em pessoas adultas que apresentam gastroenterites, anemia, porções do estômago cirurgicamente removidas e mulheres grávidas (AWWA, 1990; BOUCHARD *et al.*, 1992; MATO, 1996; OLMOS *et al.*, 1983). Na Tabela 6 está listado o teor máximo para nitrato em água para consumo humano, que não deve ultrapassar a 10 mg L^{-1} (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

2.9 Biorremediação

A biorremediação é definida como o processo que está relacionado à quebra ou degradação de compostos orgânicos através do metabolismo de microorganismos vivos. A mineralização é a quebra completa das moléculas orgânicas em substâncias inorgânicas como dióxido de carbono e compostos residuais. A biotransformação é a degradação parcial de compostos em um ou mais compostos que podem ou não ser menos tóxicos que o material original. É necessário o conhecimento detalhado das condições do crescimento microbiano para este tipo de tratamento, tais como micro e macronutrientes (S, N e P), traços de metais (K, Mg, Fe, Ca, Na, Zn, Cu, Mn), pH e temperatura (CORSEUIL & MARINS, 1997). O processo de biodegradação pode ocorrer em presença de oxigênio (condições aeróbicas) ou sem oxigênio (condições anaeróbicas). Em muitos ambientes subsuperficiais ocorrem tanto a biodegradação aeróbica quanto anaeróbica (EPA, 1997). A Figura 4 apresenta o esquema simplificado da degradação de uma substância orgânica por microorganismos.

De um modo geral, os compostos orgânicos são oxidados (perdem ou doam elétron) por um acceptor, que é reduzido (ganha elétron), através de uma reação de oxi-redução. Sob condição aeróbica, o acceptor de elétron que age é o oxigênio, e a degradação é chamada de respiração. O oxigênio é o acceptor preferencial dos microorganismos, devido ao maior ganho de energia nas reações aeróbicas. Em meios anaeróbicos, os microorganismos utilizam outros aceptores de elétron, podendo-se ter degradação por desnitrificação (acceptor NO_3^-), redução de Fe^{3+} , redução de sulfato (SO_4^-), metanogênese e outros.

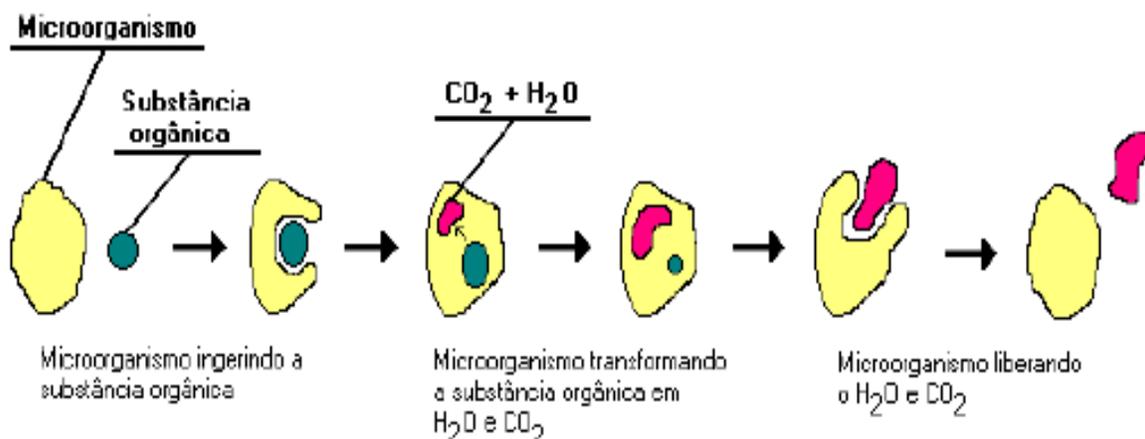


Figura 4 - Esquema da degradação de uma substância orgânica por um microorganismo (adaptado de EPA, 1996).

Dentre os aceptores de elétron das reações anaeróbicas destaca-se o nitrato, que é um dos íons mais encontrados em águas naturais, ocorrendo geralmente em baixos teores nas águas superficiais, mas podendo chegar a teores elevados em águas subterrâneas a profundidades acima de 60 metros (APHA, 1992). Quando encontrado em concentrações acima da permitida pela Norma 1469/2000 do Ministério da Saúde, em água de poços rasos, deve-se avaliar as condições higiênico-sanitárias do local devido aos sérios problemas de saúde que podem ser causados pela utilização de água contaminada, como descrito anteriormente. Portanto, a quantificação dos teores de nitrato possui dois enfoques, um benéfico comoceptor de elétron na degradação dos BTEX, e outro como parâmetro de avaliação da contaminação por compostos nitrogenados em água potável (BOUCHARD *et al.*, 1992; MATO, 1996; ROVIRA & CANOVES, 1988; CAMPOS, 1999).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX são miscíveis nos álcoois primários (ex. metanol e etanol) e estes são altamente solúveis em água. Quando esta gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível

passa para a fase aquosa e poderá aumentar ainda mais a solubilidade dos BTEX nesta fase (este tipo de processo é denominado efeito cossolvência, que é definido como a capacidade de um determinado solvente aumentar a solubilidade de um soluto em um solvente). Se esse efeito existir, as concentrações dos componentes do BTEX serão aumentadas e haverá maior quantidade de BTEX nas águas subterrâneas e, conseqüentemente aumentará o tempo de biodegradação destes devido à pouca disponibilidade de oxigênio e nutrientes nos aquíferos. Isto ocorreria porque o álcool misturado com os hidrocarbonetos e a água poderia causar o efeito cossolvente que tende a aumentar a solubilidade e o transporte na água dos compostos aromáticos. Devido a peculiaridade da gasolina brasileira, outros efeitos relacionados à biorremediação que ainda não foram investigados detalhadamente estão relacionados com as interações entre o etanol, os compostos BTEX e a atividade microbiana. É sabido que estes compostos são mais facilmente degradados em condições aeróbicas. No caso de derramamento de gasolina, a pluma de etanol, em função de suas propriedades físico-químicas, deve se deslocar mais rapidamente que a pluma contendo os compostos hidrocarbonetos monoaromáticos. É provável que o etanol seja o primeiro contaminante a ser utilizado como fonte de carbono pelos microrganismos endógenos que irão utilizar ainda todo oxigênio disponível para a recuperação de um sistema superficial contaminado (FERNANDES & COURSEUIL, 1996).

2.9.1 Fundamentos da atenuação natural

A modelagem do transporte foi desenvolvida como ferramenta padrão na assistência à avaliação de riscos. No entanto devido à relativa simplicidade dos modelos numéricos tipicamente aplicados em casos semelhantes, a utilidade do modelo torna-se freqüentemente limitada ao uso grosseiro, tal como previsões de traços conservativos da extensão do contaminante. Em alguns casos, modelos mais complexos são necessários. Um exemplo é a caracterização de sítios que servirão para melhorar o entendimento geral dos processos físicos, químicos e

biológicos durante o transporte e degradação dos compostos BTEX e propor um esquema de remediação.

Benzeno, o mais perigoso dos compostos BTEX, segundo THIERRIN *et al*, 1995 e DAVIS *et al*, 1999, é degradado de maneira vagarosa e chega a ser recalcitrante sob condições redutoras sulfatantes. Geralmente, o principal fator que controla a extensão da pluma de compostos orgânicos é a disponibilidade de aceptores de elétron convenientes aos contaminantes. Assim sendo, nesses casos, a adição de aceptores fortes pode ser usada como meio de evidenciar a degradação natural. A seleção entre os aceptores é um tanto quanto limitada, como discutida por KINZELBACH *et al.*, 1991. O oxigênio tem a vantagem de ter um potencial de redução alto, mas com a grande desvantagem de ser muito pouco solúvel em água. Sulfato tem grande solubilidade, mas é acompanhado pela produção indesejada de bissulfeto como subproduto de reação. Além disso, sulfato não tem grande poder de degradar eficientemente todos os compostos BTEX. Assim, em geral, nitrato parece ser o aceptor de elétron mais susceptível para maximizar a biodegradação na ausência de oxigênio, como demonstrado na remediação de pluma de BTEX usando infiltração de água rica em nitrato discutida por BATTERMAN & WERNER, 1984, e modelada numericamente por KINZELBACH *et al.*, 1991.

2.9.2 Modelagem matemática e biodegradação

As modelagens de biodegradação analisam os processos biológicos que ocorrem naturalmente e podem ressaltar significativamente a razão de remoção das massas de compostos orgânicos de aquíferos contaminados. As pesquisas realizadas em universidades, agências governamentais e outros grupos de pesquisas têm identificado pontos cruciais para os principais temas de estudos futuros de atenuação natural.

A importância relativa do transporte da água subterrânea *versus* cinética microbiana é uma consideração chave para a viabilidade do desenvolvimento de expressões de biodegradação nos modelos. Resultados de estudos realizados no Texas e em Michigan (EUA) indicaram que a biodegradação é mais bem representada como processo de tratamento do tipo macro escala de rejeitos do que como estudo de reações microbianas de micro escala (NEWELL *et al.*, 1997).

A distribuição e a disponibilidade dos aceptores de elétron controlam a razão de biodegradação e muitas plumas em sítios onde houve derramamento de petróleo. Outros fatores normalmente presentes de forma adequada, tais como população de microorganismos, pH e temperatura, não limitam a quantidade de biodegradação que está ocorrendo nesses sítios. Como a degradação completa ou parcial de BTEX ocorre sob condições geoquímicas variáveis, as razões de degradação tendem a diminuir substancialmente com o uso de aceptores energeticamente menos favorecidos (BORDEN *et al.*, 1995).

O suporte dado pela literatura a respeito desses temas diz que a biodegradação aeróbica é uma reação microbiana instantânea limitada pela quantidade de oxigênio disponível. Em outras palavras, assume-se que a reação microbiana ocorre à razão muito mais rápida do que o tempo requerido para que o aquífero complete a quantidade de oxigênio dentro da pluma. Embora o tempo necessário para que a biomassa degrade aerobicamente os hidrocarbonetos dissolvidos seja da ordem de dias, o tempo real para que a pluma desapareça da água subterrânea, e esta se torne limpa, é da ordem de anos ou décadas (BORDEN *et al.*, 1986).

2.9.3 A Força da atenuação natural.

Investigar a atenuação natural objetiva esclarecer como ela afeta a migração das plumas em sítios contaminados por derramamento de petróleo, pois o alto custo e o desempenho pouco eficiente de muitos sistemas de remediação

(bombeamento e tratamento) contribuem para que se considere este tipo de degradação como uma tecnologia alternativa para remediação de água subterrânea. Um entendimento detalhado dos processos de atenuação natural é necessário para suportar o desenvolvimento desta tecnologia. Diversas pesquisas têm sugerido que o caminho da atenuação anaeróbica pode ser significativo, ou ser até o mecanismo dominante da degradação para muitos sítios contaminados por derramamento de petróleo (WILSON, 1994).

2.9.4 Relação de importância dos diferentes aceptores de elétron.

O Protocolo da Técnica de Remediação Intrínseca (NEWELL *et al.*, 1997) e alguns modelos são uma evolução dos processos de degradação aeróbico e anaeróbico. Na presença de substrato orgânico e oxigênio dissolvido, a capacidade de metabolismo aeróbico dos microorganismos predominará sobre as formas anaeróbicas, embora o oxigênio dissolvido seja rapidamente consumido no interior das plumas de contaminante convertendo estas áreas em zonas anóxicas (baixa concentração de oxigênio). Sob estas condições, as bactérias anaeróbicas começam a utilizar outros aceptores de elétron para metabolizar os hidrocarbonetos dissolvidos. Os principais fatores que influenciam a utilização dos vários aceptores de elétron por bactérias que degradam hidrocarbonetos de combustível incluem:

- A energia bioquímica relativa fornecida pela reação.
- A disponibilidade individual ou aceptores de elétron específicos do sítio em particular.
- Cinética (razão) da reação microbiana associada aos diferentes aceptores.

2.9.5 Reações preferenciais por potencial de energia

As reações de degradação são reações de oxi-redução (redox), envolvendo a transferência de elétron (oxidação - perda de elétron) de compostos orgânicos (contaminante) para o acceptor de elétron (redução - ganho de elétron). Oxigênio é o acceptor para o metabolismo aeróbico, enquanto nitrato (NO_3^-), íon férrico (Fe^{+3}), sulfato (SO_4^{2-}), e dióxido de carbono (CO_2) servem como aceptores para as alternativas para o metabolismo anaeróbico. Esta transferência de elétron libera energia que é utilizada na alimentação e crescimento das células microbianas. A energia bioquímica associada com a biodegradação alternativa pode ser representada pelo potencial redox dos aceptores alternativos. O potencial redox mais positivo é o mais energeticamente favorável à reação de degradação, porém deve-se levar em conta que organismos com metabolismo mais eficiente para crescer dominam sob os menos eficientes (BORDEN *et al.*, 1995).

Baseado somente nas considerações termodinâmicas, a reação energeticamente mais favorável acontecerá primeiramente e terá continuidade até que os aceptores sejam consumidos em um tempo, em seqüência, e que a pluma e todos os aceptores sejam esgotados. Dados de poços de monitoramento que detectam a presença de Fe (II) indicam que na ausência de aceptores mais energéticos, tais como oxigênio e nitrato, a degradação provavelmente terá sido feita via Fe^{3+} (EPA, 1996).

No entanto, na prática não é usual coletar amostras de poços em que um ou mais aceptores estejam completamente esgotados. Dois processos são provavelmente responsáveis por esta observação. Mecanismos bioquímicos alternativos exibindo potencial de energia muito similar (como oxidação aeróbica e redução por nitrato) podem ocorrer simultaneamente quando o acceptor preferido está em concentração reduzida, ou completamente esgotado. As bactérias aeróbicas facultativas (bactérias com habilidade em utilizar aceptores em ambos os ambientes aeróbicos e anaeróbicos), por exemplo, podem transferir-se do

metabolismo aeróbico para redução com nitrato quando o oxigênio está presente em concentração muito baixa (1 mg L^{-1}) (SNOEYINK & JENKINS, 1980). Similarmente, próximo ao potencial de redução do sulfato e CO_2 , as duas reações podem estar ocorrendo simultaneamente.

2.9.6 Pré-requisitos para o Sucesso da Biorremediação Natural ou Intrínseca

2.9.6.1 Presença de microorganismos com potencial para biodegradação de compostos perigosos

A habilidade de microorganismos em degradar BTEX é conhecida desde 1908, quando STOMER (GIBSON & SUBRAMANIAM, 1984) isolou a bactéria *bacillus hexabovoru*, em virtude de esta ter habilidade para crescer aerobicamente na presença de tolueno e xilenos.

ZOBELL, em 1946, identificou acima de 100 espécies de micróbios de 30 gêneros diferentes que degradam hidrocarbonetos e que estão largamente distribuídas no solo e água subterrânea. As bactérias presentes no solo são capazes de degradar BTEX, o que foi demonstrado, pela primeira vez por GRAY & THORNTON (1928), como citado em ZOBELL (1946). A existência de BTEX degradado sem a intervenção humana ou através de técnicas apropriadas é um fato, já que microorganismos capazes de biodegradar compostos perigosos como BTEX são facilmente encontrados na maioria dos aquíferos.

A facilidade de biodegradação dependerá do tipo de hidrocarboneto. Os hidrocarbonetos de peso molecular baixo ou moderado (C_{10} a C_{24} , anel aromático simples) parecem ser facilmente degradáveis (ATLAS, 1988). Com aumento do peso molecular aumenta a resistência à biodegradação. Gasolina contém basicamente compostos com peso molecular baixo a moderado, ao contrário do

diesel que contém diversos compostos de alto peso molecular (BORDEN *et al.*, 1995). A maioria dos compostos da gasolina é biodegradável em misturas de população microbiana, fato comprovado em testes realizados com amostras de aquíferos contaminados por gasolina. Muitos dos componentes individuais da gasolina não forneceriam o suporte necessário para o crescimento microbiano como única fonte de carbono, mas desapareceriam quando uma mistura de substratos de gasolina dissolvida em água fosse usada. Isto sugere que misturas de populações microbianas possam ser necessárias para degradação completa (RIDGEWAY *et al.*, 1990).

2.9.6.2 Acessibilidade dos poluentes aos microorganismos

Uma limitação comum do processo de degradação natural é a falta de contato adequado entre o poluente e os microorganismos. Os poluentes devem estar acessíveis nos seguintes aspectos: físico-químicos, estruturais e bioquímicos. Para os BTEX, em particular, estes pré-requisitos são satisfeitos, uma vez que podem ser desorvidos de sólidos do aquífero para evidenciar a biodisponibilidade, não conter átomos grandes como o cloro e ser capazes de atravessar a membrana celular. No entanto, o efeito de cossolvência devido ao etanol afetará a biodisponibilidade dos BTEX na pluma de hidrocarbonetos retardando este contato (CORSEUIL *et al.*, 1996).

2.9.6.3 Indução apropriada das enzimas biodegradativas

Este processo envolve a ativação específica da região do genoma das bactérias. Quando alguns poluentes estão presentes, estes iniciam a cascata de reações bioquímicas que resultam na transcrição de códigos genéticos necessários para a síntese de enzimas degradativas. Para que a reação de degradação dos BTEX tenha início, muitas enzimas requerem que a substância indutora, como por exemplo, o tolueno, deva estar presente em concentração maior do que o mínimo necessário para a indução (LINKIFIELD, 1989). De forma

geral, esta concentração é baixa e a indução da enzima raramente é um fator limitante na biorremediação dos BTEX (CHAPELLE, 1993).

A presença de substratos que são facilmente degradados pode exercer efeito inibidor (utilização preferencial de substrato) o qual retardaria a indução das enzimas em degradar BTEX. No Brasil, isto é um fator importante, pois a gasolina contém 24% de etanol, um substrato facilmente degradado. Neste caso, um retardo no período pode ser observado durante o qual o etanol é degradado sem que haja nenhuma degradação significativa de BTEX (CORSEUIL *et al.*, 1996).

2.9.6.4. Disponibilidade dos aceptores de elétron

Os hidrocarbonetos encontram-se na forma reduzida e a sua oxidação é termodinamicamente viável. Os microorganismos mediam esta oxidação utilizando aceptores de elétron durante o processo de respiração natural. Tem-se observado a seguinte preferência, que reflete um potencial de redução decrescente dos aceptores de elétron: oxigênio > nitrato > Fe (III) > sulfato > gás carbônico. Em geral, a cinética de oxidação dos hidrocarbonetos é muito mais rápida para aceptores com grande poder de oxidação (CORSEUIL *et al.*, 1996).

2.9.6.4.1 Biodegradação usando oxigênio molecular

A degradação aeróbica de BTEX é muito rápida. Usando tolueno como exemplo, com um tempo de meia-vida entre 1 e 20 dias, dependendo da atividade microbiana. A degradação aeróbica do tolueno pode ser representada pela seguinte estequiometria:



Portanto, para que todo o tolueno seja mineralizado são requeridos em torno de 3 mg L⁻¹ de oxigênio para cada mg L⁻¹ de tolueno (ou outro hidrocarboneto

monoaromático). A extensão da degradação dos BTEX é controlada pela quantidade de contaminante derramado, pela razão de oxigênio transferido para a subsuperfície, a concentração de oxigênio na água subterrânea (usualmente de 6 a 12 mg L⁻¹) e a ocorrência de substratos alternativos (ALVAREZ *et al.*, 1991; BORDEN, 1994). A presença do etanol na gasolina brasileira representa uma demanda adicional na quantidade de oxigênio para que os contaminantes possam ser biodegradados.

2.9.6.4.2 Biodegradação usando nitrato

Uma vez esgotado o oxigênio, alguns compostos desnitrificadores podem substituir oxigênio por nitrato como acceptor de elétron durante a degradação dos BTEX. A meia vida para degradação do tolueno sob condições desnitrificantes é pequena, variando em torno de 20 a 50 dias (ALVAREZ *et al.*, 1994), mas pode ser bem menor caso a concentração inicial de nitrato exceda 1 mg L⁻¹. A reação de degradação do tolueno com nitrato resultando em nitrogênio é representada pela equação 3:



Diversos trabalhos de campo e de laboratório mostram que tolueno, os três isômeros do xileno e etilbenzeno podem ser degradados em condições estritamente anaeróbicas em condições desnitrificantes. No entanto, benzeno é recalcitrante e requer condições microaerofílicas para a sua degradação com nitrato como acceptor de elétron (ALVAREZ & VOGEL, 1995); (KUKOR & OLSEN, 1989).

2.9.6.4.3 Biodegradação usando íon férrico

Na ausência de oxigênio e nitrato, alguns microorganismos endógenos podem usar Fe³⁺ como acceptor de elétron durante a degradação dos BTEX

(LOVELY & LONERGAN, 1990; LOVELY *et al.*, 1989). Quantidades grandes de íon férrico estão presentes em forma de mineral em muitos aquíferos, constituindo-se em um aceptor de grande potencial para a oxidação dos hidrocarbonetos. A reação de degradação do tolueno é representada na equação 4:



Os mecanismos de degradação dos hidrocarbonetos sob condições de redução do Fe^{3+} não são completamente entendidos, mas evidências de campo sugerem que este é um mecanismo importante na biodegradação em subsuperfície de BTEX dissolvido (LOVELY *et al.*, 1989). Processos anaeróbicos similares, como a degradação por redução do íon férrico, são geralmente subestimadas nos modelos matemáticos de biorremediação existentes (BORDEN *et al.*, 1995).

2.9.6.4.4 Biodegradação usando sulfato

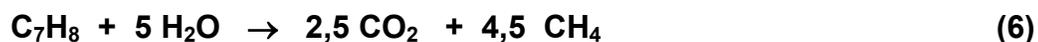
Estudos de laboratório têm mostrado que BTEX pode ser degradado sob condições redutoras de sulfato (BELLER *et al.*, 1992; EDWARDS *et al.*, 1992). A reação de degradação sob condições sulfogênicas é mostrada na equação 5:



Este processo é relativamente lento e sua significância no mecanismo de atenuação em aquíferos não é bem comprovada.

2.9.6.4.5 Biodegradação usando dióxido de carbono

Estudos também mostram que BTEX podem ser degradados sob condições metanogênicas (GRBIC-GALIC & VOGEL, 1987). A reação para tolueno pode ser representada pela equação 6:



Similarmente à degradação dos BTEX por sulfato, este processo não é bem comprovado.

Tanto a metanogênese quanto a oxidação de BTEX por sulfato dependem de condições ambientais, incluindo pH, temperatura e substâncias tóxicas (incluindo oxigênio neste caso). Uma variação em alguns desses fatores pode facilmente inibir estes processos de degradação anaeróbica dos BTEX

2.9.6.4.5 Disponibilidade de nutrientes inorgânicos

Microorganismos necessitam de macronutrientes para sintetizar componentes celulares como nitrogênio para aminoácidos e enzimas, fósforo para ATP e DNA, enxofre para algumas coenzimas, cálcio para estabilizar as paredes celulares e magnésio para estabilizar ribossomos. A razão C:N:P de 100:5:1 é geralmente suficiente para assegurar o crescimento irrestrito dos microorganismos em aquíferos (PAUL & CLARK, 1989). Mas também necessitam de micronutrientes para realizar certas funções metabólicas. Por exemplo, metais traço como Fe, Ni, Co, Mo e Zn são necessários para algumas atividades enzimáticas. Em geral, aquíferos minerais contêm nutrientes suficientes para assegurar a atividade microbiana. Contudo, análises geoquímicas e avaliações de biodegradação em laboratório devem ser realizadas para verificar se a presença de nutrientes inorgânicos é suficiente para o sucesso da biorremediação natural.

2.9.6.4.7 pH adequado

Enzimas são polímeros de aminoácidos, e a sua atividade requer o grau correto de protonação do aminoácido, o que é controlado pelo pH. O pH ótimo da água subterrânea é usualmente próximo do valor neutro, que é de 7,0, mas muitos microorganismos presentes nos aquíferos podem ser ativos no intervalo de pH entre 5,0 e 9,0. A água subterrânea é quase sempre tamponada dentro deste intervalo. No entanto, aquíferos contaminados por rejeitos municipais (esgoto, dejetos industriais, etc) podem conter elevada concentração de ácido orgânico e com isto o pH ser reduzido a 3,0 ou menos. Nestes casos, o pH pode representar um problema ambiental para as bactérias endógenas (CORSEUIL *et al.*, 1996).

2.9.4.6.8 Temperatura adequada

A temperatura é um dos fatores ambientais mais importantes à atividade e à sobrevivência dos microorganismos. Temperaturas baixas reduzem a fluidez e a permeabilidade da membrana celular, o que dificulta a penetração dos nutrientes (e contaminantes). Temperaturas altas estão associadas à alta atividade enzimática e rápida razões de biodegradação (CORSEUIL & WEBER, 1994). Se a elevação da temperatura é muito além do valor ótimo, proteínas, enzimas e ácidos nucleicos começam a se desnaturar e tornar-se inativos. A temperatura das águas subterrâneas no Brasil varia entre 20 e 25° C, sendo um intervalo muito favorável para a biorremediação natural.

2.4.6.4.9 Ausência de substâncias tóxicas

Alguns contaminantes podem estar presentes no aquífero em altas concentrações, os quais são capazes de inibir a atividade microbiana. Por exemplo, não é comum para microorganismos encontrarem nos aquíferos metais tóxicos como: Pb, Hg, Cd e Cr. Análise de laboratório feita com amostras de

gasolina brasileira não apresentaram nenhuma substância bactericida (CORSEUIL *et al.*, 1996).

2.9.6.4.9 Biodegradação *versus* migração

A biodegradação deverá ser um processo mais rápido que a velocidade de migração da pluma. Esta é uma condição fundamental para assegurar que a pluma de hidrocarboneto diminua mais do que expanda, evitando assim a contaminação de uma fonte potencial de captação de água subterrânea. Esta razão depende do tipo e da concentração do contaminante, comunidade microbiana nativa e condições hidrogeoquímicas de subsuperfície. Quando a gasolina entra em contato com a água subterrânea, os compostos BTEX se dissolverão nela, e devido à especificidade da gasolina brasileira (presença de etanol – efeito co-solvência), estes compostos estarão presentes em maiores quantidades. Uma vez dissolvidos, os BTEX serão transportados pelo movimento da água subterrânea. O transporte pode ser retardado por sorção sobre o material do aquífero, especialmente em aquíferos com altas concentrações de carbono orgânico. O principal mecanismo que limita o transporte dos BTEX é a biodegradação, e em menor extensão a volatilização (CHIANG *et al.*, 1989). Na biorremediação natural, a razão limitante do mecanismo de atenuação é freqüentemente o fluxo de oxigênio dissolvido que tende a limitar a cinética de degradação aeróbica dos BTEX. A presença da fase livre é um fator crítico que influencia a expansão ou recessão da pluma. Por exemplo, a camada de água flutuante pode continuar a alimentar a pluma de BTEX retardando a sua recessão. Conseqüentemente, a remoção da fase livre e dos hidrocarbonetos dissolvidos da área da fonte é um importante pré-requisito para a implementação com sucesso da biorremediação (CORSEUIL *et al.*, 1996).

Uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizada na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos na água subterrânea. Processos como extração de vapores do solo, recuperação de

produto livre, bioventilação, extração com solventes, incineração, torres de aeração, adsorção em carvão ativado, biorreatores, biorremediação no local, entre outros, têm sido usados para remover contaminantes orgânicos de águas subterrâneas e sistemas de solo subsuperficial. Estes processos podem ser implementados para controlar o movimento de plumas (contaminantes), tratar águas subterrâneas e/ou descontaminar solos (CORSEUIL *et al.*, 1997).

No entanto, longos períodos de tempo e altos custos estão normalmente associados com a grande maioria dos processos utilizados para remediação de áreas contaminadas. Por outro lado, a biorremediação no local, embora seja o método mais econômico e mais utilizado, é muito limitada pelas dificuldades no transporte de nutrientes ou aceptores de elétron e no controle das condições para aclimatação e degradação dos contaminantes (CORSEUIL *et al.*, 1994 e 1996).

A contaminação de águas subterrâneas pode ser um problema grave se houver o risco desta contaminação atingir uma fonte receptora, como um poço de abastecimento de água, por exemplo, preocupação já citada anteriormente. No entanto, está cada vez mais evidente que toda a tecnologia que pode ser empregada para remediação ativa, como a extração de vapores do solo ou a biorremediação com injeção de oxigênio e nutrientes deve ser aplicada em locais de risco, devido às dificuldades tecnológicas e econômicas que se associam a esta remediação.

A falta de critério na avaliação da qualidade ambiental que leve em consideração fatores específicos do local contaminado tem dificultado tanto as ações dos órgãos de controle ambiental como a das partes responsáveis pela contaminação. A utilização de critérios padrões de potabilidade de água não é adequada, uma vez que grandes gastos podem ser feitos em locais de pouco risco ao meio ambiente. Em função da necessidade de implantação de regras específicas para solos, países como Estados Unidos e Holanda desenvolveram metodologias de avaliação de áreas degradadas que levam em consideração a

análise de risco como ferramenta para a tomada de decisão. Deste modo, os padrões são estabelecidos considerando as condições e os riscos do local contaminado (CORSEUIL *et al.*, 1996).

Esta avaliação da qualidade do solo é da maior importância também para o Brasil, visto que quase nenhum estudo foi feito em relação a este tipo de contaminação. Para que se possa resolver qualquer problema de contaminação é preciso conhecê-lo em sua totalidade, como causas, efeito e causadores. Daí a extrema necessidade de todas as cidades brasileiras serem monitoradas, principalmente onde houver uma maior concentração de postos de gasolina, pois, provavelmente, haverá mais risco de contaminação por derramamento de combustível. Ao se monitorar a contaminação e, paralelamente, avaliar a qualidade do solo e da água pode-se, a partir daí, definir critérios para que as empresas potencialmente poluidoras e os órgãos de controle ambiental trabalhem em conjunto e iniciem a biorremediação pelo local de mais alto risco.

3 OS MECANISMOS DE TRANSPORTE E OS MODELOS COMPUTACIONAIS MAIS UTILIZADOS EM CASOS DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

3.1 Mecanismos responsáveis pelo comportamento de contaminantes

Existem dois tipos de mecanismos que são responsáveis pelo comportamento de um contaminante na água subterrânea. O primeiro mecanismo é denominado mecanismo de transporte e é responsável pela descrição do movimento dos contaminantes na água subterrânea. O outro mecanismo é chamado de mecanismo de atenuação e é responsável pela redução das concentrações dos componentes na água subterrânea. Serão descritos abaixo os principais mecanismos de transporte e atenuação, assim como a sua atuação.

3.2 Mecanismo de transporte

O mecanismo de transporte descreve o movimento de contaminantes na água subterrânea, podendo ser descritos três tipos:

3.2.1 Mecanismo de advecção

A advecção é o mecanismo de transporte que representa o movimento do contaminante dissolvido ao longo da direção do fluxo da água, como pode ser observado na figura 5. Este mecanismo está relacionado somente com a velocidade de percolação no meio poroso, Lei de Darcy, a qual é definida para meio homogêneo, fluxo incompressível e movimento unidimensional segundo a equação abaixo (BEDIENT *et al.*, 1999):

$$v_x = - K / n \cdot dh / dx \quad (6)$$

Onde:

v_x = velocidade de percolação na direção x;

K = condutividade hidráulica;

n = porosidade efetiva;

dh/dx = gradiente hidráulico.

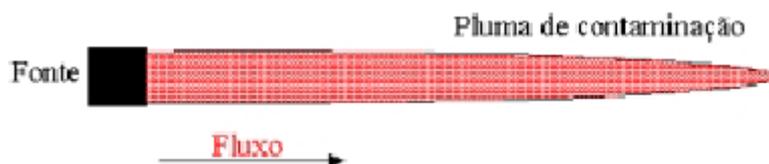


Figura 5 - Mecanismo de advecção.

O fluxo de massa unidimensional F_x , provocado pela advecção, é igual ao produto do fluxo da água pela concentração C do soluto, como pode ser observado na equação 7.

$$F_x = v_x n C \quad (7)$$

O mecanismo de advecção unidimensional (BEDIENT *et al.*, 1999) é descrito pela equação 8:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

Onde:

C = concentração do soluto e a variável;

v_x = velocidade de percolação.

3.2.2 Mecanismo de difusão

O processo de difusão molecular é o movimento do contaminante de uma área de maior para uma de menor concentração, como pode ser visto na figura 6. Nesta figura, C_1 representa a maior concentração e C_2 a menor. Pode-se observar que, neste processo, o movimento do contaminante ocorre da área que contém C_1 para a área que contém C_2 . Este processo ocorrerá enquanto existir gradiente de concentração, mesmo que não haja fluxo de água (velocidade de percolação igual a zero).

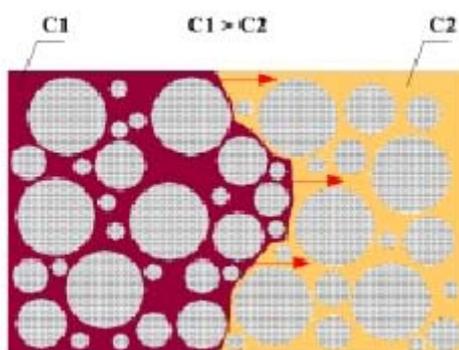


Figura 6 – Mecanismo de difusão.

A figura 7 apresenta a distribuição do soluto (concentração inicial C_0) introduzido em um aquífero no tempo t_0 em um intervalo variando entre $(x - a)$ e $(x + a)$. Para tempos sucessivos, t_1 e t_2 , o soluto é espalhado (difundido), resultando em uma redução da concentração entre estes intervalos.

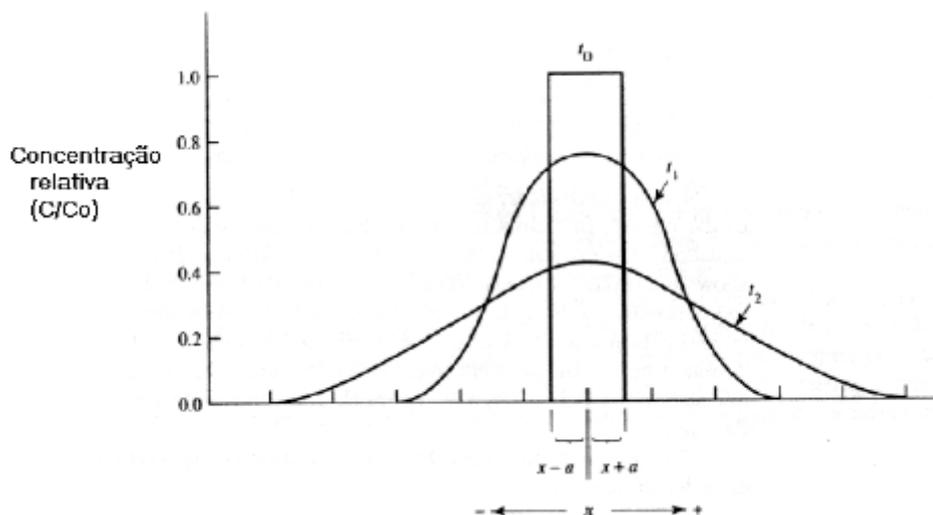


Figura 7 - Massa de soluto introduzida instantaneamente no aquífero – espalhamento do soluto com o tempo devido ao efeito da difusão (apud FETTER, 1993).

O processo de difusão é descrito pela Primeira Lei de Fick, onde o transporte de massa é proporcional ao gradiente de concentração. Unidimensional, a Lei de Fick é dada pela equação 9:

$$F_x = D_d \left[\frac{dC}{dX} \right] \quad (9)$$

Onde:

F_x = fluxo de massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo;

D_d = coeficiente de difusão;

C = concentração do soluto;

dC/dX = gradiente de concentração.

A difusão é predominante quando a velocidade de percolação da água é baixa (por exemplo, em solos de baixa permeabilidade) ou em casos onde o transporte de massa envolve períodos de tempo muito altos. Os valores de D_d são relativamente constantes, podendo variar de 1×10^{-9} a $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (FETTER,

1993). Por outro lado, estes valores não variam muito com a concentração, mas são dependentes da temperatura, sendo 50% menores em temperatura de 5 °C (ROBINSON & STOKES,1965). Para sistemas onde a concentração varia com o tempo, o processo difusivo é representado pela Segunda Lei de Fick, também unidimensional é dada pela equação 10:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

Onde:

$\partial C/\partial t$ = variação da concentração com o tempo.

3.2.3 Mecanismo de dispersão

A dispersão mecânica é o espalhamento do contaminante, ou seja, uma diluição do soluto, causada pelas heterogeneidades no meio, que criam variações nas velocidades e nos caminhos do fluxo. Este espalhamento pode ser visto na figura 8. As variações podem ocorrer devido ao atrito dentro de um único canal de poro, devido à diferença das velocidades de um canal para outro, ou devido à variação do comprimento dos canais (BEDIENT *et al.*, 1999).

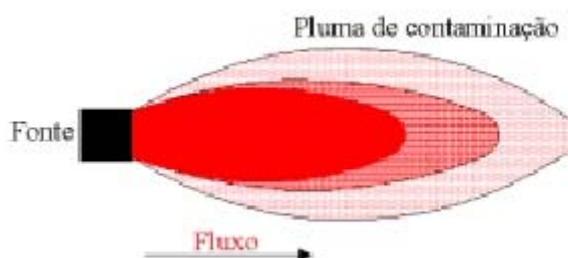


Figura 8 - Mecanismo de dispersão

O espalhamento pode ocorrer ao longo de qualquer direção, desde que seja no mesmo sentido do fluxo, como pode ser visto na figura 9. Em particular, se a direção do espalhamento é a mesma direção do fluxo, diz-se que existe uma

dispersão mecânica longitudinal. Se a direção do espalhamento é normal à direção do fluxo tem-se uma dispersão mecânica transversal.

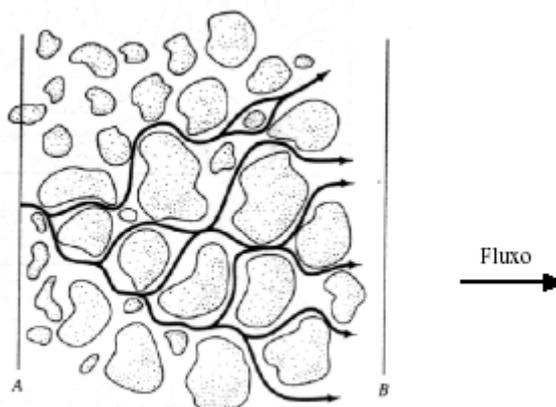


Figura 9 - Espalhamento do contaminante ao longo de qualquer direção do fluxo (apud FETTER, 1993).

Na figura 10 são mostrados os fatores que causam a dispersão mecânica longitudinal do contaminante no meio poroso.

Estudos em coluna, em laboratório, indicam que a dispersão mecânica está relacionada com a velocidade média linear e com um fator α chamado dispersividade. Valores de dispersividade observados em coluna de solo são da ordem de centímetros, enquanto que os observados em campo são da ordem de metros (BEDIENT *et al.*, 1999). As equações completas que definem a dispersividade estão em CAMPOS (1999).

É importante ressaltar que o processo de difusão não pode ser separado do processo de dispersão mecânica em fluxo de água subterrânea. Os dois processos são combinados para definir um parâmetro D chamado coeficiente de dispersão hidrodinâmica. Este parâmetro é representado pelas equações 11 e 12:

$$D_L = v_i \alpha_L + D_d \quad (11)$$

$$D_T = v_i \alpha_T + D_d \quad (12)$$

Onde:

D_L = o coeficiente de dispersão hidrodinâmica paralelo à direção de fluxo principal (longitudinal);

D_T = o coeficiente de dispersão hidrodinâmica perpendicular à direção de fluxo principal (transversal);

v_i = velocidade de percolação;

α_L = dispersividade longitudinal;

α_T = dispersividade transversal.

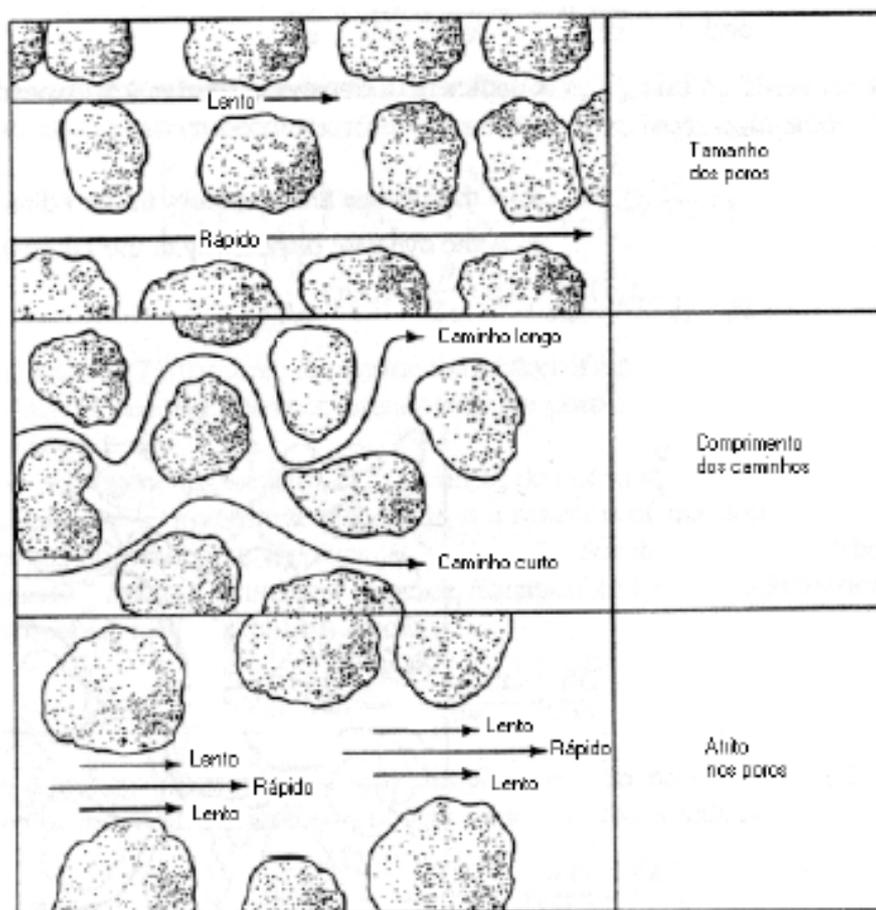


Figura 10 - Fatores que causam a dispersão mecânica longitudinal (apud FETTER, 1993).

Nos processos de difusão e dispersão hidrodinâmica, uma massa de soluto com concentração C_0 que é introduzida instantaneamente no aquífero em um tempo t_0 é movida pelo processo advectivo e o que se observa ao longo do tempo é a distribuição de concentração sendo suavizada, ou seja, a concentração máxima sofre um decaimento com o tempo. Esta distribuição de concentração pode ser descrita pela distribuição Gaussiana mostrada na Figura 11:

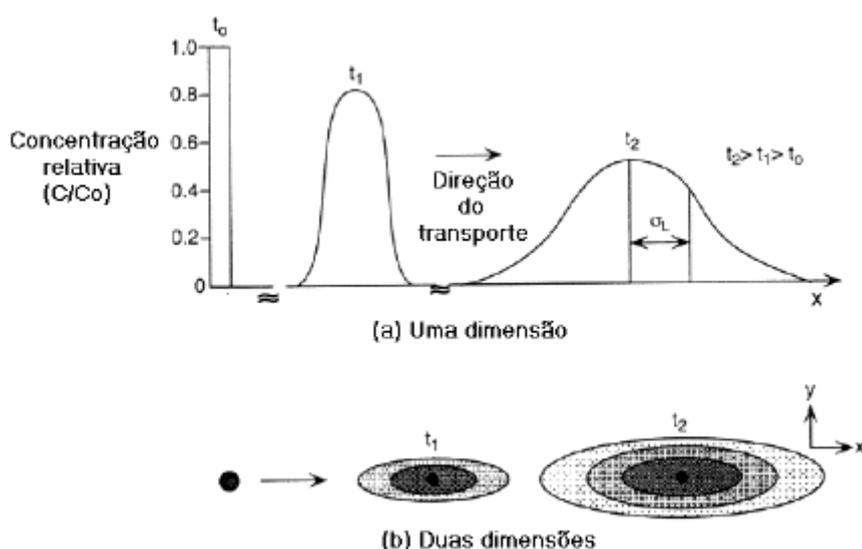


Figura 11 – Massa de soluto introduzido instantaneamente no aquífero – forma da pluma sob efeito da dispersão hidrodinâmica ao longo do tempo (*apud* BEDIANT *et al.*, 1999).

3.3 Mecanismos de atenuação

Estes mecanismos são responsáveis pela redução das concentrações dos contaminantes na água subterrânea. Existem vários tipos de mecanismos de atenuação, dentre os quais se destacam a sorção, o decaimento radioativo, a biodegradação e as reações químicas (BEDIANT *et al.*, 1999).

3.3.1 Reações químicas

As reações químicas podem ser classificadas em seis diferentes classes, conforme mostra a figura 12. Estas reações podem ocorrer durante o transporte de um ou mais tipo de contaminantes (RUBIN, 1983). As reações químicas podem variar de desde reações muito rápidas e reversíveis até reações lentas e irreversíveis, e são reações ditas do nível 1. As reações rápidas e reversíveis são reações rápidas em relação à velocidade de fluxo ou com relação a outros tipos de reações que possam alterar a concentração do poluente. Para este tipo de reações considera-se que o contaminante está em equilíbrio local com os demais elementos que estão sendo transportados ou que estão presentes no meio poroso. As reações lentas e/ou irreversíveis são reações lentas o suficiente para que todas as reações envolvendo o contaminante ocorram, sendo então estabelecido um equilíbrio local (BEDIENT *et al.*, 1999).

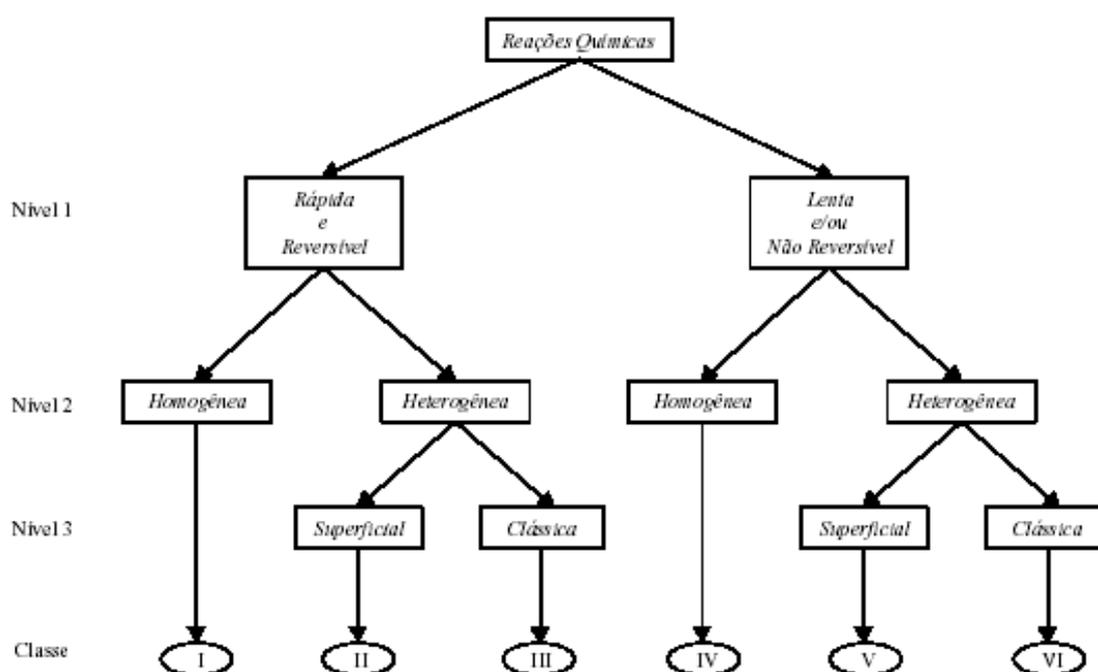


Figura 12 – Classificação das reações químicas que podem ocorrer durante o transporte de soluto (*apud* RUBIN, 1983).

O primeiro subgrupo de reações (nível 2) correspondente às reações do nível 1 pode ser dividido em reações homogêneas e reações heterogêneas. As reações homogêneas, por sua vez, envolvem duas fases, a fase dissolvida e a fase sólida, e levam em consideração a interação entre os contaminantes dissolvidos na água e a matriz do solo. As reações heterogêneas apresentam uma subdivisão (nível 3) que leva em conta os processos físicos de superfície (por exemplo, adsorção e troca de íons) e as reações clássicas (por exemplo, precipitação e dissolução) (BEDIENT *et al.*, 1999).

3.3.2 Sorção

A sorção refere-se ao processo de transferência de massa entre o contaminante em solução (líquido ou gasoso), dissolvido na água ou no ar, e o contaminante sorvido no meio poroso (sólido). Neste processo de partição, moléculas dissolvidas deixam a fase líquida ou gasosa e entram na fase sólida, até que seja atingido o equilíbrio. O resultado desta partição é um fenômeno de retardamento, no qual a velocidade efetiva das espécies químicas se torna menor do que a da água subterrânea não contaminada (CLEARY, 1991). O termo sorção inclui dois outros processos: adsorção e absorção. Adsorção é a associação do contaminante com a superfície da partícula sólida e a absorção é a associação do contaminante para dentro da partícula sólida. Frequentemente é muito difícil distinguir entre absorção e adsorção, pois ambos podem ocorrer de forma simultânea. Por este motivo, o termo sorção é tipicamente usado para descrever o fenômeno global. O mecanismo de sorção pode ser descrito pelas isotermas de equilíbrio de sorção ou através de modelos de sorção cinética descritos na íntegra em CAMPOS (1999).

3.3.3 Sorção de compostos orgânicos e inorgânicos

O processo de sorção é a associação de diferentes moléculas com propriedades similares como, por exemplo, a solubilidade. Moléculas apolares são mais solúveis em solventes apolares que em solventes polares, assim como íons

ou moléculas polares são mais solúveis em solventes polares que em solventes apolares.

O grão de solo pode ser um composto heterogêneo formado por minerais e matéria orgânica natural. A superfície do mineral é dominada por grupos funcionais polares ou iônicos capazes de interagir com contaminantes também polares ou iônicos. Por outro lado, a matéria orgânica natural, na maioria dos casos, é composta por substâncias apolares capazes de interagir com contaminantes também apolares. Existem alguns contaminantes orgânicos que, além de serem solúveis em solventes apolares, apresentam uma baixa solubilidade em água (composto polar), os quais são denominados de compostos hidrofóbicos (CAMPOS, 1999).

De posse do conhecimento das propriedades de polaridade dos compostos, pode-se dizer que quando um contaminante orgânico é incorporado a um aquífero, a sorção do mesmo ocorre primeiramente com a fração de matéria orgânica natural na fase sólida e posteriormente com a superfície mineral (FETTER, 1993). A forma mais comum de se avaliar a distribuição do contaminante entre a fase sólida e a fase aquosa é através do coeficiente de partição K_d , definido pela equação 13:

$$S = K_d \cdot C \quad (13)$$

Onde:

S = quantidade de soluto sorvida na partícula sólida;

C = concentração do contaminante.

Para contaminantes polares ou iônicos, o valor de K_d é obtido diretamente pela mesma equação, mas para contaminantes apolares, que geralmente são hidrofóbicos, o valor de K_d é obtido pela equação 14:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (14)$$

Nesta expressão:

f_{oc} = fração de carbono orgânico no aquífero;

K_{oc} = coeficiente de partição entre a fração de matéria orgânica e a água.

O valor estimado de K_{oc} pode ser obtido de três formas: através do coeficiente de partição entre o octanol e a água, isso é, K_{ow} ; através de equações empíricas relacionadas à solubilidade do contaminante na água; ou através da estrutura molecular do contaminante. A estimativa de K_{oc} através de K_{ow} (valores disponíveis na literatura) é feita por meio de equações empíricas obtidas de estudos de vários compostos orgânicos. Estas equações podem ser encontradas em BEDIANT *et al* (1999). É importante ressaltar que não existe uma equação universal que descreva K_{oc} par todos os tipos de compostos orgânicos.

3.3.4 Velocidade da pluma de contaminação

É de grande importância a mobilidade de contaminantes orgânicos, como os presentes na gasolina, quando dissolvido na água subterrânea, pois como já foi mencionado no capítulo 2, o volume de material contaminado na fase dissolvida (79%) é muito maior que os volumes nas fases livres (20%) e sorvida (1%) (OLIVEIRA, 1992).

O transporte dos contaminantes é feito basicamente por advecção pelo fluxo de água subterrânea. Durante a sua trajetória ocorre um espalhamento da pluma de contaminação provocada pela dispersão hidrodinâmica, que é composta pela dispersão mecânica do soluto por entre os poros do aquífero e pela difusão molecular (CLEARY, 1991).

Os contaminantes podem ser divididos em dois grandes grupos. Os contaminantes não-reativos ou conservativos, que não reagem com o material poroso ou água subterrânea, não são sorvidos nem sofrem decaimento radioativo ou biológico. Os contaminantes reativos ou não-conservativos, onde estão incluídos os hidrocarbonetos presentes na gasolina; por outro lado, podem reagir,

sofrer sorção ou decaimento, diminuindo a sua massa na água subterrânea. Ou seja, ao serem transportados pela água subterrânea ficam parcialmente retidos por adsorção pelo carbono orgânico presente no aquífero e sofrem decaimento biológico, sendo consumidos por bactérias endógenas presentes no aquífero que os utilizam como fonte de energia. Deste processo resulta uma atenuação nas velocidades dos contaminantes em relação à velocidade da água subterrânea que os transporta por advecção. Suas velocidades serão retardadas em relação à velocidade da água subterrânea. A relação entre as duas velocidades recebe o nome de fator de retardo (CLEARY, 1991) a qual vai mostrada na equação 15:

$$R_f = \frac{\text{velocidade da água subterrânea}}{\text{velocidade do contaminante}} \quad (15)$$

Cada composto químico em particular apresenta um fator de retardo específico para um tipo de meio poroso, resultando assim em velocidades distintas para cada composto. Desta forma, depois de decorrido um intervalo de tempo suficiente a partir do vazamento da gasolina, os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, tomados como característicos, apresentarão distribuições de concentração distintas dentro da pluma de contaminação, em função de seu retardamento.

O fator de retardamento pode ser calculado também através da equação 16 (CLEARY, 1991):

$$R_f = 1 + (K_d \cdot D_s) / n = [1 + K_d D_G (1 - n)] / n \quad (16)$$

onde:

K_d = coeficiente de distribuição [L^3 / M]

D_s = densidade seca global [M / L^3]

D_G = densidade seca dos grãos [M / L^3]

n = porosidade.

O coeficiente de distribuição K_d é dado pela equação 14 descrita anteriormente. Esta equação está restrita aos casos em que a fração orgânica do solo equivale ou excede a fração orgânica crítica f^*_{oc} , onde a sorção na matriz orgânica do solo é maior que na matriz inorgânica. SCHWARZENBACH & WESYALL (1981), encontraram que o valor de f^*_{oc} é igual a 0,001 (0,1%) para hidrocarbonetos clorados e alquilbenzenos. KARICKHOFF *et al.* (1979), determinaram que a fração crítica de carbono orgânico é igual a 0,01 (1%) para hidrocarbonetos aromáticos polinucleares. Embora não seja estritamente correto, na prática, a equação 16 é muitas vezes aplicada mesmo quando o carbono orgânico é menor que 0,1%. Segundo CLEARY (1991).

3.4 Modelagem computacional

O planejamento e a gestão dos recursos hídricos subterrâneos, assim como a proteção e a limpeza de aquíferos, dependem do conhecimento dos parâmetros físicos e químicos de cada sítio para quantificar os fluxos e o transporte de contaminantes nas águas subterrâneas. Esta quantificação pode ser feita de diversas maneiras, incluindo medidas de campo e modelagem matemática. A abordagem através das medidas de campo é a mais direta e pode-se normalmente demonstrar que é a mais exata. Entretanto, raramente é utilizada com exclusividade, devido aos seus altos custos e longos prazos (a água subterrânea move-se muito lentamente, podendo requerer vários anos para se caracterizar seu comportamento), ou em certos casos, inaplicabilidade (por exemplo: o impacto de uma lagoa industrial projetada, mas ainda não construída, que necessita ser avaliado). A abordagem quantitativa utilizada com maior frequência pelos órgãos governamentais e empresas de consultoria é a modelagem. Os modelos utilizados podem ser físicos, ou computacionais, sendo estes últimos os mais populares desde os anos 60. Como o nome indica, um modelo computacional é uma equação ou série de equações que simulam e prevêem respostas físico-químicas de um aquífero sujeito a perturbações, tais como poços de injeção ou extração ou a migração de um resíduo tóxico (CLEARY, 1991).

3.4.1 Aplicação de Modelos

Modelos de fluxo e de transporte são aplicados na solução de problemas de águas subterrâneas que envolvam condições geológicas complexas, ou líquidos não aquosos multifásicos. Algumas das aplicações podem ser:

- 1) Como ferramenta para a determinação de quanto e onde coletar dados de campo ou para avaliação da utilidade de dados de campo pré-existentes.
- 2) Para compreensão e previsão de fenômenos de fluxo e de transporte em sistemas de aquíferos heterogêneos, anisotrópicos e estratificados.
- 3) Como ferramenta auxiliar na seleção de possíveis alternativas para remediação de aquífero contaminado.
- 4) Para o delineamento de áreas de proteção da zona de contribuição do poço, sob condições geológicas de heterogeneidade e anisotropia.
- 5) Para previsão do destino e do transporte de contaminante na água subterrânea, sob condições multifásicas, em sistemas de aquíferos heterogêneos, saturados ou insaturados.
- 6) Para otimização da gestão dos recursos de água subterrânea.

A modelagem e o processo de transporte de água subterrânea têm sua simulação e técnica de prognóstico bem estabelecida, tendo sido desenvolvidos por alguns pesquisadores programas computacionais para tais simulações. Com os resultados de campo e análise de laboratório, os modelos tornam-se confiáveis, podendo ser utilizados em casos onde se deseja simular o transporte e a atenuação natural de vários compostos orgânicos. (PROMMER *et al.*, 2000).

3.4.2 Modelos computacionais mais utilizados

Alguns pesquisadores iniciaram trabalhos para descrever esses processos através de programas computacionais. Dentre estes programas computacionais, pode-se citar o MODFLOW (McDONALD & HARBAUGH, 1988), utilizado para análise de fluxo, e os programas BIOSCREEN (NEWELL *et al.*, 1997),

BIOCHLOR (AZIZ *et al.*, 2000), BIOPLUME III (RIFAI *et al.*, 1997), MT3D (ZHENG, 1990), RT3D (CLEMENT, 1997) e FemPol (CAMPOS, 1999), utilizados na simulação de transporte de contaminantes.

Uma tentativa de quantificação do processo de biodegradação pode ser obtida utilizando modelos que combinem os processos químicos, físicos e biológicos. Dentre os principais modelos utilizados pode-se citar: o modelo cinético de MONOD (1942), que utiliza vários tipos de expressões cinéticas para determinar a taxa de biodegradação de aquíferos de águas subterrâneas. Este modelo descreve a reação entre doadores de elétron e aceptores de elétron tais como oxigênio e nitrato pela ativação do crescimento de bactérias presentes na fase aquosa e sólida (FETTER, 1993; CLEMENT, 1997). Outro modelo também utilizado: a reação instantânea, proposta primeiramente por BORDEN *et al.* (1986), onde a principal suposição é que a biodegradação cinética microbiana seja rápida em comparação com o transporte dos aceptores de elétron. Do ponto de vista prático, o modelo de reações instantâneas assume que a taxa de utilização do contaminante e do acceptor de elétron pelos microorganismos é muito alta e que o tempo requerido para converter um contaminante orgânico em gás carbônico e água é muito baixo. A biodegradação instantânea é calculada pela equação 17 (BEDIENT *et al.*, 1999):

$$\Delta C = - EA / F \quad (17)$$

Onde:

ΔC = variação da concentração do contaminante devido à biodegradação.

EA = concentração do acceptor de elétron.

F = relação estequiométrica.

A utilização do modelo de reação instantânea na biodegradação de BTEX pode ser simulado em um ambiente anaeróbico ou aeróbico/anaeróbico. O modelo recebeu o nome de BIOPLUME, e simula a biodegradação aeróbica como reação microbiana instantânea que é limitada pela quantidade de oxigênio

disponível, Em outras palavras, a reação microbiana ocorre a uma velocidade maior do que a capacidade de repor oxigênio do aquífero, e oferece a descrição adequada da distribuição observada de hidrocarbonetos e oxigênio em aquíferos rasos e é amplamente utilizado onde ações remediadoras serão aplicadas. Trata-se de um modelo com certa sofisticação e indicado para local onde o fluxo subterrâneo sofre intervenções diversas. A aceitação deste modelo e as exigências de especificações de outros sítios foram tal que houve mais três desdobramentos.

- CHIANG *et al.* (1989) fizeram uso do modelo BIOPLUME para simular o transporte do soluto BTX e oxigênio dissolvido em conjunto com o método de características conceitualmente simplificadas por aproximação, acrescentando o termo decaimento de 1ª ordem à equação de advecção - dispersão em duas dimensões. Os testes de comprovação ocorreram em campo e no laboratório e os resultados mostraram que mecanismo responsável pela diminuição da concentração de benzeno em água subterrânea no campo é o processo aeróbico natural, o que foi ao encontro dos resultados encontrados nos testes de laboratório.

- O modelo BIOPLUME II, desenvolvido por RIFAI *et al.* (1990) dá maior compreensão aos efeitos da biodegradação e atenuação natural, pois simula os efeitos de adsorção, dispersão e processos de degradação aeróbica em um só modelo, incorporados a um mecanismo simplificado de 1ª ordem de decaimento, o que explica outros processos de degradação, sem focar reações de decaimento anaeróbico.

- O modelo BIOPLUME III emprega partículas de hidrocarbonetos e aceptores alternativos em conjunto, para serem utilizados em resoluções numéricas. O modelo emprega degradação seqüencial de reações de biodegradação de ordem zero, primeira, instantânea ou mono cinética. Este modelo foi desenvolvido por RIFAI *et al.* (1997). Os mecanismos de transporte e

de atenuação são expressos através de uma equação diferencial parcial cuja solução pode ser obtida usando-se métodos analíticos ou numéricos.

Os métodos analíticos para a solução da equação de transporte adotam uma simplificação da equação diferencial e apresentam uma solução que geralmente é possível somente quando se tem geometria simples, aquíferos homogêneos e condições de contorno simples (figura 13). Uma das soluções analíticas mais usadas para representar o transporte de contaminantes em meios porosos saturados é a equação de Domenico (DOMENICO, 1987).

$$C(x,y,z,t) = C_0 / 8 \exp \left\{ -x/2\alpha_x \left[1 - (1 + 4\lambda\alpha_x / v)^{1/2} \right] \right\} \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt (1 + 4\lambda\alpha_x/v)^{1/2}}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right] \cdot \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \right\} \cdot \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(z + Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(z - Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] \right\} \quad (18)$$

Onde:

C_0 = concentração na fonte no tempo $t = 0$ (mg L^{-1}).

x = distância horizontal a fonte ao ponto de medida.

y = distância da linha central da fonte ao ponto de medida.

z = distância vertical da superfície do terreno ao ponto de medida.

Y = espessura da fonte.

Z = altura da fonte.

α_x = dispersividade longitudinal.

α_y = dispersividade transversal.

α_z = dispersividade vertical.

λ = coeficiente de decaimento de primeira ordem do contaminante dissolvido.



Figura 13 – Aquífero homogêneo com geometria simples.

Os métodos numéricos, por sua vez, apresentam uma solução que pode considerar qualquer tipo de variação no espaço e no tempo dos parâmetros dentro do aquífero, conforme mostrado na figura 14. Dentre os métodos numéricos mais utilizados para simular problemas envolvendo os mecanismos de transporte e atenuação, destacam-se o método dos elementos finitos (MEF) (BATHE, 1996), o método das diferenças finitas (MDF) (WANG & ANDERSON, 1982) e o método das características (MOC) (GARDER *et al.*, 1964).

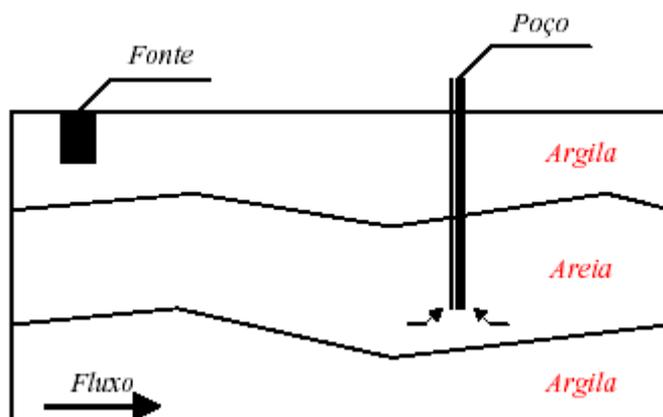


Figura 14 - Aquífero heterogêneo com geometria irregular.

Estes métodos têm sido utilizados com freqüência em programas computacionais comerciais ou não, cujo principal objetivo é determinar os valores das variáveis desconhecidas no tempo e no espaço (por exemplo, as cargas em um sistema de aquífero ou a distribuição de concentração de um dado contaminante no aquífero). No entanto, nenhum deles inclui reações químicas e

geoquímicas, ou decaimento biológico. Quase todos os modelos são semelhantes e envolvem somente espécies químicas simples que atravessam a matriz sólida sendo adsorvidos, volatilizados para o ar, água e solo, e com decaimento relativo, ou biodegradação, dependendo das circunstâncias.

BOUWER & McCARTY (1984) desenvolveram um modelo analítico baseado na biotransformação de traços de compostos orgânicos através do processo do contato com biofilme. Em testes de laboratório foi possível observar a remoção dos poluentes quando estes estavam em baixas concentrações.

KOSSON *et al.* (1985) usaram uma solução simples unidimensional finita para simular o movimento de rejeitos industriais perigosos através da aclimação em uma coluna de solo. O modelo é bastante coerente com dados experimentais, tendo sido empregada uma porção da coluna com solo recente onde há desenvolvimento microbiano.

ANGELAKIS & ROLSTON (1985) apresentaram um modelo matemático para simular o movimento de carbono orgânico solúvel e insolúvel através de solo insaturado. O resultado da simulação se compara favoravelmente com dados experimentais de uma série de colunas de testes que utilizam rejeitos primários de efluente.

BAEHR & CORAPCIOGLU (1984) desenvolveram um modelo matemático unidimensional para simular o transporte de gasolina em ar, água e hidrocarbonetos em fase livre.

MOLZ *et al.* (1986) apresentaram um modelo numérico para simular o transporte de substrato e oxigênio pelos microorganismos. A população microbiana é assumida ser imóvel, estando presentes em micro-colunas de espessura e raio médio. O transporte do substrato e do oxigênio dentro das micro-colunas é limitado pela difusão através de uma camada estagnante adjacente à micro-coluna.

Modelos mais novos como RT3D, desenvolvido por CLEMENT *et al.* (1997; 1998), são capazes de tratamentos múltiplos de biodegradação aeróbica, anaeróbica e a utilização de múltiplos aceptores de elétron envolvido no cenário de transporte de fluxo tridimensional de água subterrânea. Uma característica desses modelos é o foco restrito sobre o transporte e as reações primárias entre aceptores redutíveis e um ou mais substratos orgânicos, enquanto as reações secundárias são negligenciadas, como por exemplo, o desvio de oxigênio para oxidação de mineral precipitado redutor, ou a oxidação de outras espécies inorgânicas redutoras dissolvidas, como amônia ou sulfito de hidrogênio. Estes estão sendo aprimorados para serem utilizados na segurança do transporte e da estocagem de rejeitos nucleares, gerando modelos de transporte abiótico quimicamente reativos revestindo um amplo espectro de reações geoquímicas (BEDIENT *et al.*, 1999).

Todos esses modelos são sofisticados e devem ser utilizados quando os resultados esperados devam ser de grande precisão. Em casos onde se deseja utilizar modelos mais simples, o Serviço de Água Subterrânea de Houston desenvolveu o modelo BIOSCREEN (1996). Este é um modelo simples, fácil de ser utilizado e que simula a remediação através da atenuação natural em sítios onde a ocorrência de vazamentos de petróleo ou de seus derivados foi detectada. Seus dados aproximam-se bastante dos usados no BIOPLUME, sendo que no BIOSCREEN não considera interferências verticais no fluxo subterrâneo, o que o torna simplificado quando comparados aos demais modelos citados anteriormente. Entretanto, é de grande utilidade em ambientes em que o fluxo subsuperficial não sofre estes tipos de interferência (BEDIENT *et al.*, 1999).

3.4.3 BIOSCREEN

O software BIOSCREEN (NEWELL *et al.* 1997), de atenuação natural, é baseado na solução analítica de Domenico (CLEARY, 1991; CAMPOS, 1999) para modelo de transporte de soluto, e tem a habilidade para simular tridimensionalmente o transporte de hidrocarbonetos dissolvidos considerando os processos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação (decaimento de

primeira ordem e reação instantânea). Considera também as reações de decaimento aeróbico e anaeróbico, as quais dominaram os processos de biodegradação em diversos sítios em que houve vazamento de petróleo e que foram descritas na íntegra no capítulo 2. O modelo original assume uma penetração vertical unidimensional do contaminante, orientada perpendicularmente da fonte para o fluxo de água subterrânea, visando simular o vazamento de compostos orgânicos movendo-se segundo o fluxo de água subterrânea. Neste programa, a solução de Domenico é adaptada para promover a representação de três tipos de modelos:

- 1) Transporte do soluto sem decaimento. Este modelo é apropriado para prever o movimento de solutos conservativos (não degradáveis) semelhantes ao cloro. Os mecanismos de atenuação natural considerados serão: dispersão na direção longitudinal, transversa, vertical, assim como a adsorção de contaminantes na matriz do solo.
- 2) Transporte do soluto com processo de biodegradação com decaimento de primeira ordem (simples, mas com aproximação do parâmetro global). Com este modelo, a razão de degradação do soluto é proporcional à sua concentração. Altas concentrações levam a altas razões de biodegradação. Este é um método convencional para simulação de biodegradação em plumas de hidrocarbonetos dissolvidos.
- 3) Transporte do soluto com reação de biodegradação. A biodegradação de compostos orgânicos em água subterrânea é muito mais difícil de ser quantificada quando se utiliza reação de 1ª ordem de decaimento, uma vez que, neste caso, se desconsidera a limitação dos aceptores de elétron, sendo estes efeitos mais exatos quando incorporados à equação de reação instantânea no modelo de transporte. Esta é a forma em que se baseia o modelo de reação instantânea do BIOSCREEN.

Nesta tese o uso do modelo é feito no intuito de esclarecer duas questões fundamentais relacionadas à atenuação natural através da remediação natural:

- a) A que distância migrará a pluma de contaminantes dissolvidos em caso de não haver nenhum controle de engenharia ou qualquer medida para redução da fonte?

Dentro das duas opções para simular a biodegradação de campo (primeira ordem e instantânea), a previsão do modelo será a extensão máxima de migração da pluma, que poderá ser comparada com a distância de pontos potenciais de exposição (ex. poços de captação de água para consumo humano, água de descarga de água subterrânea, ou limites de propriedades). Para este propósito, o modelo tem se mostrado bastante satisfatório e confiável, para condições do sítio relativamente uniformes na área da pluma, e com ampla aplicação para o transporte de água subterrânea.

- b) Qual o tempo de persistência da pluma até que o processo de atenuação natural cause a dissipação?

O balanço de massa simples e aproximado utilizado baseia-se na massa de hidrocarbonetos dissolvidos na zona da fonte e a razão de hidrocarbonetos saindo da fonte para estimar a concentração na zona da fonte *versus* tempo. |O decaimento exponencial na zona da fonte é assumido, o que leva a pluma a ter grande tempo de vida, usualmente de 5 a 50 anos. Esta relação não possui dados de campo suficientes que as confirme, pois existem poucos trabalhos que mostram a concentração da fonte *versus* o tempo, e os resultados considerados são estimados na magnitude da ordem de tempo necessário para dissipação total da pluma.

3.4.3.1 Casos onde Bioscreen pode ser utilizado

a) Como modelo de avaliação para se determinar a viabilidade de RNA no sítio.

Neste caso, BIOSCREEN é utilizado com antecedência para investigar a viabilidade de um programa de campo ser implementado para quantificar a ocorrência de atenuação natural do sítio. Alguns dados, como concentração de aceptor de elétron, podem não estar disponíveis e, nestes casos, se usa valores típicos (NEWELL *et al.*, 1997; BEDIANT *et al.*, 1999).

b) Como modelo primário de RNA em água subterrânea de pequenos sítios.

O modelo pode ajudar a verificar se a atenuação natural está ocorrendo, e como ajuda para se prever com que força a pluma se estende sob um cenário de RNA, sabendo-se que a biorremediação intrínseca é uma estratégia baseada no risco que confia na ocorrência de RNA. (WEDEMEIER *et al.*, 1995).

3.4.3.2 Limitações do BIOSCREEN

Como modelo analítico, o BIOSCREEN assume condições simples de fluxo para água subterrânea, não devendo ser aplicado onde sistemas de bombeamento são criados para complicar o fluxo do campo. Em adição, o modelo não pode ser aplicado onde os gradientes de fluxo vertical afetam o transporte do contaminante. Não se deve aplicá-lo onde os resultados esperados são extremamente detalhados e exatos, os quais estão intimamente ligados às condições requeridas do sítio. Nestes casos deve-se recorrer a modelos mais sofisticados e abrangentes.

4 SÍTIO DE ESTUDO

4.1 Geografia Local e Caracterização Geológico- Geotécnica

O Município de Itaguaí, Estado do Rio de Janeiro está localizado entre as coordenadas de 22° 42' de latitude sul e de 43° 41' de longitude oeste, na zona fisiográfica da baixada do rio Guandu, limitando-se com o município de Rio Claro, Pirai, Paracambi, Nova Iguaçu, Mangaratiba, Seropédica e Rio de Janeiro (figuras 15 e 16 em anexo). A região de estudo é o Bairro Brisamar, que está localizado no Município de Itaguaí, na divisa com o distrito de Coroa Grande, às margens da Rodovia Rio-Santos no Km 17.

Desde a época do Império Itaguaí é um município constantemente visitado devido ao acesso a São Paulo, Angra dos Reis e outros distritos, como: Coroa Grande, Itacuruçá, Muriqui, devido à privilegiada orla marítima (figura 17 em anexo). Em 1833, a vila de Itaguaí foi elevada à categoria de cidade, desligando-se administrativamente da cidade do Rio de Janeiro.

O Município de Itaguaí apresenta geomorfologia de escarpas e reversos da Serra do Mar, com litologia gnaisses bandeados predominantemente tonalíticos; migmatitos, em geral estromáticos com foliação de plano axial de forte ângulo e evidências de transposição; rochas enderbíticas a charnockíticas; gnaisses granitóides de composição granítica a tonalítica (RAMBRASIL, 1983).

O Bairro Brisamar apresenta predomínio geomorfológico de um sistema de planícies formadas pela presença de cobertura sedimentar quaternária, sendo toda a região a montante do bairro constituída por morros formados por embasamento cristalino. A presença de depósitos sedimentares de idade quaternária caracteriza a litologia local, que possui variação granulométrica de argila-arenosa a areia média, sendo a primeira predominante e formadora da zona saturada do aquífero em toda a área de estudo. Os solos apresentam consistência rija, o que pode ser evidenciado quando da perfuração dos poços. A litologia apresenta características argilo-minerais de granulometria igual ou menor a 0,4 mm, sendo classificada segundo a ABNT de textura média (DE-POLLI, 1988). Devido à intensa ocupação das duas últimas décadas, não houve plano de gerenciamento e ocupação do solo. O resultado é uma região de transição, onde há evidências de características remanescentes de ambientes rurais e urbanos.

4.2 Dados climáticos e de cobertura vegetal

O clima da região caracteriza-se por quente e úmido, com temperatura média anual de 24,6°C, favorecendo a agricultura na região. A precipitação pluviométrica média anual está em torno de 2000 mm, distribuída quase que homogeneamente pelos meses do ano. Apenas em julho a precipitação apresenta-se mais baixa. Com relação à hidrografia, a maioria dos cursos d'água da região nasce nas vertentes da Serra do Mar.

A vegetação é caracterizada por extensão considerável de mata atlântica, mas com evidências de desmatamento devido à ocupação desordenada nas áreas de encosta. O Bairro Brisamar encontra-se bem próximo da Reserva de Mata Atlântica.

4.3 Dados sócio-econômico e ambiental

Em 1880 prosperava a vida rural e comercial, exportando-se café, farinha e aguardente, com a ajuda dos negros e índios, que trabalhavam no plantio e na

colheita. Em 1946, chegaram a Itaguaí imigrantes alemães e japoneses que ajudaram a consolidar a base agrícola do município. A região destaca-se como a principal produtora de banana do Estado, com a cultura sendo feita preferencialmente nos grotões das encostas da Serra do Mar, alongando-se até os Municípios de Duque de Caxias e Nova Iguaçu.

Até a década de 60, o município viveu um período de estabilidade econômica e demográfica, motivada pela base econômica agrícola e fatores naturais de crescimento. A partir da década de 70, no entanto, Itaguaí experimentou uma aceleração na sua taxa de urbanização, motivada por forte aumento populacional. A notícia da implantação de uma nova siderúrgica, pela Siderúrgica Nacional, elevou a população dos 55.800 habitantes em 1970 para 90.130 em 1988, contabilizando um crescimento demográfico recorde de 6,14% ao ano. Na década de 90, um novo aumento, motivado pelas expectativas de implantação do Pólo Petroquímico, elevou para 125.063 o número de habitantes, segundo censo efetuado pelo IBGE, mostrando ainda que cada km² é ocupado por, em média, 518 habitantes. Nas áreas urbanas as atividades estão concentradas nas indústrias próximas, assim como em pequenos comércios, postos de venda de combustível, oficinas mecânicas, bares, restaurantes e etc. Nas áreas rurais estão concentradas as produções de banana e coco.

Todo o desenvolvimento econômico do Município não foi acompanhado de modificações nas condições sanitárias e de higiene no que se refere ao abastecimento de água, ao atendimento de esgoto e lixo. A implementação desses serviços foi concentrada apenas no centro do Município, fazendo com que a população dos bairros da periferia vivam em condições altamente precárias, caso do Bairro Brisamar, que não possui rede de abastecimento de água para todos os domicílios. Para os domicílios com abastecimento público, o fornecimento é feito de forma intermitente o que leva os moradores a optarem por abastecimento alternativo como a perfuração e escavação de poços com ligações entre dois e três lotes para o abastecimento de água.

A região como um todo não possui rede coletora de esgoto para um determinado corpo receptor ou estação de tratamento de esgotos. Os efluentes domiciliares do Bairro Brisamar são lançados em valas negras, ou simplesmente são vertidos para o solo, onde são absorvidos pelo terreno, já que diversas ruas não apresentam pavimentação. Nesse caso, configura-se um cenário onde a água é um importante veículo de contaminação química e biológica para os habitantes do bairro.

Devido à inexistência de processo de coleta dos resíduos sólidos urbanos, a população lança mão de inúmeros destinos para o lixo produzido, o qual pode ser enterrado, queimado ou depositado em terrenos baldios da região, tornando-se pontos críticos de acúmulo de rejeitos dificultando o serviço de coleta de lixo. Esses pontos de depósito de lixo tornam-se agentes fundamentais na proliferação de vetores, e na contaminação do solo pelo chorume produzido no processo de degradação, além do aspecto estético desagradável.

4.4 Histórico da contaminação de água subterrânea provocada por derramamento de combustível do tanque de armazenamento subterrâneo (TAS) no Bairro Brisamar, Município de Itaguaí, RJ.

No Bairro Brisamar está localizado um Posto de Serviço que opera com os principais combustíveis do mercado, álcool (1 tanque de 15.000 L), gasolina (2 tanques de 15.000 L) e diesel (2 tanques de 15.000 L), sendo a distribuição do produto realizada através de quatro bombas, uma de gasolina, uma de álcool e duas de diesel.

No início do mês de maio de 1998, foi constatada por dois moradores da Rua 38, Bairro Brisamar, em Itaguaí, km 17, Rio – Santos, a saída de gasolina pura, em fase livre, de suas torneiras. Imediatamente o gerente do posto foi informado do vazamento e, após o conhecimento do ocorrido, o gerente do posto revendedor de combustível notificou à companhia distribuidora de derivados de

petróleo responsável pelos TAS, que compareceu ao local dois dias após para tomar as providências emergenciais.

Uma semana após a comunicação do vazamento foi iniciado o bombeamento do produto de fase livre, operação esta que foi completada após oito dias. Concluída a fase emergencial, uma firma foi contratada pela distribuidora para que fosse realizado um estudo de avaliação das condições físicas da área entorno do posto e das conseqüências ambientais e para a saúde humana do acidente.

Segundo o relato dos moradores, não estiveram presentes no local nem os representantes da Prefeitura, nem o Corpo de Bombeiros, embora nestes casos se faça necessária a sua presença devido ao perigo de explosões e incêndios ou para interdição da área afetada. O único órgão público presente foi a FEEMA, que apenas ocupou-se de acompanhar os trabalhos iniciais de bombeamento da fase livre da gasolina. Os representantes da distribuidora tomaram as providências emergenciais e o tanque avariado foi esgotado e substituído, fato confirmado pelo gerente do posto de serviço e moradores.

A providência inicial e imediata da distribuidora de combustível para com os moradores afetados pela presença de gasolina em fase livre em seus poços foi: a implementação de abastecimento público de água. Os poços contaminados foram lacrados e foi feito o bombeamento do produto em fase livre do interior desses poços para afastar os riscos de incêndio e explosão.

Após o esgotamento dos poços, e afastado os riscos de incêndio e explosão, a firma de Hidrogeologia e Planejamento Ambiental (HIDROPLAN, 1999) foi contratada para circunscrever o problema da contaminação e tomar as devidas providências.

A primeira providência para a determinação das áreas potenciais de acúmulo de gás no solo foi a medição do limite de explosividade em toda a área

afetada pelo derramamento. Estes testes demonstraram que não havia emissão de gás, a não ser nos lotes na esquina das ruas 24 e 37, resultante das emissões de compostos orgânicos voláteis (metano) provenientes de esgoto a céu aberto. Os pontos avaliados com relação à emissão de gás em torno do local de instalação dos TAS também não apresentaram emissão de gases, daí a conclusão de que todo o produto derramado encontrava-se em fase sorvida ou dissolvida.

Após esta primeira fase, a HIDROPLAN instalou poços de monitoramento e traçou o mapa planialtimétrico da região para interpretação do fluxo subterrâneo. Para avaliação da qualidade da água subterrânea quanto à presença dos BTEX, a HIDROPLAN realizou uma análise de risco à saúde humana e determinou a concentração de BTEX nos poços rasos das residências diretamente afetados pelo acidente e nos de monitoramento. Os resultados estão sumarizados nas tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7 - Concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) para as amostras de água subterrânea em junho/1998.

Ponto de coleta	Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Xilenos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PM-01	ND	ND	ND	ND	ND
PM-02	5400	7100	1200	2900	16600
PM-03	ND	ND	ND	ND	ND
PM-04	ND	ND	ND	ND	ND
PM-05	ND	ND	ND	ND	ND
PM-06	ND	ND	ND	ND	ND
PM-07	ND	ND	ND	ND	ND
PM-08	ND	ND	ND	ND	ND
PM-09	ND	ND	ND	ND	ND
Floricultura	ND	ND	ND	ND	ND
Lote24/R 38	ND	ND	ND	ND	ND
Lote11/R 38	ND	ND	ND	ND	ND
Lote27/R 38	800	600	ND	900	2300
Lote 23/R 37	ND	ND	ND	ND	ND

PM – Poço de monitoramento; R – Rua; ND – Não detectado.

Tabela 8 - Concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) para as amostras de água subterrânea em abril/1999.

Pontos de coleta	Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Xilenos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PM-01	21	ND	ND	ND	21
PM-02	91	254	24	115	484
PM-03	23	ND	ND	ND	23
PM-05	22	ND	ND	ND	22
PM-07	20	ND	ND	ND	20
PM-09	23	ND	ND	ND	23
Floricultura	86	12	ND	35	133
Lote 27/R 38	21	ND	ND	ND	21

PM – Poço de monitoramento; R – Rua; ND – Não detectado.

Tabela 9 - Concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) para as amostras de água subterrânea em agosto/1999.

Ponto de coleta	Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Xilenos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PM-01	ND	ND	ND	ND	ND
PM-02	1144	1524	62	564	3294
PM-03	ND	ND	ND	ND	ND
PM-05	ND	ND	ND	ND	ND
PM-07	ND	ND	ND	ND	ND
PM-09	ND	ND	ND	ND	ND
Floricultura	166	ND	ND	40	206
Lote 27/R 38	ND	ND	ND	ND	ND

PM – Poço de monitoramento; R – Rua; ND – Não detectado.

À época do acidente, a idade dos tanques era estimada em aproximadamente um ano, tendo todos os tanques paredes duplas, sendo que a descarga do produto, dos caminhões para os tanques, era feita de maneira selada (HIDROPLAN, 1999).

A área em torno do posto (figura 18, em anexo) é ocupada por residências e comércio, sendo o abastecimento de água local realizado somente através de poços de captação de água, dos tipos cacimba ou tubulares com profundidade atingindo 20 metros. Os poços construídos pelos próprios moradores são considerados como um patrimônio da família pela farta quantidade e qualidade atribuída à água, o que os fizeram se sentir altamente lesados quando do fechamento de seus poços após a ocorrência do acidente. No local, a igreja e o grupo escolar, que utilizam água da rede pública de abastecimento, são exceções. Em torno da área, através de um raio de 1 km, a ocupação humana é formada por famílias de baixa e média renda. Em algumas residências foi verificada a prática de cultura de subsistência (pequenas hortas e avicultura). Na área comercial, uma floricultura teve como consequência do vazamento perda das plantas pela queima das folhagens quando regadas com a água contaminada com gasolina.

Outro fato importante na avaliação da qualidade da água é uma vala negra a céu aberto, paralela à Rua 24 (figura 18), que lança o esgoto diretamente no solo, que é absorvido pelo terreno, pois as ruas não possuem pavimentação, tornando-se um importante veículo de contaminação química e biológica para os habitantes daquela área.

A avaliação da análise de risco à saúde humana foi realizada para determinar se a contaminação subsuperficial por hidrocarbonetos provenientes do petróleo, associada às condições e atividades locais, apresentava um risco aceitável para receptores humanos através da interação direta ou indireta no local. A estratégia da avaliação de risco foi de conduzir, primeiramente, uma

filtragem do risco de forma a aproximar-se dos limites de exposição e de riscos através de suposições conservadoras (HIDROPLAN, 1999).

O risco à saúde é caracterizado pela existência de um contaminante perigoso, pela existência de uma rota de exposição relacionada a este contaminante e pela existência de um receptor potencial. A inexistência de qualquer um desses três itens elimina a possibilidade de risco (BEGLEY *et al.*, 1996).

Alguns compostos presentes na gasolina são controlados para fins de potabilidade de água e inalação de gases (assimilação pelo corpo de uma forma geral). Os compostos de interesse neste caso são praticamente invariáveis, tornando simples a etapa de seleção dos contaminantes, uma vez que os contaminantes de interesse são os BTEX. Portanto, a filtragem inicial prescinde da avaliação de risco para estes contaminantes, uma vez que sua presença já caracteriza a necessidade de se passar para a próxima etapa de filtragem dos riscos, que é a caracterização da presença ou não de vetores (BEGLEY *et al.*, 1996).

As rotas de contaminação consideradas, o desenvolvimento dos cálculos e a análise de risco foram baseados no modelo APIDSS (*American Petroleum Institute Decision Support System for Performing Exposure and Risk Assessment*) (HIDROPLAN, 1998). As rotas de exposição pressupõem a existência de receptores humanos sensíveis à contaminação para que a análise de risco seja executada. As análises de risco foram feitas para uma pessoa de 70 Kg de peso, com 70 anos de idade, exposta 365 dias durante dois anos, consumindo 1,4 L dia⁻¹ de água (EPA, 1997). Os resultados apresentados mostraram que o risco por ingestão de benzeno era de $0,895 \times 10^{-4}$, o que representa um risco duas ordens de grandeza maior que o permitido, que é de 10^{-6} (EPA, 1989). O risco por inalação e contato dérmico foi considerado inexpressivo por apresentar valores abaixo dos recomendados (HIDROPLAN, 1999).



Rio - Santos Km 17

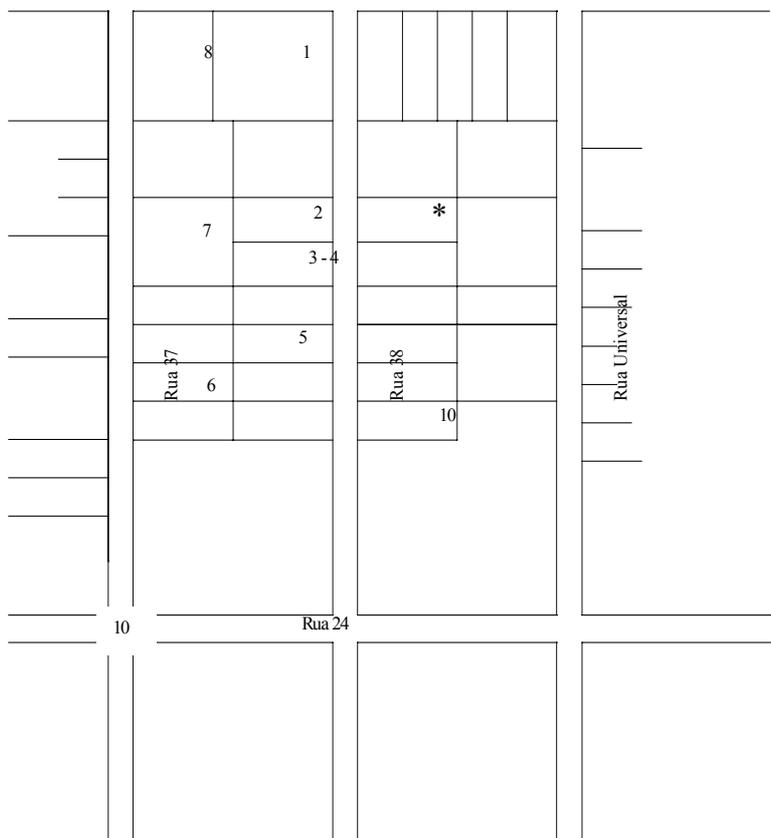


Fig. 18 - Planta da Região de Estudo (Bairro Brisamar)

5 METODOLOGIA

Este estudo foi dividido em três partes: avaliação da percepção da população ao acidente, avaliação da qualidade da água consumida pela população e aplicação do modelo matemático BIOSCREEN na tentativa de avaliar o movimento e a biorremediação natural da pluma de contaminante.

Inicialmente foi desenvolvido um questionário para avaliar a percepção do acidente pela população. O questionário foi elaborado em seções, de forma que as informações estivessem relacionadas diretamente com o acidente. Na primeira seção foram feitas a identificação do domicílio, a característica do imóvel e as condições de saúde dos moradores do domicílio. A segunda seção foi centrada no esclarecimento do grau de informação da população quanto a este tipo de acidente. Na terceira seção foram elaboradas perguntas direcionadas para que se tivesse informação sobre o tipo de assistência ministrada àquela população. Na quarta seção foram coletados dados das medidas mitigadoras aplicadas nos domicílios diretamente afetados pelo acidente. Na quinta e última seção foram elaboradas perguntas sobre as conseqüências do acidente para a população.

Na segunda parte desta pesquisa foram coletadas e analisadas amostras de água de poço para avaliação da qualidade da água levando em conta um monitoramento pontual/temporal do local contaminado pelos

hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX, e seus respectivos aceptores de elétron (nitrato, oxigênio dissolvido, sulfato e Fe^{2+}).

Na terceira parte foi aplicado o modelo matemático BIOSCREEN. Este modelo é de fácil utilização e simula tridimensionalmente o transporte de hidrocarboneto dissolvido considerando os processos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação (decaimento de primeira ordem e reação instantânea). O modelo aplica a equação de Domenico (equação 18) para a análise do transporte de contaminantes. Neste trabalho, o modelo foi aplicado para avaliar o tempo de restauração da qualidade da água a níveis de potabilidade, os processos de transporte e a atenuação da contaminação pela biorremediação intrínseca.

5.1 Metodologia de campo/Tratamento dos dados

5.1.1 Aplicação dos questionários

O questionário (tabela 10) foi aplicado, pessoalmente, em 10 domicílios diretamente afetados pelo acidente e também em 10 domicílios localizados nas redondezas (onde foram coletadas as amostras de água de poço para as análises), totalizando 20 questionários. Na figura 18 do anexo estão assinalados os domicílios onde foram aplicados os questionários. Posteriormente foram coletadas informações secundárias junto à distribuidora responsável pelos TAS do posto, Prefeitura de Itaguaí e FEEMA.

20) Que tipo de água é mais apropriada para beber?

- visualmente limpa poço tratada
 CEDAE poço tratada qualquer uma

21) Como foi percebido a presença de gasolina na água?

- cheiro visualmente gosto outra forma

22) Qual o tempo de chegada dos representantes do posto de gasolina após a comunicação da contaminação da água?

- alguns dias uma semana um mês apenas um dia

23) Quais as providências tomadas pela distribuidora de gasolina? _____

24) O poço foi lacrado? sim não

25) Quanto tempo o poço ficou lacrado? _____

26) O poço voltou a ser utilizado? sim não

27) Qual o motivo da reutilização do poço?

- descontinuidade do abastecimento público
 qualidade da água fornecida pela rede pública
 motivos financeiros
 outros motivos _____

3 – Assistência à população diretamente afetada:

28) Existe canalização pública de água no local? sim não

29) Sua residência é abastecida por que tipo de água?

- CEDAE Poço CEDAE e/ou poço
 poço sem avaliação poço com avaliação

30) O abastecimento de água da CEDAE é regular? sim não

31) Sendo o poço a única fonte de captação de água, como foi feito seu abastecimento até a instalação com a rede pública?

- uso de poços vizinhos carro pipa do próprio poço outros

continua

32) Na ocasião do acidente houve presença de representantes do Poder Público?

- a) Prefeitura de Itaguaí sim não
b) Corpo de Bombeiro sim não
c) FEEMA sim não
d) Representante da Área de Saúde sim não
e) Representante da Associação de Moradores? sim não

33) Quais informações dadas com relação à contaminação?

- poucas nenhuma bastante informações

34) Quais informações dadas com relação ao uso da água contaminada?

- poucas nenhuma bastante informações

35) Foi esclarecido sobre a possibilidade de doenças relacionadas ao uso da água contaminada? poucas nenhuma muitas informações

36) Foi dado alerta sobre o perigo de ingestão da água contaminada?

- sim não muitas informações

37) Foi mencionada a possibilidade ou tempo para reabertura do poço?

- sim não não seria reutilizado nunca mais

38) Qual o tempo para reutilização da água?

- não seria reutilizado nunca mais alguns anos muitos anos

39) Após o acidente, foram realizados exames médicos pagos pela distribuidora?

- sim não não respondeu

40) Houve interdição da área contaminada após notificação ao gerente do posto?

- sim não não respondeu

41) Na ocasião do acidente, houve divulgação por parte dos meios de comunicação (jornal, revista, TV e rádio)?

- sim não não respondeu

42) Quais os meios de divulgação?

- jornal revista televisão rádio outros

4 – Medidas mitigadoras:

43) Foi dada alguma indenização pelo acidente?

- sim não não respondeu

continua

-
- 44) Existiu ou existe ação na justiça contra a distribuidora?
 sim não não respondeu
- 45) A indenização foi satisfatória?
 sim não não respondeu
- 46) Qual o tipo de indenização?
 financeira outro imóvel não respondeu assistencial
- 47) Foi oferecida Assistência Médica por parte da distribuidora?
 sim não não respondeu
- 48) Para o caso afirmativo, a Assistência Médica tem continuidade até hoje?
 sim não não respondeu
- 49) Ainda há monitoramento da qualidade da água do poço?
 sim não não respondeu
- 50) Estão sendo liberadas informações sobre a qualidade da água?
 sim não não respondeu

5 – Conseqüências do acidente para a comunidade:

- 51) Existe preocupação em consumir água do poço?
 sim não não respondeu
- 52) Existe preocupação com a possibilidade de desvalorização do imóvel?
 sim não não respondeu
- 53) Qual o seu sentimento do acidente? _____
- 54) Qual a pior conseqüência do acidente? _____
- 55) Houve intenção de mudar de bairro após o acidente?
 sim não não respondeu
- 56) Quais as mudanças ocorridas após o acidente? _____
- 57) Existem pesquisadores coletando água do poço?
 sim não não respondeu
- 58) Houve conseqüência para as plantas? sim não
- 59) Houve mudança de vida após o acidente? sim não
- 60) O que mudou na rotina diária após o acidente? _____
- 61) Que declaração você gostaria de fazer sobre o acidente? _____
-

5.1.2 Tratamento dado aos resultados dos questionários

Os questionários foram tratados de duas formas: uma primeira avaliação dos questionários foi feita calculando-se as respostas fornecidas em porcentagem e analisando-as por grupos, de acordo com seqüências das seções do questionário.

Na segunda parte, a percepção do acidente, por rua, foi avaliada através da transformação dos dados apurados com os questionários em matrizes utilizando-se o método descrito no *Manual for Urban Environmental Management* (1992), que foi adaptado para a presente situação. A técnica utilizada para a avaliação ambiental rápida de uma situação existente é dada por informações condensadas de variáveis ambientais dentro de uma forma que possa ser manejada. A avaliação ambiental do acidente foi feita através de questionários aplicados tanto aos moradores afetados diretamente pelo acidente quanto à vizinhança.

No presente trabalho, o objetivo da utilização desta técnica foi identificar, através de entrevistas, a percepção do acidente pela população. Esta avaliação foi feita a partir do mapa da região onde ocorreu o acidente, questionários aplicados e tabelas.

Nas tabelas são mostrados os resultados percentuais dos questionários, que foram os parâmetros utilizados para o desenvolvimento do estudo e que incluem: a identificação do entrevistado, o conhecimento anterior do problema, as doenças relacionadas aos contaminantes, a qualidade da água consumida pela população, o tipo de abastecimento de água fornecido à região, a presença de autoridades públicas na ocasião do acidente e as perdas associadas ao acidente.

O estudo é direcionado para identificar a percepção, as conseqüências e assistência após o acidente. As ferramentas utilizadas foram entrevistas de

campo com dia e hora oportunos para o entrevistado, visando a extração do maior número de informações possíveis sobre os parâmetros citados anteriormente. Em paralelo, foram coletadas informações externas à região para complementar os dados.

O próximo passo na metodologia para montar o perfil ambiental do acidente é a elaboração de matrizes que servirão para indicar quais áreas foram mais perceptivas ao acidente ocorrido em 1998. A elaboração foi feita de forma a compactar as principais informações do questionário em ítems, com os pesos dados da forma descrita abaixo.

Os parâmetros foram: características dos domicílios, informações sobre o acidente e perdas material e social associadas ao acidente.

Na matriz 1, na linha horizontal estão listados os ítems que se referem à identificação do problema: a forma de percepção (I), as perdas com o acidente (II), as preocupações relacionadas ao consumo de água de poço, as doenças associadas aos contaminantes (III), informações dos riscos de consumo de água contaminada (IV). No preenchimento da matriz 1 o peso 3 significa boa identificação dos problemas associados ao acidente, enquanto o peso 1 indica nenhuma identificação dos problemas relacionados ao acidente. E o preenchimento foi feito com os números abaixo:

- (I) - percepção alta (3); percebeu (2); não percebeu (1)
- (II) - perda grande (3); perda (2); nenhuma perda (1)
- (III) - água de qualidade (3); boa aparência (2); qualquer uma (1)
- (IV) - conhece (3); pouco conhecimento (2); nenhum (1)

Com relação à matriz 2, assistência à população, na linha horizontal estão listados os ítems: informações do risco de ingestão de água (1), abastecimento de água (II), presença do poder público, (III), monitoramento de água de poço (IV), esclarecimento das conseqüências do acidente (V) e

tempo para as primeiras providências (VI). No preenchimento da matriz 2 o maior peso (3) se refere à boa assistência prestada, enquanto o menor (1) a nenhuma assistência recebida. A distribuição dentro da matriz encontra-se abaixo:

- (I) - bastante (3); pouca (2); nenhuma (1)
- (II) - CEDAE e/ou poço avaliada (3) ;CEDAE (2); CEDAE e/ou poço sem avaliação (2); poço sem avaliação (1)
- (III) - mais de 2 (3); apenas 1 (2); nenhum (1)
- (IV) - Público (3); conta própria (2); distribuidora (2); não tem (1)
- (V) - bastante (3); poucas (2); nenhuma (1)
- (VI) - até 2 dias (3); 2 a 5 dias (2); mais de 5 dias (1); não respondeu (1)

Na matriz 3, conseqüências do acidente, na linha horizontal estão listados os itens: consumo de água de poço (I), perdas materiais (II), mudança de endereço (III), risco de doenças (IV). No preenchimento da matriz 3 o maior peso (3) foi dado aos locais onde as conseqüências do acidente foram mais sentidas, para o menor peso (1), onde passaram de forma imperceptível.

5.2 Coleta de campo/Metodologia analítica

5.2.1 Coleta das amostras para as análises físico-químicas

A escolha dos pontos de amostragem deu-se em função das informações relatadas no capítulo 4. Os 10 pontos de coleta escolhidos foram poços já existentes nas residências, devido à falta de recursos para se escavar poços de observação, e estão assinalados na figura 18.

As amostras de água subterrânea para determinação de BTEX, de nitrato e sulfato foram coletadas de acordo com as recomendações da EPA

(*Environmental Protection Agency*). Após a coleta, todas as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4 °C e transportadas ao laboratório.

Foram utilizadas técnicas distintas para cada tipo de poço. Nos poços tubulares com bomba abriu-se totalmente a torneira, deixando-se um fluxo de água constante jorrar durante 3 minutos, a fim de prevenir possíveis contaminações de tubos ou mangueiras e só então foi feita a amostragem. Nos poços do tipo cacimba, a coleta foi feita diretamente dentro do poço, a uma profundidade média de aproximadamente 50 cm (APHA, 1992).

5.2.2 Análise de BTEX

As amostras enviadas para análise de BTEX foram realizadas em 23 de fevereiro e 2 de agosto de 2000 no laboratório de meio ambiente da PETROBRAS/CENPES/DIQUIM/SEQUOR, e seguiu as metodologias da EPA sob os números 502.2, 503.1, 602 (EPA, 1993), que descrevem a preparação e a extração dos compostos orgânicos voláteis pelo processo conhecido por *Purge and Trap*, para que sejam quantificados por cromatografia gasosa com detetor de fotoionização.

Para a análise quantitativa de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) uma alíquota de 5 mL da amostra de água foi injetada e concentrada em um sistema *Purge and Trap*, e a separação dos componentes foi feita em coluna capilar com programação de temperatura por cromatografia em fase gasosa (CG). A detecção foi realizada por detetor de fotoionização (DFI) em série com detetor de ionização por chama (DIC). A quantificação, por padronização externa, foi baseada na resposta do DIF, utilizando-se uma curva de calibração com padrões (RESTEK – GRO 30069, lote A013200) contendo BTEX em níveis de concentração de 1; 5; 10; 25 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva de calibração apresentou coeficiente de correlação (r^2) na faixa de 0,9989 a 0,9994 para todos os compostos, sendo o limite de detecção de 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método seguiu os critérios de aceitação internacionais quanto à precisão e

exatidão. O critério de aceitação na checagem da curva de calibração baseia-se na verificação diária da resposta de todos os analitos, cuja variação deve ser inferior a 20%. No sistema *purge and trap* (P&T) uma alíquota de 5,0 mL de amostra de água é extraída e concentrada. O processo de extração por P&T consiste no borbulhamento de um gás inerte (hélio ultrapuro), a temperatura ambiente, através de uma amostra aquosa. Desta forma, os compostos voláteis são eficientemente transferidos da fase aquosa para a fase vapor. O vapor é carregado para uma pequena coluna recheada de material adsorvente (*trap*), onde os componentes são retidos. Após o término da purga, o *trap*, é aquecido sob fluxo de hélio, proporcionando a dessorção dos analitos que são imediatamente transferidos para o cromatógrafo a gás por meio de uma linha de transferência aquecida a 100° C. As condições cromatográficas da análise bem como do sistema *Purge and Trap* encontram-se na tabela 11.

Tabela 11 - Condições cromatográficas para determinação de BTEX em água de poço.

Sistema Purge and Trap O.I. 4560	
Tempo de purga	11 minutos
Trap	Tenax CG
Tempo de dessorção	4 minutos
Temperatura de dessorção	200 °C
Cromatógrafo DFI/DIC	HP5890 II
Coluna	DG - 624, 75m x 0,53mm, 3,0 µm de espessura de filme (J&W)
Temperatura da coluna	30°C (1min); 5°C/min até 100°C; 8°C/min até 220 °C
Gás de arraste	Hélio, 10 ml/min
Temperatura DFI	220 °C
Temperatura do DIC	250 °C
Temperatura da linha de transferência	100 °C

5.2.3 Análise dos Parâmetros Físico-químicos

5.2.3.1 Análise de nitrato, sulfato e Fe²⁺

As amostras para quantificação de nitrato e sulfato e Fe²⁺ foram coletadas em 4 de fevereiro e 11 de agosto de 2001, sendo as análises realizadas em 9 de fevereiro e 16 de agosto de 2001 no laboratório de Química Analítica da Universidade Federal Fluminense (UFF) e seguiram as

metodologias descritas pelo *Standart Methods* (APHA, 1992), onde a determinação de nitrato e sulfato foi feita por cromatografia de íons, com detector condutimétrico, utilizando cromatógrafo Shimadzu, modelo LO10AD; e a determinação de Fe^{2+} por espectrofotometria, empregando-se o-fenantrolina como agente cromogênico, utilizando-se espectrofotômetro Beckman, modelo DU-65.

5.2.3.2 Análise de pH, Temperatura, Condutividade, Potencial Químico, Turbidez e Oxigênio Dissolvido

Para a determinação de pH, temperatura, condutividade, potencial químico, turbidez e oxigênio dissolvido realizada no campo, em 4 de fevereiro e 11 de agosto de 2001, utilizou-se uma sonda multielementar, Hidrolab modelo 6020. Esta sonda mede os parâmetros através de eletrodos com a vantagem de medidas diretas em campo, pela sua introdução no interior do poço. No caso de poços tubulares, a retirada do cano da bomba de sucção de água subterrânea permite a introdução da sonda.

5.3 Modelagem computacional

Os dados de campo disponíveis, referentes à hidrogeologia local, foram apenas os fornecidos pela distribuidora (HIDROPLAN, 1999) e estão listados na tabela 12. A litologia da área, segundo relatório HIDROPLAN (1999), é monótona e permite assumir que o aquífero é homogêneo para a área de interesse deste trabalho. O aquífero foi assumido como sendo isotrópico. A extensão da pluma é da ordem de 83,85 m².

Tabela 12 – Sumário dos parâmetros hidrogeológicos (HIDROPLAN, 1999).

Parâmetros	Mínimo	Máximo
Gradiente hidráulico	0,03%	1%
Condutividade hidráulica (cm s⁻¹)	1,43 x 10 ⁻⁵	2,98 x 10 ⁻⁵
Porosidade efetiva para o fluxo	3%	12%
Velocidade linear média (cm dia⁻¹)	0,03	0,21

A potenciometria local indica um fluxo da água subterrânea para o sul, com as linhas equipotenciais apresentando-se aproximadamente sob orientação leste-oeste. A condutividade hidráulica foi determinada a partir de realização de três *Slug* testes (HIDROPLAN, 1999).

Os dados de dispersão, adsorção foram extraídos da literatura (BEDIENT *et al.*, 1999), com base em sítios com características semelhantes.

Para simulação do transporte de contaminante os valores de dispersividade longitudinal, transversal e vertical foram obtidos a partir das equações 19, 20 e 21 (GELHAR, 1986). Segundo GELHAR (1986), a dispersividade longitudinal pode ser estimada como um valor de 10% do comprimento da pluma.

$$\alpha_x = 0,10 L_p \quad (19)$$

$$\alpha_y = 0,10 \alpha_x \quad (20)$$

$$\alpha_z = 0,010 \alpha_x \quad (21)$$

Os valores de biodegradação considerados foram os valores médios de aceptores de elétron sugeridos por NEWELL (1997) e também são apresentados na tabela 13. O fator de retardo considerado foi igual a 1, o que significa velocidade dos contaminantes igual a da água subterrânea.

Tabela 13 – Valores médios de aceptores de elétron sugerido pelo manual do BIOSCREEN (NEWELL, 1997).

Aceptor de elétron	Concentração (mg L⁻¹)
oxigênio dissolvido	5,8
Nitrato	6,3
Sulfato	24,6
metano	7,2
Fe ²⁺	16,6

5.3.1 Aplicação do modelo computacional BIOSCREEN

Foram feitas três simulações aplicando o modelo BIOSCREEN. Com as simulações 1 e 2 foi feita uma tentativa de reproduzir as concentrações de BTEX à época do acidente. A simulação 3 imagina um cenário onde ocorre um acidente com TAS no Município de Itaguaí. Esta simulação foi feita na tentativa de avaliar, de acordo com a área modelada e o tempo de vazamento, que pontos de captação de água podem ser atingidos pela pluma de contaminantes.

5.3.1.1 Primeira simulação

A simulação 1 foi uma tentativa de reproduzir as concentrações de BTEX à época do acidente a partir dos dados de campo. Os dados hidrogeológicos e de biodegradação utilizados nesta simulação estão listados nas tabelas 12 e 13. A área modelada, de 62 m de comprimento por 30,5 m de largura abrange os pontos atingidos pelo vazamento, incluindo o primeiro ponto de captação, a 30 m da fonte de contaminação. A partir do comprimento da pluma, $L_p = 62$ m (200 ft) e das equações 19, 20 e 21, foram calculadas: a dispersividade longitudinal, $\alpha_x = 6,2$ m (20 ft), a dispersividade transversal, $\alpha_y = 0,6$ m (2 ft) e a dispersividade vertical, $\alpha_z = 0,06$ m (0,02 ft). Os dados da fonte foram estimados segundo as informações da HIDROPLAN (1999), que após bombeamento da fase livre de gasolina, reportou uma

concentração residual de BTEX no poço de monitoramento mais próximo da fonte de $16,6 \text{ mg L}^{-1}$ e tamanho 15 m^2 . A figura 19 mostra a entrada dos dados listados acima para a aplicação do modelo BIOSCREEN na primeira simulação.

5.3.1.2 Segunda simulação

Na simulação 2 foi feita uma calibração do modelo BIOSCREEN na tentativa de reproduzir as concentrações de BTEX à época do acidente. Os dados hidrogeológicos (tabela 12) e de biodegradação (tabela 13), a área modelada ($62 \text{ m} \times 30,5 \text{ m}$) e dados fonte ($16,6 \text{ mg L}^{-1}$.BTEX) foram os mesmos utilizados na simulação 1. Nesta simulação foram variados os dados de dispersão e a área da fonte foram superestimados. Os valores usados foram: dispersividade longitudinal, $\alpha_x = 96 \text{ m}$ (306 ft), dispersividade transversal, $\alpha_y = 9,6 \text{ m}$ (30,6 ft) e dispersividade vertical, $\alpha_z = 0,96 \text{ m}$ (0,3 ft) e 150 m^2 para a área da fonte. A figura 20 mostra a entrada dos dados listados acima para a aplicação do modelo BIOSCREEN para a segunda simulação.

5.3.1.3 Terceira simulação

A simulação 3 foi feita na tentativa de avaliar, de acordo com a área modelada e o tempo de vazamento, que pontos de captação de água poderiam ser atingidos por uma pluma de contaminantes, em caso de vazamento de combustível em um dos TAS instalados no Município de Itaguaí. Nesta simulação foram considerados: a área modelada, 60 m (300 ft) $\times 30,5 \text{ m}$ (120 ft); tempo de 2 anos após o início do vazamento; a área da fonte de contaminação, 15 m^2 , e a velocidade da pluma de contaminantes, 8 m ano^{-1} (26 ft ano^{-1}). O valor da velocidade da pluma, dez vezes maior que o calculado com os parâmetros de campo, serve como segurança para as fontes de captação, e/ou possíveis variações de mudança de local, dentro do Município de Itaguaí. A partir do comprimento da pluma, $L_p = 100 \text{ m}$ (330 ft),

e das equações 19, 20 e 21 foram obtidos os valores para: dispersividade longitudinal $\alpha_x = 10,0$ m (33 ft), dispersividade transversal $\alpha_y = 1,0$ m (3,3 ft) e dispersividade vertical $\alpha_z = 0,1$ m (0,3 ft). Em relação à concentração de BTEX da fonte, o valor adotado corresponde à solubilidade dos compostos na água que é de 164 mg L^{-1} . Este valor foi extraído de BROST *et al.* (2000), pois não foi encontrado na literatura o valor correspondente à solubilidade da gasolina brasileira que, devido à adição de etanol à sua composição, faz com que o valor de sua solubilidade seja maior que o produto puro. Não houve consideração de fase livre pois, como já foi comentado anteriormente, a sua velocidade só pode ser determinada de forma indireta, considerando-se o acompanhamento de entrada e saída de gasolina no posto e a chegada da fase livre em um ponto de captação. A figura 21 mostra a entrada dos dados listados acima para a aplicação do modelo BIOSCREEN para a segunda simulação.

Nas figuras 19, 20 e 21 são mostrados todos os dados de entrada necessários para a utilização do modelo BIOSCREEN nas três simulações, respectivamente. Acionando-se as teclas “*RUN CENTERLINE*” e “*RUN ARRAY*” são obtidos os resultados do modelo.

BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System

Air Force Center for Environmental Excellence

Version 1.4

Keesler AFB

SWMU 66

Run Name

Data Input Instructions:

115
↑ or
0,02

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

1. HYDROGEOLOGY

Seepage Velocity*	Vs	2,6	(ft/yr)
or		↑	
Hydraulic Conductivity	K	3,0E-05	(cm/sec)
Hydraulic Gradient	i	0,01	(ft/ft)
Porosity	n	0,12	(-)

2. DISPERSION

Longitudinal Dispersivity	alpha x	20,0	(ft)
Transverse Dispersivity*	alpha y	2,0	(ft)
Vertical Dispersivity*	alpha z	0,0	(ft)
or		↑	
Estimated Plume Length	Lp	280	(ft)

3. ADSORPTION

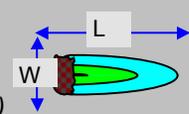
Retardation Factor*	R	1,0	(-)
or		↑	
Soil Bulk Density	rho	1,7	(kg/l)
Partition Coefficient	Koc	38	(L/kg)
FractionOrganicCarbon	foc	5,7E-5	(-)

4. BIODEGRADATION

1st Order Decay Coeff*	lambda	2,0E-1	(per yr)
or		↑	
Solute Half-Life	t-half	0,15	(year)
or Instantaneous Reaction Mode.			
Delta Oxygen*	DO	5,8	(mg/L)
Delta Nitrate*	NO3	6,3	(mg/L)
Observed Ferrous Iron*	Fe2+	0	(mg/L)
Delta Sulfate*	SO4	24,6	(mg/L)
Observed Methane*	CH4	7,2	(mg/L)

5. GENERAL

Modeled Area Length*	200	(ft)
Modeled Area Width*	100	(ft)
Simulation Time*	2	(yr)



6. SOURCE DATA

Source Thickness in Sat.Zone* 10 (ft)

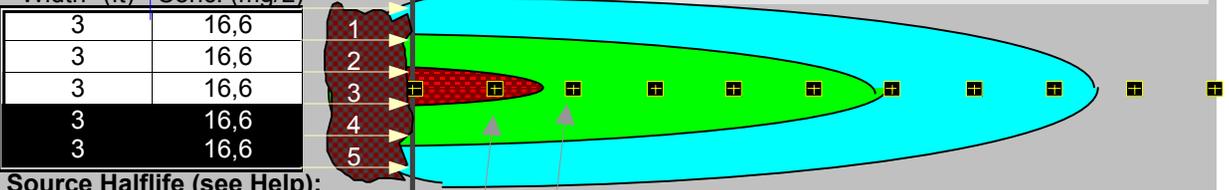
Source Zones:

Width* (ft)	Conc. (mg/L)*
3	16,6
3	16,6
3	16,6
3	16,6
3	16,6

Source Halflife (see Help):

>1000	>1000	(yr)
Inst. React.	↑	1st Order
Soluble Mass	2000	(Kg)
In Source NAPL, Soil		

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



View of Plume Looking Down

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

7. FIELD DATA FOR COMPARISON

Concentration (mg/L)	16,6					,5				,001	
Dist. from Source (ft)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

RUN CENTERLINE

RUN ARRAY

Help

Recalculate This Sheet

View Output

View Output

Paste Example Dataset

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

BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System

Air Force Center for Environmental Excellence

Version 1.4

Keesler AFB

SWMU 66

Run Name

Data Input Instructions:

115
↑ or
0,02

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

1. HYDROGEOLOGY

Seepage Velocity*	Vs	2,6	(ft/yr)
or		↑	
Hydraulic Conductivity	K	3,0E-05	(cm/sec)
Hydraulic Gradient	i	0,01	(ft/ft)
Porosity	n	0,12	(-)

2. DISPERSION

Longitudinal Dispersivity	alpha x	20,0	(ft)
Transverse Dispersivity*	alpha y	2,0	(ft)
Vertical Dispersivity*	alpha z	0,0	(ft)
or		↑	
Estimated Plume Length	Lp	280	(ft)

3. ADSORPTION

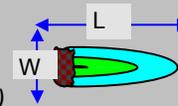
Retardation Factor*	R	1,0	(-)
or		↑	
Soil Bulk Density	rho	1,7	(kg/l)
Partition Coefficient	Koc	38	(L/kg)
FractionOrganicCarbon	foc	5,7E-5	(-)

4. BIODEGRADATION

1st Order Decay Coeff*	lambda	2,0E-1	(per yr)
or		↑	
Solute Half-Life	t-half	0,15	(year)
or Instantaneous Reaction Mode.			
Delta Oxygen*	DO	5,8	(mg/L)
Delta Nitrate*	NO3	6,3	(mg/L)
Observed Ferrous Iron*	Fe2+	0	(mg/L)
Delta Sulfate*	SO4	24,6	(mg/L)
Observed Methane*	CH4	7,2	(mg/L)

5. GENERAL

Modeled Area Length*	200	(ft)
Modeled Area Width*	100	(ft)
Simulation Time*	2	(yr)



6. SOURCE DATA

Source Thickness in Sat.Zone* 10 (ft)

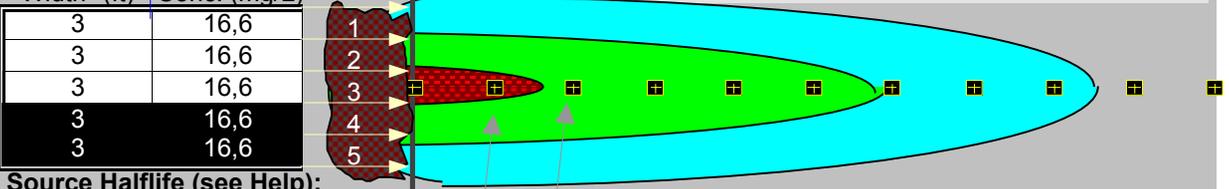
Source Zones:

Width* (ft)	Conc. (mg/L)*
3	16,6
3	16,6
3	16,6
3	16,6
3	16,6

Source Halflife (see Help):

>1000	>1000	(yr)
Inst. React.	↑	1st Order
Soluble Mass	2000	(Kg)
In Source NAPL, Soil		

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



View of Plume Looking Down

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

7. FIELD DATA FOR COMPARISON

Concentration (mg/L)	16,6					,5				,001	
Dist. from Source (ft)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200

8. CHOOSE TYPE OF OUTPUT TO SEE:

RUN CENTERLINE

RUN ARRAY

Help

Recalculate This Sheet

View Output

View Output

Paste Example Dataset

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

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Contaminação por BTEX e qualidade da água de poço consumida pela população

Na tabela 14 é apresentada a concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas amostragens realizadas em dois períodos sazonais, a primeira no período chuvoso (mês de fevereiro/2000) e a segunda no período seco (mês de agosto/2000), em 10 poços de captação. Na primeira amostragem (tabela 14) pode-se verificar que somente nos poços da Floricultura e da Rua 38/lote 8 foram encontradas concentrações de BTEX acima do recomendado pela Portaria 1469/2000, do Ministério de Saúde, à exceção do etilbenzeno. Na Segunda amostragem (tabela 14) observa-se que, à exceção do benzeno, as concentrações dos demais hidrocarbonetos monoaromáticos encontram-se dentro dos limites permitidos pela legislação federal (Ministério da Saúde, 2000). As concentrações de benzeno nos dois poços (Floricultura e da Rua 38/lote 8) estão cerca de cem vezes acima do valor máximo permitido de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, indicando que a qualidade da água está inadequada para o consumo humano, representando um grave risco para a população que a consome, devido à exposição ao desenvolvimento de doenças do sistema nervoso central ou leucemia (CORSEUIL,1997; MENDES 1993), mesmo após terem decorrido dois anos do acidente.

Tabela 14 - Concentração de BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$) em amostras de água de poço do Bairro Brisa Mar, Itaguaí – RJ, nos meses de fevereiro e agosto de 2000.

Pontos de coleta	Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Xileno (m+p) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Xileno-o ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Floricultura (Fevereiro)	398	524	142	765	432
(Agosto)	521	17,0	3,20	17,0	17,0
R 38/lote 8 (Fevereiro)	271	451	146	564	322
(Agosto)	509	14,0	3,20	18,0	85,0
R 38/lote 7 (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
R 38/lote 7 (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
R 38/lote 11 (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
R 37/lote 23 (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
R 37/lote 25 (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cerâmica (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ao lado do posto (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
R 37/lote 16 (Fevereiro)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
(Agosto)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Portaria 1469/2000 (Ministério da Saúde) VMP	5	170	200	300	O valor anterior é para os três isômeros

LD – Limite de detecção. VMP - valor máximo permitido.

Analisando a tabela 7 observa-se que, logo após o bombeamento do produto em fase livre, a concentração de BTEX estava abaixo da concentração mínima detectada pelo método analítico utilizado para avaliar a qualidade da água de poço do bairro, à exceção do poço de monitoramento (PM-02) instalado próximo à zona da fonte de contaminação, onde a concentração elevada de BTEX ($16,6 \text{ mg L}^{-1}$) indica a presença de gasolina em fase livre (tabela 5). Segundo MACKAY (1989), pode-se assumir que ainda há produto em fase livre quando a concentração de BTEX está acima de 10% da solubilidade específica, que é de $6,8 \text{ mg L}^{-1}$, o que caracteriza que a área deve ser monitorada, pois os poços de captação localizados na direção do fluxo ainda receberão os contaminantes dissolvidos devido aos efeitos dos fenômenos de transporte.

Analisando os resultados da tabela 8 observa-se que os teores de BTEX no poço de monitoramento 2 (PM-02) diminuíram com relação ao período de junho/1998. Isto provavelmente foi devido ao período sazonal desta coleta, ou seja, em época de cheia (abril/1999), que provoca a diluição dos contaminantes. Isto pode ser observado também na tabela 9, onde a coleta das amostras foi realizada em período sazonal de seca (agosto/1999), que ocasiona um rebaixamento do nível de água subterrânea levando a um aumento no teor de BTEX.

Nas tabelas 7, 8 e 9 também pode-se observar que no primeiro ponto de captação de água subterrânea (floricultura) os níveis de contaminação foram aumentando com o tempo. Como foi relatado anteriormente, neste ponto há um grande bombeamento de água, o que acelera a velocidade de fluxo dos contaminantes.

Comparando-se os valores obtidos para BTEX em 2000 (tabela 14) com os resultados de 1998/1999 (tabelas 7, 8 e 9) obtidos pela HIDROPLAN, fica comprovado que no primeiro ponto de captação de água subterrânea (floricultura) os níveis de contaminação foram aumentando com o tempo devido ao aumento da velocidade de fluxo dos contaminantes pelo bombeamento freqüente e

também por ser o primeiro ponto de captação no caminho da pluma de contaminante. Este raciocínio pode ser estendido para o poço da Rua 38/lote 8, um lote depois da floricultura.

Quando se comparam as concentrações de benzeno com relação ao fator sazonal, observa-se que a concentração de benzeno no período chuvoso é menor que no período de seca. Isto se deve, provavelmente, ao aumento do volume de água no lençol freático no período de chuvas. Comparando as concentrações de BTEX do poço da Rua 38/lote 8 (tabela 14 – agosto/2000), com o do poço da Rua 38/lote 27 (tabela 8 – junho/1998), ambos localizados na mesma rua, um em frente ao outro, foi observado que, à exceção do benzeno, houve uma diminuição da concentração de aproximadamente 97% para todos os outros hidrocarbonetos. Enquanto, que a diminuição da concentração do benzeno foi de apenas 35%. Embora haja muita controvérsia sobre a biodegradabilidade de benzeno sob condições anaeróbicas, em presença de nitrato, no presente estudo isto foi confirmado, ou seja, o benzeno foi resistente à biodegradação já que requer condições aeróbicas para sua degradação com nitrato como acceptor de elétron (HUTCHINS, 1991; BORDEN *et al*, 1995; MORGAN, 1993).

6.2 Qualidade da água – Parâmetros físico-químicos

Na tabela 15 estão descritos alguns parâmetros físico-químicos avaliados em amostras de água de poço do Bairro Brisa Mar, Itaguaí – RJ, entre os recomendados pelo Ministério da Saúde (Portaria 1469/2000), destacando-se: pH, turbidez, sulfato, nitrato e ferro total. Em relação ao pH, todos os poços encontram-se abaixo do limite mínimo recomendado, o que confere uma característica ácida a estas águas de poço. Como a localização dos poços está próxima às fossas, a presença de poluição orgânica pode estar provocando esta diminuição do pH, o que pode acarretar corrosão das tubulações, diminuindo sua vida útil, e no caso de tubulações de ferro ou outro material metálico, há a possibilidade de contaminação de água com metais dissolvidos, principalmente ferro, zinco, cobre e chumbo.

Quanto à turbidez, somente três poços apresentaram valores acima do recomendado pela Portaria, destacando-se o poço da R 38/lote 8 com um valor 15 vezes maior, o que representa alto teor de sólidos dissolvidos. Os teores de sulfato encontram-se bem abaixo do valor recomendado.

Com relação ao ferro a Portaria 1469/2000 estabelece somente ferro total. Quando se compara este valor com os de Fe^{2+} obtidos neste trabalho, somente o poço citado anteriormente (R 38/lote8) tem valor superior, mas não existe mal associado a concentrações elevadas de ferro, exceto em concentrações muito elevadas, o que não ocorre no presente caso.

Seguindo-se a Portaria Federal com relação à contaminação por nitrato, as concentrações de quatro dos dez poços avaliados (poços R 38/lote11, R 37/lote 25, Cerâmica e ao lado do posto responsável pelo vazamento) estão com teores acima do permitido que é de 10 mg L^{-1} (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000), tabela 14. O poço da residência ao lado do posto, foram encontrados $53,3 \text{ mg L}^{-1}$ (fevereiro/2001) e $22,2 \text{ mg L}^{-1}$ (agosto/2001) de nitrato, um teor cinco vezes e duas vezes maior do que o máximo permissível, respectivamente, o que indica condições higiênico-sanitárias insatisfatórias na região. Estas condições representam um risco elevado para a população, principalmente para crianças e pessoas idosas que consomem esta água, e que estão sujeitas ao desenvolvimento de doenças como a metemoglobinemia (ALABURDA *et al*, 1998; AIRES *et al*, 1999).

6.3 Avaliação de possível ocorrência do fenômeno de biorremediação natural ou intrínseca

Na tentativa de discutir a ocorrência de biorremediação natural, deve-se avaliar em conjunto as tabelas 7, 8, 9, 14 e 15.

Tabela 15 - Parâmetros físico-químicos avaliados em amostras de água de poço do Bairro Brisamar, Itaguaí – RJ.

Pontos de coleta	OD (mg L ⁻¹)	OD %	pH	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Fe(II) (mg L ⁻¹)	T (°C)	Cond. (μS cm ⁻¹)	Turb. (NTU)	Φ (mV)
Floricultura										
(Fevereiro)	1,9	24	4,6	8,1	5,8	0,12	26,0	9,3	0,0	474
(Agosto)	2,0	32	5,5	4,3			26,2	8,6	0,0	505
R 38/lote 8										
(Fevereiro)	3,2	41	5,2	1,1	13	1,2	25,9	11	75,2	426
(Agosto)	4,2	37	5,3	0,5			24,8	9,8	68,8	485
R 38/lote 7										
(Fevereiro)	1,6	12	4,9	5,5	15	0,12	26,7	9,5	12,0	375
(Agosto)	1,9	25	5,9	3,0			25,2	9,5	10,9	436
R 38/lote 7										
(Fevereiro)	3,4	41	5,8	8,1	5,8	0,16	27,0	11	15,6	463
(Agosto)	4,2	37	5,6	4,7			25,8	11	17,6	486
R 38/lote 11										
(Fevereiro)	4,2	51	5,2	17	23	0,13	25,7	7,5	0,0	473
(Agosto)	4,3	54	5,6	11			24,9	8,6	0,0	503
R 37/lote 23										
(Fevereiro)	2,5	33	5,4	7,9	13	0,12	28,6	11	0,0	415
(Agosto)	3,2	36	5,6	4,5			27,2	11	0,0	452
R 37/lote 25										
(Fevereiro)	3,5	43	4,9	39	13	0,10	26,5	14	0,0	480
(Agosto)	4,8	55	5,1	20			26,0	13	0,0	512
Cerâmica										
(Fevereiro)	2,4	29	4,5	29	11	0,09	29,2	12	0,0	592
(Agosto)	3,3	37	5,0	16			25,6	13	0,0	612
Lado posto										
(Fevereiro)	2,2	27	4,7	53	4,9	0,09	28,3	11	0,0	500
(Agosto)	2,7	36	5,1	22			26,0	9,8	0,0	514
R 37/lote 16										
(Fevereiro)	2,73	33,3	6,13	1,81	20,7	0,11	28,4	26,8	0,0	393
(Agosto)	3,03	39,2	5,25	0,69			26,0	26,0	0,0	463
Portaria 1469/2000 (Ministério da Saúde) VMP	-	-	6 a 9	10	250	0,3*	-	-	5	-

OD – oxigênio dissolvido T – temperatura Cond. – condutividade
 Turb. – turbidez Φ - Potencial químico
 VMP - valor máximo permitido.

*** Ferro total**

Os resultados dos parâmetros físico-químicos da água de poço da primeira e segunda amostragem realizadas no período chuvoso (mês de fevereiro) e no período seco (mês de agosto) de 10 poços de captação mostram que as águas subterrâneas são ácidas, com pH variando entre 4,0 e 6,0. Comparando-se o pH à produção de dióxido de carbono como produto da biodegradação, estes valores

estão coerentes com os relatados na literatura que citam intervalo de pH entre 4,7 e 5,8 (BORDEN *et al*, 1995). Quanto aos aceptores de elétron (oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato), observa-se que os teores de oxigênio dissolvido (2 – 4 mg L⁻¹) e sulfato (5 – 22 mg L⁻¹) encontram-se em níveis moderados. Os teores de nitrato encontram-se também em níveis moderados (1 – 8 mg L⁻¹), à exceção das águas dos poços R 38/lote 11, R 37/lote 25, Cerâmica e ao lado do posto, onde os teores variam de 17 a 53 mg L⁻¹.

Quase todos os hidrocarbonetos de petróleo são biodegradáveis sob condições aeróbicas. O oxigênio é um co-substrato que pode iniciar o mecanismo de biodegradação e, depois de iniciado o metabolismo, pode também funcionar como acceptor de elétron para a geração de energia. Porém, a maior limitação da biodegradação aeróbica na subsuperfície é a baixa solubilidade do oxigênio em água. Em altas concentrações de hidrocarboneto, a biodegradação aeróbica pode não ser suficiente para degradá-los completamente. As bactérias aeróbicas facultativas podem transferir-se do metabolismo aeróbico para redução com nitrato quando o oxigênio está em concentração muito baixa (1 mg L⁻¹), o que foi observado neste sítio (tabela 15). Portanto, o benzeno resistiu à biodegradação já que requer condições aeróbicas para sua degradação com nitrato como acceptor de elétron (BORDEN *et al*, 1995).

Na tabela 15, os potenciais químicos relativamente altos indicam que o ambiente é oxidante, comprovado também pelos teores de oxigênio dissolvido e nitrato, o que favorece a biorremediação intrínseca.

Analisando em conjunto as concentrações de BTEX, oxigênio dissolvido e nitrato, pode-se concluir que pode estar ocorrendo atenuação natural (biorremediação intrínseca) pelos processos aeróbicos/anaeróbicos devido a inexistência de qualquer outro processo de restauração da qualidade da água subterrânea e do solo na região. Os teores de sulfato são relativamente altos, indicando que este acceptor não foi utilizado no processo de biodegradação e, por este motivo, a sua concentração não foi determinada na segunda amostragem.

Os teores de Fe^{2+} ($< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$), muito baixos, indicam que nesses poços provavelmente há ausência de Fe^{3+} .

6.4 Avaliação da percepção da população residente no bairro com relação ao acidente

Na análise de informações relacionadas a um acidente ao meio ambiente alguns aspectos devem ser levados em consideração, tais como: o problema, causas e conseqüências do acidente, metas ambientais e gerenciamento das ações corretivas. Esta análise deve permitir ao governo local e outros agentes priorizar as suas metas à luz dos recursos disponíveis. Esta abordagem geral multidimensional de um perfil ambiental não somente define a situação presente, mas também serve de guia para os diferentes Conselhos no processo de tomada de decisão.

6.4.1 Característica dos domicílios

Na tabela 16, primeira seção do questionário, estão sumarizadas as características gerais dos moradores e respectivos domicílios.

Analisando a tabela 16, observa-se que o local é uma área basicamente residencial, imóvel próprio, onde a maior parte da população é composta por crianças e idosos, com baixa escolaridade e que utilizam o solo como parte de sua subsistência, confirmado pelo Censo 2000 (IBGE, 2001).

Tabela 16 - Características dos domicílios.

Características	Totalização
Imóvel	24% comercial 76% residencial
Locação do imóvel	28,5% alugado 71,5% próprio
Grau de instrução do chefe da família	14% 2º grau 53% 1º grau 33% pouca escolaridade
Presença de crianças e/ou idosos	19% criança 9,5% idoso 62% criança e idoso 9,5% nenhum dos dois
Utilização do solo	48% hortas 28% árvores frutíferas 24% não utilizam

6.4.2 Percepção da população quanto ao acidente

Na tabela 17, segunda seção do questionário, estão sumarizadas as formas de percepção da população ao acidente.

Analisando a tabela 17, observa-se que a população local desconhecia este tipo de acidente (vazamento de TAS) e que o acidente foi percebido através do forte cheiro de gasolina que emanava dos poços de captação de água. Isto corresponde a 66% dos entrevistados. Com base no questionário, pode-se verificar que 95% da população desconhecem os riscos de doenças associadas aos contaminantes (BTEX) provenientes do derramamento de gasolina dissolvida na água de poço.

Tabela 17 - Percepção do acidente.

Características	Totalização
Percepção da presença da gasolina na água	9,5% visualmente 28,5% visualmente/cheiro 38% cheiro 24% não perceberam
Tempo de chegada dos representantes da distribuidora	24% não responderam 76% uma semana
Conhecimento de doenças associadas aos contaminantes	95% não conhece 5% algum conhecimento
Risco de doença associado ao consumo de água de poço	81% não associam 19% alguma associação
Conhecimento anterior do acidente	100% desconhecia
Poços contaminados reutilizados	84% reutilizados 16% permanece lacrado

6.4.3 Assistência à população

Na tabela 18, terceira seção do questionário, estão sumarizadas as formas de assistência à população afetada pelo acidente.

Analisando a tabela 18, verifica-se que não houve divulgação do acidente pelos meios de comunicação. De acordo com o resultado do questionário ficou comprovado que embora o poder público (FEEMA) tenha ido ao local, a população registrou somente a presença da distribuidora responsável pelo TAS, que não informou sobre o risco de doenças associadas ao consumo de água contaminada por BTEX. A canalização de abastecimento público de água instalada na época do acidente e gerenciada pela CEDAE, apesar de não ser percebida pela população, foi uma imposição da FEEMA à distribuidora para minimizar as conseqüências do acidente.

Tabela 18 - Assistência à população.

Características	Totalização
Tipo de abastecimento de água	58% poço/CEDAE 14% CEDAE 28% poço
Presença do poder público/representante da distribuidora na ocasião do acidente	9,5% FEEMA 90,5% representante da distribuidora
Informações dadas Sobre o risco de doenças	14% pouca informação 86% nenhuma informação
Divulgação do acidente nos meios de comunicação	100% nenhuma divulgação

6.4.4 Conseqüências do acidente

Na tabela 19, quarta seção do questionário, estão sumarizadas as conseqüências do acidente segundo o relato da população afetada.

Analisando a tabela 19, observa-se que 61% da população estão cautelosos em consumir água de poço. 62% preocupam-se com perdas materiais, tal como a desvalorização do imóvel. Pelo questionário não ficou definido se o acidente é a causa principal para que a população tivesse a intenção de mudar de bairro, já que tecnicamente 50% não desejam mudar de endereço. De acordo com o questionário, as maiores preocupações após o acidente estão relacionadas à presença de estranhos no Bairro e ao risco de incêndio ou explosões.

Tabela 19 - Conseqüências do acidente:

Características	Totalização
Preocupação com o consumo de água	19% nenhuma preocupação 61% estão cautelosos 20% não consomem água de poço para beber
Preocupação com perdas materiais (desvalorização do imóvel)	62% se preocupam 38% nenhuma preocupação
Mudança de bairro	52% não desejam mudar 48% desejam mudar
Preocupações após o acidente	28,5% nenhuma 71,5% presença de estranhos no bairro, observação da água para consumo, medo de incêndios ou explosões

6.4.5 Medidas mitigadoras

Na tabela 20, quinta seção do questionário, estão sumarizadas as medidas mitigadoras do acidente segundo o relato da população afetada.

Tabela 20 - Medidas mitigadoras

Características	Totalização
Indenização aos domicílios afetados pela contaminação	65% não responderam 35% ação na justiça
Assistência médica preventiva / avaliação	100% não recebeu
Esclarecimento sobre o monitoramento da água de poço	24% nenhum monitoramento 76% nenhuma informação

Pelos dados da tabela 20 pode-se observar que não houve nenhuma medida mitigadora efetiva, já que ninguém recebeu assistência médica.

Nenhuma informação dada pela população indicou que a distribuidora prestou algum esclarecimento quando implantou os poços de monitoramento.

6.4.6 Identificação do problema, matriz 1.

Após consolidar as principais informações de cada seção do questionário, formatado em Tabelas (tabelas 16 a 20) foi montada a matriz 1 onde o preenchimento foi feito por rua com os respectivos pesos descritos no item 5.3 (capítulo 5) quanto à percepção do problema. O somatório de pesos de cada ponto onde foi aplicado o questionário para cada rua mostra o resultado da identificação do problema por rua. Na tabela 21 é mostrada a matriz 1.

Comparando-se os valores obtidos para as ruas do bairro em questão, pode-se observar que apenas na Rua 38 houve conscientização dos problemas associados ao acidente. Isto deve estar relacionado ao fato de que nesta rua estão localizados todos os poços contaminados com gasolina na fase livre. Como o acidente atingiu a Rua 38, mas pela direção do fluxo da água subterrânea poderia atingir a Rua Transversal e como também houve estudos por parte da Distribuidora nesta rua, pode-se concluir pela matriz 1 que na Rua Transversal o problema foi identificado enquanto que na Rua 37, onde não houve nenhum estudo nem assistência o acidente não foi nem identificado.

Tabela 21 - Matriz 1. Identificação do Problema.

	(I) Percepção da contaminação	(II) Perda com o acidente	(III) Preocupação com o consumo de água de poço	(IV) Associação de doença ao consumo de água	TOTAL
RUA 37					
<i>Lote 12</i>	1	1	1	1	4
<i>Lote 15</i>	3	1	2	1	7
<i>Bar</i>	1	2	1	1	5
<i>Lote 25</i>	1	1	1	2	5
<i>Lote 23</i>	3	2	2	2	9
<i>Mecânica</i>	2	2	1	1	6
<i>Lote 7</i>	1	1	1	1	4
TOTAL					40
RUA 38					
<i>Floricultura</i>	3	3	1	3	10
<i>Lote 27</i>	3	2	2	2	9
<i>Lote 7</i>	3	3	2	3	11
<i>Lote 8</i>	2	3	2	3	10
<i>Lote 12</i>	3	1	2	2	8
<i>Lote 7 (2)</i>	3	3	2	2	10
<i>Lote 25</i>	3	2	2	2	9
TOTAL					67
RUA TRANSVERSAL					
<i>Lote 13</i>	3	3	2	2	10
<i>Lote 8</i>	3	1	2	1	7
<i>Lote 21</i>	1	2	1	1	5
<i>Lote 28</i>	3	1	1	1	6
<i>Lote 13</i>	1	2	1	1	5
<i>Lote 25</i>	1	1	2	2	6
<i>Lote 7</i>	3	2	1	1	7
TOTAL					46

Nota: (I) - percepção alta (3); percebeu (2); não percebeu (1)
 (II) - perda grande (3); perda (2); nenhuma perda (1)
 (III) - água de qualidade (3); boa aparência (2); qualquer uma (1)
 (IV) - conhece (3); pouco conhecimento (2); nenhum (1)

6.4.7 Assistência à população

Após consolidar as principais informações de cada seção do questionário formatado em tabelas (tabela 16 a 20) foi montada a matriz 2 onde o preenchimento foi feito por rua com os respectivos pesos descritos no item 5.3 (capítulo 5) quanto à assistência à população. O somatório de pesos de cada ponto onde foi aplicado o questionário, para cada rua, mostra o resultado da identificação do problema por rua. Na tabela 22 é mostrada a matriz 2.

Comparando-se os valores obtidos para as ruas do bairro em questão, observa-se que a assistência ministrada pela Distribuidora ocorreu apenas na Rua 38, onde os poços de captação de água foram contaminados por gasolina na fase livre. Como não houve nenhuma assistência por parte da Distribuidora à Rua Transversal, como observado na matriz 2, conclui-se que a população dessa rua, embora tenha identificado o problema (matriz 1) não se conscientizou de que também pode ter sido atingida. Quanto à Rua 37, como observado na matriz 2, não recebeu nenhuma assistência e também por não identificar o problema (matriz 1), não consegue perceber o perigo de que também poderia ter sido atingida.

Tabela 22 - Matriz 2. Assistência à população.

	(I) Informações do Risco de ingestão de água	(II) Abaste- cimento de água	(III) Presença do poder público	(IV) Monito- ramento da água de poço	(V) Esclareci- mento das conse- quências do acidente	(VI) Tempo para as primeiras providências	TOTAL
RUA 37							
Lote 12	1	2	1	1	1	2	8
Lote 15	1	1	1	1	1	2	7
Bar	1	1	1	1	1	2	7
Lote 25	1	2	1	1	1	2	8
Lote 23	1	1	1	1	1	1	6
Mecânica	2	3	2	1	2	2	12
Lote 7	1	1	1	1	1	2	7
TOTAL							55
RUA 38							
Floricultura	2	3	2	2	2	2	13
Lote 27	1	3	1	2	2	2	11
Lote 7	2	2	2	2	2	2	12
Lote8	1	2	1	1	1	1	7
Lote 12	1	1	1	1	1	1	6
Lote 7 (2)	1	1	1	1	2	2	8
Lote 25	1	2	1	1	1	2	8
TOTAL							65
RUA							
TRANSVERSAL							
Lote 13	1	2	1	1	1	1	6
Lote 8	2	2	1	1	2	2	10
Lote 21	1	1	1	1	1	2	8
Lote 28	2	3	2	1	2	2	12
Lote 13	1	1	1	1	1	2	7
Lote 25	2	1	2	1	2	2	11
Lote 7	1	3	1	1	1	2	8
TOTAL							62

Nota: (I) - bastante (3); pouca (2); nenhum (1)
 (II) - CEDAE e/ou poço avaliada (3) ;CEDAE (2); CEDAE e/ou poço sem avaliação (2); poço sem avaliação (1)
 (III) - mais de 2 (3); apenas 1 (2); nenhum (1)
 (IV) - Público (3); conta própria (2); distribuidora (2); não tem (1)
 (V) - bastante (3); poucas (2); nenhuma (1)
 (VI) - até 2 dias (3); 2 a 5 dias (2); mais de 5 dias (1); não respondeu (1)

6.4.8 Conseqüências do acidente

Após consolidar as principais informações de cada seção do questionário formatado em Tabelas (tabela 16 a 20) foi montada a matriz 3 onde o preenchimento foi feito por rua com os respectivos pesos descritos no item 5.3 (capítulo 5) quanto às conseqüências do acidente. O somatório de pesos de cada ponto onde foi aplicado o questionário, para cada rua, mostra o resultado da identificação do problema por rua. Na tabela 23 é mostrada a matriz 3.

Comparando-se os valores obtidos para as ruas do bairro em questão, observa-se que, embora o acidente possa ter causado prejuízo à população daquelas ruas, apenas na Rua 38 foram evidenciadas as conseqüências desagradáveis causadas pelo acidente, tais como, desvalorização do imóvel, perda da fonte de captação de água e risco de doenças por ingestão de água de poço. Pode-se ainda observar pela matriz 3, que não houve percepção das conseqüências do acidente pelos moradores das ruas Transversal e 37.

Tabela 23 – Matriz 3. Conseqüências do Acidente.

	(I) Consumo de água de poço	(II) Perdas materiais	(III) Mudança de Endereço	(IV) Risco de doenças	TOTAL
RUA 37					
Lote 12	1	2	1	1	4
Lote 15	2	2	1	1	6
Bar	3	3	2	2	10
Lote 25	2	1	1	2	6
Lote 23	1	1	1	1	4
Mecânica	1	2	1	1	5
Lote 7	1	1	1	1	4
TOTAL					39
RUA 38					
Floricultura	1	1	1	1	4
Lote 27	3	3	1	2	9
Lote 7	2	3	2	3	10
Lote 8	2	1	2	3	8
Lote 12	1	1	1	2	5
Lote 7 (2)	2	3	2	3	10
Lote 25	1	1	2	2	6
TOTAL					52
RUA TRANSVERSAL					
Lote 13	1	2	2	1	6
Lote 8	2	2	1	1	6
Lote 21	1	1	1	1	4
Lote 28	2	2	1	1	6
Lote 13	2	1	2	1	6
Lote 25	2	1	1	1	5
Lote 7	2	2	1	1	6
TOTAL					39

Nota: (I) - não consome (3); consome com preocupação ou por falta de alternativa (2); consome despreocupado (1)
 (II) - desvalorização do imóvel e despesa com conta de água (3); desvalorização do imóvel ou despesa com conta de água (2); nenhuma perda (1)
 (III) - Há intenção de mudança (3); houve intenção mas não houve condição financeira (2); não houve nem há intenção de mudança (1)
 (IV) - possui acompanhamento particular(3); possui acompanhamento público (2); não possui acompanhamento médico (1)

6.4.9 Matriz composta

Na tabela 24 é apresentada a matriz composta, elaborada a partir das matrizes 1, 2 e 3 apresentadas nas tabelas 21 a 23.

Tabela 24 – Matriz composta.

	Identificação do Problema	Assistência à População	Conseqüências do acidente	Total
Rua 37	40	55	39	147
Rua 38	67	65	52	199
Rua Transversal	46	62	39	159

O resultado da matriz composta mostra a Rua 38 como sendo o setor mais perceptivo ao acidente ocorrido, o que confirma as conclusões anteriores das matrizes elaboradas para cada etapa do estudo. Este resultado também está de acordo com a rua que está mais exposta à contaminação por benzeno, ou seja, nesta rua a contaminação dos poços inviabiliza a captação de água para consumo humano.

6.5 Avaliação da evolução da pluma de contaminantes através do modelo BIOSCREEN

O BIOSCREEN é utilizado como uma ferramenta para prescrever uma área contaminada e para simular, com os dados de campo, a possibilidade de biorremediação intrínseca como técnica de recuperação. É um modelo de fácil acesso (disponível gratuitamente) e de fácil manipulação, pois requer pouca habilidade computacional para realizar as simulações. Para este sítio de estudo, a utilização do BIOSCREEN foi ineficiente, pois os parâmetros de concentração de BTEX foram obtidos após a retirada da fonte e bombeamento de parte do produto em fase livre.

A primeira simulação realizada com o modelo computacional BIOSCREEN, a partir dos dados de campo e da literatura com um tempo de 2 anos são mostradas nas figuras 22 a 25. A figura 22 mostra a tabela e o gráfico obtidos com os três tipos de modelo, onde está descrita a evolução da pluma de contaminação através da concentração *versus* distância da fonte. As figuras 23, 24 e 25 mostram tabela e gráfico em 3D obtidos com os três tipos de modelo, onde cada figura descreve separadamente cada modelo e pode-se observar a área contaminada (espalhamento da contaminação). Observa-se a partir dos dados inseridos que, em todos os modelos (sem degradação, decaimento de primeira ordem e degradação instantânea), a pluma de contaminação atingiu um máximo de 14 m (40 pés) a partir da fonte com um espalhamento de 9 m (25 pés). Como o primeiro ponto de captação de água encontra-se a 30 m de distância da fonte, isto significa que em dois anos a pluma de contaminantes não atingiu nenhum ponto de captação de água no sítio estudado.

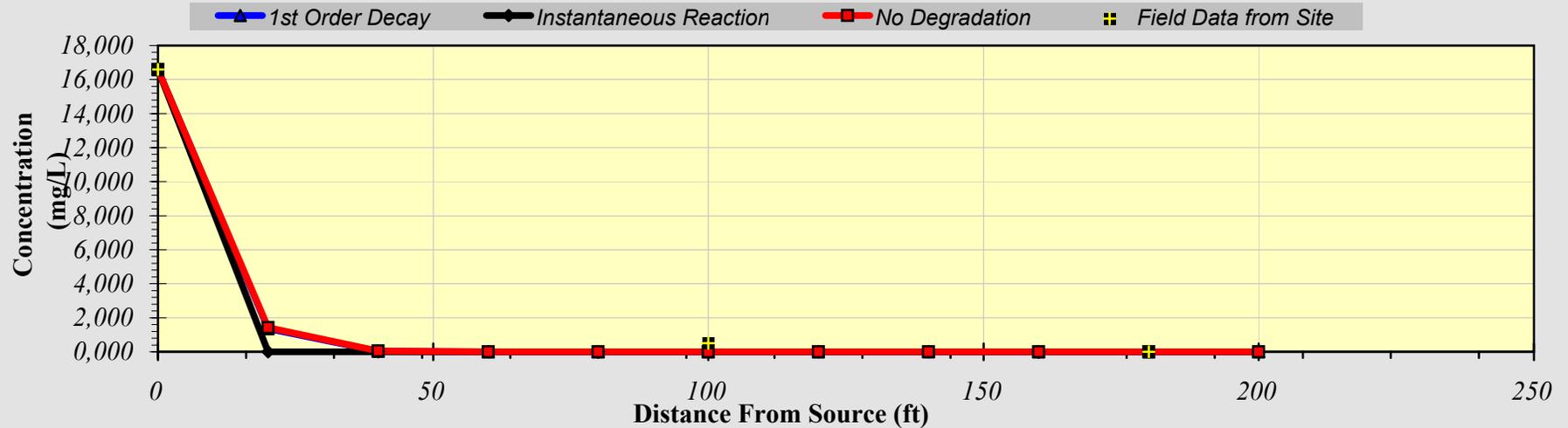
Como a primeira simulação não reproduziu os dados de campo foi realizada outra simulação com a finalidade de ajustar o modelo a esses dados. A segunda simulação foi realizada a partir de variações nos dados de dispersão das variáveis da literatura para ajustar as respostas teóricas aos dados de campo. Os resultados da segunda simulação são mostrados nas figuras 26 a 29. A figura 26 mostra a tabela e o gráfico obtidos com os três tipos de modelo, onde está descrita a evolução da pluma de contaminação através da concentração *versus* distância da fonte. As figuras 27, 28 e 29 mostram tabela e gráfico em 3D obtidos com os três tipos de modelo, onde em cada figura descreve separadamente cada modelo de área contaminada. Pode-se observar que tanto para o modelo sem degradação quanto para o de primeira ordem deve-se inserir um valor de tamanho da fonte dez vezes maior que o real e valores de dispersividade longitudinal (α_x) 15 vezes maior que o descrito na literatura, 6 a 10 m (BEDIENT *et al.*, 1999), para que as respostas obtidas sejam equivalentes aos dados de campo.

A terceira simulação foi feita na tentativa de avaliar, de acordo com a área modelada e o tempo de vazamento, que pontos de captação de água podem ser atingidos por uma pluma de contaminantes. Os resultados da terceira simulação são mostrados nas figuras 30 a 33. A figura 30 mostra a tabela e o gráfico obtidos com os três tipos de modelo, onde está descrita a evolução da pluma de contaminação através da concentração *versus* distância da fonte. As figuras 31, 32 e 33 mostram tabela e gráfico em 3D obtidos com os três tipos de modelo, onde em cada figura descreve separadamente cada modelo. Pode-se observar na figura 30 que somente a partir de 82,5 m (270 pés) de distância da fonte, há proteção dos pontos de captação de água subterrânea. Quanto ao espalhamento (área) da contaminação, o modelo apresenta os seguintes resultados: com o modelo de reação de primeira ordem, a figura 31 mostra que somente a partir de 73 m (240 ft) de extensão por 18,3 m (60 ft) de largura, os pontos de captação de água estariam protegidos, pois a concentração de BTEX seria de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. As figuras 32 e 33, que mostram os modelos sem degradação e reação instantânea, indicam que somente a partir de 73 m (240 ft) de extensão por 9,15 m (30 ft) de largura, os pontos de captação de água estariam protegidos, pois a concentração de BTEX seria de $16 \mu\text{g.L}^{-1}$ ou três vezes maior que o máximo estabelecido para águas de consumo humano.

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATION ALONG PLUME CENTERLINE (mg/L at Z=0)

Distance from Source (ft)

TYPE OF MODEL	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
No Degradation	16,600	1,429	0,049	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1st Order Decay	16,600	1,362	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Inst. Reaction	16,598	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Field Data from Site	16,600					0,500				0,001	



Calculate Animation

Time:

2 Years

Return to Input

Recalculate This Sheet

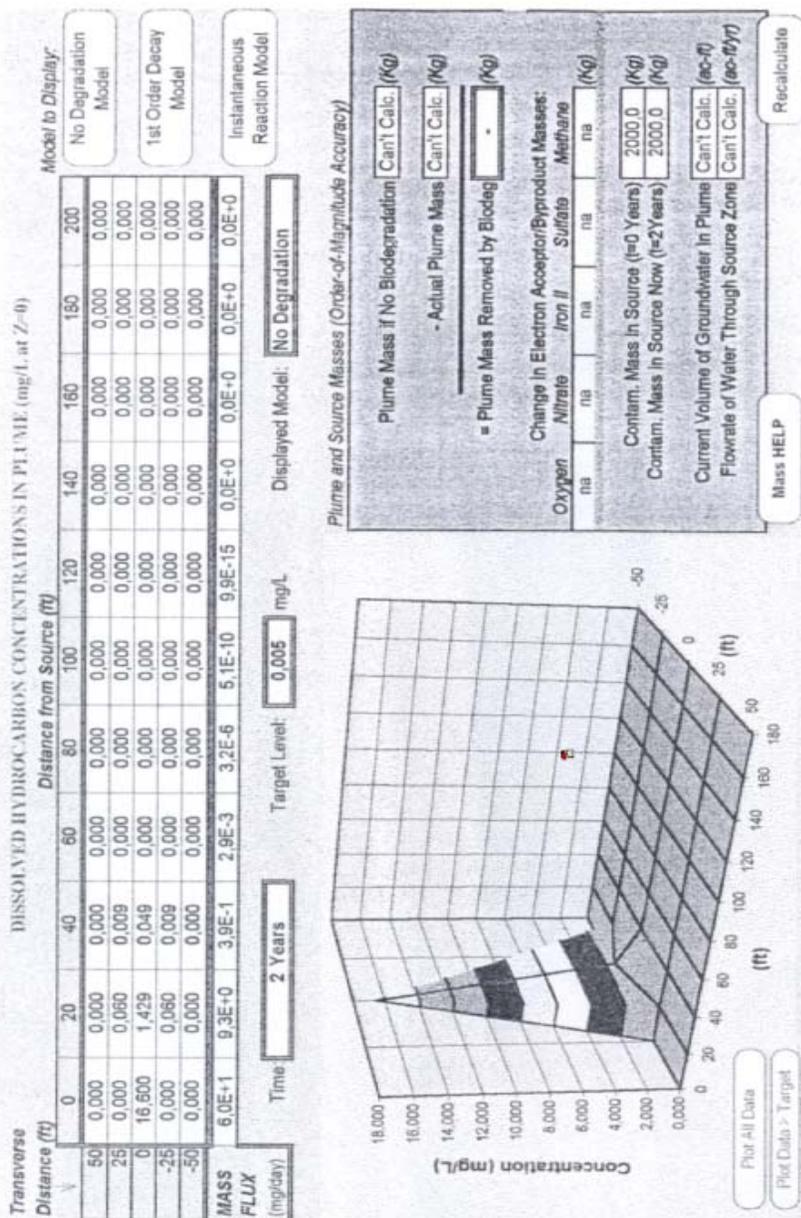


Fig. 23 - Resultado da primeira simulação modelo sem degradação, tabela e gráfico 3D concentração versus distância da fonte.

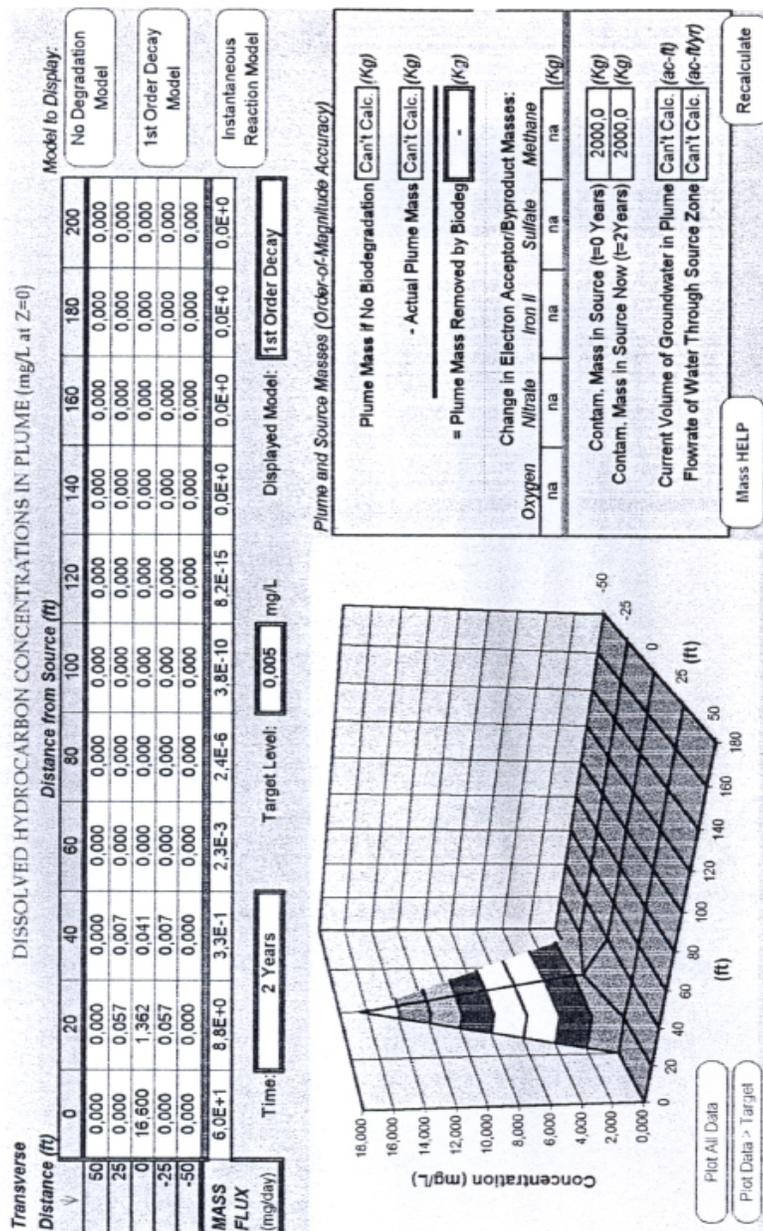


Fig. 24 - Resultado da primeira simulação modelo com reação de 1ª ordem, tabela e gráfico 3D concentração versus distância da fonte.

Transverse

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATIONS IN PLUME (mg/L at Z=0)

Distance (ft)

Distance from Source (ft)

Model to Display:

Distance (ft)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
50	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0	16,598	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-50	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

No Degradation Model

1st Order Decay Model

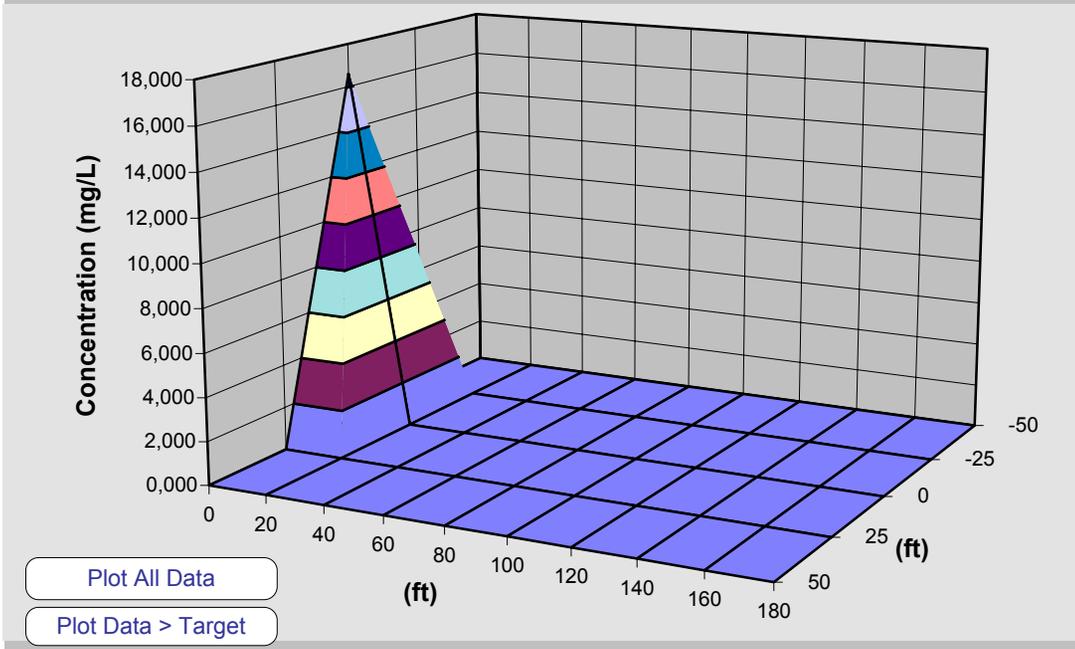
Instantaneous Reaction Model

MASS FLUX
(mg/day)

Time: **2 Years**

Target Level: **0,005** mg/L

Displayed Model: **Inst. Reaction**



Plume and Source Masses (Order-of-Magnitude Accuracy)

Plume Mass if No Biodegradation **Can't Calc.** (Kg)

- Actual Plume Mass **Can't Calc.** (Kg)

= Plume Mass Removed by Biodeg **-** (Kg)

Change in Electron Acceptor/Byproduct Masses:

Oxygen	Nitrate	Iron II	Sulfate	Methane	(Kg)
-	-	-	-	-	

Contam. Mass in Source (t=0 Years) **2000,0** (Kg)

Contam. Mass in Source Now (t=2Years) **1999,9** (Kg)

Current Volume of Groundwater in Plume **Can't Calc.** (ac-ft)

Flowrate of Water Through Source Zone **Can't Calc.** (ac-ft/yr)

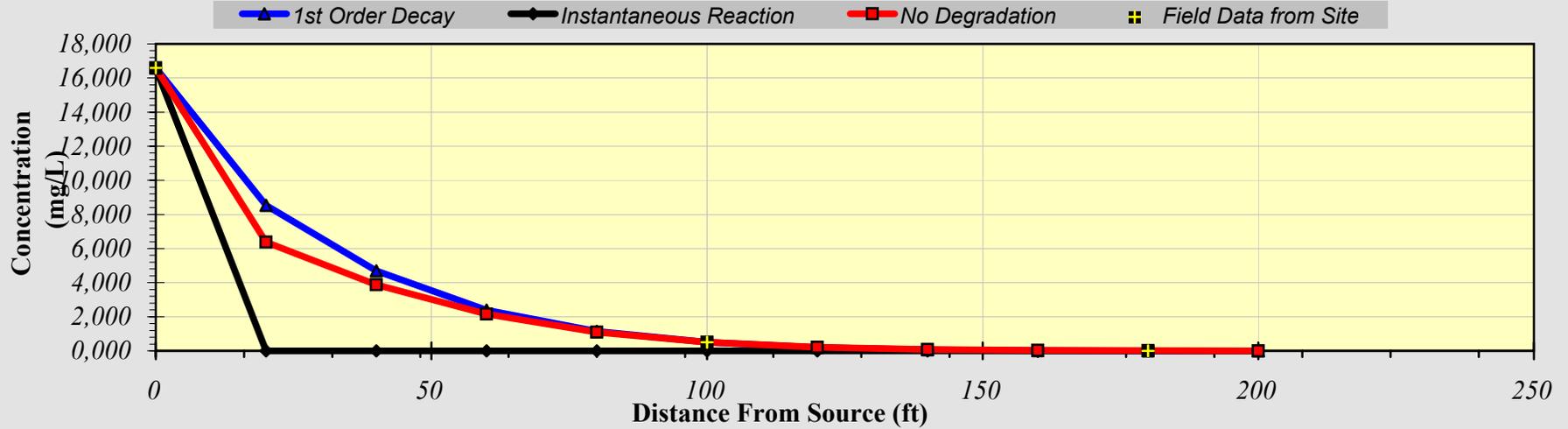
Mass HELP

Recalculate

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATION ALONG PLUME CENTERLINE (mg/L at Z=0)

Distance from Source (ft)

TYPE OF MODEL	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
No Degradation	16,596	6,369	3,878	2,153	1,096	0,509	0,214	0,081	0,028	0,008	0,002
1st Order Decay	16,596	8,530	4,687	2,394	1,140	0,501	0,201	0,074	0,024	0,007	0,002
Inst. Reaction	16,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
<i>Field Data from Site</i>	16,600					0,500				0,001	



Calculate Animation

Time:

2 Years

Return to Input

Recalculate This Sheet

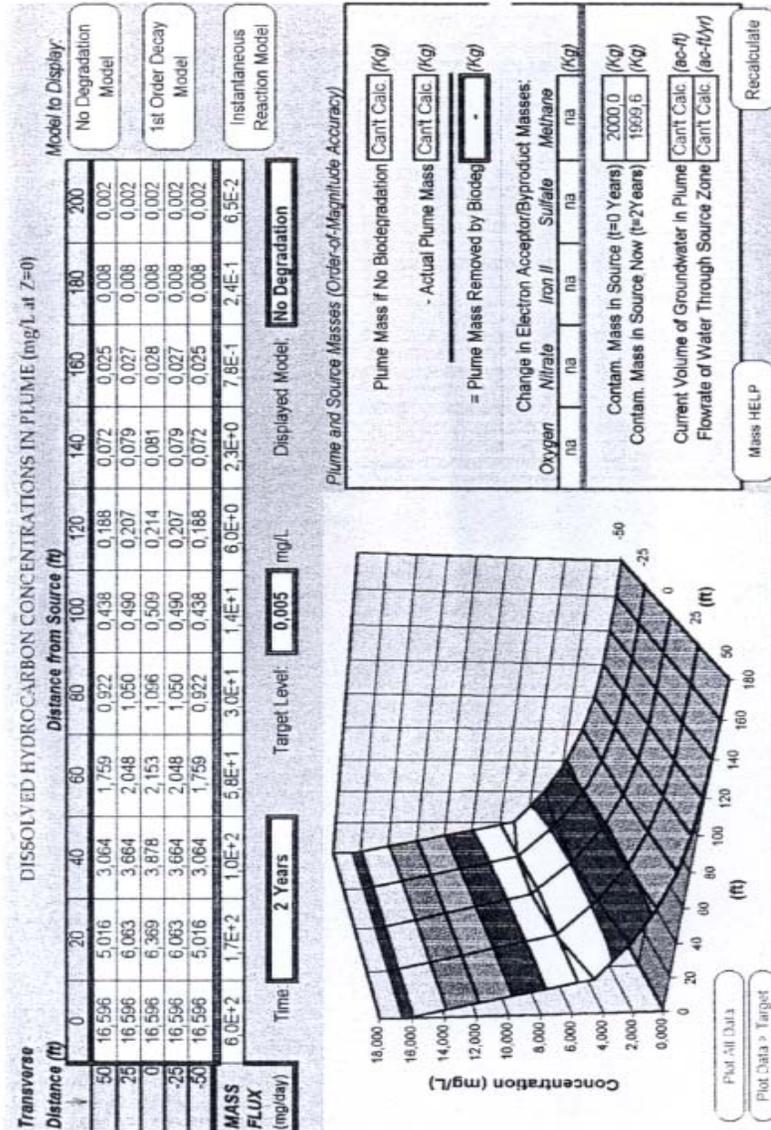


Fig. 27 - Resultado da segunda simulação modelo sem degradação, tabela e gráfico 3D concentração versus distância da fonte.

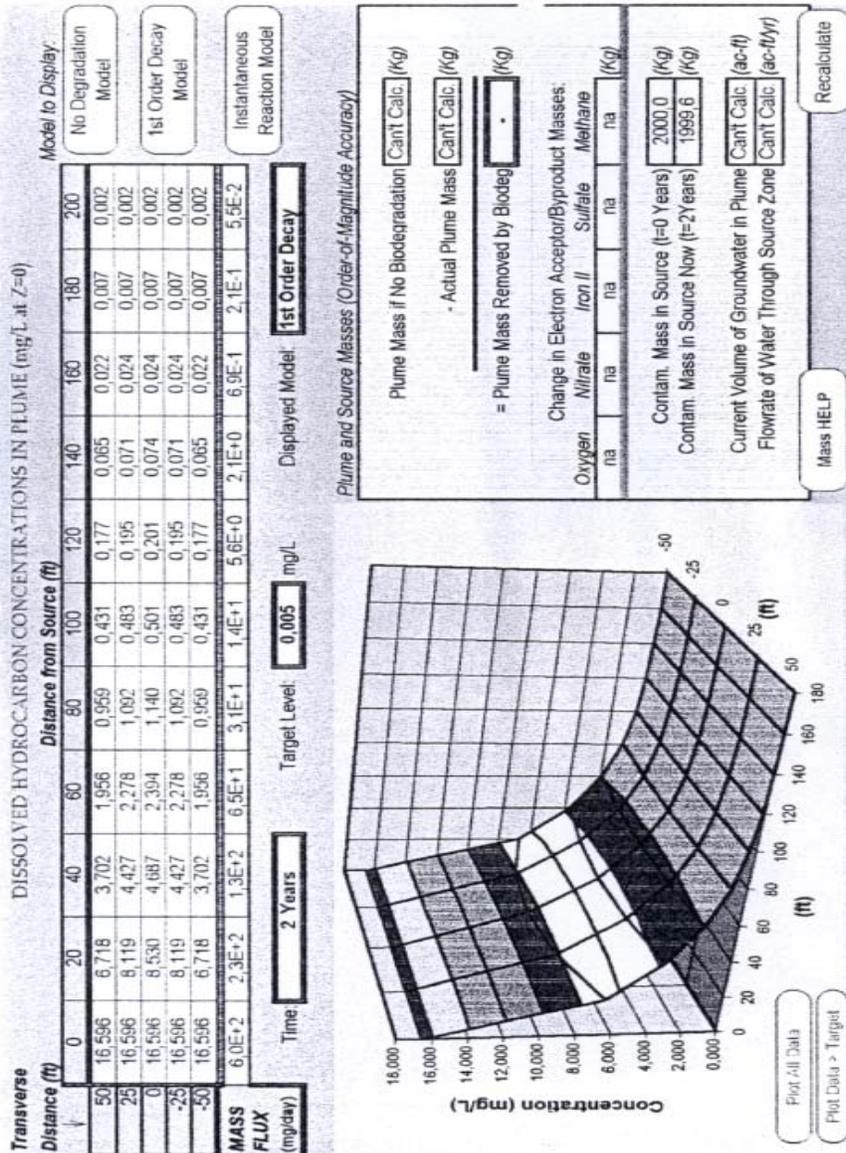


Fig. 28 - Resultado da segunda simulação modelo com reação de 1ª ordem tabela e gráfico 3D concentração versus distância da fonte.

Transverse

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATIONS IN PLUME (mg/L at Z=0)

Distance (ft)

Distance from Source (ft)

Model to Display:

Distance (ft)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
50	16,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
25	16,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0	16,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-25	16,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
-50	16,585	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
MASS FLUX (mg/day)	6,0E+2	0,0E+0									

No Degradation Model

1st Order Decay Model

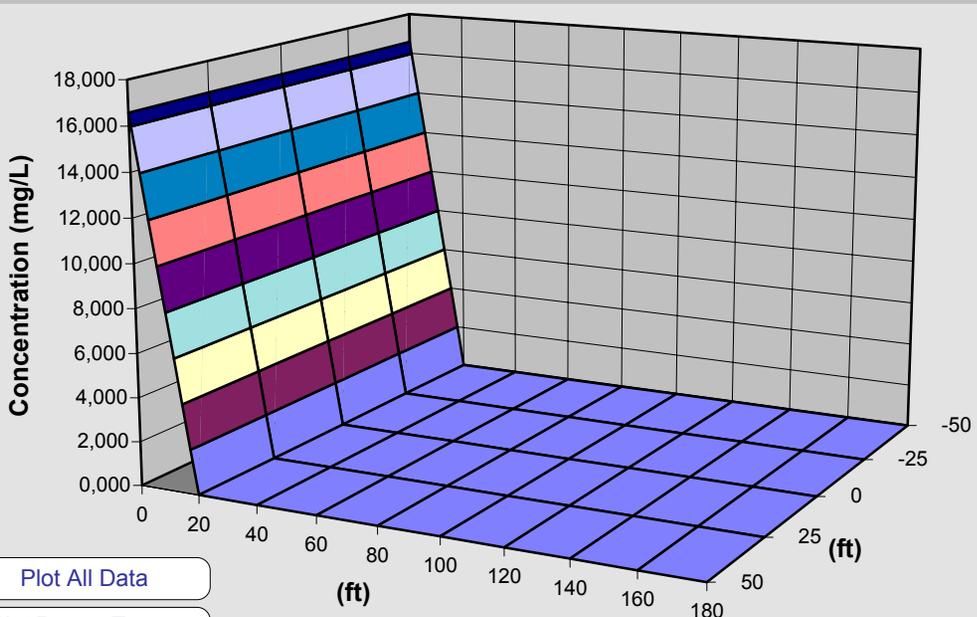
Instantaneous Reaction Model

MASS FLUX
(mg/day)

Time: **2 Years**

Target Level: **0,005** mg/L

Displayed Model: **Inst. Reaction**



Plot All Data
Plot Data > Target

Plume and Source Masses (Order-of-Magnitude Accuracy)

Plume Mass if No Biodegradation **Can't Calc.** (Kg)
 - Actual Plume Mass **Can't Calc.** (Kg)
 = Plume Mass Removed by Biodeg **-** (Kg)

Change in Electron Acceptor/Byproduct Masses:

Oxygen	Nitrate	Iron II	Sulfate	Methane	(Kg)
-	-	-	-	-	

Contam. Mass in Source (t=0 Years) **2000,0** (Kg)
 Contam. Mass in Source Now (t=2Years) **1999,1** (Kg)

Current Volume of Groundwater in Plume **Can't Calc.** (ac-ft)
 Flowrate of Water Through Source Zone **Can't Calc.** (ac-ft/yr)

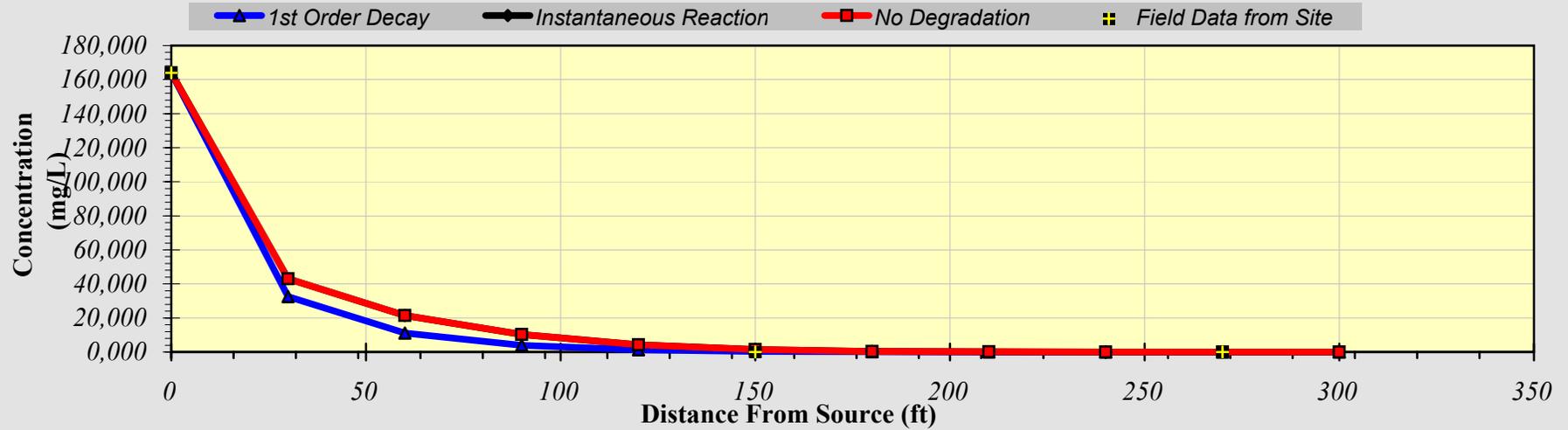
Mass HELP

Recalculate

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATION ALONG PLUME CENTERLINE (mg/L at Z=0)

Distance from Source (ft)

TYPE OF MODEL	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
No Degradation	164,000	43,034	21,471	10,238	4,235	1,458	0,408	0,092	0,016	0,002	0,000
1st Order Decay	164,000	32,603	11,162	3,993	1,334	0,392	0,098	0,020	0,003	0,000	0,000
Inst. Reaction	164,000	43,034	21,471	10,238	4,235	1,458	0,408	0,092	0,016	0,002	0,000
Field Data from Site	164,000					0,005				0,001	



Calculate Animation

Time:

2 Years

Return to Input

Recalculate This Sheet

Transverse

DISSOLVED HYDROCARBON CONCENTRATIONS IN PLUME (mg/L at Z=0)

Distance (ft)

Distance from Source (ft)

Model to Display:

Distance (ft)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
60	0,000	0,010	0,279	0,543	0,460	0,245	0,092	0,025	0,005	0,001	0,000
30	0,000	5,413	7,261	4,914	2,431	0,933	0,281	0,066	0,012	0,002	0,000
0	164,000	43,034	21,471	10,238	4,235	1,458	0,408	0,092	0,016	0,002	0,000
-30	0,000	5,413	7,261	4,914	2,431	0,933	0,281	0,066	0,012	0,002	0,000
-60	0,000	0,010	0,279	0,543	0,460	0,245	0,092	0,025	0,005	0,001	0,000

No Degradation Model

1st Order Decay Model

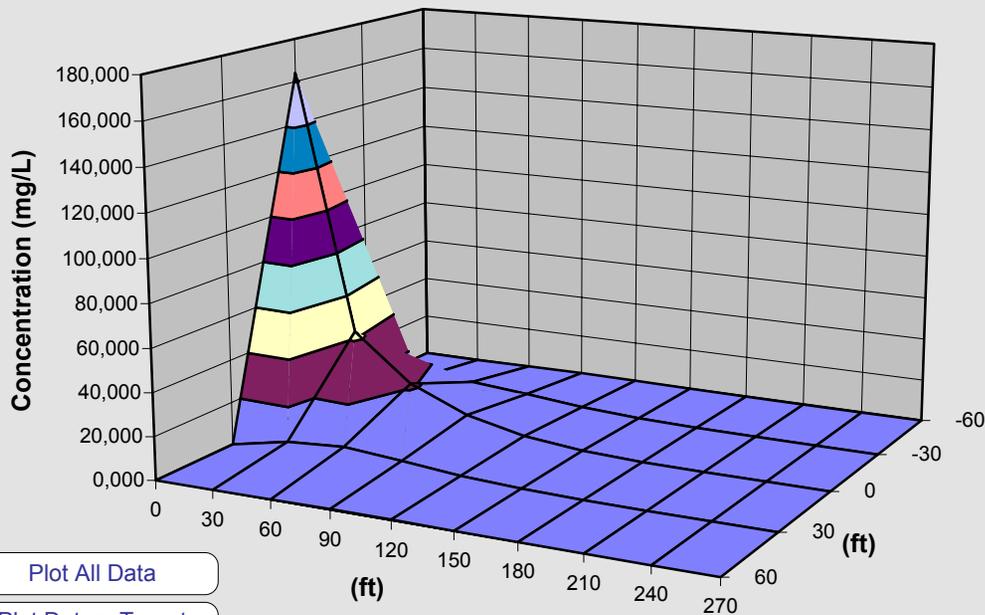
Instantaneous Reaction Model

MASS FLUX (mg/day)	6,0E+3	3,9E+3	2,7E+3	1,5E+3	7,3E+2	2,8E+2	8,4E+1	2,0E+1	3,7E+0	5,5E-1	6,3E-2
--------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Time: **2 Years**

Target Level: **0,005** mg/L

Displayed Model: **No Degradation**



Plume and Source Masses (Order-of-Magnitude Accuracy)

Plume Mass if No Biodegradation **Can't Calc.** (Kg)

- Actual Plume Mass **Can't Calc.** (Kg)

= Plume Mass Removed by Biodeg **-** (Kg)

Change in Electron Acceptor/Byproduct Masses:

Oxygen	Nitrate	Iron II	Sulfate	Methane	(Kg)
na	na	na	na	na	

Contam. Mass in Source (t=0 Years) **#####** (Kg)

Contam. Mass in Source Now (t=2Years) **#####** (Kg)

Current Volume of Groundwater in Plume **Can't Calc.** (ac-ft)

Flowrate of Water Through Source Zone **Can't Calc.** (ac-ft/yr)

Mass HELP

Recalculate

Plot All Data

Plot Data > Target

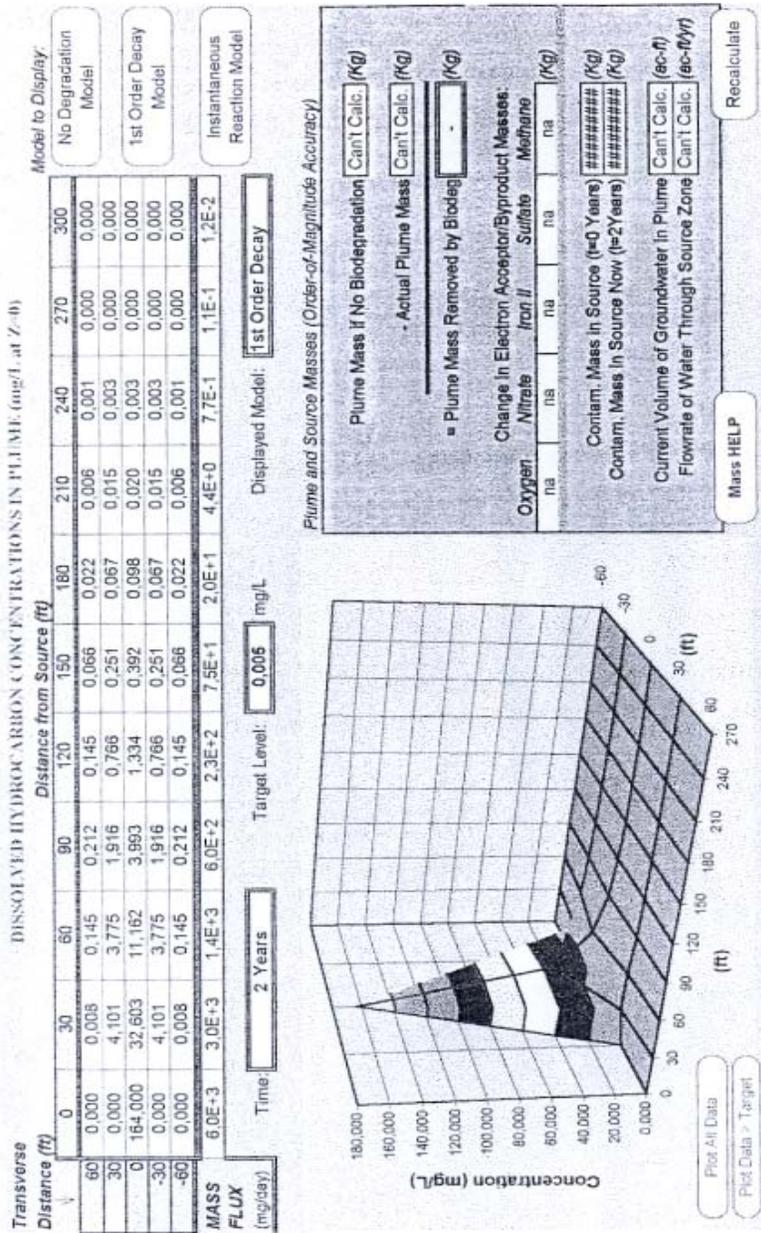


Fig. 32 - Resultado da terceira simulação modelo sem degradação, tabela e gráfico 3D concentração versus distância da fonte.

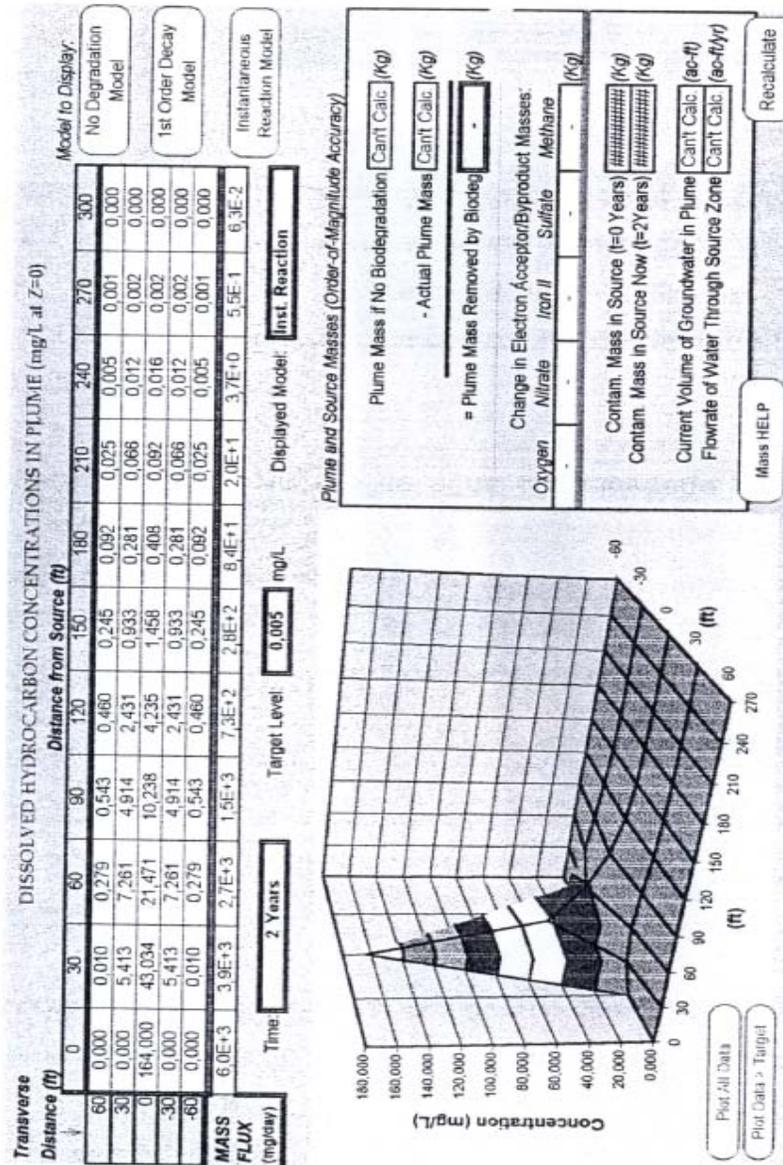


Fig. 33 - Resultado da terceira simulação modelo reação instantânea, tabela e gráfico 3D concentração versus distância da fonte.

7 CONCLUSÃO

As técnicas analíticas, de gerenciamento ambiental e computacional para diagnosticar as condições da água subterrânea, a percepção da população e a ocorrência de biorremediação intrínseca foram utilizadas com enfoque direcionado à Saúde Pública no estudo de contaminação de água por gasolina em poços rasos no Bairro Brisamar.

Na avaliação da conformidade da água da qualidade da água de poço consumida no Bairro Brisamar é importante ressaltar que os resultados obtidos neste estudo são pontuais e mostram o que estava ocorrendo durante a coleta das amostras. Embora este estudo tenha limitações (não foram realizadas amostragens contínuas e com um grande número de amostras), pode-se concluir que, após 2 anos do acidente:

- À exceção do benzeno, as concentrações dos demais hidrocarbonetos monoaromáticos encontram-se dentro dos limites permitidos pela legislação federal.
- As concentrações de benzeno em dois poços (Floricultura e da Rua 38/lote 8) estão cerca de cem vezes acima do valor máximo permitido, $5 \mu\text{g L}^{-1}$.
- Em relação à contaminação por nitrato, segundo a legislação federal, quatro dos dez poços avaliados (poços R 38/lote 11, R 37/lote 25, Cerâmica e ao lado do posto) estão com teores acima dos permissíveis,

que é de 10 mg L^{-1} , o que indica condições higiênico-sanitárias insatisfatórias na região.

- A água é inadequada para o consumo humano, pois pode oferecer risco ao desenvolvimento de doenças como principalmente metemoglobinemia (devido à elevada concentração de nitrato encontrada proveniente de condições bastante precárias de saneamento) e desenvolvimento de doenças do sistema nervoso central ou leucemia (devido à elevada concentração de benzeno dissolvido).

A ocorrência de atenuação (biodegradação) natural dos BTEX no sítio de estudo foi devida, provavelmente, aos dois mecanismos que exibem potencial de energia muito similar, como a oxidação aeróbica e a redução por nitrato, que podem ocorrer simultaneamente quando o aceptor preferido está em concentração reduzida, ou completamente esgotado. As bactérias aeróbicas facultativas podem transferir-se do metabolismo aeróbico para redução com nitrato quando o oxigênio está em concentração muito baixa (1 mg L^{-1}), o que foi observado neste sítio, pois o benzeno resistiu à biodegradação já que requer condições aeróbicas para sua degradação com nitrato como aceptor de elétron.

Com relação ao estudo da percepção da população quanto ao acidente, pode-se concluir que houve conscientização do problema apenas pela população afetada diretamente. Nos arredores, o problema só foi identificado, e como só houve assistência e medidas mitigadoras à população afetada diretamente pelo vazamento de combustível, a população ao redor não conseguiu perceber o risco a que também pode estar exposta.

Na tentativa de avaliar a evolução da pluma de contaminantes e verificar a viabilidade da ocorrência da atenuação natural neste sítio, através do modelo computacional BIOSCREEN, pode-se concluir que devido ao limitado número de parâmetros experimentais não foi possível obter resposta para o comportamento da pluma para este sítio.

Uma aplicação mais adequada deste modelo é utilizá-lo como uma ferramenta quando da instalação de um TAS para prever através de simulações empíricas com dados de campo de um dado sítio, a área protegida ou contaminada, caso um acidente por derramamento de gasolina ocorra.

No caso de Itaguaí, a aplicação do modelo pode servir como base para um estudo e como recomendação para a necessidade de uma maior atenção, por parte dos representantes da Prefeitura, para com a proteção das fontes de captação de água para consumo humano

- Deve-se realizar neste Município um estudo hidrogeológico da região para se saber a direção do fluxo da água subterrânea, sua velocidade, tipo de solo, densidade do solo, fração de carbono orgânico e concentração dos aceptores de elétron a fim de que se possa estimar, em caso de vazamento, em quanto tempo um determinado ponto seria atingido.
- O custo deste estudo, quando comparado ao benefício da proteção das fontes, torna-se irrisório, pois quando associado aos cuidados de conservação e fiscalização dos tanques de armazenamento subterrâneo de combustível, certamente seria muito menor do que os gastos com restauração ou monitoramento das áreas atingidas, isto sem mencionar as perdas ambientais quando se lacra um ponto de captação, que muitas das vezes é considerado por seu proprietário como um patrimônio sem valor monetário.

Implementação de programas de informação à população quando exposta ao risco; Implementação de estudos como suporte à fiscalização e prevenção das fontes poluentes, para minimizar os Impactos ambientais e custos de recuperação de áreas contaminadas quando da ocorrência de acidente por derramamento de gasolina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIRES, J.R.; KERNICK, G.; OLIVEIRA, A.C.P., Some Environmental Produced by Gasoline Spills in Underground Tanks, *3rd International Symposium on Environmental Geochemistry in Tropical Country*, 25 - 29, 1999.

ALABURDA, J. & LINDA N., Presença de Compostos de Nitrogênio em Águas de Poços, *Revista de Saúde Pública*, **32**, 160 - 165, 1998.

ALCÂNTARA, H.R. & BRASIL, A.O.M. *Toxicologia Geral*, Organização Andrei Editora, São Paulo, 450p, 1974.

ALVAREZ, P.J.J. & VOGEL, T.M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate reducing conditions, *Water Science Technology*, **31**, 15 - 28, 1995.

ALVAREZ, P.J.J., ANID, P.J. & VOGEL, T.M. Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material, *Biodegradation*, **2**, 43-51. 1991.

ALVAREZ, P.J.J., ANID, P.J. & VOGEL, T.M. Kinetics of toluene degradation by denitrifying aquifer microorganisms. *ASCE J. Environ. Eng.*, **120**, 1327-1336, 1994.

APHA, AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17a. edição, Washington, 1998.

ATLAS, R.M. *Microbiology: Fundamentals and Applications*. 2nd. Ed. MacMillan Publishing Company, New York, 1988.

ATSDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 1994b. Environmental data needed for public health assessments: a guidance manual. Atlanta, GA: ATSDR, Public Health Service, US. Department of Health and Human Services. 15 September 1998. <http://www.atsdr.cdc.gov/ednpha.html>

AWWA, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. *Water Quality and Treatment: a handbook of community water supplies*. 4^a edição, New York. McGraw Hill, 1990.

AZIZ, C.E.; NEWELL, C.J.; GONZALES, A. R.; HASS, P., CLEMENT, T.P. & SUN, Y. *BIOCHLOR - Natural Attenuation Decision Support System*, User's Manual, Version1.0, 2000. <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/biochlor.html>.

BAEHR, A. & CORAPICIOGLU, M.Y. A Predictive model for pollution from gasoline in soils and groundwater. Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water- Prevention, Detection and Restoration, Houston, TX. 1984.

BARKER, J. F.; HUBBARD, CE; LEMON, L.A. & VOORO, K.A. *The Influence of methanol in gasoline fuels on the formation of dissolved plumes, and on the fate and natural remediation of methanol and BTEX dissolved in groundwater*, Lewis Publishers Ed., 2,103 –113, 1992.

BATLE, K. *Finite element procedures*, Prentice-Hall, New Jersey, 1996.

- BATTERMANN, G.P. & WERNER, P., Beseitigung einer Untergrund kontamination mit kohlenwasserstoffen durch mikrobiellen Abbau, *gwf-wasser/abwasser*, **125**, 165-168, 1984.
- BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S. & NEWELL, C.J., Groundwater contamination - Transport and Remediation, 2nd ed., 604p. 1999.
- BEGLEY, J.; CROFT, B. & SWANNEL, R.P.J., 1996. Current research into the bioremediation of contaminated land. *Land Contamination & Reclamation*, 4(2):1 -8. 2 april 2001 < <http://www.epppublications.com/recent.htm>>.
- BELLER, H.R., GRBIC – GALIC, D. & REINHARD, M. Microbial degradation of toluene under sulfate reducing conditions and the influence of iron on the process, *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 186 - 193. 1992.
- BLAKE, G.R. Particle density. In: BLACK, C.A, ed. *Methods of Soil Analysis*. Madison, *American Society of Agronomy*, **1**, 371 – 373, 1965.
- BORDEN, R.C., GOMEZ, C.A. & BECKER, M.T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *Groundwater*, **33**, 180 – 189, 1995.
- BORDEN, R. C., Natural Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Groundwater. In: *Handbook of Bioremediation*. CRC Press, Boca Raton, Flórida, 177 - 199, 1994.
- BORDEN, R.C.; BEDIENT, P.B.; LEE, M. D.; WARD, C.H. AND WILSON, J.T., Transport of dissolved hydrocarbons influenced by reaeration and oxygen limited biodegradation: 2 Field Application. *Water Resour. Res.*, **22**, 1983 - 1990, 1986.

- BOUCHARD, D.C.; WILLIAMS, M.K. & SURAMPALLI, R.Y. Nitrate contamination of ground water: sources and potential health effects. *J. Am. Water Works Ass.*, **84**, 85 – 90, 1992.
- BOUWER, E.J. & McCARTY, P.L., Modeling of trace organics bio-transformation in the subsurface, *Groundwater*, **22**, 433 – 440, 1984.
- CAMPOS, J.L.E. Análise numérica do transporte de contaminantes em meios Porosos com reações Químicas, Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro. 1999.
- CHAPELLE, F.H., *Groundwater Microbiology and Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York. 1993.
- CHIANG, C.Y., SALANITRO, J.P., CHAI, E.Y., COLTHART, J.D. & KLEIN, C.L. Aerobic biodegradation of benzene, toluene and xylene in a sandy aquifer – data analysis and computer modeling. *Groundwater*, **27**, 823 - 834, 1989.
- CLEARY, R.W. Qualidade da Água Subterrânea, *In: Hidrogeologia Ambiental*, Rubem La Laina Porto (editor), Editora ABRH. 1991.
- CLEMENT, T.P., SUN, Y., HOOKER, B.S. & PETERSEN, J.N., Modeling natural attenuation of contaminants in saturated groundwater, Proceedings of the Fourth International *in situ* and on Site Bioremediation Conference, New Orleans, 37 – 42, 1997.
- CLEMENT, T.P., SUN, Y., HOOKER, B.S. & PETERSEN, J.N., Modeling multispecies reactive transport in groundwater. *Groundwater Monitor. Rem.* **18**, 79 – 92, 1998.

- CORSEUIL, H.X. & MARINS, M.D.M., Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave? *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **2**, 50 – 53, 1997.
- CORSEUIL, H. & WEBWR, W.J., JR., Potential biomass limitations on rates of degradation of mono aromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface Soils, *Wat. Res.*, **28**, 1407 – 14, 1994.
- CORSEUIL, H.X. & ALVAREZ, P.J.J., Natural bioremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil: Effect of ethanol, 18th Biental International Conference & Exhibition, Singapore, 1996.
- CORSEUIL, H. X., AIRES, J. R. & ALVAREZ, P.J.J., Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTEX plumes in Brazil, *Haz. Was. Haz. Mat.*, **13**, 213 – 21, 1996.
- DAVIS, G. B., BARBER, C., POWER, T.R., PATTERSON, B.M., RAYNOR, J.L.; WU, Q. The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulfate-rich groundwater *J. Contam. Hydrol.*, **10**, 314 – 322, 1999.
- DE-POLLI, H. Manual de Adubação para o Rio de Janeiro, Itaguaí, Editora Universidade Rural (EDUR), 179p, 1988.
- DOMENICO, P. A. An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species, *Journal of Hydrology*, **91**, 49 – 58, 1987.
- EDWARDS, E.; WILLS, L.E.; GRBIC-GALIC, D. & REINAHRD, M.M., Anaerobic degradation of toluene and xylene under sulfate - reducing conditions *Appl. Environ. Microbiol.*, **58**, 794 – 800, 1992.

- EHRlich, P.R. & EHRlich, A.H., População, recursos, ambiente. São Paulo, Polígono - Universidade de São Paulo, p. 509, 1974.
- EPA, U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY *Exposure Factors Handbook*, EPA/600/8-89/043, 1989.
- EPA, U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY *A Citizen's guide to natural attenuation*, United States Environmental Protection Agency, Report EPA 542-F-96-015, 1996.
- EPA, U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY *Monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action and underground storage tank site, draft interim, office of solid waste and Emergency Response (OSWER)*, Washington D.C, 1997.
- FERNANDES, M. & CORSEUIL, H.X., Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: Efeito cosolvência. *In* 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiente, Gramado, junho, 1996.
- FERREIRO, M.S.F Impactos dos poluentes metálicos em ecossistemas aquáticos. *In*: Seminário sobre poluição por metais pesados, Brasília, DF. SEMASACT, 17 - 23, 1980.
- FETTER, C.W., *Contaminant Hydrogeology*, Prentice - Hall, New Jersey, 1993.
- FREITAS, M.B. Avaliação da qualidade da água consumida no Parque Fluminense - Duque de Caxias - Enfoque para a presença de metais (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd e especialmente Al). Dissertação de Mestrado, Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental, Escola Nacional de Saúde Pública, FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 1997.

- GABARDO, I.T.; LOPES PEREIRA, R.C.; SCOFIELD, A.L. & ALBUQUERQUE, F.C. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solo, água e sedimentos. I Mesa Redonda sobre: Química Analítica Ambiental (CENPES), 1 – 8, 1996.
- GARDER, A.O.; PEACEMAN, D.W.; & POZZI Jr., A.L., Numerical calculation of multidimensional miscible displacement by the method of characteristics, *Society of Petroleum Engineers Journal*, **4**, 26 - 36, 1964.
- GIBSON, D.T. & SUBRAMANIAN Microbial degradation of aromatics hydrocarbons. In: GIBSON, D.T. (ed), *Microbial degradation of organic compounds*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
- GOYER, R.A. *Toxic effects of metals in toxicology: the basic science of poisons*, MacMillan Publishing Company, New York, pp. 582 – 635, 1986.
- GROUNDWATER MODELING SYSTEM, GMS - User's Manual, Environmental Modeling Research Laboratory of Brigham Young University, Version 3.1, <http://gms.watermodeling.org>, 1994.
- HIDROPLAN, HIDROGEOLOGIA E PLANEJAMENTO AMBIENTAL S/C LTDA, Relatório técnico, Rio de Janeiro, 1999.
- HUTCHINS, S.R., Optimizing BTEX biodegradation under denitrifying conditions *Environmental Toxicology and Chemistry*, **10**, 1437,-,1448, 1991.
- IBGE, INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, *Anuário Estatístico do Estado do Rio de Janeiro*. Centro de Informações de Dados do Rio de Janeiro: CIDE, 1998.
- JAMISON, V.W., RAYMOND, R.L.; HUDSON, J.O. Biodegradation of high octane gasoline in groundwater *Dev. Ind. Microbiol.* **16**, 305, 1975,

JOHNSON, P.C.; KEMBLOWSKI, M.W.; COLTHART, J.D., Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon - contaminated soils by *in situ* venting. *Groundwater*, **28**, 413 – 429, 1990.

JORNAL O DIA. O perigo mora na garagem. Rio de Janeiro, junho/1999.

KARICKHOFF, S.W.; BROWN, D.S.; SCOTT, T.A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils, *Water Res.*, **13**, 241 - 248. 1979.

KINZELBACH, W., SCHAEFER, W.;HERZER, J. Modeling of natural and enhanced denitrification process in groundwater. *Water Resour. Res.*, **27**, 1123 – 1135, 1991.

KUKOR, J.J. & OLSEN, R.H. Diversity of toluene degradation following long term exposure to BTEX *in situ*. *In*: D. Kamely, A. Chakrabarty and G. Omenn (eds). *Biotechnology and Biodegradation*. Portfolio Publishing Company. The Woodlands, Texas, 405 – 421, 1989.

LARINI, L. & CECHINI, R. A Intoxicação como fenômeno Biológico. *In*: Toxicologia (L. Larini) Manole Ed., São Paulo, SP, 1 - 46, 1987.

LINKFIELD, T.G., SUFLITA, J.M. & TIEDJE, J.M. Characterization of the acclimation period before anaerobic dehalogenation of chloro benzoates. *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 2773 – 2778, 1989.

LOVELY, D.R., BAEDECKER, M.J., LONERGAN, D.J., COZZARELLI, I.M., PHILLIPS, E.J.P.; SIEGEL, D.I. Oxidation of aromatics contaminants coupled to microbial iron reduction *Nature*, **339**, 297 – 300, 1989.

- LOVELY, D.R. & LONERGAN, D.J. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and *p*-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1858 – 1864, 1990.
- MAcDONALD, M.G. & HARBAUGH, A.W. A modular three - dimensional finite difference groundwater flow model, Book 6 Modeling Techniques, Scientific Software Group, Washington, <http://water.usgs.gov/software/modflow-88.html>, 1988.
- MAcKAY, D.M. & CHERRY, J.A Groundwater contamination: pump - and - treat remediation, *Environ. Sc. Technol.*, **23**, 630 - 636, 1989.
- MAGALHÃES, J.S.B. Avaliação da gestão de sítios contaminados por resíduos perigosos nos EUA, Canada, Países Europeus e Brasil, e exemplo de um manual simplificado de avaliação ambiental destes sítios para o Brasil. Dissertação de Mestrado em Ciências, Departamento de Saneamento Ambiental, Escola Nacional de Saúde Pública, FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 95p, 2000.
- MANAHAN, S.E. Toxicological chemistry, a guide to toxic substances in chemistry. *In: Toxic Elements*, Michigan: Lewis Publishers, Inc., 93-108, 1981.
- MATO, A.P. Determinação de nitratos, nitritos e prováveis fontes de contaminação em águas de poços e sua influência na metemoglobina infantil. Dissertação de Mestrado, Saneamento Ambiental, Universidade Mackenzie, São Paulo, 123p. 1996.
- MENDES, R. Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores *Revista da Associação Médica do Brasil*, **39**, 249 - 256. 1993.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), 1999. Portaria GM No. 36, de 19 de janeiro de 1999.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), 2000. Portaria No. 1469, de 29 de dezembro de 2000.

MOLZ, F.J.; GÜVEN, O.; MELVILLE, J.; CROCKER, R.D.; MATLESON, K.T. Performance, analysis, and simulation of two-well tracer test at the mobile site *Water Resour. Res.*, **22**, 1031 – 1037, 1986.

MORGAN, P.; LEWIS, T.S.; WATKINSON, R.J. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in gas-condensate-contaminated groundwater *Environ. Poll.*, **82**, 181 - 190, 1993.

NEWELL, C.J.; McLEOD, R.K.; GONZALES, J.R. BIOSCREEN - Natural attenuation decision support system, User's Manual, Version 1.4 Revisions, <http://www.epa.gov/ada/csamos/models/bioscrn.html>, 1997.

NORMA ASTM - Designation: ES 38 - 94. RBCA (Risk Based Corrective Action Process), 1994.

OLIVEIRA, E. Ethanol flushing of gasoline residuals – micro scale and field scale experiments, Ph.D. Thesis, University of Waterloo, Canada, 291p. 1997.

OLIVEIRA, E. Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 112p. 1992.

- OLIVEIRA, E.; CLEARY, R.W.; CUNHA, R.C.A. Gasoline hydrocarbons groundwater pollution potential in metropolitan São Paulo. Proceedings of International Seminar of Pollution, Protection of Control of Ground Water. IAWPRC – ABAS, Porto Alegre – RS, 1990.
- OLMOS, J.J.V.; VALLILO, M.I.; PEDRO, N.A.R.; ZENEON, O. Estudo comparativo de métodos para determinação de nitrato em águas naturais. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **47**, 25 – 30, 1983.
- PAUL, E.A. & CLARCK, F.G. *Soil Microbiology and Biochemistry*, Academic Press, 1989.
- PETROBRÁS, Relatório Anual de Atividades, Rio de Janeiro, 1995.
- POULSEN, M.; LEMON, L. & BARKER, J.F. Chemical fate and impact of oxygenates in groundwater: solubility of BTEX from gasoline-oxygenate compounds, *Health and Environmental Sciences*, API Publication, 4531, 113p. 1991.
- PRINCE, M. & SAMBASWAN, Y. Bioremediation of petroleum wastes from the refining of lubricant oils *Environ. Progress*, **12**, 5 – 11, 1993.
- PROMMER, H.; BARRY, D.A.; DAVIS, G.B. Numerical modeling for design and evaluation of groundwater remediation schemes *Ecological Modeling*, **128**, 181 - 195, 2000.
- REIMERS, R.S. & ANDERSON, A.C Environmental toxicology physical chemical parameters *J. of Environ. Health*, **45**, 288 - 290, 1983.
- REBOUÇAS, A. Contaminação de águas subterrâneas e técnicas de remediação *Revista Meio Ambiente Industrial*, Ano III, Edição 17, **16**, 70 - 86, 1999.

- RIDGEWAY, H.F., SAFARIK, J., PHIPPS, D., CARL, P.; CLARK, Identification and catabolic activity of well-derived gasoline degrading bacteria from a contaminated aquifer *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 3565 – 3575, 1990.
- RIFAI, H. S.; NEWELL, C.J.; GONZALES, J. R.; DENDROU, S.; KENNEDY, L. & WILSON, J. BIOPLEME III - Natural Attenuation Decision Support System, User's Manual, Version 1,0, <http://www.epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html>, 1997.
- ROBINSON, R.A. & ETOKES, R.H., *Electrolyte Solutions*, London: Butterworth Press. 1965.
- ROVIRA, R.F. & CANOVES, A.F. Nitratos: aspectos bromatológicos, toxicológicos e analíticos *Alimentaria*, **24**, 15 – 21, 1988.
- RUBIN, J. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, *Water Resour. Res.*, **19**, 1231 - 1252, 1983.
- SANTOS, R.F.; MONTENEGRO, M.A.P.; LUZ L.B.; COURSEUIL, H.X. Influência do etanol na biodegradação do benzeno em aquíferos contaminados com derramamentos de gasolina *In: 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Gramado, junho, 1996.
- SCHWARZENBACH, R.P. & WESTALL, J. Transport of non-polar organic compounds from surface water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies, *Environ. Sci. Tech.*, **15**, 1370 – 1375, 1981.

- SILVA FILHO, E.V.; MARIANI, R.L.; TUBBS, D.; MADDOCK, J.E.L.; BIDONE, E.D. Origin of groundwater elements in the Coastal Region of Niterói i- RJ - Brazil. 4^o Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília; *International Symposium on Perspectives for Environmental in Tropical Countries*, 475 – 482, 1993.
- SNOEYNIK, V. & JENKINS, D. *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
- SOO CHO, J.; DIGIULIO, D.C.; WILSON, J.T. *In situ* air injection, soil vacuum extraction and enhanced biodegradation: A case study in a jp-4 jet fuel contaminated site *Environmental Progress*, 16, 35 – 42, 1997.
- STANDARD METHODS 6220/1992 6-38 a 6-46, 1992.
- THIERRIN, J., DAVIS, G.B.; BARBER, C. A groundwater tracer test with deuterated compounds for monitoring *in situ* biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons *Groundwater*, **33**, 469 - 475, 1995.
- TWB. THE WORD BANK Environmental considerations for the industrial development sector, Washington D.C., p. 86, 1978.
- WANG, H.F. & ANDERSON, M.P. Introduction to groundwater modeling finite difference and finite element methods, W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1982.
- WASHBURN, S.T., WARNASCH, J. & HARRIS, R.H., 1994. Risk Assessment in the Remediation of hazardous Wastes Sites. In: Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils. p. 9 - 30, Princeton, NJ: Edited by Donald L. Wise & Debra J. Trantolo.

WATERLOO HYDROGEOLOGIC Visual MODFLOW - User's Manual, <http://www.agwes.com>, 1999.

WEBER Jr., W.J. & COURSEUIL, H.X Potential biomass limitations on rates of degradation of mono aromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils *Water Res.*, **28**, 1415 - 1423, 1994.

WEDERMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J. *Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater*, Vol. 1 & 2, Air Force Center for Environmental Excellence, Technology Transfer Division, Brooks AFB, San Antonio, Texas, 1995.

WILSON, J.T. Presentation at Symposium on Intrinsic Bioremediation of groundwater, Denver, Colorado, August 1-September 1, EPA 600/R-94-162, 1994.

ZHENG, C. MT3D - A Modular three - dimensional transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, report to the U. S. Environmental Protection Agency, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, <http://hydro.geo.ua.edu/mt3d/mt3dhome.htm>, 1990.

ZOBELL, C.E. Action of microorganisms on hydrocarbons. *Bacterial. Rev.*, **10**, 149, 1946.

ANEXOS - FIGURAS

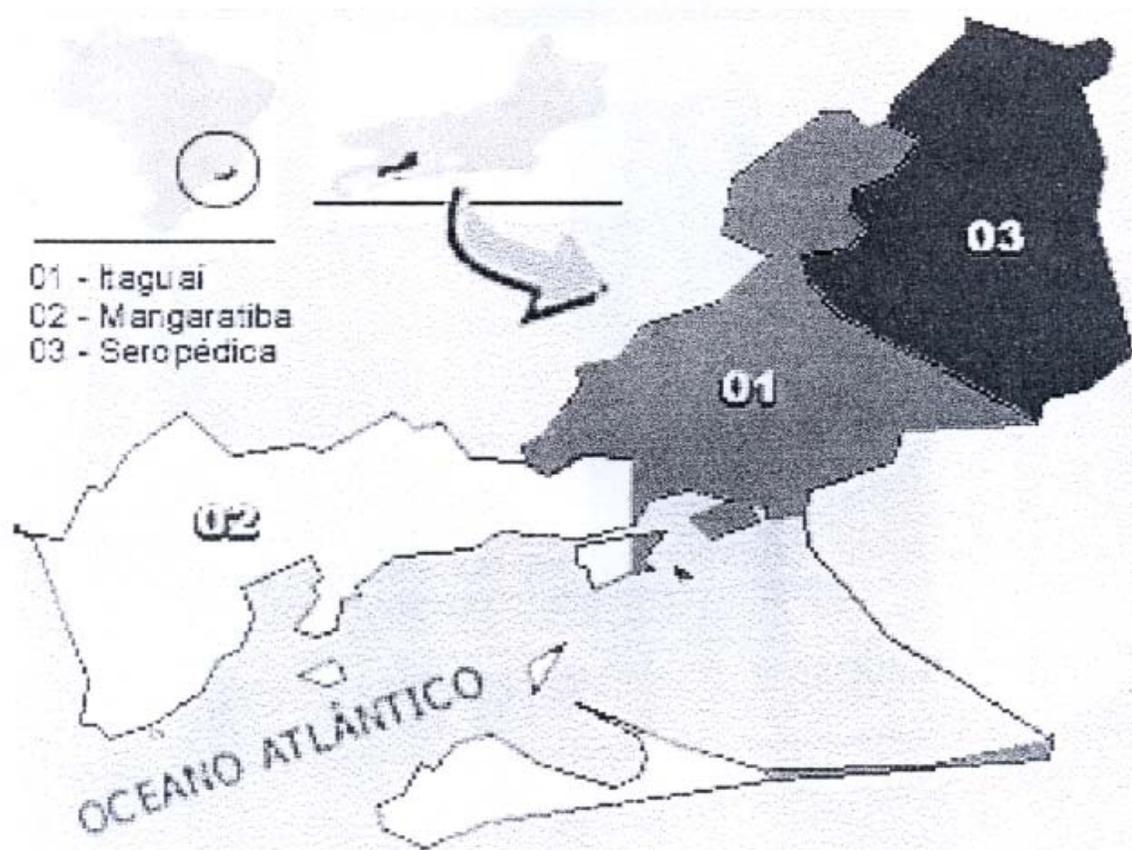


Figura 15 - Mapa dos Municípios de Itaguaí, Mangaratiba e Seropédica.

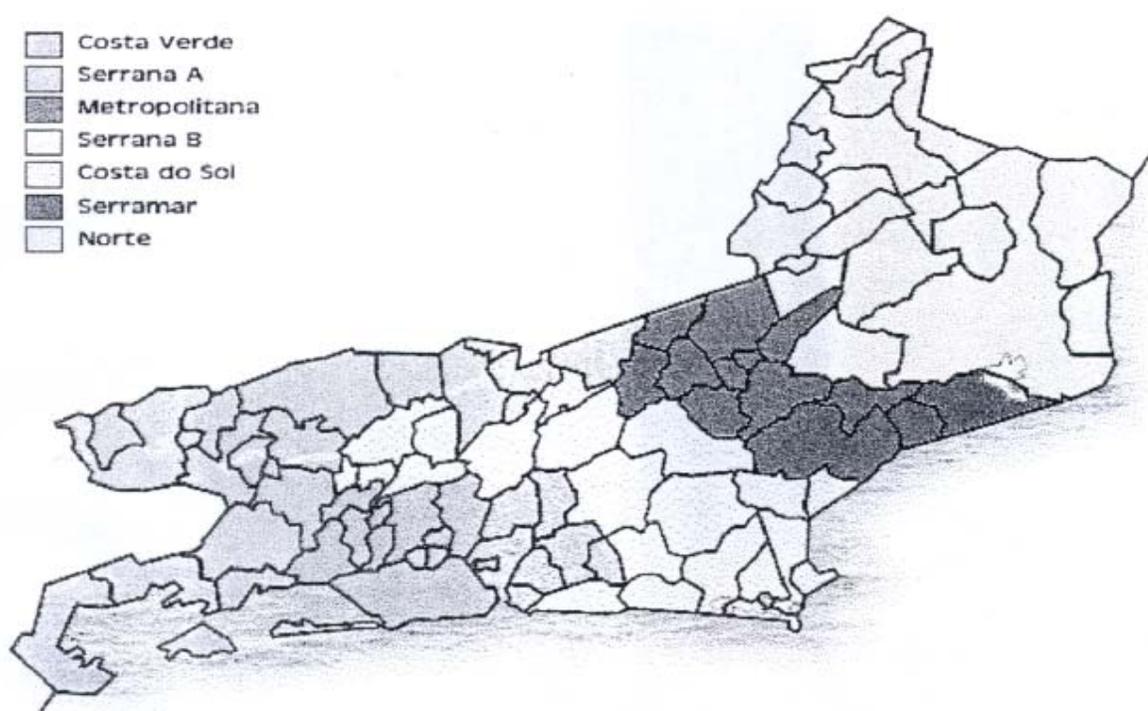


Figura 16 - Mapa dos Municípios do Estado do Rio de Janeiro.

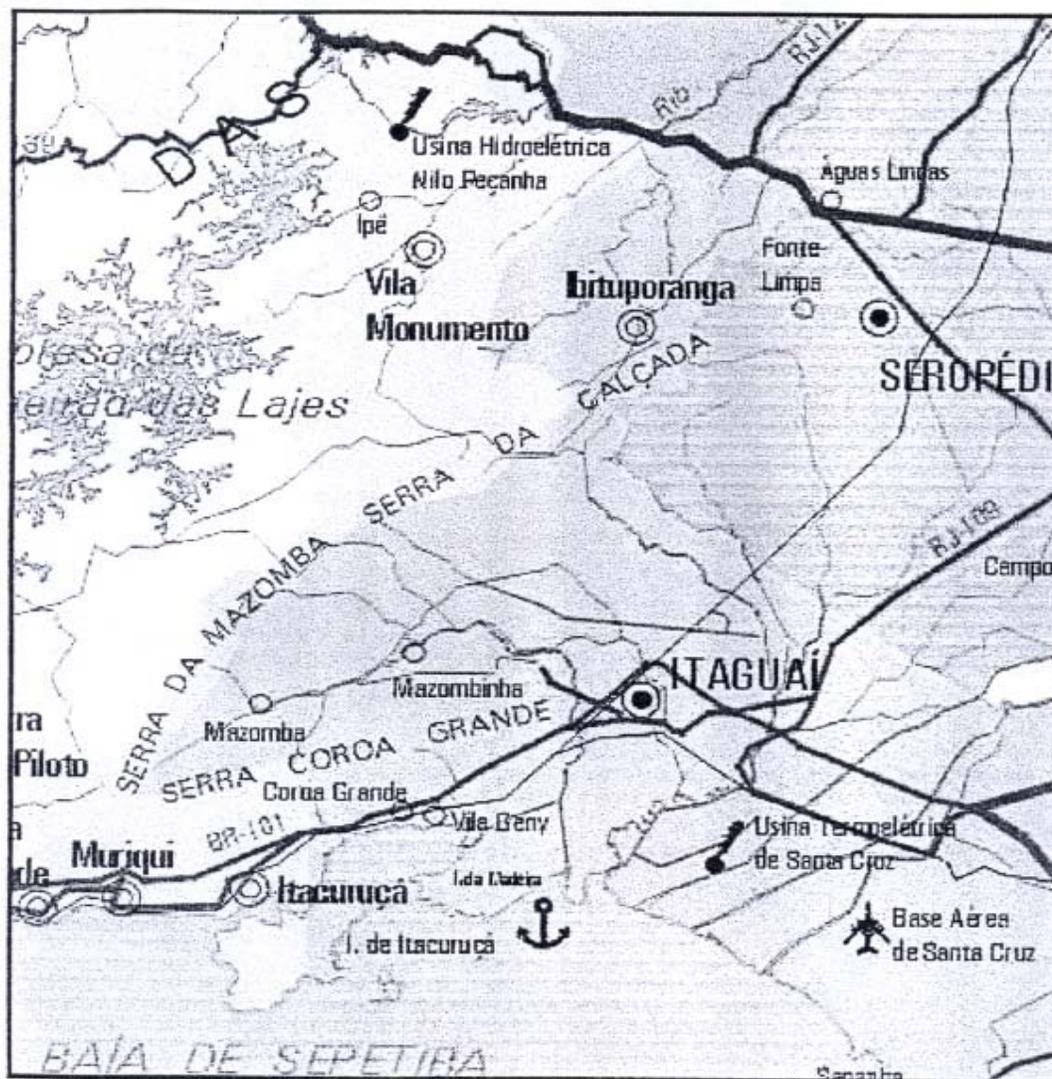


Figura 17 - Mapa de Itaguaí e Municípios vizinhos.