

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

LÉLIA CRISTINA DA ROCHA SOARES

**COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE CREOSOTO EM
SUBSUPERFÍCIE EM ÁREA DE USINA DESATIVADA DE TRATAMENTO
DE MADEIRAS**

São Paulo

2023

LÉLIA CRISTINA DA ROCHA SOARES

**COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE CREOSOTO EM
SUBSUPERFÍCIE EM ÁREA DE USINA DESATIVADA DE TRATAMENTO
DE MADEIRAS**

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutora em Ciências

São Paulo

2023

LÉLIA CRISTINA DA ROCHA SOARES

**COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE CREOSOTO EM
SUBSUPERFÍCIE EM ÁREA DE USINA DESATIVADA DE TRATAMENTO
DE MADEIRAS**

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutora em Ciências

Área de Concentração:

Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller
do Nascimento

Coorientadora: Marilda Mendonça
Guazzelli Ramos Vianna (*in memoriam*)

São Paulo

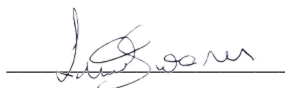
2023

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

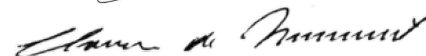
Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de fevereiro de 2023

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Soares, Lélia Cristina da Rocha
COMPORTAMENTO DO CONTAMINANTE CREOSOTO EM
SUBSUPERFÍCIE EM ÁREA DE USINA DESATIVADA DE TRATAMENTO DE
MADEIRAS / L. C. R. Soares -- versão corr. -- São Paulo, 2023.
236 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.DNAPL 2.contaminação de águas subterrâneas 3.fluorescência
4.hidrocarbonetos policíclico aromáticos 5.gerenciamento de áreas
contaminadas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: SOARES, Lélia Cristina da Rocha

Título: Comportamento do contaminante creosoto em subsuperfície em área de usina desativada de tratamento de madeiras

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutora em Ciências

Aprovada em: 15/12/2022

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Instituição: USP/ Escola Politécnica/ Departamento de Engenharia Química

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Instituição: USP /Escola de Engenharia de São Carlos

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr. Nestor Kenji Yoshikawa

Instituição: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)

Julgamento: Aprovada

Dr. Fernando de Melo Krahenbuhl

Instituição: PETROBRAS

Julgamento: Aprovada

Profa. Dra. Andresa Oliva

Instituição: UFSB

Julgamento: Aprovada

“É impressionante como uma mulher negra incomoda...

... Combater toda a ideologia racista

Não é algo que todo mundo visa,

Pois o mundo acadêmico tem a sua branca cobiça

Em não aceitar uma cor “estranha”

Um cabelo erguido a prenunciar todo social drama

Que brota em todos os cantos

Alimentando os espantos

De ver negro com livro na mão

Subindo a escada da faculdade com emoção

Por mais difícil que seja a conquista do diário pão”

Juliana Costa, Cadernos negros (vol.39).

Contudo:

“Os sonhos podem acontecer”

Rosângela Malachias

Até mesmo porque:

“Uma das necessidades humana é o conhecimento”

Marcelle Soares Santos

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus agradecimentos ao Prof. Dr. Claudio A.O. do Nascimento pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa e pela orientação.

Agradeço com muita gratidão à minha coorientadora Dra Marilda Vianna, que sempre esteve disponível em todas as discussões, pela amizade, carinho. Hoje, ela está em outro plano, mas presente em minha mente nas finalizações desta tese. Marilda, muito obrigada.

Agradeço ao Leonardo e a Dra Mônica pela revisão e contribuição de partes da tese.

Agradeço ao Nestor pela atenção e recepção no IPT.

Agradeço à toda a equipe do IPT que sempre tiveram à disposição, dentre eles cito: Alexandre, Leticia, Camila, Larissa, Vera, Marcela e Lourds. Agradeço também aqueles que tiveram comigo em contato direto com o creosoto: Fábio, Reginaldo e Oderlei.

Agradeço ao pessoal da equipe do laboratório de química do IPT, em especial ao João, Thaís e Jeferson.

Agradeço às amizades realizadas com o pessoal do bloco 21: Rafael, Rubens, Maria Victória, Renata, Gustavo, Maria Giuliana, Guilherme e Ronald.

Agradeço ao Paulo, Joel e Rodrigo pelo auxílio com as análises nos laboratórios do PQI.

Agradeço à Finkler Ambiental, por ceder as sondas para a realização da pesquisa, em especial ao César Malta e Sandro.

Agradeço à FIPT- Fundação do Instituto de Pesquisas pela bolsa concedida.

Agradeço aos amigos de graduação que ainda estão presentes: Vidyã, Priscila, Itamar, Elder Yokoyama, Maria, Eduardo. Em especial à Vidyã que além de amiga me ajudou com as revisões de parte da tese.

Agradeço imensamente à Gabriela Paupitz e Rayanne Aranha pelas discussões, ombro de lamentações e importantes contribuições para a tese.

Agradeço a toda a minha ancestralidade consanguínea ou não, mas que me deram base e força para chegar até aqui, a exemplo, Lélia Gonzales. Aos mais recentes, amigos e professores do Núcleo de Consciência Negra: Leandro, Marcos, Rosângela Machias, Billy, Fernanda e Simone.

Agradeço à família Ferreira e Soares pelo carinho, em especial à Beth e José Luiz, quem sempre se preocupavam com a minha saúde. À Isis e Carol que me ajudaram nesta reta final.

Por fim, aqueles que me dão sustentação e que não largam a minha mão: à minha irmã Layza e minha mãe Aparecida. Ao Jone, um parceiro para esta e outras vidas e que teve toda a paciência e apoio no desenvolvimento desta tese. Ao meu pai Sebastião, que está em outro plano, mas quem sempre disse que educação é importante para vida e quem sempre sonhou em ter suas filhas em uma universidade. Obrigada meu pai, por mostrar os caminhos.

*Dedico ao meu Pai Sebastião Soares (in
memorian), à minha mãe Aparecida da G. P.
Soares e ao Jone*

RESUMO

SOARES, Lélia Cristina da Rocha Soares. **Comportamento do contaminante creosoto em subsuperfície em área de usina desativada de tratamento de madeira**. 236 p. Versão corrigida. 2023. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

O creosoto é um poluente orgânico constituído por centenas de compostos, principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Em sua composição, existem substâncias tóxicas e carcinogênicas. Ao percolar pelo meio poroso, o creosoto pode existir na fase livre e/ou residual, também conhecida como fase DNAPL (do inglês, *dense non-aqueous phase liquid*). O creosoto pode migrar em profundidades abaixo do nível d'água. Nesse percurso, seus compostos se particionam para as fases vapor, dissolvida e sorvida. Nesse contexto, o destino e o transporte do creosoto em meio poroso é um problema complexo e relevante para a tomada de decisões no gerenciamento de áreas contaminadas com esse poluente. Dessa forma, este trabalho avalia o comportamento do creosoto em meio poroso, para: (i) compreender sua capacidade de migração em solos argiloso e arenoso, por meio de análises de suas propriedades hidráulicas; (ii) identificar a fase DNAPL por meio de fluorescência induzida com fonte de luz ultravioleta (UV) e verde, (iii) conhecer as características físico-químicas do creosoto, assim como o particionamento dos seus constituintes (HPA e dibenzofurano) em água, com foco para o naftaleno e sua sorção em solos arenoso e argiloso; e (iv) estudar o particionamento entre as fases DNAPL, vapor, dissolvida e sorvida do composto naftaleno, por meio de duas abordagens que descrevem as distribuições da contaminação em compartimentos da subsuperfície. Atividades de campo e laboratório foram realizadas. Os solos e creosoto utilizados nos ensaios foram coletados em uma área contaminada na região metropolitana de São Paulo. Os resultados mostraram que o creosoto, mesmo derramado há mais de 25 anos, ainda: possui suas características preservadas (densidade, viscosidade,

composição); apresenta mobilidade; tem capacidade de retenção maior que a água, em solo arenoso; e pode ser identificado por fluorescência induzida UV. O modelo dos compartimentos mostra que a fase DNAPL é o principal responsável pela distribuição do naftaleno em subsuperfície, e que a fase sorvida tem altas concentrações em lentes de baixa permeabilidade. Este trabalho é inédito, pois é o primeiro a trazer um estudo abrangente a respeito das características do creosoto e enfoque no naftaleno. E ainda, por meio de identificação do creosoto por fluorescência e estudo do particionamento do naftaleno, o modelo de compartimentos permitiu mostrar quais são as regiões mais impactadas e que exigem maior atenção no gerenciamento da área. As discussões apresentadas contribuirão para as tomadas de decisão referentes às etapas de investigação e de remediação da área de estudo, assim como poderão nortear decisões em outras áreas com contaminação similar.

Palavras-chave: DNAPL, contaminação de águas subterrâneas, fluorescência, hidrocarbonetos policíclico aromáticos, gerenciamento de áreas contaminadas.

ABSTRACT

SOARES, Lélia Cristina da Rocha Soares. **Behavior of the creosote contaminant in subsurface in a disabled wood treatment plant area.** 236 p. Revised version. 2023. Thesis (PhD) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Creosote is an organic pollutant consisting of hundreds of compounds, mainly polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). In its composition, there are toxic and carcinogenic substances. When percolating through the porous medium, creosote can exist in the free and/or residual phase, also known as the DNAPL (dense non-aqueous phase liquid). Creosote can migrate at depths below the water table. Along the way, its compounds are partitioned into vapor, dissolved and sorbed phases. In this context, the fate and transport of creosote in porous media is a complex and relevant issue for decision-making in the management of areas contaminated with this pollutant. Thus, this work evaluates the behavior of creosote in porous media, in order to: (i) understand its migration capacity in clayey and sandy soils, through analyses of its hydraulic properties; (ii) identify the DNAPL phase by means of induced fluorescence with ultraviolet (UV) and green light source, (iii) know the physicochemical characteristics of creosote, as well as the partitioning of its constituents (PAH and dibenzofuran) in water, focusing on naphthalene and its sorption in sandy and clayey soils; and (iv) study the partitioning between the DNAPL, vapor, dissolved and sorbed phases of the naphthalene compound, using two approaches that describe the contamination distributions in subsurface compartments. Field and laboratory activities were carried out, and the soils and creosote used in the tests were collected in a contaminated area in the metropolitan region of São Paulo. The results showed that creosote, although spilled more than 25 years ago, still: has its characteristics preserved (density, viscosity, composition); presents mobility; has a retention capacity greater than water in sandy soil; and can be identified by UV-induced fluorescence. The compartments model shows that the DNAPL phase is the main responsible for the distribution of naphthalene in the subsurface, and that the sorbed phase has high concentrations in low permeability lenses. This is the first

work that brings an embracing study concerning the creosote characteristics and focus on naphthalene. Furthermore, through the identification of creosote by fluorescence and the study of the naphthalene partitioning, the compartments model allowed showing which are the most impacted regions and that require greater attention in the management of the area. The discussions presented will contribute to decision-making regarding the investigation and remediation stages of the study area, in addition to being able to guide decisions for other areas with similar contamination.

Keywords: DNAPL, groundwater contamination, fluorescence, polycyclic aromatic hydrocarbons, contaminated areas management.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Fluídos imiscíveis no meio poroso	41
Figura 2.2.	Esquema representando a contaminação no subsolo causada por vazamentos de LNAPL e DNAPL.....	43
Figura 2.3.	Exemplos de arquitetura do derramamento de DNAPL no subsolo em: a) argilas fraturadas com volume reduzido; b) argilas fraturadas com volume necessária para atingir unidade arenosa; c) areia passando por unidade argilosa fraturada e atingindo outra região arenosa; d) meios arenosos entre lentes argilosas.	45
Figura 2.4.	Processo de formação do creosoto.....	50
Figura 2.5.	Espessura máxima de DNAPL sobre várias barreiras capilares.	54
Figura 2.6.	Caminhos de migração do DNAPL (em vermelho) em areias da zona não saturada, em camadas com mergulho de 30°, como indicado pelas setas na cor azul.	55
Figura 3.1.	Mapa de localização das estruturas da Antiga Usina de Tratamento de Madeiras.	61
Figura 3.2.	Ocorrência de naftaleno no solo acima do valor de intervenção da CETESB (2016).....	65
Figura 3.3.	Ocorrência de naftaleno dissolvido em água subterrânea acima do valor de intervenção da CETESB (2016).	66
Figura 3.4.	Seção hidrogeológica A-A'.....	70
Figura 3.5.	Seção hidrogeológica B-B'.....	71
Figura 3.6.	Seção hidrogeológica C-C'.....	72
Figura 3.7.	Mapa potenciométrico da área de estudo.	73
Figura 4.1.	Tensões interfaciais/superficiais (σ) entre uma superfície sólida, uma fase líquida (L) e uma fase gás ou líquida (G).....	77

Figura 4.2. Forças de coesão dentro do fluido e na sua interface (à esquerda) e a formação de menisco na interface de dois fluidos imiscíveis em contato com uma superfície sólida (à direita).	77
Figura 4.3. Ângulos de contato θ : fluidos não molhante e molhante.	78
Figura 4.4. Aspectos gerais do formato das curvas de retenção de água em solos arenoso e argiloso.....	80
Figura 4.5. Condutividades hidráulicas de rochas e materiais selecionados... ..	83
Figura 4.6. Típicas curvas de permeabilidade relativa para um sistema de duas fases: molhante (w) e não molhante (SW).....	84
Figura 4.7. Mapa com a localização dos pontos de coleta de amostras de solo e creosoto.	85
Figura 4.8. Fotos da coleta de amostras de solo.....	86
Figura 4.9. Fotos da coleta de amostras de solo. a) furo de sondagem; b) bombeamento do creosoto; c) creosoto em um dos recipientes.	87
Figura 4.10. Fotos: ensaio da de ângulo de contato: placa de quartzo; (b) equipamento <i>Drop Shape Analyzer</i>	88
Figura 4.11. Esquema do equipamento: (a) funil de Buchner e a (b) câmara de pressão de Richard usados para obter as curvas de retenção.	90
Figura 4.12. Configuração do equipamento utilizado no ensaio de condutividade hidráulica para o: (a) método de carga constante; e (b) método de carga variável com o equipamento TRI-FLEX 2.....	92
Figura 4.13. Amostra de argila cinza com presença de biocanais indicados nos círculos vermelhos.	96
Figura 4.14. Foto do creosoto da área de estudo: o <i>vial</i> da esquerda contém água e óleo; o da direita com apenas creosoto.....	97
Figura 4.15. Ângulo de contato do creosoto com uma placa de quartzo: a) com a imagem da gota do óleo sobre o creosoto, e b) a medição do ângulo de contato.	98

Figura 4.16. Curvas de retenção de água e creosoto obtidas experimentalmente e estimadas para modelos de van Genuchten (VG) e Brooks-Corel (B&C) em: a) solo argiloso; e (b) solo arenoso.	100
Figura 5.1. Diagrama de Jablosnki.	114
Figura 5.2. Deslocamento de Stokes do espectro de emissão de fluorescência em relação ao espectro de excitação, tendo como referência os picos de cada onda.	115
Figura 5.3. Espectros de absorção e emissão do antraceno com simetria, evidenciando o deslocamento de Stokes.	116
Figura 5.4. Componentes básicos do OIP: a) OIP-UV e b) OIP-Verde. Os componentes eletrônicos necessários para realizar o registro do OIP em campo: c) um gerador portátil óptica com d) a interface óptica usados para fornecer toda a energia elétrica necessária para operar o sistema durante o registro em e) computado com o <i>software</i>	120
Figura 5.5. Fluxograma das etapas dos estudos realizados com OIP.	123
Figura 5.6. Preparação das amostras argilosas para os testes de bancada do OIP-Verde: a) amostra de argila cinza e preta sem contaminação e alíquotas para a análise da umidade. b) detalhe do corpo de prova; c) saturação das amostras de argila.	126
Figura 5.7. Preparação das amostras arenosas para os testes de bancada do OIP-UV e OIP-Verde a) Amostra de areia sem contaminação e alíquotas para a análise da umidade. b) areia com diferentes frações de creosoto. c) areia contaminada compactada nas tampas de <i>vial</i>	127
Figura 5.8. Localização dos pontos de execução de sondagens com o uso das sondas OIP-UV e OIP-Verde, e o ponto de coleta de solo para análises químicas.	129
Figura 5.9. Difratogramas de raios X de amostras totais argilosa (a) e arenosa (b).	132

Figura 5.10. Difratomogramas de raios X da fração argila para amostras argilosa (a) e arenosa (b) em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha).....	133
Figura 5.11. Distribuição da fluorescência obtida no OIP-Verde, em função da massa de creosoto nos solos argiloso cinza e preto.	135
Figura 5.12. Distribuição da %AF obtida no OIP-UV (Filtros 1 e 2) e OIP-Verde em função da massa de creosoto na areia comercial (pré-filtro).....	137
Figura 5.13. Distribuição da %AF obtida no OIP-UV (Filtros 1 e 2) e OIP-Verde em função da massa de creosoto no solo arenoso.	137
Figura 5.14. Areia comercial sob as luzes branca (a) e ultravioleta (b) indicando a fluorescência do feldspato alcalino circulado em vermelho.	138
Figura 5.15. Perfil de área percentual de fluorescência do OIP-Verde na área de background, e de localização da perfuração com a sonda e corte da seção hidrogeológica.	140
Figura 5.16. Perfis de área percentual de fluorescência do OIP-UV e do OIP-Verde na área de fonte secundária, e representação das imagens capturadas e tratadas pelas sondas.	141
Figura 5.17. Perfil de área percentual de fluorescência do OIP-Verde na área de pluma, e de localização da perfuração com a sonda e corte da seção hidrogeológica.	142
Figura 5.18. Perfil de %AF com a localização dos pontos de amostragem de solo e resultados de análises químicas.	144
Figura 6.1. Resumo esquematizado do método aplicado.....	157
Figura 6.2. Metodologia dos experimentos de equilíbrio em batelada realizados para os sistemas a) creosoto e água, e b) creosoto, água e solo.	161
Figura 6.3. Fotos do preparo de amostras para o ensaio de transferência de massa do naftaleno entre as fases orgânica e aquosa, de modo estático, com a) Inserção do creosoto no vial com água deionizada; e b) vials preenchidos com creosoto e água deionizada.	163

Figura 6.4. Particionamento dos compostos entre fase orgânica (creosoto) e aquosa para as proporções de (a)1,0; (b) 0,5; (c) 0,06.....	170
Figura 6.5. Cromatograma obtido da análise no GC-MS da fase orgânica da proporção creosoto:água igual a 1,0,.....	171
Figura 6.6. Concentrações aquosas do naftaleno nos sistemas A) bifásico: creosoto/ água, e B) trifásico: solo/creosoto/água.....	174
Figura 6.7. Concentrações aquosas do naftaleno comparadas as concentrações de teor de carbono orgânico nos sistemas a) bifásico: creosoto/ água, e b) Trifásico solo/creosoto/água.	175
Figura 6.8. Cromatograma obtido da análise no GC-FID da fase aquosa referente à amostra do 73º dia.....	176
Figura 6.9. Curva de concentração do naftaleno em função do tempo para observado em experimento de difusão estática.	177
Figura 6.10. Isotermas de sorção do naftaleno pela argila (a) e areia (b). ..	179
Fonte: Autoria própria.....	179
Figura 7.1. Exemplos de tipos de contextos geológicos saturados em respeito à porosidade.	191
Figura 7.2. Representação do modelo 14C para uma contaminação por solventes clorados em subsuperfície.	193
Figura 7.3. Representação em planta e seção hidrogeológica com mapeamento dos 14 compartimentos do exemplo de uma área contaminada com PCE.	195
Figura 7.4. Vista em planta, seção hidrogeológica e mapeamento dos possíveis fluxos de contaminantes entre compartimentos.	205
Figura 7.5. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 1, exemplos evidências de contaminação pelas imagens e perfil do OIP e concentração de naftaleno do solo em mg.Kg ⁻¹ (circulado em amarelo).....	207

Figura 7.6. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 2 (zona transmissiva), exemplo de evidências de contaminação pelas concentrações de naftaleno em água subterrânea em mg.L^{-1}	209
Figura 7.7. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 2 (zona de baixo-k), exemplo de evidência de contaminação pelo perfil do OIP e um esquema de difusão.	210
Figura 7.8. Resultado da simulação de difusão em lente argilosa: distribuição das concentrações ao longo de 21 anos em 100 cm de espessura de argila representada em a) 2D e b) 3D.	212
Figura 7.9. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 2 (zona transmissiva - pluma), exemplo de evidências de contaminação pelas concentrações de naftaleno em água subterrânea em mg.L^{-1}	213

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Resumo dos tempos e distâncias da simulação de migração. ...	53
Tabela 3.1.	Resumo dos resultados analíticos de amostras de solo.	63
Tabela 3.2.	Resultados analíticos de amostras de água subterrânea.....	64
Tabela 4.1.	Propriedades físicas dos solos arenosos e argilosos.	95
Tabela 4.2.	Propriedades físicas do creosoto.	97
Tabela 4.3.	Os parâmetros previstos para as curvas de retenção de água e creosoto nos solos argilosos e arenosos.	101
Tabela 4.4.	Análise estatística para avaliação dos modelos de van Genuchten e Brooks-Corey ajustados aos dados experimentais das curvas de retenção.	103
Tabela 4.5.	Condutividades hidráulicas de solos argilosos e arenosos percolado por água e creosoto.....	104
Tabela 5.1.	Comprimentos de ondas de absorção e fluorescência de HPA. ...	117
Tabela 5.2.	Relação dos pontos de medição de fluorescência no OIP-UV e OIP-verde, com as respectivas relações creosoto:solo e quantidade de amostras.	127
Tabela 5.3.	Resultados de FRX para elementos.....	131
Tabela 5.4.	Resultados de FRX para os óxidos.....	131
Tabela 6.1.	Matriz de ensaios de dissolução do naftaleno, a partir do creosoto, para dois sistemas diferentes: i) creosoto e água; ii) creosoto, água e solo arenoso.	161
Tabela 6.2.	Compostos identificados no creosoto da área de estudo, com destaque em negrito daqueles selecionados para a análises quantitativa.	166

Tabela 6.3. Compostos detectados no creosoto da área de estudo e selecionados para análise quantitativa e respectivas propriedades químicas.....	167
Tabela 6.4. Concentrações aquosas de compostos do creosoto obtidos em ensaios para diferentes proporções volumétricas creosoto/água.....	167
Tabela 6.5. Frações mássicas para os compostos no creosoto puro em comparação com os resultados obtidos para a fase orgânica (creosoto), após o particionamento em fase aquosa.	172
Tabela 6.6. Parâmetros dos modelos lineares e Freundlich na sorção do naftaleno em solos arenoso e argiloso.....	180
Tabela 7.1. Abordagens utilizadas neste trabalho para reproduzir o modelo 14C na subárea de estudo.....	202
Tabela 7.2. Ordens de magnitude nos compartimentos: a) refere-se às concentrações dissolvidas equivalentes (abordagem de Marquardt et al. (2014); b) refere-se às concentrações “reais” calculadas para cada compartimento (abordagem da tese).	214

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANT	Antraceno
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana de testes e materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
BAA	Benzo (a) antraceno
CCA	Arseniato de cobre cromatado
CCB	Cobre-cromo-boro
CD	Coeficiente de determinação
CE	Condutividade elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CMOS	Sensor semicondutor de óxido metálico complementar, do inglês <i>complementary metal-oxide-semiconductor sensor</i> .
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRM	Serviço Geológico do Brasil
CPT	Teste de penetração de cone, do inglês <i>Cone Penetration Testing</i>
CR	Curva de retenção
CRM	Coeficiente de massa residual
DBZ	Dibenzofurano
DCM	Diclorometano
DD	Decisão de Diretoria
DNAPL	Fase líquida não aquosa densa, do inglês <i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>
DOE	Departamento de Energia
DRX	Difração de Raios X
ECA	Acenafeno
EF	Eficiência de modelagem
EM	Erro máximo
FEPASA	Ferrovias Paulista S.A.
FLT	Fluoranteno
FLU	Fluoreno
fps	Quadros por segundo, do inglês <i>Frames Per Second</i>
FRX	Fluorescência de raios X
GAC	Gerenciamento de áreas contaminadas

GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, do inglês <i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>
GNQ	Grupo não quantificado
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPT	Ferramenta de perfil hidráulico, do inglês <i>Hydraulic Profiling Tool</i>
HRSC	<i>Caracterização da área em alta resolução, do inglês High-Resolution Site Characterization</i>
HSV	matiz, H- do inglês <i>hue</i> ; Saturação, S- do inglês <i>Saturation</i> ; e valor V- do inglês <i>value</i>)
HTP	Hidrocarboneto Totais do Petróleo
IARC	Agência Internacional de Pesquisas do Câncer, do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
IGC-USP	Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IR	Infravermelho
ITRC	Conselho Regulatório de Tecnologia Interestadual, do inglês <i>Interstate Technology Regulatory Council</i>)
LabPetro	Laboratório de Petrografia
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LED	Diodos emissores de luz, do inglês <i>Light Emitting Diode</i>
LFQI	Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces Aplicadas à Engenharia Mineral
LIF	Fluorescência induzida por laser, do inglês <i>Laser Induce Fluorescence</i>
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
LNAPL	Fase líquida não aquosa densa, do inglês <i>Light Non-Aqueous Phase Liquids</i>
MCA	Modelo conceitual da área
MNAP	2-metilnaftaleno
MO	Matéria orgânica
Mopt	Microscopia óptica
NAP	naftaleno

NAPL	Fase Líquida não aquosa, do inglês <i>Non-Aqueous Phase Liquids</i>
NRC	Conselho nacional de pesquisa, do inglês <i>National Research Council</i>
OIP	Perfilador de imagem óptica, do inglês <i>Optical Image Profiler</i>
OM	Ordens de magnitude
%AF	Porcentagem média de área de fluorescência
PCB	Bifenilas policloradas
PCE	Percloroetano
PHE	Fenantreno
PM	Poço de monitoramento
PYR	Pireno
RMSE	Erro quadrático médio
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SERDP	Pesquisa e desenvolvimento ambiental estratégico, do inglês <i>Strategic Environmental Research and Development</i>
SQI	Substâncias químicas de interesses
TCE	tricloroetileno
TOC	Teor de carbono orgânico
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>
USDA	Departamento de agricultura dos Estados Unidos, do inglês <i>United States Department of Agriculture</i>
UTM	Usina de Tratamento de Madeiras
UV	Ultravioleta
UVOST	Ferramenta de triagem óptica ultravioleta, do inglês <i>Ultra-Violet Optical Screening Tool</i>
VI	Valor de intervenção
VIS	Visível
14C	Catorze compartimentos

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	29
1.1. Considerações iniciais.....	29
1.2. Motivação do estudo	32
1.3. Objetivos	33
1.4. Contribuições da tese.....	34
1.5. Estrutura da tese	35
Referências.....	37
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
2.1. Áreas contaminadas.....	40
2.2. Comportamento do NAPL no meio poroso.....	40
2.2.1. Fase separada (NAPL)	43
2.2.2. Fase dissolvida	45
2.2.3. Fase vapor	47
2.2.4. Fase sorvida	48
2.3. Creosoto.....	49
2.3.1. Creosoto no Brasil.....	51
2.3.2. Legislação Brasileira quanto ao creosoto.....	52
2.3.3. Creosoto no solo e água subterrânea	52
Referências.....	56
CAPÍTULO 3. INFORMAÇÕES SOBRE A ÁREA DE ESTUDO	60
3.1. Informações gerais.....	60
3.2. Informações ambientais	61

3.3. Características do meio físico da área de estudo.....	67
Referências.....	74
CAPÍTULO 4. COMPORTAMENTO DO CREOSOTO NO MEIO FÍSICO DA	
ÁREA DE ESTUDO.....	75
4.1. Introdução	75
4.2. Fundamentação teórica.....	76
4.2.1. Deslocamento de fluidos no meio poroso	76
4.2.2. Curva de retenção.....	79
4.2.3. Deslocamento em meio poroso saturado.....	81
4.3. Materiais e métodos	84
4.3.1. Coleta de amostras de solo e creosoto	84
4.3.2. Caracterização física do solo	87
4.3.3. Caracterização física do creosoto	87
4.3.4. Ensaio de curva de retenção do creosoto e água	89
4.3.5. Deslocamento vertical da água e do creosoto	91
4.4. Resultados e discussões.....	94
4.4.1. Propriedade físicas do solo	94
4.4.2. Propriedades do creosoto	96
4.4.3. Curvas de retenção da água e do creosoto da área de estudo... ..	98
4.4.4. Deslocamento vertical da água e do creosoto	104
4.5. Conclusões.....	105
Referências.....	107
CAPÍTULO 5. USO DE SONDA DE FLUORESCÊNCIA PARA A	
IDENTIFICAÇÃO DO CREOSOTO.....	111
5.1. Introdução	111
5.2. Fundamentação teórica	113

5.2.1. Espectroscopia de fluorescência	113
5.2.2. Fluorescência de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	116
5.2.3. <i>Optical Image Profiler</i>	119
5.3. Materiais e métodos.....	122
5.3.1. Análise da composição química e mineralógica do solo.....	123
5.3.2. Testes de bancada	124
5.3.3. Testes em campo	128
5.4. Resultados e discussões	130
5.4.1. Composição química/mineralógica dos solos da área de estudo	
.....	130
5.4.2. Teste de bancada do OIP	134
5.4.3. Teste em campo	138
5.5. Conclusões	144
Referências.....	146
 CAPÍTULO 6. ESTUDO DO PARTICIONAMENTO DE COMPOSTOS DO CREOSOTO 151	
6.1. Introdução	151
6.2. Fundamentação teórica	153
6.2.1. Particionamento de compostos orgânicos	153
6.2.2. Sorção	154
6.3. Materiais e métodos.....	157
6.3.1. Caracterização química do creosoto da área de estudo.....	157
6.3.2. Estudo do particionamento do naftaleno.....	160
6.4. Resultados e discussões	164
6.4.1. Caracterização química do creosoto.....	164
6.4.2. Particionamento do naftaleno	172

6.4.3. Transferência de massa por difusão do Naftaleno	175
6.4.4. Sorção do naftaleno.....	178
6.5. Conclusões	181
Referências.....	183
CAPÍTULO 7. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTE EM COMPARTIMENTOS	187
7.1. Introdução.....	187
7.2. Fundamentação bibliográfica.....	188
7.2.1. Conceitos e terminologias em áreas contaminadas	188
7.2.2. Configurações dos tipos geológicos	190
7.2.3. Modelo de 14 Compartimentos.....	191
7.3. Metodologia	196
7.3.1. Divisão em compartimentos e processos de transferência de massa	197
7.4. Resultados e discussões	203
7.4.1. Compartimentos.....	203
7.4.2. Concentrações obtidas em cada compartimento.....	214
7.5. Conclusões	217
Referencias.....	219
CAPÍTULO 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE.....	222
APÊNDICE 1 – Fotomicrografias	226
APÊNDICE 2– Curvas de calibração dos HPA e dibenzofurano no GC-MS..	230
APÊNDICE 3– Curva de calibração do naftaleno no GC-FID	235

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

A contaminação de solos/sedimentos e águas subterrâneas está relacionada à presença de substâncias nocivas ao meio ambiente e à saúde humana. Tais substâncias foram dispostas em locais inapropriados devido ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para o manejo de substâncias perigosas e ao desrespeito a esses procedimentos (CETESB, 2021). A contaminação também se dá pela ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou, ainda, de armazenamento de matérias primas e produtos.

Os solos apresentam maior ou menor capacidade de depuração e imobilização de poluentes. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo, devido ao efeito cumulativo da deposição dos contaminantes, quer sejam poluentes atmosféricos, defensivos agrícolas, fertilizantes, resíduos sólidos industriais, urbanos ou materiais tóxicos e radioativos (CETESB, 2022).

Entre os poluentes presentes no solo, estão os contaminantes líquidos orgânicos, conhecidos como NAPLs (do inglês, *Non-Aqueous Phase Liquids*). Os contaminantes orgânicos são substâncias químicas que contêm átomos de carbono e hidrogênio, podendo ter, também, outros elementos em sua estrutura, tais como o cloro. Incluem hidrocarbonetos associados ao refino e distribuição de petróleo, solventes clorados e não clorados usados como desengordurantes, matérias-primas usadas ou geradas durante os processos de fabricação (SUTHERSAN et al., 2016). Os NAPLs podem ser classificados em DNAPLs (do inglês, *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*), quando a densidade do óleo é maior que a da água, e LNAPLs (do inglês, *Light Non-Aqueous Phase Liquids*), quando a densidade é menor que da água. Apesar destas substâncias se dissolverem em água em quantidades muito pequenas, um pequeno volume de NAPL no solo constitui uma ameaça a longo prazo para a qualidade das águas subterrâneas (MAYER, 2005), pois além de possuir mobilidade,

os constituintes solúveis e/ou voláteis se particionam para a água, ar e sólidos (ESSAID; BEKINS; COZZARELLI, 2015).

Dentre os poluentes orgânicos mais comuns, destaca-se o creosoto, um óleo derivado da destilação do alcatrão, amplamente utilizado na preservação da madeira, que apresenta características de DNAPL (KUEPER et al., 2003). Além de sua composição conter fenóis, cerca de 85% consistem em compostos HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), conforme a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2010). A inalação ou absorção de compostos HPA está associada aos diversos tipos de câncer em seres humanos, como o de pulmão e de pele (CETESB, 2018).

O comportamento do creosoto em subsuperfície depende das suas propriedades físico-químicas. Devido a sua densidade (1.010 a 1.130 kg.m^{-3} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), levemente superior à da água (997 kg.m^{-3}), e sua viscosidade (20 a 50 cP a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), relativamente alta (se comparada a da água que é $0,9 \text{ cp}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), o creosoto derramado no subsolo migra lentamente pelo meio poroso e o processo desde a liberação inicial até seu término é longo (VIEGAS, 2020). KUEPER et al. (2003) observam que é possível encontrar o óleo migrando 50 ou 60 anos após sua introdução no meio subterrâneo. No decorrer da sua migração, os compostos presentes no creosoto passam por processos de volatilização, dissolução, sorção às partículas sólidas do solo, entre outros (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

Ao percolar pelo meio poroso, o creosoto pode existir na fase livre e/ou residual, também denominada de fase DNAPL, mas, também, seus compostos podem ser particionados para as fases dissolvida, sorvida e vapor (FETTER; BOVING; HEATING, 2017). Por isso, compostos presentes no creosoto são encontrados nas diferentes matrizes ambientais: os mais voláteis são encontradas no ar, os mais solúveis na água subterrânea e aqueles com maior capacidade de sorção, nos sedimentos/solos (MELBER; KIELHORN; MANGELSDORF, 2004).

Para NAPLs multicomponentes, a mistura apresenta propriedades que refletem a contribuição de todos os compostos. Assim, para avaliar o impacto da contaminação nas águas subterrâneas, geralmente seleciona-se um subconjunto de compostos do

creosoto para caracterizar a qualidade da água e extensão das plumas de contaminação. Isso porque a dissolução é particularmente complexa para misturas com compostos de diferentes solubilidades. Além disso, variações nas propriedades de sorção também são encontradas, pois alguns compostos são tipicamente mais hidrofóbicos que outros e apresentam a tendência de sorver fortemente aos solos e rochas. Isso significa que plumas dissolvidas de alguns contaminantes associados às fontes de creosoto serão fortemente atenuadas, em relação à taxa de fluxo de água subterrânea (KUEPER et al., 2003; ARANHA, 2020).

Quanto ao processo de identificação de contaminantes perigosos no solo e água subterrânea, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA – *United States Environmental Protection Agency*) desenvolveu o Programa *Superfund* e, desde 1997, vem realizando a revisão de seus projetos em áreas contaminadas. Devido a muitos casos de insucesso na remediação de áreas impactadas, observou-se a necessidade de reavaliação das investigações ambientais, onde se constatou que ocorrem falhas na etapa de investigação, relacionadas, principalmente, a má caracterização do comportamento do contaminante em sua fase separada da água no meio poroso.

Autores, como Pignatello e Xing (1996), Chen et al. (2004) e Agaoglu et al. (2014), vêm verificando que contaminantes presentes no meio poroso, seja de modo separado (livre ou retido) da água, seja sorvido nos grãos, contribuem para a permanência de altas concentrações de contaminantes identificados na água subterrânea. Assim, é um equívoco basear a remediação em resultados obtidos apenas a partir de poços de monitoramento, procedimento que era muito praticado nos EUA e ainda é realizado no Brasil, onde se utiliza apenas informações obtidas a partir da instalação de poços para compreender a contaminação em água subterrânea.

Nesse contexto, o destino e o transporte do creosoto em meio poroso é um problema complexo e relevante para a tomada de decisões no gerenciamento de áreas contaminadas com esse poluente. Dessa forma, este trabalho traz uma importante contribuição ao realizar o estudo do creosoto, uma mistura complexa, em várias etapas para a compreensão (i) de como esse óleo pode migrar em meio poroso, através das análises de suas propriedades hidráulicas (condutividade hidráulica e

capacidade de retenção), (ii) da aplicabilidade de tecnologias de alta resolução na identificação do creosoto em subsuperfície, (iii) do particionamento de compostos do creosoto em água; (iv) do processo de sorção do naftaleno, principal compostos deste DNAPL, e (v) de como ocorrem as distribuições das fases dissolvida, separada, vapor e sorvida do composto naftaleno, permitindo a elaboração de modelos conceituais mais acurados de áreas contaminadas com NAPL.

Com os resultados obtidos nesta pesquisa, será possível: (i) compreender melhor o comportamento do creosoto; (ii) orientar nas escolhas de técnicas de remediação adequadas para a área de estudo, por meio de uma nova abordagem de modelo conceitual da área (MCA); e (iii) auxiliar na orientação de investigações ambientais com contaminação semelhante. Até o momento, não se tem conhecimento de outros trabalhos que tratem dessa temática, de forma tão abrangente, na literatura.

Essa pesquisa foi desenvolvida através de coleta de informações ambientais, atividade de campo e coleta de materiais (solo e creosoto) de uma área contaminada com creosoto, onde funcionou uma Usina de Tratamento de Madeira entre 1977 e 1997, na região metropolitana de São Paulo.

1.2. Motivação do estudo

Nos últimos anos, muitos estudos científicos têm reportado o aparecimento de áreas contaminadas por creosoto em diversos países como Canadá, Estados Unidos, Polônia, África do Sul, Japão entre outros (IKARASHI; KANIWA; TSUCHIYA, 2005; THOMSON et al., 2008; EVANS; FAZAKAS; KEATING, 2009; GARCÍA-DELGADO; ALFARO-BARTA; EYMAR, 2015; SCHERR et al., 2016; CZAPLICKI et al., 2020; SMUŁEK et al., 2020). No Brasil, também há casos de contaminação reportados em São Paulo, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul (POHREN, 2015; VIANNA et al., 2016; ARANHA et al., 2020). Nessas áreas, o creosoto foi utilizado, entre as décadas de 60 e 70, para o tratamento químico de madeiras (VIEGAS, 2020).

As atividades que envolveram produção, manuseio, transporte e armazenamento de creosoto geraram muitos passivos ambientais, cuja repercussão do impacto ambiental é observada ainda em dias atuais. Devido ao alto potencial de contaminação do solo, água e ar por substâncias tóxicas e cancerígenas presentes

em sua composição, áreas contaminadas por creosoto podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente (MAGALHÃES, 2020; EUROPEAN COMMISSION, 2022).

Diante desse cenário, é importante que mais estudos acerca do creosoto sejam desenvolvidos, principalmente devido às suas características: multicomponentes, densidade maior que a água, constituintes tóxicos e carcinogênicos, persistência dos seus constituintes no meio ambiente.

O modelo conceitual da área é uma representação que evolui ao longo do ciclo de vida reunindo informações desde as etapas de investigações até pós remediação. Ele tem como objetivo avaliar as lacunas de dados e as incertezas relacionadas ao histórico operacional da área, geologia, hidrogeologia e hidrologia; fontes de contaminantes, mecanismos de liberação e transporte; potenciais receptores e vias de exposição. O desenvolvimento de um MCA preciso é vital para o processo de tomada de decisão do projeto e de toda a área que ocorre o passivo (US EPA, 2022).

Assim, é importante que se tenha melhor entendimento sobre a distribuição do creosoto em subsuperfície, e também, de abordagens de modelos conceituais mais acurados que auxiliem no gerenciamento de áreas contaminadas com contaminante semelhante, a fim de as ações corretivas sejam mais efetivas e sustentáveis.

1.3. Objetivos

O objetivo da pesquisa foi avaliar a relação do creosoto com diferentes meios porosos, e analisar os processos que envolvem sua distribuição em subsuperfície. Toda esta compreensão é fundamental para as melhores tomadas de decisão quanto às ações corretivas de uma área contaminada com este óleo.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar as características físico-químicas dos solos arenoso e argilosos coletados na área de estudo;
- Determinar as características físicas do creosoto coletado na área de estudo;

- Estudar a relação do creosoto com meios poroso diferentes, quanto à capacidade de retenção do solo e condutividade hidráulica, e comparar com o comportamento da água sob as mesmas condições;
- Averiguar a composição química do creosoto da área de estudo, assim, como estudar a dissolução do naftaleno presente no óleo para a água e sua capacidade de sorção em solos da zona saturada.
- Avaliar a aplicabilidade de sonda com fluorescência, através da ferramenta OIP (do inglês, optical induced probe), para a identificação de creosoto em fase separada, em testes de bancada e campo;
- Compreender a relação entre as distribuições das fases DNAPL, dissolvida, sorvida e vapor entre os compartimentos do subsolo, de modo a apresentar uma abordagem de modelo conceitual mais acurada.

1.4. Contribuições da tese

A principal contribuição desta pesquisa foi mostrar como o comportamento do creosoto, uma mistura complexa, se dá em subsuperfície. Uma série de ensaios experimentais foram realizados, tanto em laboratório quanto em campo, inclusive com a aplicação de uma ferramenta de caracterização em alta resolução, por meio de fluorescência, o OIP. Através dos resultados apresentados, é possível compreender que o creosoto, mesmo quando derramado há mais de 25 anos, ainda apresenta mobilidade, mantém características de viscosidade e densidade dentro da faixa esperada, e possui composição química preservada. Ou seja, a interferência de agentes intempéricos no material não alteram muito as características físicas e químicas do creosoto, mesmo que o vazamento tenha ocorrido há muito tempo, propiciando na utilização deste óleo nos estudos experimentais desta pesquisa.

Uma nova abordagem para uma metodologia complementar ao modelo conceitual da área também foi contemplada na tese, onde está apresentado um estudo sobre o particionamento do composto naftaleno, constituinte do creosoto, para as fases encontradas em subsuperfície (DNAPL, dissolvida, sorvida e vapor), utilizando o naftaleno como seu representante. Nesse caso, a distribuição do contaminante foi avaliada em termos quantitativos após a divisão da subsuperfície em

compartimentos específicos. Analisar como os contaminantes podem se distribuir em subsuperfície e onde estão as maiores concentrações/massas permite a previsão de riscos advindos dessa contaminação, e é importante para as tomadas de decisão referentes à continuidade ou não de uma investigação e/ou processo de remediação. É a primeira vez que essa metodologia é aplicada em uma área contaminada no Brasil e, de forma geral, não é utilizada no gerenciamento de áreas contaminadas, apesar de ser uma excelente ferramenta para aprimorar o modelo conceitual da área. Ainda, esta pesquisa tem interface com dois dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) das Nações Unidas: 6 – Água potável e saneamento; e 15 – Vida terrestre.

1.5. Estrutura da tese

A tese está organizada em oito capítulos, incluindo a presente introdução (Capítulo 1), que traz as considerações iniciais à pesquisa, motivação do estudo, objetivos, contribuição da tese, a estrutura do texto e as referências utilizadas.

No Capítulo 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica, que abrange uma contextualização sobre áreas contaminadas e como se dá a distribuição de contaminantes em fase líquida não aquosa. Nesse capítulo, também são abordadas informações a respeito do creosoto, quanto à sua ocorrência no Brasil, legislação específica e atributos de como este contaminante se comporta em meio subterrâneo.

No Capítulo 3 estão as informações da área de estudo, onde é apresentado um resumo sobre o histórico da área. Informações a respeito da operação Usina de Tratamento de Madeira e das ocorrências das contaminações, assim, como das características do meio físico local, são apresentadas.

Os Capítulos 4 a 7 trazem estudos individuais, porém complementares, e possuem a seguinte estrutura: fundamentação teórica, materiais e métodos/metodologia, resultados e discussão, conclusões e referências. O conteúdo de cada um está resumido a seguir:

- Capítulo 4: estudo sobre as propriedades físicas do creosoto coletado na área de estudo e propriedades de deslocamento em meio argiloso e arenoso, através de ensaios realizados com amostras de solo também

coletadas na área. Estas propriedades referem-se à condutividade hidráulica, curvas de retenção do creosoto e água.

- Capítulo 5: aplicabilidade da técnica de investigação ambiental em alta resolução, com a sonda OIP. Resultados da fluorescência de solos não contaminado e contaminado com creosoto foram obtidos a partir de testes de bancada e em campo.
- Capítulo 6: caracterização química do creosoto e estudo de dissolução em água de um dos seus principais compostos, o naftaleno. Ainda, este capítulo traz resultados de sorção do naftaleno em solos arenoso e argiloso, coletados na área de estudo.
- Capítulo 7: duas abordagens de modelos conceituais baseadas na divisão de compartimentos em subsuperfície são apresentadas. Os dados obtidos a partir dos estudos com o naftaleno foram compilados para permitir a compreensão do fluxo desse composto em subsuperfície e extrapolar o entendimento para o creosoto.

E, por fim, no Capítulo 8 são apresentadas as considerações finais da tese e as sugestões para pesquisas futuras.

Referências

AGAOGLU, B.; NADIM, K.C.; TRAUGOTT, S.; REINHARD, H. Interphase mass transfer between fluids in subsurface formations: A review. **Advances in Water Resources**, v. 79, p.162–194, 2014.

ARANHA, R. M.; MAGALHÃES, A. M. V.; MENDES, P. G.; SOARES, R. C. L.; BARBOSA, M. A.; AO NASCIMENTO, C.; CHIAVONE-FILHO, O.; Characterization and Partitioning Behavior of Creosote in Different Matrices: Soil, Water, and Air. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 2020.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de informação toxicológica. HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental**. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/07/HPAs-Hidrocarbonetos-Polic%C3%ADclicos-Arom%C3%A1ticos.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2022.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 3. ed. São Paulo, 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>. Acesso em: 20 jan. 2022.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do Solo: poluição**. 2022. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/solo/poluicao/>. Acesso em: 15 abr. 2022.

CHEN, W. K. A. T.; NEWELL, C. J.; MOORE, E.; TOMSON, M. B. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption. **Groundwater**, v. 40, p.153–164, 2004.

CZAPLICKI, L. M.; REDFERN, L. K.; COOPER, E. M.; FERGUSON, P. L.; VILGALYS, R.; GUNSCH, C. K. Investigating the mycobiome of the Holcomb Creosote Superfund Site. **Chemosphere**, v. 252, p. 126208, 2020.

ESSAID, H. I.; BEKINS, B. A.; COZZARELLI, I. M. Organic contaminant transport and fate in the subsurface: Evolution of knowledge and understanding. **Water Resources Research**, v. 51, n. 7, p. 4861-4902, 2015.

EUROPEAN COMMISSION. Environment: Tighter restrictions on industrial creosote use. Disponível em: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_11_925. Acesso em: 20 jan. 2022.

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

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. K. **Contaminant Hydrogeology**. Environmental Earth Sciences, v. 77, n. 22, p. 745, 3. ed. Waveland Press, Inc., Long Grove, Illinois. 2017.

GARCÍA-DELGADO, C.; ALFARO-BARTA, I.; EYMAR, E. Combination of biochar amendment and mycoremediation for polycyclic aromatic hydrocarbons

immobilization and biodegradation in creosote-contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 259–266. 2015.

IARC. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans v.92: some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures**. Lyon. 2010.

IKARASHI, Y.; KANIWA, M. A.; TSUCHIYA, T. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons and water-extractable phenols in creosotes and creosote-treated woods made and procurable in Japan. **Chemosphere**, v. 60, n. 9, p. 1279-1287, 2005.

KUEPER, B. H.; LERNER, D. N.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. v. 133. 2003.

MAGALHÃES, V. M. A. **Ensaio de tratabilidade empregando catalisador sintetizado à base de argila em processo oxidativo avançado para remediação de solo com HPA**. 2020. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

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

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

PIGNATELLO J. J.; XING B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 3401-3650, 1996.

POHREN, R. D. S. **Biorremediação de HPAs em solo de área contaminada: riscos mutagênicos e degradação química Biorremediação de HPAs em solo de área contaminada: riscos mutagênicos e degradação química**. Tese (Doutorado em Ecologia). 2015. 135f. Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SCHERR, K. E.; VASILIEVA, V.; LANTSCHBAUER, W.; NAHOLD, M. Composition and Dissolution of a Migratory, Weathered Coal Tar Creosote DNAPL. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. 61, p. 1–10, 2016.

SMUŁEK, W.; SYDOW, M.; ZABIELSKA-MATEJUK, J.; KACZOREK, E. Bacteria involved in biodegradation of creosote PAH – A case study of long-term contaminated industrial area. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 187, p. 109843, 2020.

SUTHERSAN, S. S.; HORST, J.; SCHNOBRICH, M.; WELTY, N.; MCDONOUGH, J. **Remediation engineering: design concepts**. CRC press, 2017.

THOMSON, N. R.; FRASER, M. J.; LAMARCHE, C.; BARKER, J. F.; FORSEY, S. P. Rebound of a coal tar creosote plume following partial source zone treatment with permanganate. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 102, n. 1–2, p. 154–171, 2008.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Overview: Key Optimization Components: Conceptual Site Model**. Disponível em: https://clu-in.org/optimization/components_csm.cfm#pagetop. Acesso em 10 jul. 2022.

VIANNA, J. S.; FERREIRA, M. I. P.; SARAIVA, V. B.; MACHADO, P. V. L. **Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil**. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ. v. 10, n. 2, p. 131-153, 2016.

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

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Áreas contaminadas

Conforme CETESB (2021), uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. As áreas contaminadas representam riscos ambientais significativos para os ecossistemas terrestres e aquáticos, onde, em locais severamente contaminado, os efeitos são agudos, mas o problema central está nos efeitos crônicos de longo prazo (FENT, 2004). Isto porque os efeitos ecotoxicológicos ocorrem em todos os níveis de organização biológica: desde o nível molecular até o nível ecossistêmico (FENT, 2004).

Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados nos meios porosos e propagam-se por diferentes vias, como o ar, o próprio solo e as águas subterrâneas e superficiais. Ocorrem, então, alterações das características naturais de qualidade desses meios, causando impactos negativos e/ou riscos sobre os bens a proteger (fauna, flora, qualidade do solo, águas, ar, saúde e bem-estar da população etc.), localizados na própria área ou em seus arredores (CETESB, 2021).

Um conjunto de medidas que visam a redução e/ou eliminação de riscos à população e ao meio ambiente devem ser tomados, por meio do processo de Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC) (CONAMA, 2009; CETESB, 2021). O processo do GAC deve contemplar minimamente as seguintes etapas: uma avaliação preliminar, investigação para o conhecimento e caracterização da contaminação, avaliação de risco à saúde humana e ecológica e remediação.

2.2. Comportamento do NAPL no meio poroso

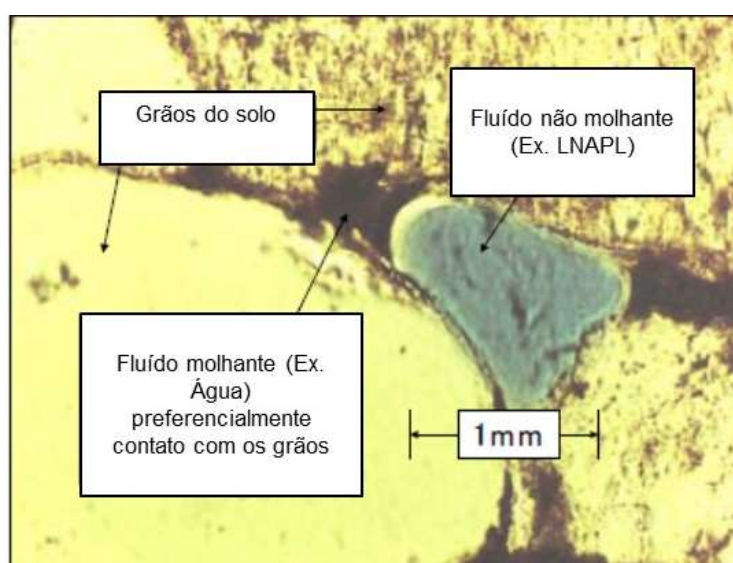
Como explicado anteriormente (Item 1.1), os NAPLs são classificados em LNAPL e DNAPL. Os LNAPL são compostos em fase líquida imiscíveis ou pouco miscíveis, e menos densos do que a água, por exemplo, produtos derivados do

petróleo. Os DNAPL são compostos em fase líquida não-miscíveis ou pouco miscíveis, e mais densos do que a água, como os hidrocarbonetos clorados e creosoto.

O deslocamento de um NAPL em subsuperfície depende de diversos fatores, como molhabilidade, densidade, ângulo de contato, viscosidade, tensão superficial e solubilidade do NAPL (MERCER; COHEN, 1990; NOURI; HOMAEE; BYBORDI, 2014). Além disso, as propriedades do meio poroso, como capacidade de retenção, condutividade hidráulica e teor de umidade no solo, também desempenham papéis importantes no comportamento do NAPL em meio poroso (US EPA, 1995).

Se dois líquidos imiscíveis estiverem em contato, uma superfície curva tenderá a se desenvolver na interface, que está relacionada a diferença de pressão entre eles, conhecida com pressão capilar (P_c) (FETTER; BOVING; HEATING, 2017). Segundo Hillel (1980), a pressão capilar é influenciada pela molhabilidade, onde P_c é função do teor de saturação do fluido molhante no meio poroso. Por sua vez, a molhabilidade é controlada pela tensão interfacial. Esta pode ser definida como a tendência que um fluido tem de se espalhar ou aderir a uma superfície sólida. Neste caso, em um sistema com dois fluidos imiscíveis, o fluido que tende a se aderir à superfície dos grãos do aquífero é denominado de fluido molhante, enquanto o fluido que tende a se posicionar no centro do poro é denominado não molhante, conforme mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1. Fluidos imiscíveis no meio poroso



Fonte: adaptado de Wilson et al. (1990).

Assim, a pressão capilar é definida como a diferença entre a pressão do fluido não-molhante e a pressão do fluido molhante. Considera-se que a pressão capilar está relacionada com a tensão interfacial, ângulo de contato e distribuição do tamanho dos poros, através da Equação 2.1 (Equação de Laplace para a ascensão capilar):

$$P_c = \frac{\sigma_{gw} \cdot 2 \cos \beta}{r} = P_w - P_{nw} \quad (2.1)$$

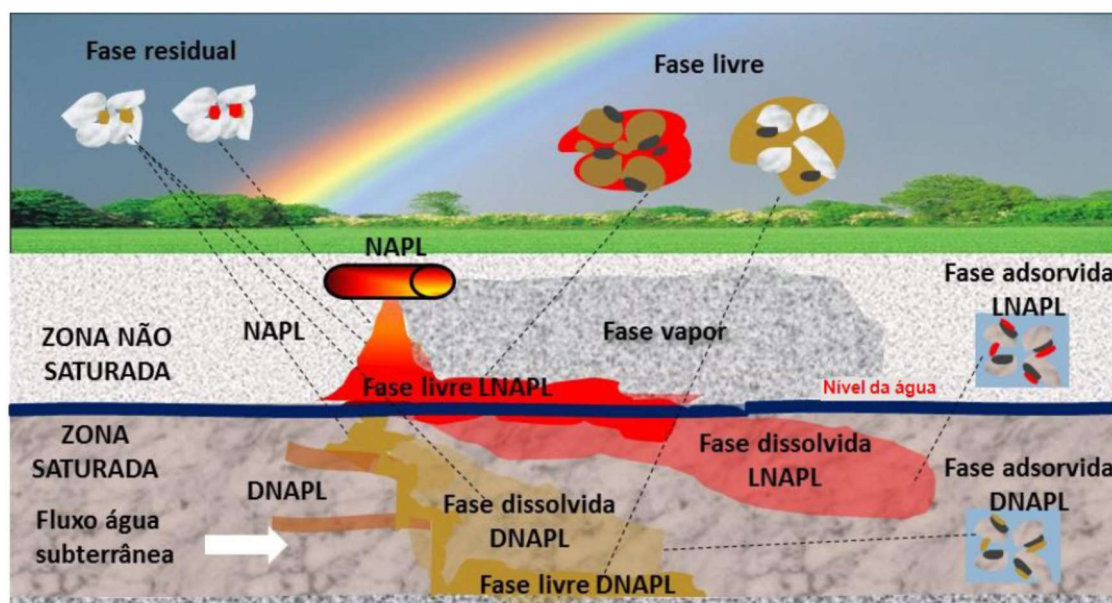
Onde P_w é a pressão do fluido molhante; P_{nw} é a pressão do fluido não-molhante; σ_{gw} é a tensão interfacial entre os fluídos, β é o ângulo de contato entre fases (molhabilidade do sistema) (adimensional); e r é o raio médio dos poros

Então, é devido à pressão capilar que o NAPL migra em subsuperfície. Na zona não saturada, onde tem-se a coexistência de ar, água e NAPL nos poros, é necessário que o óleo tenha pressão suficiente para deslocar o ar e, então, conseguirá se deslocar (CHARBENEAU, 2000). Na relação NAPL-ar, o óleo é o fluido molhante. Já a migração do NAPL na zona saturada é possível se tiver um volume suficiente para vencer a pressão de entrada da franja capilar (CHARBENEAU, 2000; AGAOGLU, 2015). A pressão capilar é inversamente proporcional à granulometria do meio (i.e., baixa para areias e alta para siltes e argilas). Na zona saturada, a alta pressão capilar existente em poros pequenos pode dificultar ou até impedir o deslocamento do NAPL, que tende, então, a se deslocar através dos poros saturados maiores. Detalhes sobre como mensurar propriedades físicas que interferem no deslocamento do NAPL podem ser obtidas em Lyman; Reehl e Rosenblatt (1990), Mercer e Cohen (1990), Agaoglu (2015) e Fetter, Boving, Heating (2017).

Contudo, quando ocorre o vazamento de um NAPL, este se infiltra no solo por gravidade em forma de fase separada, e a partir de um tempo de mobilização (fase livre) do produto no meio poroso, sua mobilidade pode ser restringida, ficando aprisionado no meio poroso (fase residual) por forças capilares, tanto na zona não saturada quanto na zona saturada. O NAPL aprisionado nos poros da zona não saturada pode se particionar para a fase vapor. Alguns constituintes do NAPL, quando presente em zona saturada, são solubilizados na água subterrânea e, então, se movem por processo de advecção, gerando a pluma de fase dissolvida. Os compostos dissolvidos na água subterrânea, por sua vez, podem se particionar para a fase vapor

e para as partículas do solo (fase sorvida). A Figura 2.2 mostra como se dá a distribuição das fases DNAPL e LNAPL em subsuperfície, que estão descritas com mais detalhe nos tópicos a seguir.

Figura 2.2. Esquema representando a contaminação no subsolo causada por vazamentos de LNAPL e DNAPL.



Fonte: Vianna e Silva (2013).

2.2.1. Fase separada (NAPL)

A fase separada trata-se da fase imiscível ou parcialmente miscível, que pode ser encontrada em fase livre ou residual.

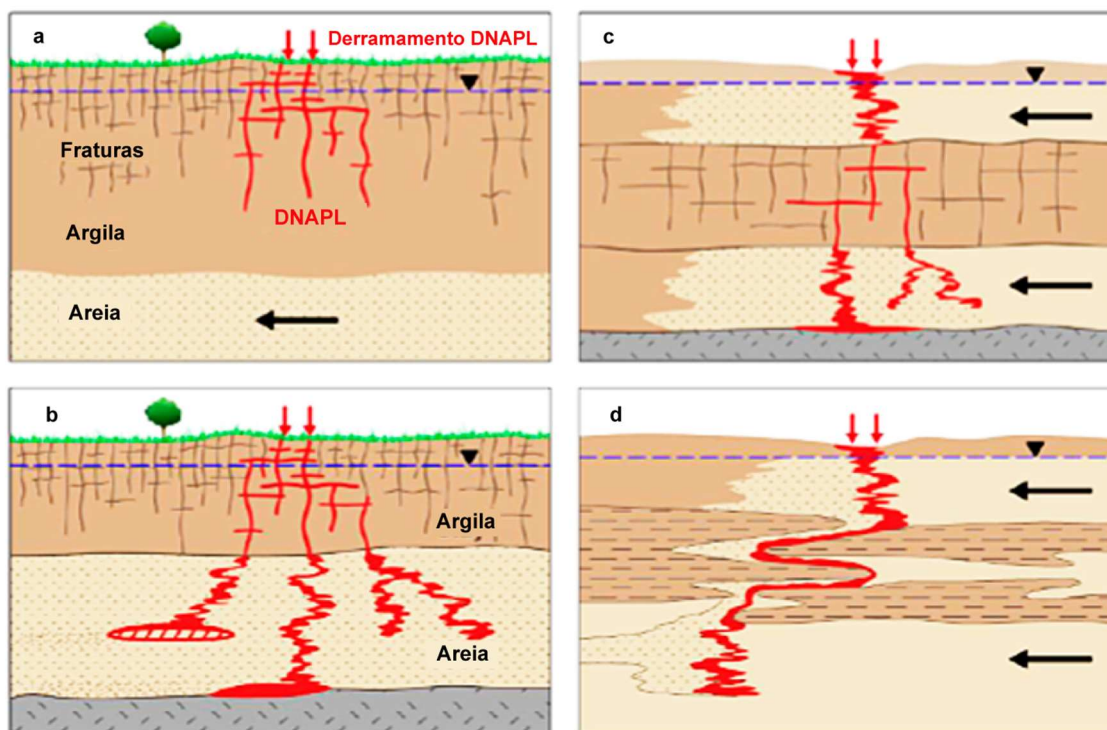
Inicialmente, a fração de espaço de poro preenchido com DNAPL (saturação de poro) é grande o suficiente para que os corpos de DNAPL sejam contínuos (ou seja, há poros preenchidos com DNAPL interconectados), que é a fase livre. Com o tempo, o DNAPL se esgota por drenagem, dissolução e/ou volatilização. Esses processos reduzem as saturações de DNAPL e transformam os caminhos de fluxo contínuo de DNAPL em gânglios e bolhas descontínuos, que é a fase residual (WILSON et al., 1990). As bolhas de DNAPL são amplamente imóveis como líquidos de fase separada. Eventualmente, todo o DNAPL será transferido para as fases

dissolvida, vapor e sorvida. Dessa forma, a natureza dos problemas associados ao transporte do DNAPL no meio poroso muda com o tempo.

Dada a natureza heterogênea dos meios geológicos e da mecânica do escoamento multifásico, o DNAPL na zona saturada invade preferencialmente os poros maiores. Isso leva à formação de corpos de DNAPL descritos como piscinas (em inglês, *pools*) (subzonas horizontais), bem como estrutura em formato de canais verticais interconectados que ocupam apenas um pequeno volume do espaço de poro disponível (KUEPER et al., 1993, SUTHERSAN et al., 2016). A arquitetura das piscinas e dos canais de DNAPL em subsuperfície depende de vários fatores, incluindo a geologia da área, o volume e o tempo que o DNAPL foi liberado (FEENSTRA et al., 1996). Quando ocorrem lentes de baixa permeabilidade em meio a uma zona mais transmissível, é onde pode haver formação das piscinas de DNAPL. Logo, DNAPL tende a se posicionar acima de qualquer barreira capilar de baixa permeabilidade. Em geral, as liberações rápidas criam mais propagação horizontal, enquanto as liberações mais lentas criam menos propagação horizontal (FEENSTRA et al., 1996).

A Figura 2.3 mostra exemplos de arquitetura de DNAPL no subsolo, conforme o seguinte: a) representa DNAPL em um sistema de argila fraturada; b) representa as mesmas condições de a), mas o DNAPL com volume suficiente liberado para penetrar na areia subjacente, formando canais e piscinas; c) mostra uma área complexa, onde uma unidade arenosa com DNAPL é sustentada pelo que seria considerado um aquitarde, mas neste caso está fraturado, proporcionando que o DNAPL penetra para a próxima camada de areia, mais profunda; e d) mostra a migração vertical e lateral de DNAPL devido às zonas de baixa permeabilidade e não fraturada.

Figura 2.3. Exemplos de arquitetura do derramamento de DNAPL no subsolo em: a) argilas fraturadas com volume reduzido; b) argilas fraturadas com volume necessária para atingir unidade arenosa; c) areia passando por unidade argilosa fraturada e atingindo outra região arenosa; d) meios arenosos entre lentes argilosas.



Fonte: Adaptada de Feenstra et al. (1996).

2.2.2. Fase dissolvida

Presente na zona saturada, a fase dissolvida é formada pelo particionamento de NAPL para a água subterrânea, onde ocorre a dissolução de seus constituintes. Apresenta mobilidade e, dependendo das condições hidrogeológicas do meio, é responsável pelo transporte do contaminante dissolvido a grandes distâncias da fonte de contaminação, através das plumas de contaminantes. Advecção, dispersão, difusão e degradação são os processos que governam a evolução da pluma de fase dissolvida das zonas de NAPL (FETTER; BOVING; HEATING, 2017; SUTHERSAN et al., 2016).

A dissolução dos constituintes do NAPL em água é impulsionada por diferenças no potencial químico dos constituintes entre a fase NAPL e a fase dissolvida (SCHWARZENBACH et al., 1993). Uma vez que os potenciais químicos nas fases separadas se equilibram, os constituintes na fase dissolvida atingem sua solubilidade

efetiva. A solubilidade efetiva é, principalmente, uma função da solubilidade de fase pura do composto e sua fração molar no NAPL (FEENSTRA et al., 1996).

Dentro das regiões transmissivas da zona saturada, o transporte advectivo produz plumas de água subterrânea que podem se estender por grandes distâncias, chegando a vários quilômetros, em alguns casos. Conforme as plumas avançam, os constituintes da fase dissolvida são retidos por sorção, ou sofrem difusão em camadas de baixa permeabilidade, ou ainda degradado por ação microbiológica. Em alguns locais, as taxas naturais de atenuação são rápidas o suficiente para criar plumas estáveis ou até mesmo que são reduzidas ao longo do tempo (WIEDEMEIER et al., 1999), e os riscos para os receptores podem ser tratados por meio de processos naturais. Entretanto, a atenuação natural, somente, muitas vezes é insuficiente para lidar com os impactos adversos potenciais das liberações de compostos prejudiciais, como do creosoto, ao meio ambiente e à saúde humana.

Enquanto a concentração de constituintes do NAPL da fase dissolvida for maior nas zonas transmissivas do que na zona de baixa permeabilidade, os compostos serão direcionados para as zonas de baixa permeabilidade. Este armazenamento de matriz pode ser um mecanismo importante para a atenuação de contaminantes em plumas. No entanto, uma vez que a concentração dissolvida de contaminantes diminui na(s) camada(s) transmissiva(s), os compostos começarão a se difundir de volta para fora das camadas de baixa permeabilidade. Este processo é chamado de retrodifusão (em inglês, *back diffusion*), e por ser muito mais lento do que o processo inicial de difusão interna, pode sustentar plumas por longos períodos, mesmo depois que todo o DNAPL se esgotar no meio (PARKER et al. 1996; LIU; BALL, 2002; CHAPMAN; PARKER, 2005; SALE et al., 2008).

A difusão da matriz e a retrodifusão têm recebido ampla atenção. Foster (1975) e Parker et al. (1996) abordam a difusão em meios porosos fraturados granulares. Liu e Ball (2002), Chapman e Parker (2005) e Sale et al. (2008) abordam a difusão em meios porosos granulares não fraturados heterogêneos. Diversos autores (LIU; BALL, 2002; PARKER; CHAPMAN, 2005; e SALE et al., 2008), reconhecem especificamente que esses processos podem afetar nossa capacidade de restaurar a qualidade da água subterrânea nas zonas fonte e em plumas.

2.2.3. Fase vapor

Presente na zona não saturada, a fase vapor apresenta alta mobilidade e pode acumular-se em espaços confinados, como garagens subterrâneas e porões. A fase vapor origina-se diretamente do NAPL na zona não saturada ou da fase dissolvida na zona saturada (SALE; NEWELL, 2011; FETTER; BOVING; HEATING, 2017). O transporte de compostos voláteis na fase vapor ocorre primeiramente por difusão, que vai depender da umidade. À medida que o teor de água aumenta, a área da seção transversal disponível para o transporte da fase de vapor diminui e a tortuosidade dos caminhos de fluxo aumenta. O transporte composto voláteis na fase de vapor também ocorre por advecção (SALE; NEWELL, 2011).

A transferência de massa do NAPL para a fase vapor é descrita pela Lei de Raoult, através da multiplicação da pressão de vapor do componente i puro (P_i^o) pela fração molar do componente i na solução (x_i), conforme a Equação 2.2:

$$P_i = x_i \cdot P_i^o \quad (2.2)$$

Onde a P_i é a pressão parcial do composto i na fase vapor, em atm; P_i^o , em atm e x_i é adimensional

Já, a pressão total de uma mistura ($P_{solução}$) é equivalente à soma das pressões parciais (P_i) de cada um de seus componentes (A, B, C...) (Equação 2.3):

$$P_{solução} = P_{A\ puro} \cdot x_A + P_{B\ puro} \cdot x_B + P_{C\ puro} \cdot x_C + \dots \quad (2.3)$$

Já a partição dos componentes da fase dissolvida para a fase vapor é denominado de volatilização, que é governada pela Lei de Henry (AATDF, 1997). A lei de Henry é válida para soluções diluídas de compostos de soluto que não se ionizam ou se dissociam dentro do solvente líquido a uma temperatura constante. A magnitude das concentrações resultantes da volatilização é descrita pela Constante de Henry (KH), que é a constante de proporcionalidade que relaciona a concentração em solução com a pressão parcial conforme a Equação 2.4 (SUNTHARSAN et al., 2017).

$$K_H \equiv \frac{P_i}{C_w^m} \quad (2.4)$$

Em que K_H ($\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) é a constante da lei de Henry com unidade, P_i (atm) é a pressão parcial do composto na fase vapor e C_w^m ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) é a concentração do composto na fase dissolvida, onde o sobrescrito “m” mostra que a concentração é dada em mol.

As concentrações no ar e na água devem ser coerentes com as unidades de K_H , que pode apresentar diferentes unidades. Quanto maior K_H e o valor numérico da pressão de vapor, maior será a volatilidade do composto e também a sua passagem para a fase vapor (SUTHERSAN et al., 2016).

A constante da lei de Henry também pode ser encontrada em uma forma adimensional (K_{iH}) usando a razão entre concentração do composto na fase vapor (C_v) e a concentração na fase dissolvida (C_w) (Equação 2.5), ambos em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, convertendo a pressão parcial do gás para a concentração na fase de vapor usando a lei do gás ideal (Equação 2.6) (SUTHERSAN et al., 2016):

$$K_{iH} = \frac{C_v}{C_w} = \frac{K_H}{R.T} \quad (2.5)$$

$$C_v = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{R.T} \quad (2.6)$$

Onde n_i é o número de moles do composto na fase gasosa; V é o volume de gás (L); R é a constante universal dos gases ($\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); e T é a temperatura (K).

2.2.4. Fase sorvida

A fase sorvida é a massa de contaminante que reside dentro ou sobre os sólidos da matriz. Esta fração da massa total inclui a adsorção de contaminantes em superfícies sólidas e a absorção de contaminantes nas partículas da matriz. À medida que as concentrações da fase dissolvida aumentam, há uma transferência de contaminantes para a fase sorvida.

Este particionamento de equilíbrio atenua e retarda a migração da concentração de contaminante da fase dissolvida, à medida que as plumas avançam, removendo contaminantes dissolvidos da zona transmissiva. Além disso, ele cria um reservatório *in situ* de contaminantes armazenados imóveis. O processo inicial de

atenuação da contaminação da fase dissolvida via sorção é denominado retardamento.

Por outro lado, conforme as concentrações da fase dissolvida diminuem com o tempo (devido ao enfraquecimento natural da fonte ou remediação da fonte ativa), os contaminantes são liberados da fase sorvida de volta para a fase dissolvida. Esta dessorção tem o efeito de sustentar as concentrações da fase dissolvida. Como uma aproximação de primeira ordem, a quantidade de contaminação sorvida é proporcional à fração de carbono orgânico (f_{oc}) presente no meio poroso e ao coeficiente de partição de carbono orgânico do composto (K_{oc}), conforme Karickhoff et al. (1979) e Schwarzenbach et al. (1993).

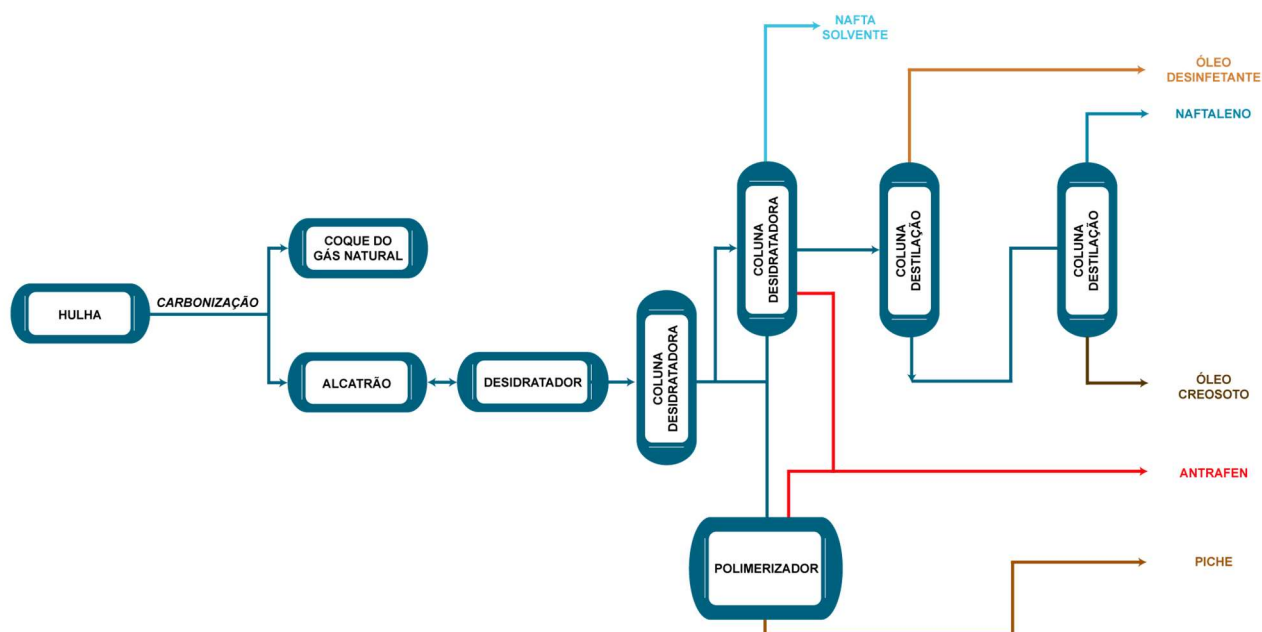
A sorção e a dessorção têm uma relação linear apenas em concentrações mais altas e, em concentrações mais baixas, um efeito de histerese é observado, devido aos efeitos de disponibilidade (PIGNATELLO; XING, 1996). Chen et al. (2004) chamam esse efeito de histerese de “dessorção de equilíbrio duplo. Como a difusão da matriz, a dessorção pode sustentar plumas de água subterrânea de baixa concentração por longos períodos.

2.3. Creosoto

Creosoto é o nome atribuído à substância descoberta em 1832 pelo químico alemão C.F. Reichenbach, (1788-1869). Reichenbach denominou a substância de *Kreosot* e atribuiu-lhe a propriedade de “evitar a putrefação”, ou seja, referiu-se ao princípio antisséptico contido no alcatrão derivado da madeira (ALENCAR, 2004). O creosoto é usado pela indústria de preservantes desde o início do século XIX e é considerado um dos mais eficientes preservantes da madeira (ALENCAR, 2004).

A principal matéria prima do creosoto é a hulha, que com a sua carbonização gera o gás ou coque, e na parte de condensação, é gerado o alcatrão. Por conseguinte, a destilação do alcatrão fornecerá, dentre outros produtos (parafinas, olefinas e naftenos), o creosoto (ALENCAR, 2004, VIANNA et al, 2016). A Figura 2.4 mostra as etapas dos do processamento que dá origem ao creosoto.

Figura 2.4. Processo de formação do creosoto.



Fonte: Autoria própria.

O creosoto é um líquido oleoso escuro, com odor característico, insolúvel em água, não corrosivo, com alta resistência a correntes elétricas (JANKOWSKY, 1986; DIEZ; GARCIA, 2018, VIEGAS, 2020).

De acordo com Melber et al (2004), e Jankowsky (1986), o creosoto é uma mistura de centenas até milhares de produtos químicos, sendo assim denominado, também, de mistura complexa. Keuper et al. (2003) mostram que a mistura pode conter hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos e policíclicos aromáticos, fenóis e compostos heterocíclicos. Contudo, ainda existem creosotos que são reforçados com outros produtos químicos poluentes, como por exemplo pentaclorofenol, arseniato de cobre cromatado (CCA) (MUELLER; CHAPMAN; PRITCHARD, 1989) e cobre-cromo-boro (CCB) (IPT, 1999).

Portanto, esses diferentes compostos dessa mistura complexa podem estar presentes em uma única fonte de contaminação com creosoto, e são capazes de se distribuir no ar, água, solo, sedimentos e biota. Além do mais, compostos presentes no creosoto, como os HPA, são listados como poluentes prioritários, pela US EPA devido ao caráter recalcitrante, bioacumulável, teor tóxico e carcinogênico (VIANNA et al, 2016).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), dentro da lista de 130 poluentes prioritários para a regulação e criação de métodos analíticos para a caracterização de áreas contaminadas, 16 fazem parte do grupo dos HPA, entre eles estão o naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno (US EPA, 2013). Conforme os registros do programa *Superfund* (US EPA, 2020), das 1.117 áreas com solo impactado, 47% (543) estão contaminados com HPA, quanto à água subterrânea, das 1187 áreas, 27 % (325) tem ocorrência destes compostos. Valores semelhantes, aos do solo da US EPA, são observados na relação de áreas contaminadas da CETESB (CETESB, 2022), onde das 6.606 áreas contaminadas cadastradas no estado de São Paulo, cerca de 42 % (2807) são por HPA, demonstrando a abrangência de impacto das contaminações por este tipo de composto.

2.3.1. Creosoto no Brasil

A utilização do creosoto se popularizou, principalmente, no tratamento dos dormentes das linhas férreas, sendo aplicado na Grã-Bretanha (1938), Alemanha (1848), Estados Unidos (1887), chegando a produção de 800 milhões de litros durante a segunda guerra (MURPHY; BROWN, 2005). No Brasil, o creosoto começou a ser empregado no tratamento de madeiras pela primeira vez no Brasil entre 1880 e 1884, após a expansão das ferrovias (CAVALCANTE, 1983).

A primeira usina de preservação de madeiras sob pressão que se tem notícia no Brasil foi importada da Inglaterra, em 1900. Ela foi instalada na Estação de Francisco Bernardino, da antiga Estrada de Ferro Central do Brasil, em Juiz de Fora – MG e começou a operar entre 1902 e 1904. Tinha 14,4 m de comprimento e 1,82 m de diâmetro, com o volume total de 37,64 m³ e tratava dormentes com creosoto. Desta forma, a primeira usina para tratamento de dormentes foi inaugurada cerca de 50 anos após a implantação da ferrovia no Brasil. Na década de 60, tanto a Rede Ferroviária Federal S.A. (RFFSA) quanto a Ferrovia Paulista S.A. (FEPASA) promoveram a instalação de usinas de tratamento de madeiras sob pressão, o que contribuiu para elevar, consideravelmente, o número de usinas existentes no país (CAVALCANTE, 1983).

Ao longo do tempo, o creosoto, o pentaclorofenol, o arseniato de cobre cromatado (CCA) e o cobre-cromo-boro (CCB) passaram a ser os produtos mais utilizados na preservação de madeiras de forma eficiente. Porém, a disposição inadequada dos resíduos contendo estes produtos promoveu a contaminação do solo das áreas onde se localizavam as usinas de tratamento (IPT, 1999).

2.3.2. Legislação Brasileira quanto ao creosoto

Conforme a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) (2022), o creosoto é uma mistura complexa, contendo principalmente HPA's, heterocíclicos e fenóis. Tem classificação toxicológica como Classe I e possui usos exclusivos como preservativo de madeira para dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas.

Atualmente, as empresas só podem comercializar o óleo creosoto através de usinas cadastradas pelo IBAMA, utilizando-se exclusivamente o método de autoclavagem (sob pressão). O ar ambiente do local onde se trabalha com creosoto deve ser monitorado diariamente. O limite máximo de voláteis do alcatrão da hulha permitido no ar é de $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$.

2.3.3. Creosoto no solo e água subterrânea

Conforme Kueper et al. (2003), o creosoto é um dos contaminantes menos densos dentre os DNAPLs de relevância ambiental. Como dito anteriormente, após o seu derramamento inicial, leva um longo tempo para que o fluxo derivado do creosoto cesse, em função de sua densidade pouco superior à água, que leva à migração descendente relativamente lenta (PUTZLOCHER; KUEPER; REYNOLDS, 2006). A sua viscosidade, relativamente alta (20 a 50cP), também contribui para o longo tempo de migração.

Putzlocher, Kueper e Reynolds (2006) simularam o deslocamento de três DNAPL: tricloroetileno (TCE), Aroclor 1242 representando o grupo das bifenilas prolicloradas (PCB) e creosoto. Para a fase aquosa, foram simulados os respectivos compostos dos DNAPLs, exceto para o creosoto, única mistura complexa, que foi

utilizado o naftaleno. Os autores observaram que em 500 dias, o TCE é o que mais se espalha e continua a migrar até a saturação residual. Semelhantemente, isto é, mantendo as mesmas características físicas do movimento, ocorreu para o PCB, porém o seu movimento cessou após 50 anos. Para o creosoto, contudo, a interrupção do movimento ocorreu, aproximadamente, após 100 anos. Quanto à pluma, Putzlocher, Kueper e Reynolds (2006) observaram que o naftaleno sempre está à frente do creosoto. A Tabela 2.1 mostra o resumo da simulação do deslocamento do DNAPL e das plumas.

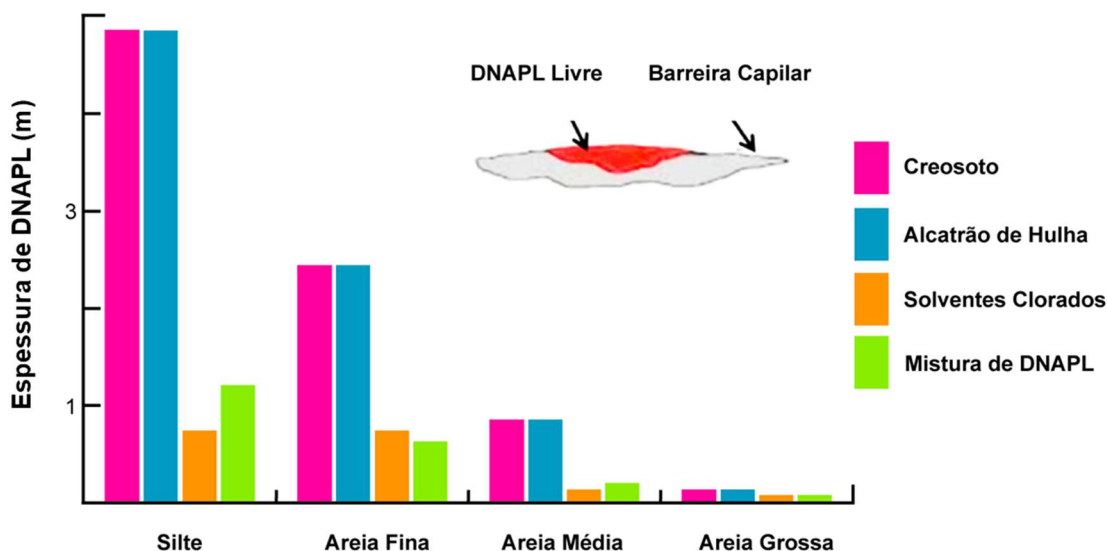
Tabela 2.1. Resumo dos tempos e distâncias da simulação de migração.

DNAPL	Distância máxima de deslocamento horizontal (m)	Tempo para o DNAPL atingir a distância máxima	Tempo para a pluma aquosa rasa ultrapassar o DNAPL
TCE	50,5 m	498,0 dias	881 dias
PCB	49,5 m	29,6 anos	143 anos
Creosoto	34,5 m	46,8 anos	N/A
N/A - Não se aplica			

Fonte: adaptado de Putzlocher, Kueper e Reynolds (2006).

Lerner et al. (2003) demonstraram a máxima espessura que um corpo contínuo de DNAPL pode formar acima de diferentes barreiras capilares (Figura 2.5). Os DNAPL utilizados no estudo foram: creosoto, alcatrão de hulha, solventes clorados e uma mistura de DNAPLs de bifenilas policloradas (PCBs). As máximas espessuras de DNAPL foram atingidas em condições de maior tensão interfacial, menor densidade do DNAPL (creosoto e alcatrão de hulha) e menor permeabilidade da barreira capilar (silte). Para o creosoto e alcatrão de carvão, as espessuras de fase livre do DNAPL são geralmente maiores do que aquelas associadas aos PCBs (mistura de DNAPL) e aos do solvente clorado, devido à menor densidade desses compostos.

Figura 2.5. Espessura máxima de DNAPL sobre várias barreiras capilares.



Fonte: adaptado de Lerner et al (2003).

O DNAPL não migrará para subsuperfície através de meios não consolidados como um corpo uniforme, mas ao longo de vários caminhos de maneira muito tortuosa, conhecido como forma dendrítica, devido à semelhança com os ramos de uma árvore. Os caminhos de migração específicos são regidos pela estrutura das camadas do meio poroso, com migração ocorrendo ao longo de vias na escala de milímetros a metros. Em meios com leito horizontal, quantidades significativas de espalhamento lateral podem ser esperadas, inclusive em direções não coincidentes com a direção do fluxo de água subterrânea. O campo experimental relatado por Poulsen e Kueper (1992), e Kueper et al. (1993) demonstrou, por exemplo, que a orientação das estruturas, mostradas na Figura 2.6, é o principal fator que controla as direções e vias específicas de migração de DNAPL, que podem ser vistas em vermelho devido ao corante SUDAN IV.

Figura 2.6. Caminhos de migração do DNAPL (em vermelho) em areias da zona não saturada, em camadas com mergulho de 30°, como indicado pelas setas na cor azul.



Fonte: Poulsen e Kueper (1992).

Em relação à dissolução, migração e intemperismo do creosoto, Scherr et al. (2016) comentam que, em investigações anteriores, notou-se um declínio de viscosidade e gravidade específica na direção de migração ao longo do relevo do aquífero, com 40 mPa.s e gravidade específica de 1,1 no centro do *site*, sugerindo um impacto de transporte na composição da migração do DNAPL.

Quanto à composição química, compostos como benzo[a]pireno, fenantreno e naftaleno são abundantes dentro dos DNAPLs ao longo do tempo, indicando pouco impacto do intemperismo (Scherr et al., 2016). Nestes trabalhos, também notou-se que o naftaleno sempre foi o composto dominante.

Os cálculos de Scherr et al. (2016) indicam que as composições na interface água/DNAPL podem ser substancialmente diferentes. Uma das razões pode ser a formação de um filme mais viscoso e de peso molecular mais alto em forma de barreira na interface, protegendo os HPA de peso molecular menores da dissolução.

Dessa forma, o óleo creosoto, também denominado de mistura complexa ou DNAPL, é responsável pela contaminação em muitas áreas ao redor do mundo, diante das práticas indevidas durante o seu uso. Suas características típicas o tornam um contaminante altamente complexo, e os estudos relacionados às áreas onde há presença desse óleo precisam considerar vários fatores durante as etapas de gerenciamento da contaminação.

Referências

- AATDF. **Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents.** Geology and Contaminant Distribution. Houston: CH2M HILL, 1997.
- AGAOGU, B.; NADIM K. C.; TRAUGOTT, S.; REINHARD, H. Interphase mass transfer between fluids in subsurface formations: A review. **Advances in Water Resources**, v. 79. p.162–194, 2015.
- ALENCAR, I. S. **Dormentes de Madeira tratados com creosoto, Alternativas para a reposição e reuso: Estudo de caso da estrada de ferro Carajás com vistas à saúde ambiental.** 2004. 202f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Óleo creosoto.** s.d. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/m-n-o/4458json-file-1>. Acesso em: 26 jan. 2022.
- CAVALCANTE, M. S. **Implantação e desenvolvimento da preservação de madeiras no Brasil.** São Paulo: IPT (IPT Publicação, 1234).1983.
- CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** 3. ed. São Paulo, 2021. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>. Acesso em: 20 jan. 2022.
- CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo.** 2022. Disponível em: <https://mapas.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/portal/apps/MapJournal/index.html?appid=28e7bb2238a443819447a8ec3ae4abe5>. Acesso em: 24 jun. 2022
- CHAPMAN, S. W.; PARKER, B. L. Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid removal or isolation. **Water Resources Research**, v. 41, n. 12, 16 p., 2005.
- CHARBENEAU, R. J. **Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport.** 1th Ed. Long Grove: Waveland Press. 589 p., 2000.
- CHEN W, K. A. T.; NEWELL, C. J.; MOORE, E.; TOMSON, M. B. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption. **Groundwater**, v. 40, p.153–164, 2004.
- COHEN, R. M.; MERCER, J. W. **DNAPL Site Evaluation.** CK Smokley, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. 1993.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. BRASIL. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.
- DIEZ, M. A.; GARCIA, R. Coal tar. In: **New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking.** [s.l.] Elsevier, p. 439–487, 2018.

FEENSTRA, S.; CHERRY, J. A.; PARKER, B. L. **Conceptual Models for the Behavior of Dense Nonaqueous**. 1996.

FENT, K. Ecotoxicological effects at contaminated sites. **Toxicology**, v.205, n. 3, p. 223-240, 2004.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. K. **Contaminant Hydrogeology**. Environmental Earth Sciences, v. 77, n. 22, p. 745, 3. ed. Waveland Press, Inc., Long Grove, Illinois, 2017.

FOSTER, S. S. D. The chalk groundwater tritium anomaly—a possible explanation. **Journal of Hydrology**, v. 25, p. 159–165, 1975.

HILLEL, D. **Fundamentals of Soil Physics**. Academic Press, San Diego. 1980.

IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **100 anos de tecnologia**. São Paulo: (IPT Publicação, 2600), 1999.

JANKOWSKY, I. P. **Os creosotos na preservação de madeiras**. In: II ENCONTRO BRASILEIRO EM PRESERVAÇÃO DE MADEIRAS, São Paulo, SP. Anais. São Paulo: IPT, 1986.

KARICKHOFF S. W.; BROWN D. S.; SCOTT T. A. Sorbtion of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Resource Research**, v. 13, p. 241-248, 1979.

KEUPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A.; LERNER, D. N. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Environment Agency R&D Publication 133. EA, Bristol, 2003.

KUEPER, B. H.; REDMAN, J. D.; STARR, R. C.; REITSMA, S.; MAH, M. A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: spatial distribution of residual and pooled DNAPL. **Journal of Groundwater**, v. 31, n. 5, p. 756-766, 1993.

LERNER, D. N.; KUEPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. 63 p., 2003.

LIU C.; BALL, W. P. Back diffusion of chlorinated solvent contamination from a natural aquitard to a remediated aquifer under well-controlled field conditions: Predictions and measurements. **Groundwater**, v. 40, p. 175-184, 2002.

LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. **Handbook of chemical property estimation methods: environmental behaviour of organic compounds**. American Chemical Society, 960 p., 1990.

MELBER, C.; KIELHORN, J.; MANGELSDORF, I. **Concise international chemical assessment document 62: coal tar creosote**. World Health Organization: Geneva, Switzerland, 2004.

MERCER, J. W.; COHEN, R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization, and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 6, p.107-163, 1990.

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

MURPHY, B. L.; BROWN, J. Environmental forensics aspects of PAHs from wood treatment with creosote compounds. **Environmental Forensics**, v. 6, n. 2, p. 151-159, 2005.

NOURI, M.; HOMAEE, M.; BYBORDI, M. Quantitative assessment of LNAPL retention in soil porous media. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, n. 8, p. 801-819, 2014.

PARKER, B. L.; CHERRY, J. A.; GILLHAM, R. W. **The Effect of Molecular Diffusion on DNAPL Behavior in Fractured Porous Media**. Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater, Waterloo Press, p. 355-393, 1996.

PIGNATELLO J. J.; XING, B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 3401-3650, 1996.

POULSEN, M.; KUEPER, B. H., A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 889-895, 1992.

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

SALE, T.; NEWELL, C. **A guide for selecting remedies for subsurface releases of chlorinated solvents**. GSI ENVIRONMENTAL INC HOUSTON TX. 2011.

SALE, T.; NEWELL, C.; STROO, H.; HINCHEE, R.; JOHNSON, P. **Frequently Asked Questions Regarding Management of DNAPL Sites**; ESTCP: Arlington, VA, 2008. Disponível em: <http://serdp-estcp.org/content/download/5045/72039/file/ER-0530-FAQ.pdf>. Acesso em: 15 set. 2022.

SCHERR, K. E.; VASILIEVA, V.; LANTSCHBAUER, W.; NAHOLD, M. Composition and Dissolution of a Migratory, Weathered Coal Tar Creosote DNAPL. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. 61, p. 1–10, 2016.

SCHWARZENBACH, R.; GSCHWEND P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. John Wiley and Sons, Inc, New York, USA, 1993.

SUTHERSAN, S. S.; HORST, J.; SCHNOBRICH, M.; WELTY, N.; MCDONOUGH, J. **Remediation engineering: design concepts**. CRC press. 2016.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD EPA9045C: Soil and Waste pH**. 1995.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Review of the fate and transport of selected contaminants in the soil environment**. Draft technical report P5-079/TR1, 2013.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Superfund Remedy Report**. 16. ed. Washington, DC. Julho, 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-07/documents/100002509.pdf>. Acesso em: 15 maio 2022.

VIANNA, J. S.; FERREIRA, M. I. P.; SARAIVA, V. B.; MACHADO, P. V. L. **Contaminação do solo por creosoto em uma Unidade de Conservação de**

Proteção Integral: o caso da Reserva Biológica União – RJ/Brasil. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ. v. 10, n. 2, p. 131-153, 2016.

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

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1999.

WILSON, J. L.; CONRAD, S. H.; MASON W. R.; PEPLINSKI, W.; HAFGAN, E. **Laboratory Investigations of Residual Liquid Organics from Spills, Leaks, and the Disposal of Hazardous Wastes in Groundwater.** EPA/600/6-90/004. USEPA, Washington DC, USA, 1990.

CAPÍTULO 3. INFORMAÇÕES SOBRE A ÁREA DE ESTUDO

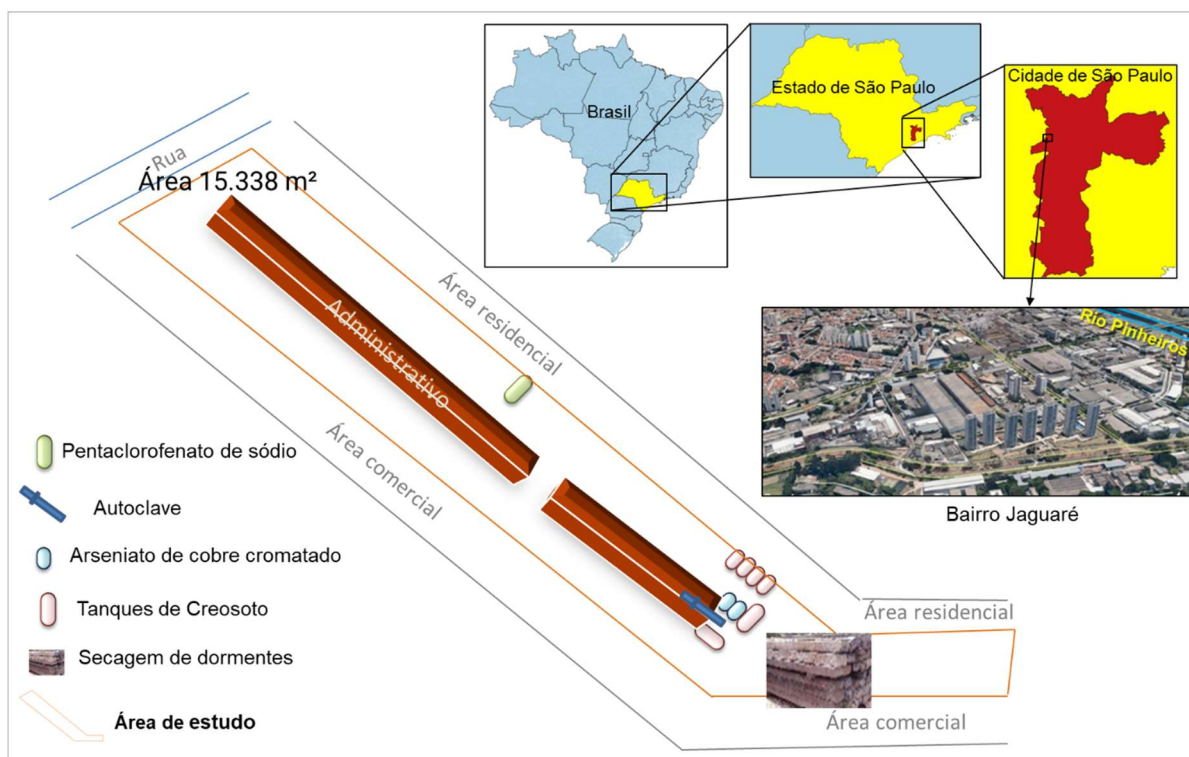
3.1. Informações gerais

A área de estudo está localizada na região metropolitana de São Paulo - SP, no bairro do Jaguaré. No local, funcionava uma Usina de Tratamento de Madeiras (UTM) com creosoto, em uma área total de 15.338 m². Anteriormente à instalação da usina, a área era utilizada como estação da linha férrea Jaguaré, com operação de um centro de logística de transporte de cargas.

A usina operou entre os anos de 1977 e 1997, onde realizavam pesquisas sobre técnicas de preservação de madeiras e para produção de dormentes. A desmobilização da usina ocorreu até o ano de 2003.

O processo de tratamento iniciava com o corte e a prensagem da madeira, que em seguida era encaminhada para o setor de tratamento químico, localizado ao sul do terreno. Este setor era constituído por: duas autoclaves, uma cilíndrica, com volume de 15 m³ e uma retangular, medindo 7,5 m x 0,75 m; seis tanques aéreos para armazenamento do creosoto, sendo quatro deles com capacidade de 10 m³ e dois com capacidade de 15 m³; dois tanques aéreos com volume de 10 m³ para o armazenamento de arseniato de cobre cromatado (CCA); e um tanque aéreo para armazenamento de pentaclorofenato de sódio. A Figura 3.1 mostra a disposição das estruturas da Antiga Usina de Tratamento de Madeiras na área de estudo. A localização geográfica exata da área é uma informação confidencial. O uso e ocupação do entorno da área consiste em áreas residenciais e comerciais.

Figura 3.1. Mapa de localização das estruturas da Antiga Usina de Tratamento de Madeiras.



Fonte: Autoria própria.

Derramamentos de óleo creosoto no solo se deram, provavelmente, durante o processo de tratamento de madeira, quando ocorria a remoção dos materiais das autoclaves; o processo de secagem de materiais e de limpeza dos tanques; e o processo de desmobilização da usina. Isto ocasionou a contaminação do solo e água subterrânea, principalmente por HPA e dibenzofurano.

3.2. Informações ambientais

Por motivos de confidencialidade, nesta pesquisa não será reportado o responsável pela área de estudo.

Atividades de investigação ambiental estão sendo executadas na área de estudo desde 2011. Os trabalhos compreenderam desde avaliação preliminar até investigação detalhada, seguindo as normas ambientais vigentes (Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e diretrizes da CETESB). As últimas atividades de investigação da área são correspondentes ao início de 2019. Já foram identificadas

contaminações no solo e água subterrânea por metais potencialmente tóxicos e metaloides (arsênio), Hidrocarboneto Totais do Petróleo (HTP), HPA e pesticidas, todos podendo ser constituintes do creosoto. Na ocasião da escrita da tese, a remediação por escavação em uma parte da área estava em andamento, porém, estudos de investigação complementar e de pós remediação ainda são necessários.

Abaixo, estão citadas as principais atividades executadas na área, que permitiram a identificação da contaminação no solo e água subterrânea:

- Geofísica por sondagens elétricas verticais (SEV), com objetivo de obter informações sobre a extensão das plumas de contaminantes;
- execução de sondagens investigativas e amostragem de solo superficial (0- 0,5 m) e profundo (0,5 m a 7,20 m) para análises químicas dos parâmetros metais, compostos orgânicos voláteis (VOC), semivoláteis (SVOC) e HTP total e fracionado;
- instalação de poços de monitoramento com três profundidades diferentes, denominados de poços multiníveis: poços de monitoramento simples-raso (profundidade entre 3,5 m e 8,0 m), poços de nível intermediário (profundidade entre 10,45 m e 11,20 m) e poços de nível profundo (profundidade de 16,25 m);
- coleta de amostras de água subterrânea para análises físico-químicas (pH, potencial oxirredução, condutividade elétrica) e químicas dos parâmetros metais, VOC, SVOC, HTP total e fracionado.

Os principais compostos identificados nas amostras de solo acima dos valores de intervenção residencial (CETESB, 2016) são mostrados na Tabela 3.1. Os valores de referência considerados são aqueles vigentes ao período de interpretação dos resultados realizados pelo executor das atividades. A profundidade máxima onde se identificou contaminação em amostras de solo coletadas para análises químicas foi de 5,0 m.

Tabela 3.1. Resumo dos resultados analíticos de amostras de solo.

Compostos	Profundidade (m)		Valor de intervenção residencial* (mg.kg ⁻¹)	Concentração máxima (mg.kg ⁻¹)	Profundidade da concentração máxima (m)	
	mínima	máxima				
SVOCs	Benzo(a)antraceno	1,15	5,00	7,00	246,00	1,75
	Benzo(a)pireno	1,15	5,00	0,80	32,00	1,75
	Dibenzo[a,h]antraceno	1,15	1,50	0,80	1,50	1,75
	Dibenzofurano	1,15	3,00	37,00	23196,00	1,75
	Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,15	1,15	8,00	21,00	1,15
	Naftaleno	1,15	5,00	1,80	35657,00	1,00
	Fenantreno	1,00	5,00	40,00	7322,00	1,75
	Pentaclorofenol	3,50	4,00	0,60	17,00	4,00
VOC	1,2-Dicloroetano	1,00	4,00	0,03	0,65	4,00
	Benzeno	1,00	2,50	0,08	0,83	2,00
	Etilbenzeno	1,00	4,15	0,60	2,96	4,15
	Tricloroetano	1,00	4,00	0,04	0,37	1,00

* Vigentes ao período (ano de 2019) de interpretação dos resultados realizados pelo executor das atividades.

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3.2 mostra os compostos detectados na água subterrânea acima do valor de intervenção (CETESB, 2016). Compostos como naftaleno, dibenzofurano e pireno são característicos em águas subterrâneas, derivados do particionamento do creosoto.

Tabela 3.2. Resultados analíticos de amostras de água subterrânea.

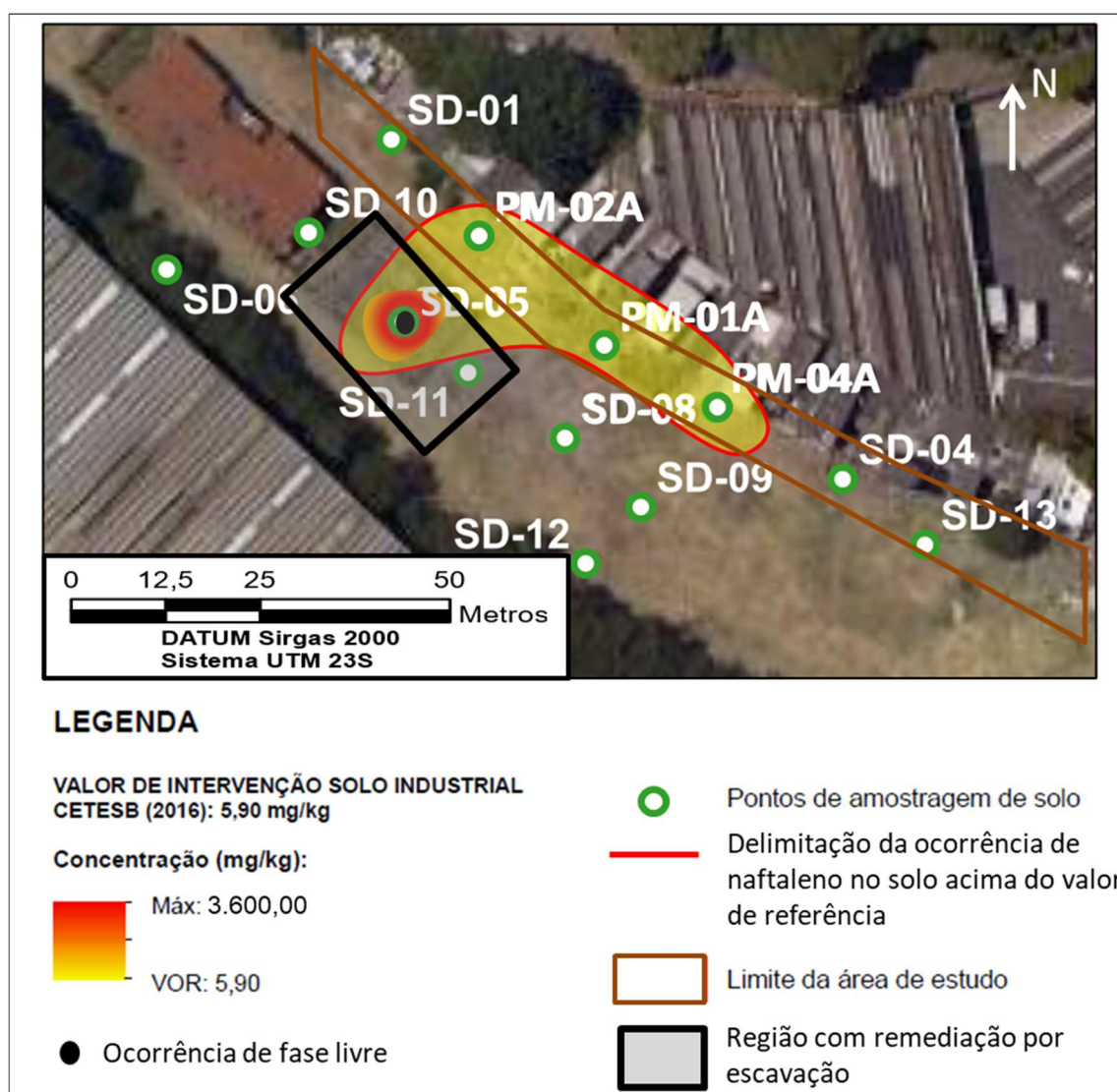
	Compostos	Valor de intervenção* ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	Concentração máxima ($\mu\text{g. L}^{-1}$)
Metais	Arsênio	5,0	12,0
	Bário	700,0	725,0
	Chumbo	10,0	44,0
	Cobalto	70,0	44,0
SVOCs	2-Metilnaftaleno	240,0	825,0
	Acenafteno	530,0	1531,0
	Benzo(a)antraceno	0,4	113,0
	Benzo(a)pireno	0,7	16,0
	Benzo(b)fluoranteno	0,4	33,0
	Benzo(k)fluoranteno	0,4	47,0
	Criseno	41,0	111,0
	Dibenzofurano	7,9	862,0
	Fenantreno	140,0	2219,0
	Fluoreno	290,0	1088,0
	Pireno	120,0	453,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,4	4,8	
VOCs	Benzeno	5,0	53,0
	Cloreto de Vinila	2,0	9,1
	1,2-Dicloroetano	10,0	42,0
	1,2,4-Trimetilbenzeno	56,0	63,0
	Estireno	20,0	46,0
	Etilbenzeno	300,0	31,0
	Naftaleno	60,0	12948,0
	Xilenos Totais	500,0	205,0

*CETESB (2016)

Fonte: Autoria própria.

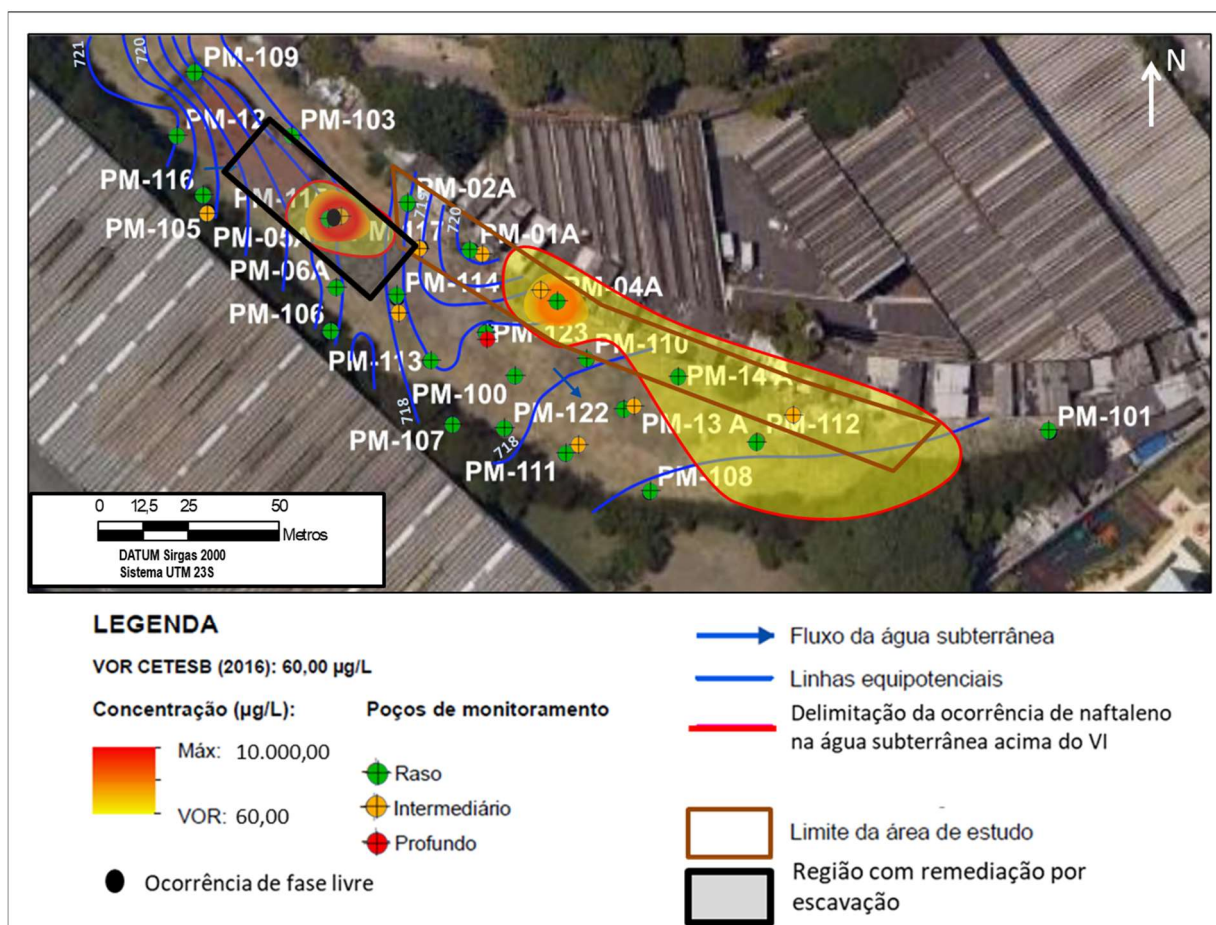
As Figuras 3.2 e 3.3 mostram as regiões de ocorrência de naftaleno em solo e água subterrânea, respectivamente. Este composto é o de maior ocorrência na área de estudo. Entretanto, mapas de avanços da investigação na área, assim como a distribuição da contaminação, não são apresentados nessa tese, pois não correspondem aos objetivos deste estudo.

Figura 3.2. Ocorrência de naftaleno no solo acima do valor de intervenção da CETESB (2016).



Fonte: modificado de IPT (2019).

Figura 3.3. Ocorrência de naftaleno dissolvido em água subterrânea acima do valor de intervenção da CETESB (2016).



Fonte: modificado de IPT (2019).

Durante a última investigação da área de estudo (2019), foi identificada a presença de fase livre de creosoto em uma sondagem (Figuras 3.2 e 3.3). Este óleo foi coletado para a realização da pesquisa. A área de estudo compreende a porção leste da contaminação, adjacente às residências (Figuras 3.2 e 3.3).

Quanto às ações de remediação na área, Teixeira (2005) realizou um trabalho sobre Fitorremediação, com o girassol (*Helianthus annuus*), como alternativa para a recuperação do solo contaminado, com enfoque para o contaminante CCA. A autora concluiu que esta técnica se mostrou promissora, pois diminuíram as concentrações de metais, porém, continuaram acima dos valores orientadores. Teixeira (2005) sugere utilização de girassol como alternativa de remediação a ser utilizada a longo prazo. Como colocado anteriormente, durante a escrita da tese, estava em execução

a remediação por escavação na parte oeste da área, onde foi identificado creosoto em fase livre. Esta remediação teve como objetivo remover o óleo da zona não saturada, de modo a eliminar a fonte secundária de contaminação que contribui para solubilidade de substâncias químicas em água subterrânea. Esta área em recuperação encontra-se a montante da área compreendida para esta pesquisa, como mostrado nas Figuras 3.2 e 3.3.

3.3. Características do meio físico da área de estudo

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), onde está a área de estudo, está inserida no extenso Planalto Atlântico (ALMEIDA; 2019). Geologicamente, a área encontra-se na borda da Bacia Sedimentar de São Paulo, e assentada sobre a bacia hidrográfica do rio Pinheiros. Conforme Luz (2010), o trecho inferior desta bacia hidrográfica tem ocupação urbana densa, o que ocasionou modificação das características fluviais deste rio desde o início do século XX. O antigo canal fluvial, que era meandrante, foi linearizado, e a sua antiga planície de inundação está sob aterro de 2 metros, em média desde o início da década de 1940 (Luz ,2010).

Através das descrições de sondagens da área, realizadas nos trabalhos de investigação e aquelas executadas para o presente trabalho, pode-se identificar as seguintes unidades do topo para a base:

- Aterro (Unidade 1) – apresenta textura silte arenosa a argila arenosa, variando de coloração marrom a avermelhado. Por vezes, há presença de um aterro de textura arenosa com ocorrência de cascalho e de coloração preta. Esta unidade pode atingir profundidades de 1,0 a 2,0 m.
- Argila (Unidade 2) – esta unidade se estende por toda área e apresenta continuidade lateral, apesar de sua espessura variar entre 1,5 e 3,5 m. Esta unidade atinge maior profundidade na região do poço PM112 (sudeste da área), cuja base está a 5 m de profundidade. Predomina-se, no topo desta unidade, uma argila preta com matéria orgânica. Localmente, como na região do poço PM112, apresenta coloração marrom acinzentada. Na região dos poços PM124, PM05A, PM115, PM116 e PM105 ocorre a presença de lente de argila de coloração cinza entre as unidades arenosas (Unidades 03 e 04).

Também, localmente no poço PM-01A, ocorre uma lente de argila arenosa de cor cinza escuro. Pequenas lentes (de 1 a 2 cm) de areia fina podem ocorrer dentro desta unidade.

- *Areia fina (Unidade 3)* – esta unidade ocorre em forma de lentes na área, porém em grandes extensões horizontais de até 60 m. Apresenta, de modo geral, coloração cinza a bege, sendo que em algumas regiões possuem coloração cinza escuro.
- *Areia grossa com cascalho (Unidade 4)* – nesta unidade ocorre areia grossa de coloração bege e não apresenta extensão lateral na área de estudo, apesar de ter sido identificada em diversas sondagens da área. Apresenta espessura entre 1,5 e 2,7 m.
- *Areia média com cascalho (Unidade 5)* – nesta unidade ocorre areia média de coloração amarelada acinzentada com presença de regiões com cascalho e calhau. Apenas nas sondagens dos poços PM13A e PM121 que não se identificou cascalho e calhau. Esta unidade se estende por toda a área e foi identificada até 16,5 m de profundidade, a maior atingida por uma sondagem na área.

As Unidades 4 e 5 contém grãos angulares e por vezes arredondados e mal selecionados. As Unidades das areias têm como composição mineralógica quartzo, sendo mais que 90%. Algumas regiões também têm a presença de feldspato e muscovita.

A Figuras 3.4 a 3.6 mostram as seções hidrogeológicas da área com a descrição das unidades.

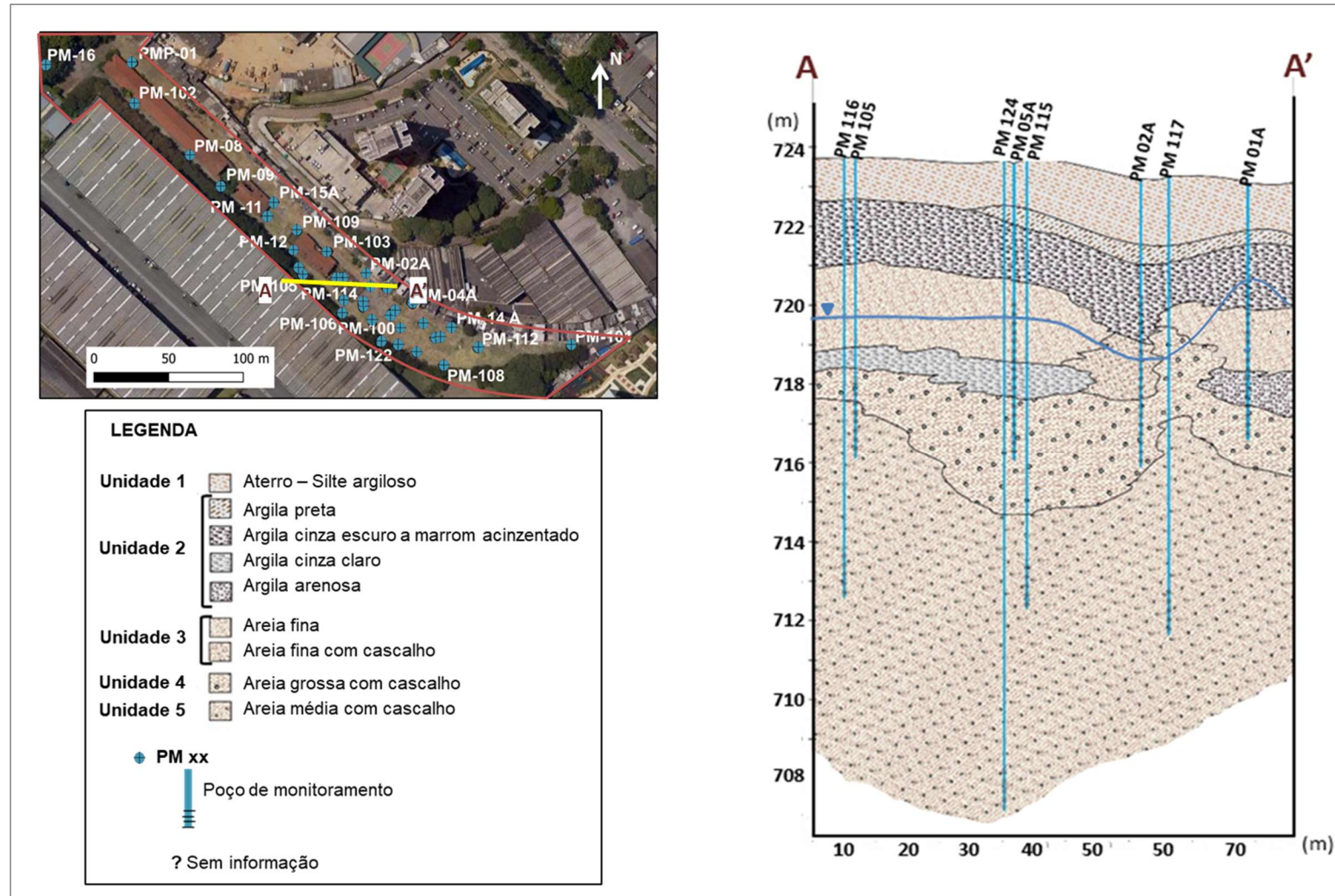
A presença de argila preta a cinza escura (Unidade 2), indicativo de depósitos de matéria orgânica, corrobora com o descrito por Almeida et al. (1984) e Melo, Coimbra e Riccomini et al. (1989) sobre as características de depósitos com camadas turfosas no topo dos depósitos quaternários relacionados ao estágio pré-perturbação de sedimentação do rio Pinheiros. Nestes trabalhos também constam a descrição areias finas a média por vezes grossas a conglomeráticas, tendo como camada basal

constituída por cascalhos (Luz, 2010), corroborando novamente com as unidades presentes na área de estudo.

Quanto à hidrogeologia local o nível d'água (NA), em dezembro de 2018, variou entre 0,97 m (região noroeste) e 5,16 m (região sudoeste da área), com média de 3,88 m. A amplitude de variação sazonal do N.A, entre as estações seca (agosto de 2018) e úmida (fevereiro de 2019), foi de 0,52 m a 2,43 m, mínima e máxima respectivamente. Como mostrado no mapa potenciométrico (Figura 3.7), o sentido de fluxo da água subterrânea preferencial ocorre no sentido noroeste para sudeste em direção ao Rio Pinheiros, a jusante da área. No entanto, na porção sul do terreno, onde encontra-se a área compreendida desta pesquisa, o fluxo da água subterrânea é de noroeste para sudeste, por receber constante recarga em decorrência de descarte de efluentes da ocupação irregular.

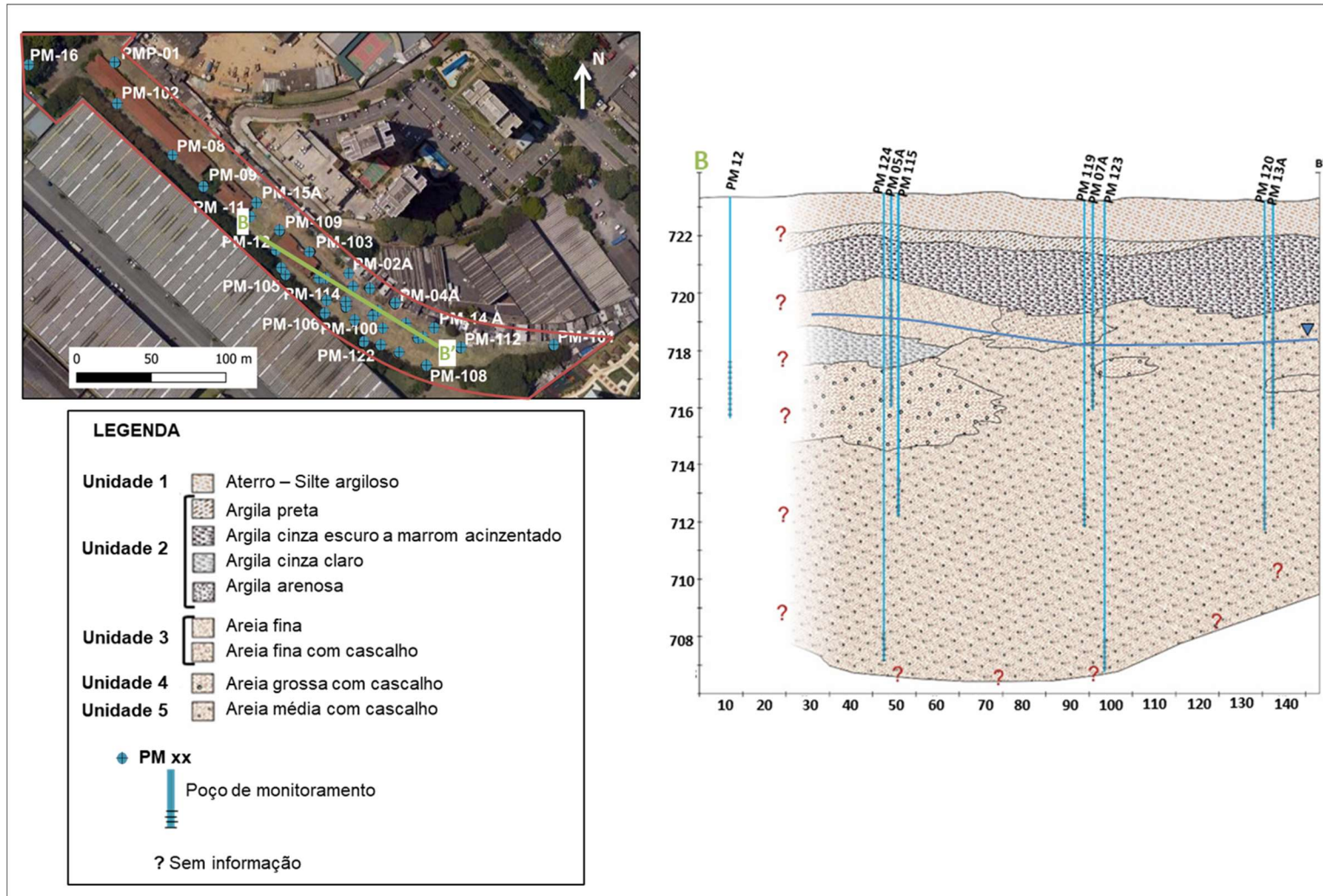
O gradiente hidráulico médio da área é de 3,4 %. Os ensaios hidráulicos, do tipo *slug/bail test*, indicaram que a condutividade hidráulica da zona saturada, nas unidades arenosas, variou de $2,55 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ a $2,52 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. Assim, as velocidades calculadas para a água subterrânea variaram de $0,09 \text{ m.ano}^{-1}$ até $10,93 \text{ m.ano}^{-1}$.

Figura 3.4. Seção hidrogeológica A-A'.



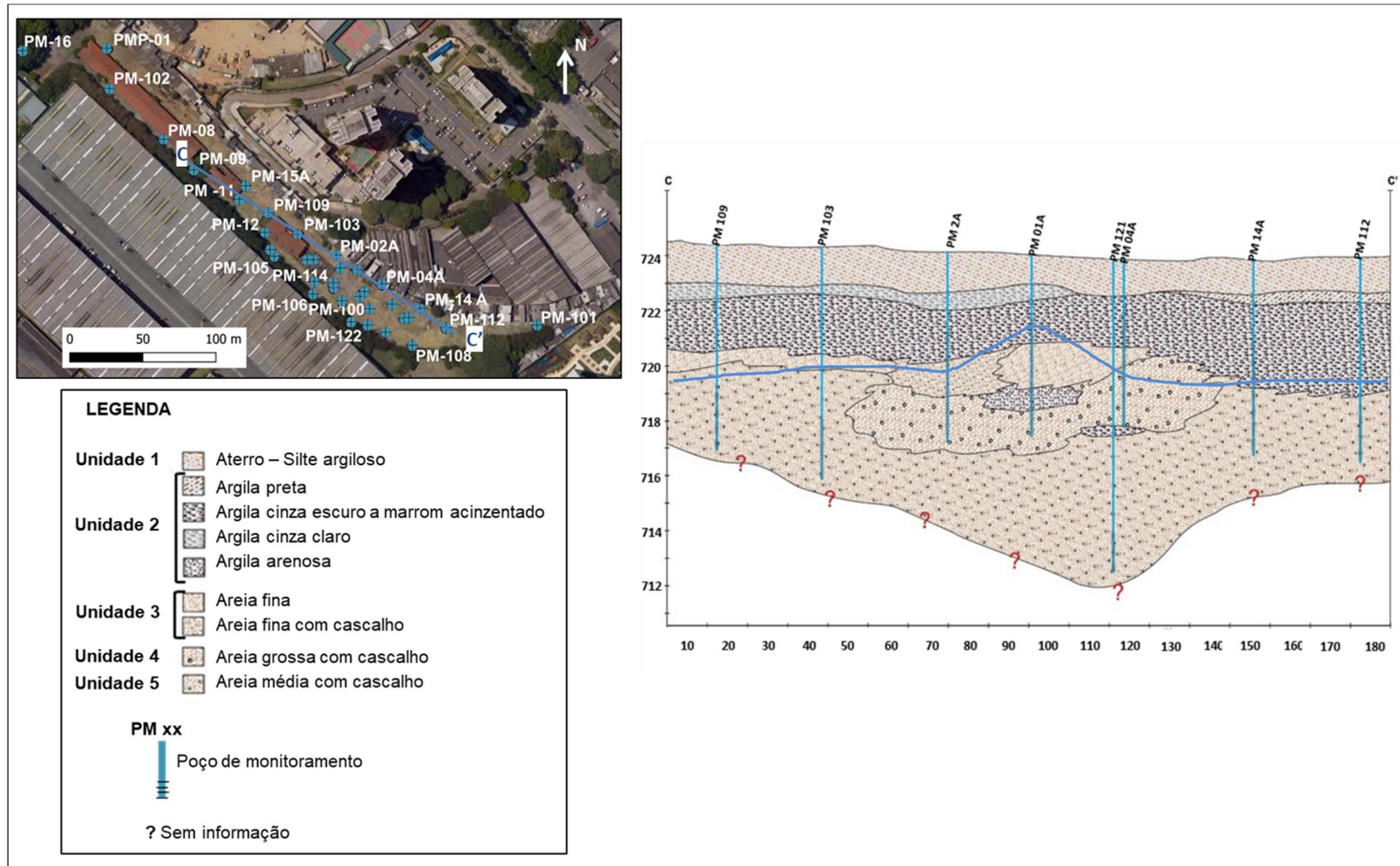
Fonte: Autoria própria.

Figura 3.5. Seção hidrogeológica B-B'.



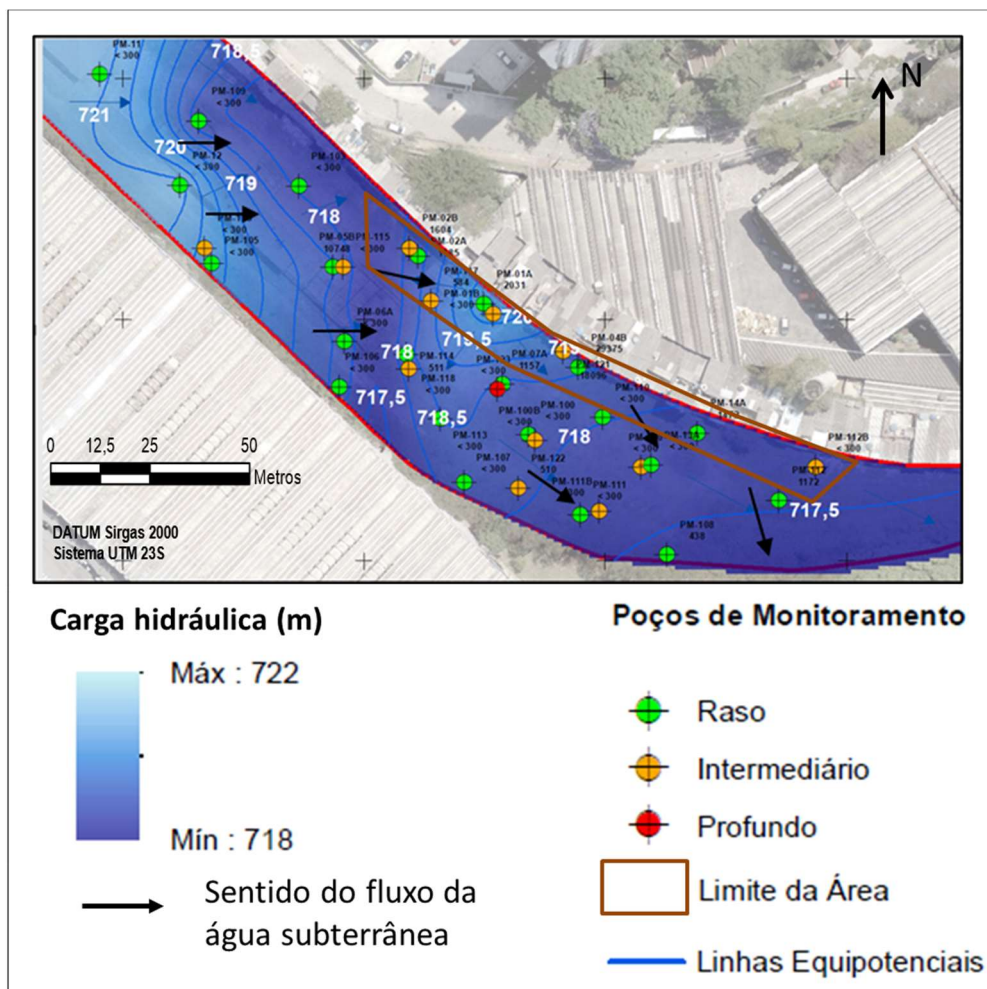
Fonte: Autoria própria.

Figura 3.6. Seção hidrogeológica C-C'.



Fonte: Autoria própria.

Figura 3.7. Mapa potenciométrico da área de estudo.



Fonte: adaptado de IPT (2019).

Referências

ALMEIDA, V. V.de. Projeto materiais de construção na região metropolitana de São Paulo: estado de São Paulo / Organizadores Vidyã Vieira de Almeida, Roberto Loreti Jr. – São Paulo: **CPRM**, 2019. 106 p.; il. color. (Informe de Recursos Minerais. Série Rochas e Minerais Industriais, 24) Programa Geologia, Mineração e Transformação Mineral Avaliação dos Recursos Minerais do Brasil ISBN 978-85-7499-559-5.

ALMEIDA, F. F. M. D.; RICCOMINI, C.; DEHIRA, L. K.; CAMPANHA, G. A. D. C. **Tectonica da formação Itaquaquecetuba na grande São Paulo**.In: Congresso Brasileiro de Geologia, 33, 1984, São Paulo. Anais. Rio de Janeiro. SBG, v. 4, p. 1794-1808, 1984.

MELO, M. S.; COIMBRA, A. M.; RICCOMINI, C. **Evolução dos conhecimentos sobre a geologia da Bacia de São Paulo na década de oitenta. Geologia da Bacia de São Paulo**, Workshop Geologia da Bacia de São Paulo. IG-USP/SBG, São Paulo, Coletânea das Comunicações. p. 1-11. 1989

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **DD 068/2016/E**. Dispõe sobre a aprovação dos “Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2016” e dá outras providências. 2016.

IPT. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICA. **Relatório Técnico**. 205-179/185, 2019

LUZ, R. A. **Geomorfologia da planície fluvial do rio Pinheiros entre os bairros de Pinheiros, Butantã e Cidade Jardim, São Paulo (SP)**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Geografia Física) - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TEIXEIRA, L. C. C. **A Fitorremediação como Alternativa para Recuperar Solos Contaminados com Produto Preservativo de Madeira (arseniato de cobre cromatado – CCA): Um Estudo de Caso**. 2005. 103f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Instituto de Pesquisas Tecnológica, São Paulo, 2005.

CAPÍTULO 4. COMPORTAMENTO DO CREOSOTO NO MEIO FÍSICO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1. Introdução

Em caso de contaminação por DNAPL, é importante determinar se a infiltração de DNAPL atingirá a saturação residual antes de atingir o nível da água, para conhecer a massa de contaminante que pode ficar aprisionada nos poros e se tem a possibilidade de migrar no meio saturado. No entanto, estudos sobre estimativas de permeabilidade ou saturação residual de DNAPL ainda são escassos. Brooks e Corey (1964) foram os primeiros a introduzir um modelo de curva de retenção paramétrica, utilizando um líquido não polar (soltrol). Lenhard e Brooks (1985) também usaram o soltrol para comparar as curvas de retenção de um fluido polar e não polar. Jarsjö et al. (1994) desenvolveram uma função de regressão para descrever a curva de retenção de querosene, como uma variável dependente do teor de umidade e da porosidade do solo.

Chen et al. (1999) estimaram a retenção e permeabilidade do solo em três diferentes sistemas bifásicos: LNAPL-ar, LNAPL-água e água-ar. Sharma e Mohamed (2003) mediram curvas de retenção de meios porosos arenosos em sistemas água-ar, água-LNAPL e LNAPL-ar. Makó (2005) preparou um banco de dados de dados de retenção para um LNAPL chamado DUNASOL 180/220, um produto de destilação de hidrocarbonetos não aromáticos, usando 35 amostras de solo. Nouri, Homae e Bybordi (2014) fizeram uma avaliação quantitativa da retenção de LNAPL em meio poroso.

Como observado, existem alguns estudos com LNAPL, mas muito poucos com DNAPL, exceto Kamon et al. (2003), que realizaram um estudo sobre a relação de permeabilidade e saturação entre os produtos hidrofluoréter (fórmula - $C_4F_9OCH_3$) e fluido de desempenho (fórmula - C_8F_{18}). Esses produtos apresentam semelhanças físico-químicas com o tricloroetileno (TCE) e o tetracloroetileno (PCE). Até onde sabemos, estudos sobre o comportamento do creosoto nos meios porosos e a relação entre o óleo e as partículas do solo são inexistentes. Essas análises podem contribuir para selecionar as melhores ações corretivas em um local contaminado por creosoto.

De acordo com Nouri, Homae e Bybordi (2014), a ocorrência de NAPL na zona vadosa é o maior desafio para os processos de remediação com foco na redução ou minimização dos impactos causados pela contaminação. Para um DNAPL como o creosoto, torna-se ainda mais desafiador e complexo, pois o creosoto migra abaixo do nível da água, o que contribui significativamente para a persistência dos compostos dissolvidos nas águas subterrâneas (PUTTHIVIDHYA; RODPHAI, 2013; MAGALHÃES et al., 2022).

O objetivo deste capítulo é mostrar a relação do creosoto com o meio poroso, para solos arenosos e argilosos presentes na área de estudo, avaliando a retenção deste óleo em comparação com a água e estimando curvas de retenção solo-líquido com base nos modelos paramétricos de van Genuchten (1980) e de Brooks-Corey (1964). Este trabalho também mostra a condutividade hidráulica do creosoto e da água nos dois solos de texturas diferentes. O creosoto e ambos os solos foram coletados na área de estudo, portanto, os experimentos realizados em laboratório simularam as condições similares às reais de um derramamento de creosoto no subsolo.

4.2. Fundamentação teórica

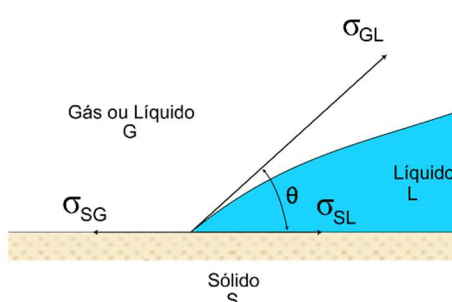
4.2.1. Deslocamento de fluidos no meio poroso

A migração de substâncias líquidas em subsuperfície é controlada pelas características de fluxo multifásico, a depender da estrutura do solo e propriedades dos fluidos (GHAREDAGHLOO; PRICE, 2019). Quanto menor o poro, maior é a pressão necessária para que um fluido possa deslocar o outro (FETTER; BOVING; HEATING, 2017; TINDALL; KUNKEL e ANDERSON, 1999; MACEDO, 2014). A pressão capilar (P_c), como descrita anteriormente no Capítulo 2, é o fenômeno que faz com que um fluido possa deslocar o outro. A pressão capilar depende da heterogeneidade do meio poroso, da natureza dos sólidos, dos líquidos e do grau de saturação (PANKOW; CHERRY, 1996). A P_c está relacionada com os fenômenos de tensão interfacial/superficial e molhabilidade.

Tensão (σ) é definida como a quantidade de trabalho necessária para separar uma unidade de área de uma substância de outra. Quando uma superfície sólida está

em contato com duas fases não gasosas, a tensão entre as fases é denominada de interfacial. A tensão é denominada superficial, então, quando uma superfície sólida separa uma interface gás-líquido ou gás-sólido. A Figura 4.1 mostra a mostra as tensões interfacial/superficial entre dois fluidos, gás (G) e líquido (L) e uma superfície sólida.

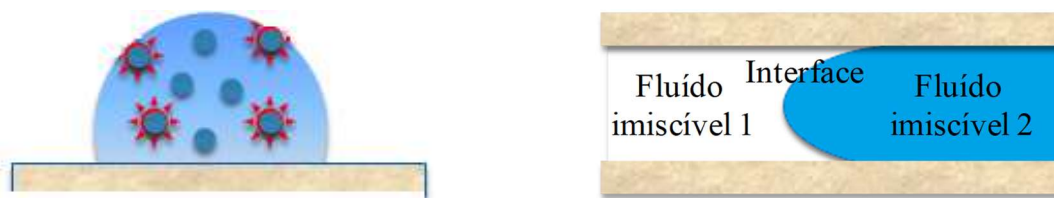
Figura 4.1. Tensões interfaciais/superficiais (σ) entre uma superfície sólida, uma fase líquida (L) e uma fase gás ou líquida (G).



Fonte: adaptado de Fetter; Boving; Heating (2017).

Quando dois líquidos estão em contato tem-se a formação de um menisco (Figura 4.2), devido à tensão exercida pelas forças moleculares que cada um tem. Essa tensão é o resultado do desequilíbrio de forças na interface, ocasionando a sua contração. Tal propriedade permite que dois fluidos coexistam quando expostos às diferentes pressões (PANKOW; CHERRY, 1996).

Figura 4.2. Forças de coesão dentro do fluido e na sua interface (à esquerda) e a formação de menisco na interface de dois fluidos imiscíveis em contato com uma superfície sólida (à direita).



Fonte: adaptado de PANKOW; CHERRY (1996).

Conforme Mercer e Cohen (1990) a maioria dos sistemas água-DNAPL tem a tensão interfacial variando entre 20 e 50 dyn.cm⁻¹. Porém, atenção deve ser dada aos processos intempéricos do DNAPL, capazes de degradá-lo com o tempo. Conseqüentemente, a tensão interfacial poderá se alterar (PANKOW; CHERRY, 1996).

A molhabilidade está relacionada à afinidade que diferentes fluidos têm com o sólido. Em um sistema multifásico, um fluido terá maior aderência que o outro. Essa molhabilidade pode ser inferida pelo ângulo de contato entre a superfície do sólido com a superfície dos fluidos. A molhabilidade depende tanto das propriedades químicas dos fluidos quanto da composição da superfície sólida (PANKOW; CHERRY, 1996). Assim, quando o ângulo de contato θ entre um fluido e a superfície sólida é maior que 90°, o fluido é denominado não molhante. Quando menor que 90°, é denominado molhante (Figura 4.3).

Figura 4.3. Ângulos de contato θ : fluidos não molhante e molhante.



Fonte: adaptado de Suthersan et al. (2016).

A dificuldade em superar o gradiente de pressão é a razão pela qual o NAPL enche primeiro os poros de maior volume em um solo saturado de água (PANKOW; CHERRY, 1996). É também por isso que alguns NAPLs permanecem presos nos poros, e não podem ser removidos por meio de métodos de recuperação hidráulica, como bombeamento.

Para compreender a distribuição do NAPL no meio poroso, pode-se realizar ensaios de curva de retenção, a fim de obter a saturação total e residual do líquido também, pode ser obtida a condutividade hidráulica, para saber o quanto o fluido pode migrar.

4.2.2. Curva de retenção

A curva de retenção (CR) é um atributo físico do solo, que é representada graficamente. Esta curva é construída a partir de ensaios laboratoriais onde se expressa uma relação entre o potencial matricial e o teor de umidade do solo, com base em massa ou volume (SILVA, 2005; DAVALO, 2013).

A CR tem várias aplicações, pois pode ser utilizada para estabelecer diversos parâmetros (condutividade hidráulica do não saturado, porosidade, teor de umidade, função de difusividade). Por isso, representa uma ferramenta importante na análise do comportamento do solo quando percolado por um fluido (LEONG; RAHARDJO, 1997). A CR tem larga aplicabilidade na área de irrigação, pois permite compreender as características de armazenamento de água no solo em relação às necessidades hídricas de determinado cultivo (URACH, 2007, DAVALO, 2013). Na área geotécnica, é aplicada em estudos de compressibilidade do solo. Geralmente, é utilizada mais para análises em um sistema água-solo, mas também pode auxiliar nas interpretações em áreas contaminadas a respeito, por exemplo, da quantidade de óleo que pode ficar retida no solo.

Então, a curva de retenção de um fluido no solo é a relação entre a sucção e a quantidade de fluido no solo, sendo este último quantificado de três formas: umidade volumétrica (θ), umidade gravimétrica (w) ou grau de saturação (S) (MACEDO, 2014).

A sucção matricial (ψ) é dada pela diferença entre a pressão do ar (u_a) e da pressão da água (u_w), e composta também pela sucção osmótica (π) resultado da concentração química da água no solo. Assim, a sucção total é representada pela Equação 4.1.

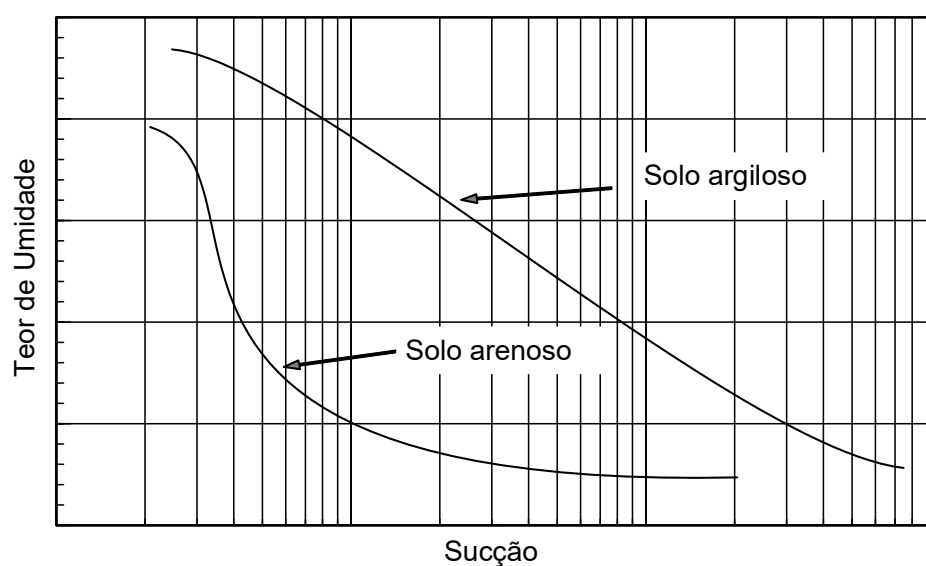
$$\psi = (u_a - u_w) + \pi \quad (4.1)$$

Os diferentes tipos de solo apresentam curvas de diferentes formas. A Figura 4.4 mostra o aspecto geral da curva característica de solos argilosos e arenosos. Em solos argilosos, a retenção de água se dá por capilaridade e por adsorção, enquanto em solos granulares os efeitos capilares são predominantes.

A curva característica das areias apresenta formação de patamares. Como as areias retêm água por capilaridade, a existência de faixas uniformes de vazios que

perdem água quando se aplica uma determinada sucção leva à formação destes patamares. O mesmo fenômeno não é observado na maioria dos solos argilosos, pois estes, além de apresentarem maior heterogeneidade quanto aos tamanhos dos grãos, com conseqüente melhor distribuição granulométrica e dos poros, também retêm água por fenômenos eletroquímicos (STUERMER, 1998).

Figura 4.4. Aspectos gerais do formato das curvas de retenção de água em solos arenoso e argiloso.



Fonte: adaptado de Fredlund, Rahardjo e Fredlund (2012)

Efeito de histerese também acontece em ensaios de curva de retenção. Trata-se de um fenômeno que faz com que os parâmetros que dependem da quantidade de água no solo tenham valores diferentes na embebição e na drenagem. A ascensão capilar em um solo seco é menor do que a altura medida após a drenagem de um solo saturado (IWATA et al., 1988), em especial devido à heterogeneidade nos tamanhos dos poros no solo, que geram efeitos capilares diferentes nos processos de embebição e drenagem do solo.

Quanto à curva de retenção de NAPL, Brooks e Corey (1964) foram os primeiros a introduzir um modelo de retenção paramétrico, com a utilização de um líquido não polar, o soltrol, para obter experimentalmente a curva de retenção do solo. O modelo de van Genuchten (1980) também já foi aplicado para obter curvas de

retenção e saturação residual em outros estudos (KAMON; ENDO; KATSIM, 2003; NOURI; HOMAEE; BYBORDI, 2014)

A previsão e modelagem da curva de retenção dada por van Genuchten (1980) apresenta uma equação analítica que foi adotada para descrever os dados das curvas de retenção de água e NAPLs no solo (Equações 4.2 a 4.4).

$$S_e = 1/[1 + (\alpha h)^n]^{-m} \quad (4.2)$$

$$m = 1 - (1/n) \quad (4.3)$$

$$S_e = (\theta - \theta_r/\theta_s - \theta_r) \quad (4.4)$$

Onde h (cm) é a carga de pressão do fluido molhante, S_e ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) é a saturação efetiva do fluido molhante, θ_r ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) é a saturação residual e θ_s ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) é o teor de saturação. Os parâmetros empíricos n , m e α influenciam a forma da curva de retenção: α é aproximadamente igual ao inverso do potencial do fluido no ponto de inflexão (L^{-1}); n e m são parâmetros adimensionais para a forma e inclinação da curva.

Brooks e Corey (1964) propuseram uma equação de ajuste empírico (Equação 4.4). Os autores aplicaram o soltrol como fluido para obter a curva de retenção do solo, onde Y é o parâmetro de distribuição de poros.

$$\theta = \begin{cases} \theta_r + (\theta_s - \theta_r)(\alpha h)^{-Y} & \alpha h \geq 1 \\ \theta_s & \alpha h < 1 \end{cases} \quad (4.4)$$

Para os ajustes dos modelos analíticos de Brooks e Corey e van Genuchten, tem-se o código RETC. Esse código é capaz de prever propriedades que envolvem curva de retenção, e as funções de condutividade hidráulica e difusividade de água no solo (van Genuchten, 1991).

4.2.3. Deslocamento em meio poroso saturado

O deslocamento de um líquido em meio poroso saturado é expresso pela lei de Darcy, que também pode ser estendida para descrever um escoamento multifásico (SHARMA; MOHAMED, 2003). Em um sistema de fluxo multifásico, o fluxo de cada fluido é uma função do grau efetivo de saturação do fluido (BROOKS; COREY, 1964, SHARMA; MOHAMED, 2003). E no caso de DNAPL, a migração é semelhante ao

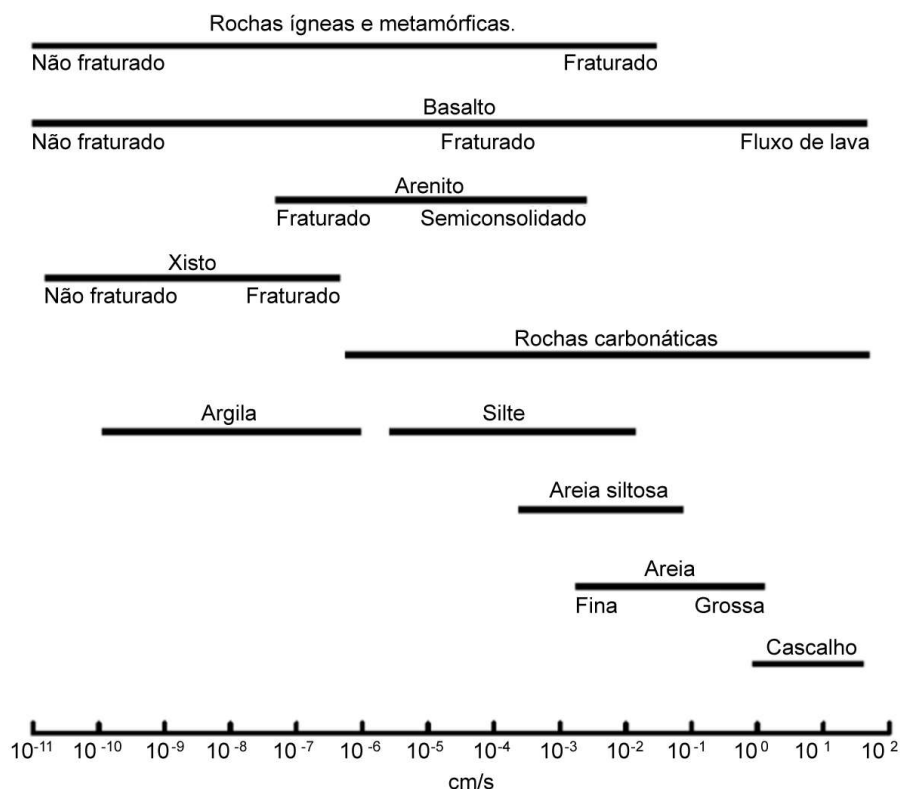
transporte de contaminantes em fase aquosa, que é controlada por diferenças de condutividade hidráulica e mudanças relativas na permeabilidade do solo (SUTHERSAN et al., 2016).

Os métodos de laboratório para a obtenção da condutividade hidráulica saturada são realizados por meio de permeâmetro (coluna) com a percolação de fluidos em amostra indeformada (EMBRAPA, 2017). Quanto ao sistema de fluxo, os ensaios podem ser realizados à carga constante e à carga variável, podendo ser executados em parede rígida e/ou flexível (MACEDO, 2014).

A condutividade hidráulica varia conforme a textura do solo (Figura 4.5) sendo que, em areias e cascalhos bem selecionados (i.e., distribuição uniforme do tamanho dos grãos), quando o fluido é a água, podem existir valores superiores a 10 cm/s. Siltes e argilas, por sua vez, exibem valores de ordens de magnitude inferiores (SUTHERSAN et al., 2016). Esta grande variação da condutividade resulta na complexidade dos processos de migração dos contaminantes, como o DNAPL, e das características da pluma. Está relacionada, ainda, ao desafio significativo de remediar totalmente uma área contaminada, a nível de padrão de potabilidade.

Após ser derramado no solo, o DNAPL continuará a migrar para baixo sob a força da gravidade, a depender do seu volume. Para deslocar a água que preenche os poros durante esse percurso, o DNAPL deve ter volume suficiente para vencer as forças capilares que retêm essa água nos poros. Se quantidades suficientes de DNAPL estiverem presentes para superar a P_c e expelir a água dos poros, o DNAPL continuará a migrar para baixo sob a força da gravidade até atingir uma camada impenetrável, onde as aberturas dos poros são tão pequenas que o DNAPL não pode superar as forças capilares entre a água e o sólido, nos poros (SUNTHERSAN et al., 2017).

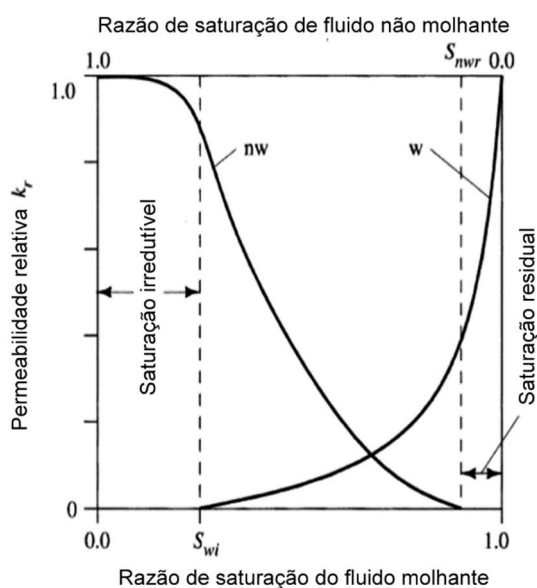
Figura 4.5. Condutividades hidráulicas de rochas e materiais selecionados.



Fonte: adaptado de Sunthersan et al. (2017)

Como o DNAPL e a água devem competir pelo espaço por onde fluem, a área da seção transversal do espaço poroso disponível para cada fluido é menor que o espaço total dos poros. Isso leva ao conceito de permeabilidade relativa. A permeabilidade relativa é a razão entre a permeabilidade intrínseca do fluido em uma determinada razão de saturação e a permeabilidade intrínseca total do solo. Existe uma permeabilidade relativa tanto para a fase molhante como para a fase não molhante (FETTER; BOVING; HEATING, 2017). A Figura 4.6 mostra curvas de permeabilidade relativa bifásica típicas para molhante e não molhante.

Figura 4.6. Típicas curvas de permeabilidade relativa para um sistema de duas fases: molhante (w) e não molhante (NW).



Fonte: Fetter, Boving, Kreamer (2017).

A saturação de água irreduzível é o teor de água no qual nenhuma água adicional fluirá. Na Figura 4.6, a água é o fluido molhante e a saturação irreduzível da água (fluido molhante) é mostrada no lado esquerdo. Assim, a água não fluirá até que a saturação irreduzível do fluido molhante, S_{wi} , seja excedida. O fluido não molhante não começará a fluir até que a saturação residual do fluido não molhante, S_{nrw} , seja excedida. Isso é mostrado no lado direito da Figura 4.6. Para um sistema óleo-água bifásico, se o teor de água for menor que a saturação irreduzível de água, o óleo pode fluir, mas a água será retida por forças capilares. Da mesma forma, com um teor de óleo menor que a saturação de óleo residual, a água pode fluir, mas o óleo, enquanto fase separada (livre e/ou residual), não pode. Gotículas de óleo dispersas na água, entretanto, ainda podem migrar (FETTER; BOVING; HEATING, 2017).

4.3. Materiais e métodos

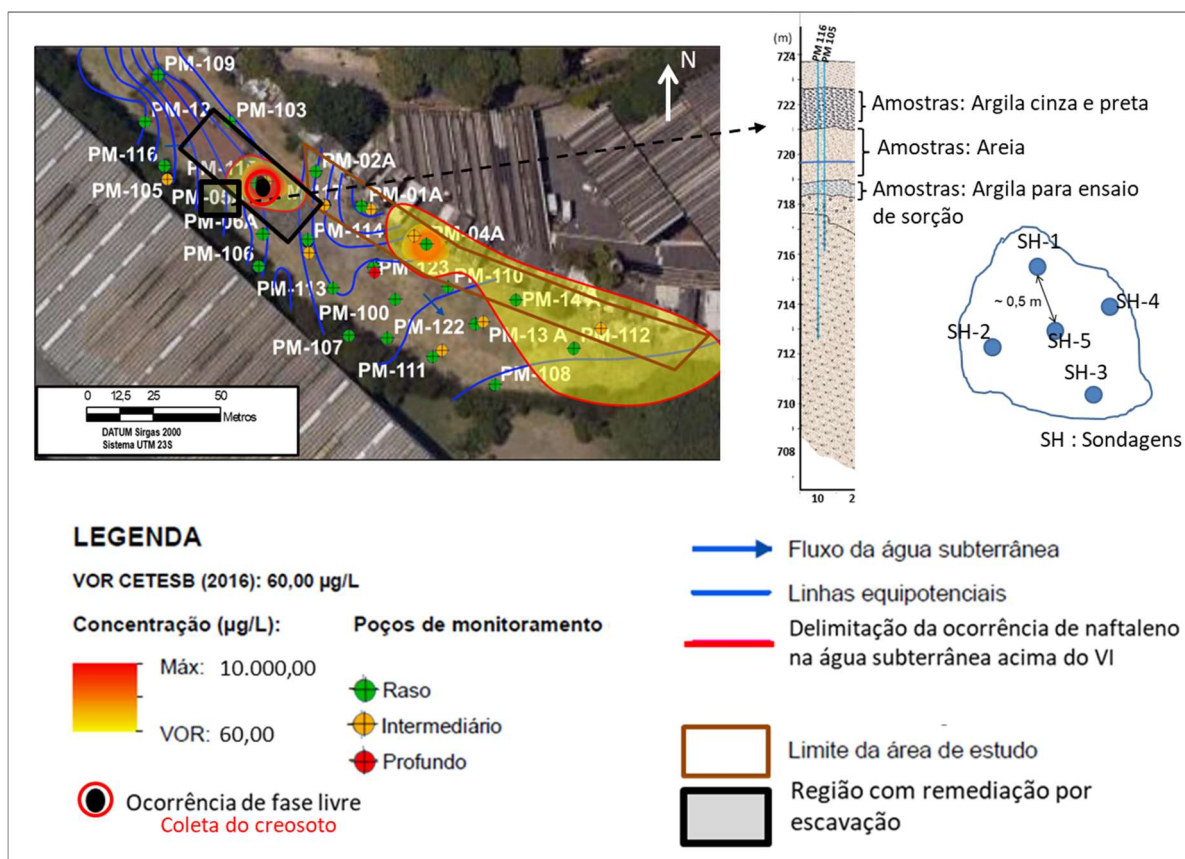
4.3.1. Coleta de amostras de solo e creosoto

Antes da realização dos ensaios, foi realizada uma análise do histórico da contaminação da área, através dos trabalhos ambientais realizados na área pelo

responsável do passivo. Assim, foi escolhida uma área a montante da contaminação para a coleta de amostras de solo não contaminadas. A Figura 4.7. mostra a localização das coletas da amostra de solo e creosoto.

As amostras foram coletadas em dois horizontes da área, um referente a uma unidade com textura argilosa e outra com textura arenosa. Estas unidades são importantes, pois a primeira é por onde o creosoto migrou até atingir o lençol freático, e pode reter uma massa considerável de creosoto. A segunda unidade (textura arenosa) é importante, pois está na zona saturada, e representa a região transmissiva do subsolo e por onde é mais propício a migração do óleo.

Figura 4.7. Mapa com a localização dos pontos de coleta de amostras de solo e creosoto.



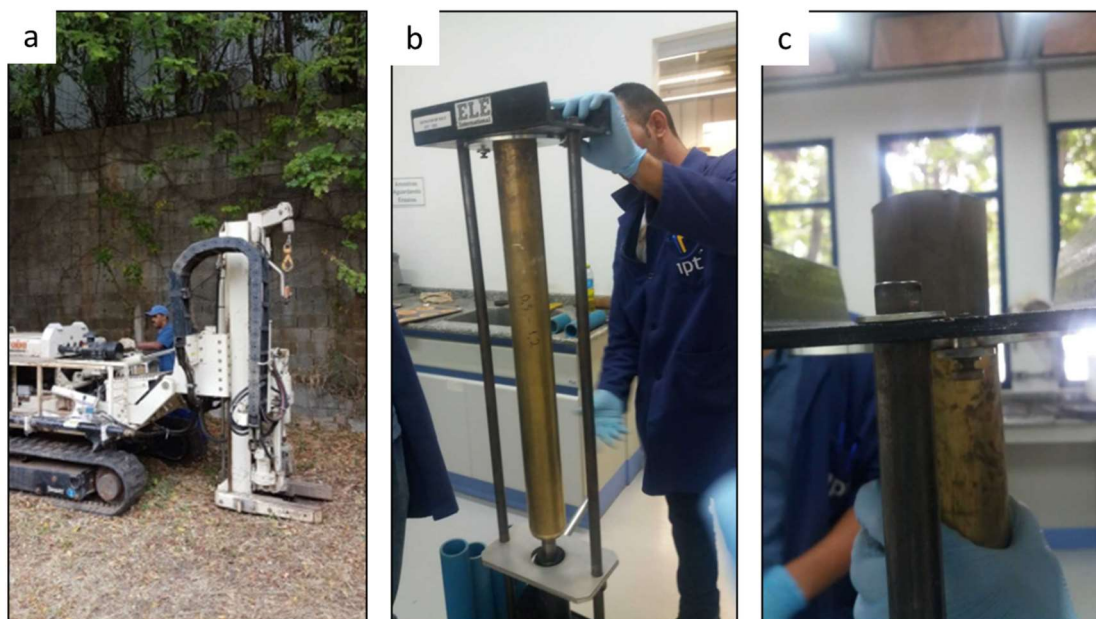
Fonte: autoria própria.

A coleta de amostras de solo se deu por 5 sondagens, com a utilização de uma sonda perfuratriz da marca Geoprobe® Systems, modelo 66DT, com sistema *Hollow Stem Auger* e utilização de amostradores do tipo *Shelby* (Figuras 4.8(a) a 4.8(c)), que

proporcionam a coleta de amostras indeformadas do solo. A distância entre as sondagens foi de 0,5 m, aproximadamente.

Figura 4.8. Fotos da coleta de amostras de solo.

(a) sonda perfuratriz da marca Geoprobe; (b) equipamento tipo Shelby; (c) extração de amostra de solo indeformada.



Fonte: Autoria própria

Os solos não contaminados foram coletados nas profundidades de 3,0 a 3,70 m (textura argilosa) e 4,70 e 5,50 m (textura arenosa) e utilizados nos ensaios: distribuição granulométrica, porosidades total e efetiva, teor de carbono orgânico, micromorfologia (microscopia óptica), curvas de retenção e condutividade hidráulica. A Figura 4.7 mostra o esquema de coleta de amostras de solo.

Durante a execução das sondagens de reconhecimento das unidades para a área, identificou-se fase livre de creosoto, na profundidade de 2,0 m. Assim, realizou-se o seu bombeamento, em torno de 20 L, cujo líquido foi utilizado para as análises físicas e químicas em todos os demais ensaios desta pesquisa.

O creosoto foi, inicialmente, separado da água por decantação. Uma parte do óleo foi acondicionado à temperatura de 4° C e a outra em temperatura ambiente. A Figura 4.9 mostra a coleta do creosoto.

O creosoto foi, então, utilizado para a realização dos ensaios de tensão superficial, ângulo de contato, viscosidade, densidade, curva de retenção e condutividade hidráulica. Além de ser usado nos seguintes ensaios discutidos nos capítulos seguintes: caracterização química do óleo e estudo do particionamento do naftaleno presente no creosoto para água e de sorção.

Figura 4.9. Fotos da coleta de amostras de solo. a) furo de sondagem; b) bombeamento do creosoto; c) creosoto em um dos recipientes.



Fonte: Autoria própria

4.3.2. Caracterização física do solo

O ensaio de análise granulométrica foi realizado em duas etapas: sedimentação, para detalhamento da fração fina do solo; e peneiramento, para detalhamento da fração grossa do solo. A execução segue o método descrito em NBR 7181 (2016) e EMBRAPA (2017). A classificação textural do solo se deu conforme Ditzler, Scheffe e Monger (2017). As porosidades total e efetiva, umidade, densidade de partículas do solo (com picnômetro) e densidade do solo, seguiram os procedimentos recomendados pela EMBRAPA (2017). Todos os ensaios de caracterização física do solo foram realizados no Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas (LRAC) do IPT.

4.3.3. Caracterização física do creosoto

Análises de parâmetros físicos do creosoto coletado na área de estudo foram realizadas a fim de verificar as suas propriedades, tendo em vista que o vazamento

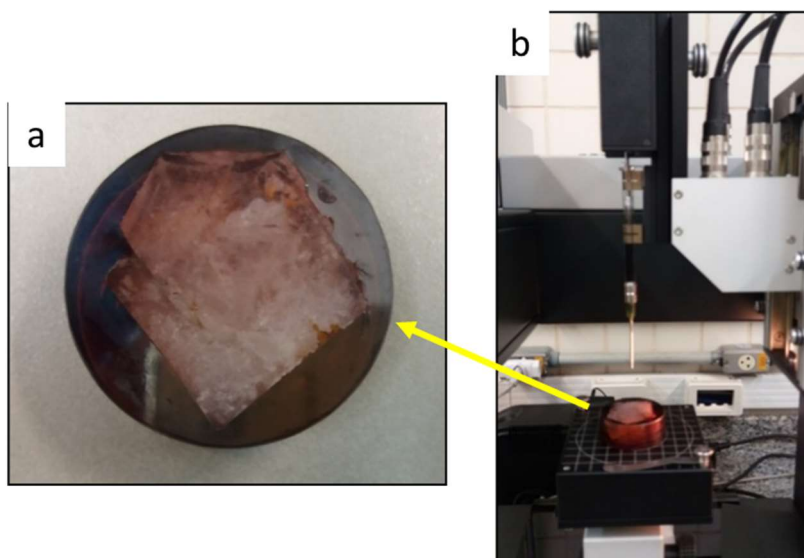
ocorreu a mais de 25 anos. Foram realizados os seguintes ensaios com o creosoto: tensão superficial, ângulo de contato, densidade e viscosidade.

A tensão superficial foi medida pelo método do anel de Du Noüy, com tensiômetro (Dataphysics, modelo DCAT 1 1).

O ensaio do ângulo de contato foi realizado no equipamento *Drop Shape Analyzer* (KRÜSS, modelo DSA100S) do Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces Aplicadas à Engenharia Mineral - LFQI da Universidade de São Paulo (USP). A análise foi feita por gotejamento de creosoto sobre uma superfície de quartzo (Figura 4.10.). Este mineral foi escolhido devido à sua presença abundante na área de estudo, bem como em muitos locais contaminados.

A densidade e a viscosidade do creosoto foram analisadas com o densímetro Schmidt Haensch (modelo EDM 4000) e o viscosímetro digital Brookfield DV-III Ultra, respectivamente.

Figura 4.10. Fotos: ensaio da de ângulo de contato: (a) placa de quartzo; (b) equipamento *Drop Shape Analyzer*.



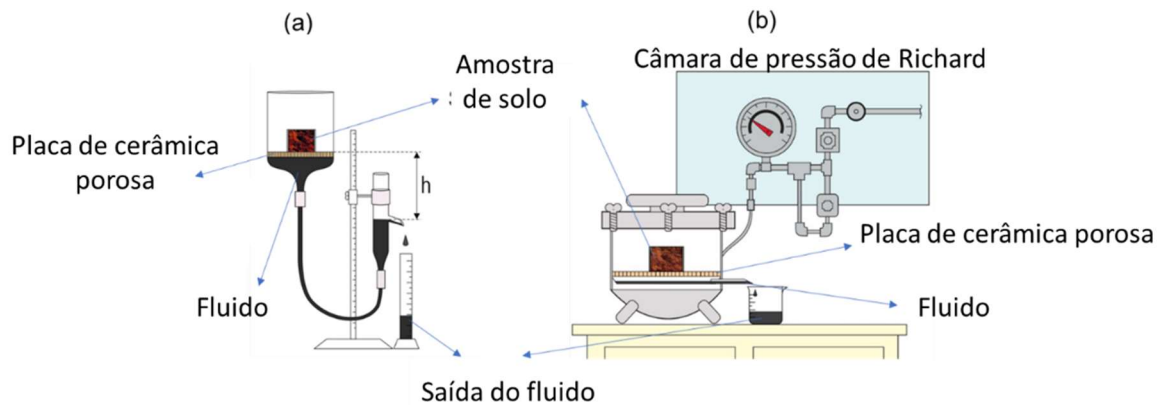
Fonte: Autoria própria

4.3.4. Ensaio de curva de retenção do creosoto e água

As curvas de retenção do creosoto e da água foram realizadas em solos arenosos e argilosos no LRAC do IPT. Dois tipos de equipamentos foram empregados: funil de Buchner com placa porosa e câmara de pressão de Richard (Figura 4.11). Antes do início dos testes, as amostras dos solos, tanto os arenosos quanto os argilosos foram colocados em um recipiente com o fluido a ser testado. A saturação ocorreu no sentido ascendente pela parte inferior das amostras, para minimizar a retenção de ar, como realizado por Gharedaghloo e Price (2019). Os experimentos foram realizados em quadruplicada.

O funil de Buchner consiste em uma placa de cerâmica porosa, onde são acopladas mangueiras de silicone e buretas de vidro para a circulação do fluido (Figura 4.11a). A câmara de Richards é metálica e uma placa de cerâmica porosa é colocada em seu interior (Figura 4.11b). Inicialmente, as amostras foram pesadas para obtenção do valor inicial de saturação. Em seguida, as amostras de solo foram colocadas cuidadosamente nas placas porosas e expostas a 10 diferentes valores de pressão: 0,5, 1,0, 3,0, 6,0 e 10 kPa no funil; e 50, 100, 500, 1000 e 1500 kPa na câmara. Quando a saída do líquido se estabilizou, após a aplicação da tensão, as amostras foram pesadas novamente. A altura de sucção (h), no teste de funil de Buchner, foi determinada medindo-se a diferença na altura das amostras de solo e o nível de saída do fluido. Nos experimentos da câmara de Richard, as pressões eram controladas por um manômetro. Após a aplicação da maior tensão, as amostras foram colocadas em estufa a 105 °C por 72 h, em seguida colocadas no dessecador para resfriamento e pesadas para determinação da massa seca do solo.

Figura 4.11. Esquema do equipamento: (a) funil de Buchner e (b) câmara de pressão de Richard usados para obter as curvas de retenção.



Fonte: Autoria própria

A discriminação do modelo para a estimativa dos parâmetros foi avaliada com base no cálculo estatístico através das diferenças entre as curvas de retenção medidas e estimadas, utilizando os seguintes parâmetros estatísticos: erro máximo (EM), erro quadrático médio (RMSE), coeficiente de determinação (CD), eficiência de modelagem (EF) e coeficiente de massa residual (CRM) (Homaee et al., 2002; Zarei et al., 2010; NOURI; HOMAEE; BYBORDI, 2014). As expressões matemáticas dessas estatísticas são apresentadas nas Equações 4.5 a 4.9.

$$ME = \max | P_i - O_i |_{i=1}^n \quad (4.5)$$

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2 / n} \quad (4.6)$$

$$CD = (\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2) / (\sum_{i=1}^N (P_i - \bar{O})^2) \quad (4.7)$$

$$EF = (\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2 - \sum_{i=1}^N (P_i - \bar{O})^2) / (\sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2) \quad (4.8)$$

$$EF = (\sum_{i=1}^N O_i - \sum_{i=1}^N P_i) / (\sum_{i=1}^N O_i) \quad (4.9)$$

onde P_i são os valores previstos, O_i são os valores medidos, \bar{O} é a média das observações e n é o número de amostras.

4.3.5. Deslocamento vertical da água e do creosoto

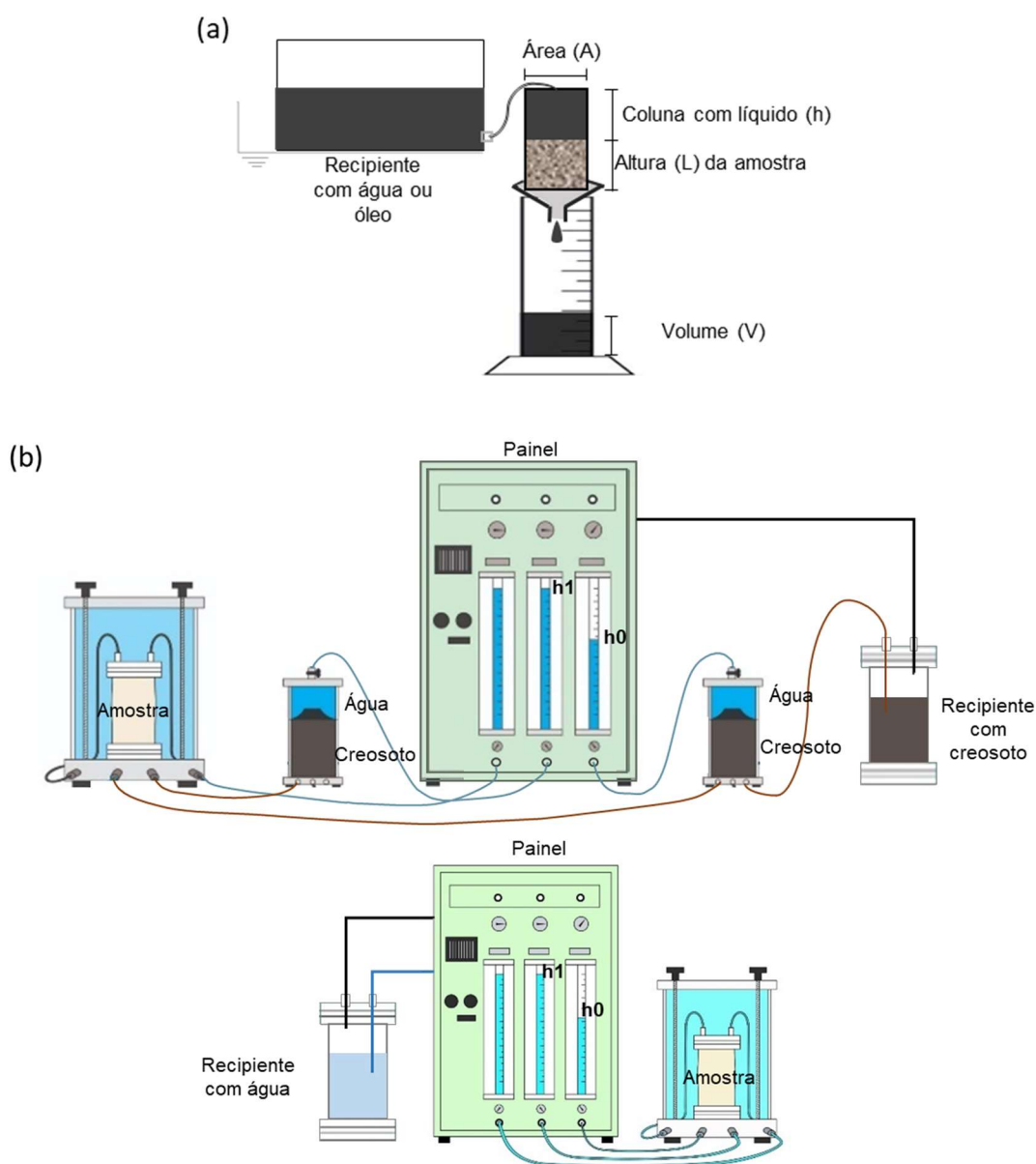
Para compreender a capacidade de migração do creosoto em subsuperfície, foram realizados ensaios de condutividade hidráulica para água e creosoto, por dois métodos: à carga constante (parede rígida) para o solo arenoso e à carga variável (parede flexível), para o solo argiloso. Os ensaios foram realizados no LRAC do IPT.

Para o ensaio de condutividade hidráulica pelo método de carga constante (Figura 4.12a), a amostra de solo arenoso foi colocada em um cilindro metálico de 4,88 cm de diâmetro e 5,31 cm de altura, aproximadamente. Para o cálculo das vazões, o fluido (água ou creosoto) foi mantido em um reservatório, que alimentava um cilindro metálico preso à amostra de solo, onde o nível do fluido era mantido constante durante a percolação da amostra. O fluido foi coletado sequencialmente em uma proveta, onde o volume (V) foi medido em períodos determinados ($t_1 - t_0$). Com as vazões calculadas e as dimensões da amostra (comprimento L e área transversal A), a condutividade hidráulica do fluido (K_x , onde o subscrito “x” está relacionado à água (w) ou ao óleo (o)) foi calculada usando a Lei de Darcy (Equação 4.10)

$$Q = K_x \cdot i \cdot A \rightarrow \Delta q = K_x \cdot \frac{h}{L} \cdot A \cdot \Delta t \rightarrow K_x = \Delta q \cdot L / (h \cdot A \cdot \Delta t) \quad (4.10)$$

Onde Q é a vazão do fluido ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); i é o gradiente hidráulico (adimensional); Δq é o volume (V) do fluido medido na proveta (cm^3); L é o comprimento da amostra medido na direção do fluxo (cm); A é a área da seção transversal da amostra (cm^2); h é a carga hidráulica, ou a altura da coluna de fluido (cm); e Δt é o período de teste (s).

Figura 4.12. Configuração do equipamento utilizado no ensaio de condutividade hidráulica para o: (a) método de carga constante; e (b) método de carga variável com o equipamento TRI-FLEX 2.



Fonte: Autoria própria

O ensaio de condutividade hidráulica em solo argiloso pelo método de carga variável foi realizado com o equipamento TRIFLEX -2 (ELE international Inc./ Divisão Soiltest Products). O equipamento consiste em um painel com buretas graduadas para as leituras das cargas hidráulicas (topo e base) referentes a dois recipientes de acrílico: o primeiro abastece o sistema por meio de mangueiras e o segundo funciona como uma câmara onde é inserida a amostra de solo indeformada.

O solo foi colocado entre dois papéis filtro e sequencialmente entre duas pedras porosas saturadas com água ou creosoto. Em seguida, a amostra foi circundada por uma membrana de borracha de látex impermeável e flexível. A vedação foi realizada com anéis de borracha. Em seguida, as mangueiras superior e inferior da amostra foram conectadas (Figura 4.12b).

Assim, a câmara de acrílico foi preenchida com água, e uma pressão inicial de 30 kPa foi aplicada na parte superior do corpo de prova (amostra de solo). Uma pressão de 15 kPa foi aplicada na base do corpo de prova, para facilitar a expulsão do ar nos vazios da amostra. O líquido percolou através do solo por 48 horas. A bureta na base foi verificada para garantir que todo o líquido tenha passado por toda a amostra.

Em seguida, o teste foi iniciado com temperatura controlada de $22 \pm 3^\circ\text{C}$, e o volume foi medido na base e no topo das buretas, conforme ASTM D5084 (2016). As medições do tamanho e massa da amostra foram realizadas antes e depois do teste.

No teste de condutividade hidráulica do creosoto, o reservatório de acrílico foi substituído por um frasco de Mariotte. Em seguida, foram inseridas duas câmaras conectadas à amostra, uma que serve de entrada e outra de saída do creosoto.

A condutividade hidráulica obtida pelo método de carga variável foi calculada a partir da Lei de Darcy (Equação 4.10). Considerando que o fluxo de água através do testemunho do solo é igual ao fluxo através da bureta, a condutividade hidráulica do fluido (K_x) (pode ser obtida (Equação 4.11).

$$K_x = (a \cdot L / A \cdot \Delta t) \cdot \ln \frac{h_0}{h_1} \quad (4.11)$$

Onde a é a área interna do tubo superior (cm^2); A é a área da seção transversal da amostra (cm^2); L é a altura do núcleo do solo (cm); h_0 é a distância inicial do nível da água ao reservatório inferior (cm); h_1 é a distância para o tempo 1, do nível da água ao reservatório inferior (cm); Δt (s) é o intervalo de tempo para o nível da água mudar de h_0 para h_1 (cm).

Quando o creosoto percolou os solos argiloso e arenoso com presença de água, foi denominado de condutividade hidráulica efetiva. Todas as amostras utilizadas neste ensaio estavam indeformadas. Na amostra argilosa, antes do ensaio, foi

removida uma alíquota da amostra e realizada análise da umidade. Para as amostras arenosas, a percolação do creosoto se deu do seguinte modo:

- em amostra de solo seca em estufa a 102°C por 24 h;
- amostra com umidade natural, cujo teor de umidade foi obtido por meio de uma alíquota do solo;
- amostra saturada com água, por meio do seguinte procedimento: i) secagem da amostra em estufa a 102°C em 24 h; (ii) saturação total com água; (iii) obtenção das massas das amostras antes e após a saturação, para se conhecer a quantidade de água nos poros; (iv) percolação do creosoto, sendo que o volume de água drenado foi medido e assim obtido a quantidade de água que permaneceu nos poros; (v) obtenção da condutividade hidráulica efetiva pelo método de carga constante após o fluxo de creosoto ficar constante, ou seja, após 24 h.

Todos os ensaios de condutividade hidráulica foram realizados em duplicada.

4.4. Resultados e discussões

4.4.1. Propriedade físicas do solo

Este capítulo tem enfoque apenas nas amostras referentes às unidades argilosa (zona não saturada) e arenosa (zona saturada), alvos de maior detalhamento, devido a migração do creosoto se dar, principalmente, por estas camadas.

A Tabela 4.1 mostra as propriedades físicas de ambos os solos coletados na área de estudo. A distribuição granulométrica da unidade argilosa (amostra A-1) contém 53,0% de argila, com porosidade total igual a 56,88% e porosidade efetiva igual a 7,02%. A unidade arenosa (Amostra S-1) contém 83,4% de areia, distribuída em areia fina, média e grossa, com porosidade total igual a 43,70% e porosidade efetiva igual a 27,52%. Assim, de acordo com Ditzer, Acheffe e Monger (2017), a classificação dos solos da área de estudo é argila e areia, respectivamente. A distribuição das partículas do solo influencia a configuração dos poros na subsuperfície. O tamanho dos grãos e sua distribuição influenciam na configuração dos poros de determinado material. Associadas à distribuição dos grãos estão as

estruturas dos poros, que tendem a ter superfícies e arranjos irregulares. Esses parâmetros afetam o transporte de fluido no subsolo, que se torna um processo complexo. Xiong et al. (2016) afirmam que este cenário influencia significativamente no comportamento de um NAPL.

Tabela 4.1. Propriedades físicas dos solos arenosos e argilosos.

Amostras		A-1	S-1
Profundidade (m)		3,00-3,70	5,00-5,70
Distribuição granulométrica (%)	Argila	53,00	4,50
	Silte	21,50	4,50
	Areia	25,50	83,40
	Cascalho	0,00	7,70
Porosidade (%)	Total	56,88	43,70
	Microporos	47,36	16,19
	Efetiva	7,02	27,52
Densidade (g.cm ⁻³)	ρ_s^a	2,62	2,64
	ρ_b^b	1,53	1,69

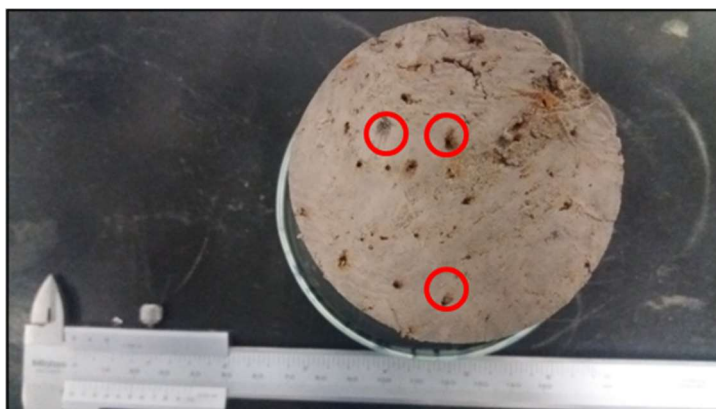
(a) densidade de partícula

(b) densidade da massa seca do solo

Fonte: Autoria própria

Na unidade argilosa, além da porosidade primária, cuja origem se dá durante a formação da rocha/sedimento/solo, também se identifica a porosidade secundária, que tem origem após a formação rocha/sedimento/solo, como os biocanais mostrados na Figura 4.13. Estas porosidades são importantes para controlar o fluxo de NAPL, no tocante à permeabilidade. No caso da área de estudo, pode facilitar a migração do creosoto até a unidade arenosa.

Figura 4.13. Amostra de argila cinza com presença de biocanais indicados nos círculos vermelhos.



Fonte: Autoria própria

4.4.2. Propriedades do creosoto

A caracterização físico-química de uma mistura complexa, como o creosoto, não é uma prática comum nos trabalhos de investigação ambiental. Para a área de estudo, mesmo que o derramamento não tenha sido recente, uma vez que o vazamento ocorreu no período de operação da Usina (1977 a 1997), ou seja, há mais de 25 anos, é importante conhecer as propriedades físicas e químicas do contaminante para entender o seu comportamento no meio poroso. A aplicabilidade deste estudo pode ser reforçada pelo trabalho de Scherr et al (2016), onde mostraram que compostos de baixo peso molecular permanecem constituintes proeminentes no creosoto, mesmo após décadas de intemperismo.

O creosoto da área de estudo tem um aspecto oleoso e coloração preta como mostrado na Figura 4.14, cujas propriedades físico-químicas estão presentes na Tabela 4.2. Mesmo tendo sido exposto às condições intempéricas por alguns anos, as propriedades físicas do creosoto são semelhantes às apresentadas na literatura. Por exemplo, o creosoto coletado apresentou viscosidade de $0,39 \text{ g (cm.s)}^{-1}$, e Kueper et al. (2003) afirmam que essa propriedade pode variar de 0,2 a $0,5 \text{ g (cm.s)}^{-1}$, e de Wehrer et al (2013) entre 0,05 a $2,3 \text{ g (cm.s)}^{-1}$.

Figura 4.14. Foto do creosoto da área de estudo: o *vial* da esquerda contém água e óleo; o da direita com apenas creosoto.



Fonte: Autoria própria

Tabela 4.2. Propriedades físicas do creosoto.

Parâmetros	Valores	Temperatura (°C)
Viscosidade (g.(cm.s) ⁻¹)	0,39 ± 0,02	25
Densidade (g.cm ⁻³)	1.12 ± 0,01	25
Tensão superficial (N.m ⁻¹)	0,042 ± 0,001	25
Tensão interfacial creosoto/água (N.m ⁻¹)(*)	0,023 ± 0001	24
Ângulo de contato (creosoto-ar- quartz0)	20,09° ± 0,1	25

(*) Priddle e MacQuarrie (1994)

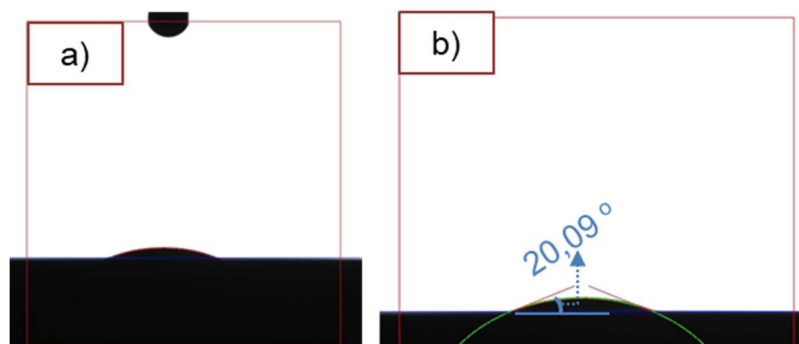
Fonte: Autoria própria

As forças que dirigem o movimento de um DNAPL em subsuperfície estão relacionadas com a densidade e a pressão resultante da quantidade derramada. Na literatura, foram encontradas densidade de creosoto entre 1,05 e 1,13 g.cm⁻³ (ENVIRONMENT AGENCY, 2003; CETESB, 2022). Para o creosoto coletado na área de estudo, obteve-se valor igual a 1,12 g.cm⁻³ (Tabela 4.2).

Realizou-se também a medição do ângulo de contato do creosoto sobre uma placa de quartzo, o mineral mais encontrado na área de estudo. O valor médio obtido do ângulo foi 20,09° (Figura 4.15), o que indica uma característica de molhante no

sistema óleo-ar e mineral, caráter tal que favorece a migração em unidade arenosa em zona não saturada. Já o valor de tensão superficial obtido foi de $42,18 \text{ mN.m}^{-1}$.

Figura 4.15. Ângulo de contato do creosoto com uma placa de quartzo: a) com a imagem da gota do óleo sobre o creosoto, e b) a medição do ângulo de contato.



Fonte: Autoria própria.

4.4.3. Curvas de retenção da água e do creosoto da área de estudo

As umidades naturais das amostras de solo utilizadas para os testes de curva de retenção ficaram entre 37% e 49% para o solo argiloso e 12% e 13% para o solo arenoso.

As Figuras 4.16a e 4.16b apresentam as curvas de retenção de água e creosoto nos solos argilosos e arenosos, respectivamente. São apresentados os valores médios medidos com seus respectivos desvios padrão e as curvas ajustadas pelos modelos de van Genuchten (1980) e Brooks-Corey (1964). Nos experimentos de curva de retenção, o fluido da amostra foi drenado e a saturação diminuiu à medida que a tensão aplicada aumenta.

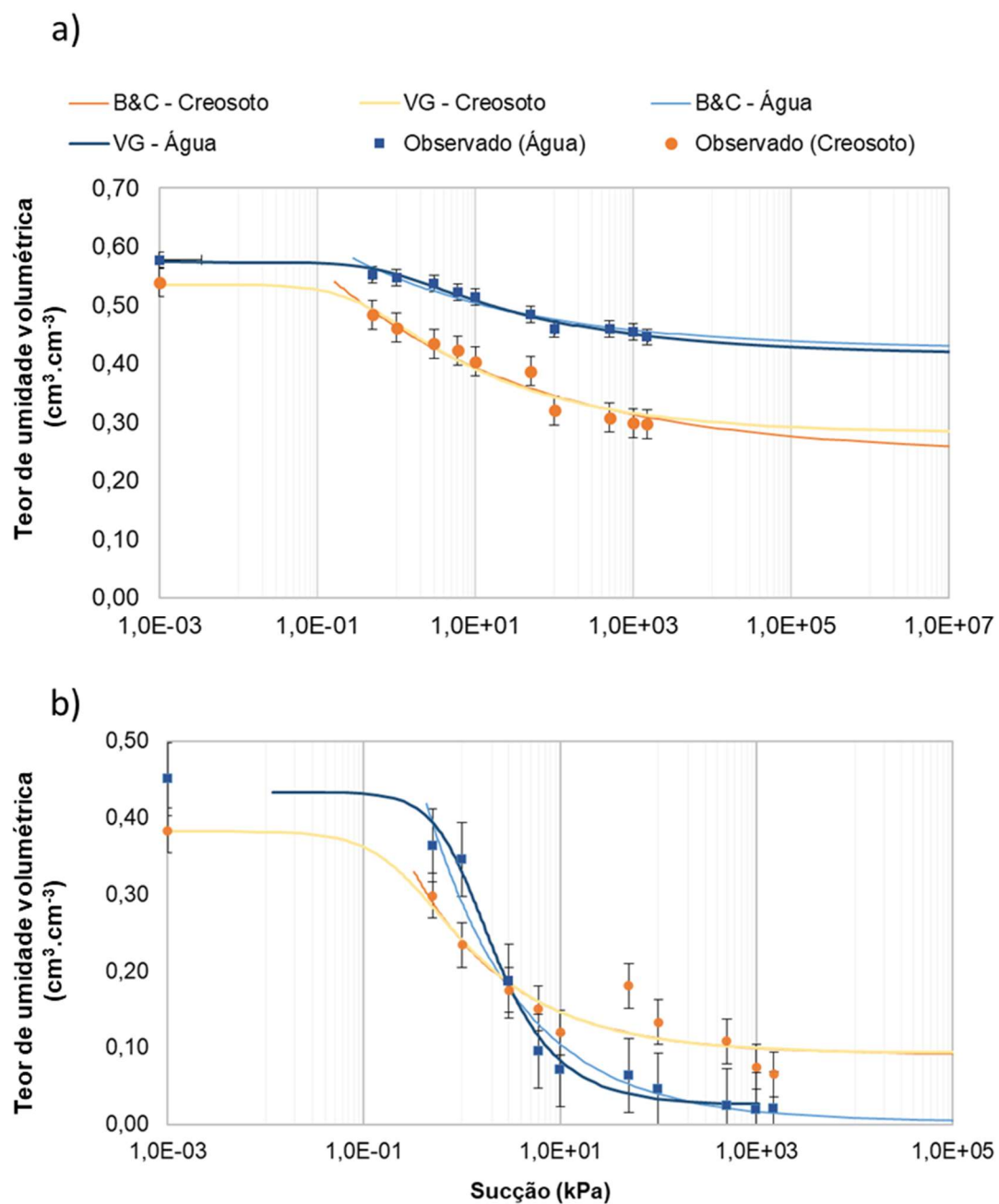
Os resultados para as amostras de solo argiloso (Tabela 4.3 e Figura 4.16a) mostram que este solo retém mais água do que o creosoto, para cada parâmetro e cada modelo aplicado. Em contraste com as amostras de solo argiloso, observou-se maior retenção de creosoto para o solo arenoso, em comparação com a retenção de água (Tabela 4.3 e Figura 4.16b) para os modelos de van Genuchten e Brooks-Corey.

A Tabela 4.3 também mostra os parâmetros empíricos que afetam a forma da curva de retenção (α , n , m e λ). Os resultados para o solo argiloso mostram que os valores de entrada de ar ou pressão de borbulhamento (α), para o creosoto, são aproximadamente o dobro dos valores para a água, tanto para o modelo de van

Genuchten quanto para o modelo de Brooks-Corey. Os parâmetros n e m mostram que a inclinação das curvas de retenção em solo arenoso é maior que os valores da curva de retenção em solo argiloso; ainda assim, os valores entre a água e o creosoto são próximos (Tabela 4.3). Para o solo arenoso, o α da curva de retenção de creosoto é aproximadamente quatro vezes maior do que a curva de retenção de água, para o modelo de van Genuchten, enquanto para o modelo de Brooks-Corey, o resultado para o creosoto é aproximadamente o dobro do resultado para a água (Tabela 4.3). Os resultados para solos argilosos e arenosos mostram que os valores de λ , exclusivos do modelo de Brooks-Corey, tanto para o creosoto quanto para a água são semelhantes.

Em todas as curvas de retenção (argila-água, argila-creosoto, areia-água e areia-creosoto), o modelo de Brooks-Corey gera linhas retas na região do ponto de pressão de borbulhamento, ao invés de apresentar uma fase de transição, conforme o modelo de van Genuchten, que apresenta suavização em todas as curvas de retenção. A região do ponto de pressão de bolha indica o início da entrada de ar nas amostras, que é realizada de forma gradual. Nesta pesquisa, esse comportamento foi melhor representado pelo modelo de van Genuchten, o que também foi observado por Nouri, Homae e Bybordi (2014).

Figura 4.16. Curvas de retenção de água e creosoto obtidas experimentalmente e estimadas para modelos de van Genuchten (VG) e Brooks-Corel (B&C) em: a) solo argiloso; e (b) solo arenoso.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.3. Os parâmetros previstos para as curvas de retenção de água e creosoto nos solos argilosos e arenosos.

Modelo de van Genuchten

Tipo de solo	Fluido	θ_r ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	θ_s ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	α (cm^{-1})	n (-)	m ^(a) (-)
Argila	Água	0,42	0,57	1,18	1,22	0,18
	Creosoto	0,28	0,53	2,76	1,25	0,20
Areia	Água	0,03	0,43	0,94	1,87	0,46
	Creosoto	0,09	0,38	4,04	1,45	0,31

Modelo de Brooks-Corey

Tipo de solo	Fluido	θ_r ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	θ_s ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$)	α (cm^{-1})	λ (-)
Argila	Água	0,42	0,58	3,52	0,81
	Creosoto	0,24	0,54	6,05	0,83
Areia	Água	0,004	0,45	2,70	0,55
	Creosoto	0,09	0,38	4,83	0,57

(a) $n = 1 / (1 - m)$

θ_r : saturação residual; θ_s : saturação de líquido; α : inverso da carga de pressão de borbulhamento (cm^{-1}); n e m : parâmetros adimensionais para a forma e inclinação da curva; λ : parâmetro adimensional que caracteriza a distribuição da porosidade.

Fonte: Autoria própria

Para ambos os modelos de van Genuchten e Brooks-Corey, ao comparar as curvas de retenção para solos arenosos e argilosos, observa-se que um aumento no teor de argila também aumenta a diferença entre as curvas de retenção. O mesmo comportamento foi relatado por Nouri, Homae e Bybordi et al. (2014), embora esses autores tenham avaliado a retenção de LNAPLs (querosene, óleo diesel, gasolina e petróleo) ao invés de DNAPLs. A retenção de água foi maior que a retenção de creosoto, o que pode estar relacionado à sorção de água nos argilominerais, conforme demonstrado por Lenhard e Brooks (1985). Estes autores observaram maior retenção de água no solo argiloso, em comparação ao soltrol.

Além da fração argila no solo, outros fatores que dependem das propriedades do solo, como distribuição de porosidade e permeabilidade, podem variar quando percolados por fluidos de mistura complexa (KUEPER et al., 2003; HAY et al., 2011; XIONG; BAYCHEV; IVKOV et al., 2016), como o creosoto. Dados de retenção de

DNAPL somados a parâmetros específicos do solo (densidade do solo, distribuição granulométrica e teor de matéria orgânica) são úteis para modelar o destino e migração do creosoto ou mesmo para mapear a sensibilidade dos contaminantes orgânicos no solo.

A Tabela 4.4 apresenta uma análise estatística para avaliar o desempenho dos modelos de van Genuchten e Brooks-Corey por uma comparação quantitativa entre as curvas de retenção previstas e experimentais. Os valores de CD tendem a ser mais próximos de 1 para o modelo de van Genuchten do que para o modelo de Brooks-Corey, especialmente para a curva de retenção de creosoto em solo argiloso. O modelo de van Genuchten apresenta os maiores valores de EF em todas as curvas de retenção solo-água e solo-creosoto, enquanto os valores de ME e RMSE são maiores para as curvas de retenção do modelo de Brooks-Corey, exceto para a curva de retenção solo-creosoto. Os valores de CRM mostram que o modelo de Brooks-Corey para ambos os solos deste estudo tende a subestimar os dados de retenção obtidos experimentalmente, enquanto o valor de CRM para o modelo de van Genuchten tende a zero, sem tendência a dados abaixo ou superestimação.

Os resultados para as curvas de retenção indicam que um solo argiloso contaminado com creosoto (saturação residual 0,24 e 0,28 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$, para os modelos de van Genuchten e Brooks-Corey, respectivamente) retém esse óleo até três vezes mais do que um solo arenoso (0,09 $\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$ nos modelos de van Genuchten e Brooks-Corey), mas os dois solos possuem conteúdo volumétrico considerável para uma mistura complexa que pode impactar as águas subterrâneas e/ou gerar vapores no subsolo. Esses valores representam uma massa considerável de creosoto no solo, o que pode aumentar a concentração de substâncias do creosoto na água (fase aquosa) e vapor no subsolo. Os HPA são exemplos dessas substâncias, que podem apresentar riscos à saúde humana dependendo de sua concentração no meio ambiente (ARANHA et al., 2020; MENDES et al., 2020).

Assim, a análise estatística indica que o modelo de van Genuchten (1980) apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais, comparado ao modelo de Brooks-Corey (1964) para as condições propostas neste estudo. Além disso, esses tipos de testes geralmente são realizados para água (HEDAYATI et al., 2020; KUMAR, et al., 2020), e os resultados desta pesquisa indicam que tanto a câmara de Richard

quanto o funil de Buchner podem ser aplicados para obter a curva de retenção para um DNAPL com os modelos van Genuchten (1980) e Brooks-Model (1964). Até onde sabemos, não há na literatura estudos anteriores aplicando essas metodologias a misturas complexas, como o creosoto.

Tabela 4.4. Análise estatística para avaliação dos modelos de van Genuchten e Brooks-Corey ajustados aos dados experimentais das curvas de retenção.

Tipo de solo	Fluido	Modelo	CRM*	ME*	RMSE*	CRM*	EF*	CD
Areia	água	van Genuchten (1980)	0,00	0,03	0,02	0,00	0,99	1,0
		Brooks-Corey (1964)	0,11	0,08	0,03	0,11	0,96	1,0
	creosoto	van Genuchten (1980)	0,00	0,06	0,03	0,00	0,93	1,1
		Brooks-Corey (1964)	0,09	0,08	0,03	0,09	0,89	1,1
Argila	água	van Genuchten (1980)	0,00	0,01	0,01	0,00	0,98	0,9
		Brooks-Corey (1964)	0,09	0,09	0,06	0,09	- 0,57	0,4
	creosoto	van Genuchten (1980)	0,00	0,03	0,02	0,00	0,99	1,0
		Brooks-Corey (1964)	0,09	0,16	0,12	0,26	0,25	0,3

* CRM - Coeficiente de massa residual; ME - Erro máximo; RMSE - Erro quadrático médio; EF - Eficiência de modelagem; CD - Coeficiente de determinação.

Fonte: Autoria própria.

As metodologias apresentadas neste estudo podem ser aplicadas a outras misturas complexas para proporcionar um melhor entendimento da contaminação de um local. Observa-se que estimativas mais próximas da realidade podem ser obtidas com amostras de solos coletadas na área. As curvas de retenção permitem estimar o volume de contaminante que pode ser removido do subsolo com determinadas técnicas de remediação, como bombeamento e tratamento. Mesmo não sendo a técnica mais eficiente, principalmente quando aplicada isoladamente na área contaminada por um longo período, ainda é muito utilizada para remediação de NAPL (US EPA, 2020). Por exemplo, em um derramamento de DNAPL, a remediação por bombeamento e tratamento pode ser aplicada nas primeiras etapas dos processos de remediação para reduzir a massa contaminante, e depois serem combinados com tratamentos químicos, biorremediação ou outros, que eliminarão a massa contaminante. Outra importante contribuição deste trabalho é que, com a estimativa do volume de contaminante que pode ficar retido no subsolo, é possível estimar a

massa de contaminante que pode ser encontrada na fase de vapor da zona não saturada. Essas informações podem ser úteis em avaliações de risco para inalação de vapor em ambientes abertos e fechados.

4.4.4. Deslocamento vertical da água e do creosoto

A Tabela 4.5 apresenta as condutividades hidráulicas para água e creosoto, e os resultados da condutividade hidráulica efetiva do creosoto quando percolado em amostra com saturação de água, para ambos os solos argilosos e arenosos. Para o solo arenoso, as condutividades hidráulicas calculadas são $6,7 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ e $7,6 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ para água e creosoto, respectivamente. A condutividade hidráulica do creosoto é uma ordem de grandeza menor que a da água, o que é esperado já que a viscosidade do creosoto é maior que a viscosidade da água. Este resultado mostra que o deslocamento do creosoto na areia é mais difícil, porém pode ocorrer.

Tabela 4.5. Condutividades hidráulicas de solos argilosos e arenosos percolado por água e creosoto.

Condutividade hidráulica	Amostra	Tipo de solo	Fluido	Umidade de água	
				(%)	$K_{(a \text{ ou } c)} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
	Sh-01W	argila	água	100	$4,4 \times 10^{-08}$
	Sh-02W	areia	água	100	$6,7 \times 10^{-06}$
	Sh-02cd	areia	creosoto	0	$7,6 \times 10^{-07}$

Condutividade hidráulica efetiva	Amostra	Tipo de solo	Fluido	Umidade de água	
				(%)	$k_r \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$
	Sh-01C	argila	creosoto	41	$1,1 \times 10^{-11}$
	Sh-02cn	areia	creosoto	18	$2,5 \times 10^{-07}$
	Sh-02cs	areia	creosoto	39	$3,6 \times 10^{-08}$

Fonte: Autoria própria

Com o aumento da saturação da água (umidade da água, %), o creosoto tende a ter menor condutividade hidráulica efetiva (k_r) no solo arenoso; quando a saturação de água é de 39%, k_r do creosoto é de $3,6 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ (Tabela 5). Isto é devido a alta viscosidade do creosoto, além de ter que exercer maior pressão para deslocar a água dos poros, pois nesta situação o óleo é o não molhante. Este valor pode ser baixo, mas indica a mobilidade do creosoto. Observa-se que, inicialmente, a amostra de solo

estava saturada com água, e o creosoto conseguiu, assim, deslocar um volume de água suficiente para se deslocar pelo solo arenoso. Solos argilosos são meios porosos com baixa condutividade hidráulica, conforme mostrado nos resultados aqui apresentados. No entanto, contaminantes podem ser encontrados abaixo dessas unidades, e muitos autores afirmam que esse comportamento ocorre devido às porosidades secundárias, como fraturas e biocanais. Este resultado mostra a capacidade do creosoto de penetrar nas águas subterrâneas da área de estudo, embora a viscosidade do creosoto seja muito maior do que a viscosidade da água. Outra propriedade que pode influenciar esse comportamento é a densidade do creosoto, que é maior que a da água.

Por fim, embora os testes realizados neste trabalho sejam unidirecionais, os resultados podem ser utilizados como referência para melhores estimativas de parâmetros sobre a migração de DNAPL viscoso, como creosoto, em solos argilosos e arenosos. Estimativas mais precisas do tempo necessário para um derramamento de líquido atingir as águas subterrâneas podem ser obtidas, de modo que as ações apropriadas possam ser tomadas em menos tempo e as melhores práticas no gerenciamento de áreas contaminadas possam ser realizadas. Ainda, esses parâmetros podem auxiliar na validação da modelagem numérica do transporte de contaminantes.

4.5. Conclusões

Esta parte do estudo mostrou a relação entre o creosoto e o meio poroso para solos arenosos e argilosos, e avaliou a retenção de creosoto em relação à água. Foram obtidas as condutividades do creosoto e da água nos solos arenosos e argilosos.

Para o solo argiloso, a água foi retida em maior proporção que o creosoto, enquanto no solo arenoso, a situação ocorreu ao contrário. Além disso, para o solo argiloso, a condutividade hidráulica da água foi igual a $4,4 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, enquanto o valor obtido para o creosoto, com 41% de umidade, foi de $1,1 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$. No solo arenoso, os resultados mostraram que, com o aumento da saturação hídrica, o creosoto tende a apresentar menor condutividade hidráulica. Isto é devido a alta viscosidade do

creosoto e pelas características de não molhante, o óleo tem que exercer maiores forças para deslocar a água dos poros.

A análise estatística mostrou que o modelo de van Genuchten (1980) fornece estimativas mais precisas para curvas solo-creosoto e retenção de água no solo, em comparação ao modelo de Brooks e Corey (1964).

Os resultados aqui apresentados podem contribuir para estimativas da quantidade de creosoto em áreas contaminadas com este óleo, considerando tipos de solo semelhantes aos aqui estudados, ou a reprodução de experimentos em laboratório com amostras da área alvo de investigação e/ou remediação.

A presença de NAPL na zona vadosa causa riscos à saúde humana e impacta o solo e as águas subterrâneas. Portanto, o conhecimento da retenção de NAPL e condutividade hidráulica em meios porosos pode melhorar o desempenho da avaliação ambiental e medidas de gerenciamento de áreas contaminadas. Além disso, esses experimentos podem melhorar o entendimento do comportamento de um DNAPL viscoso e contribuir para a modelagem numérica do transporte de uma mistura complexa, como o creosoto. Novos estudos com maior número de amostras de solo e tipos de creosoto devem ser realizados para estabelecer valores de deslocamento de creosoto, assim, como ensaios que prevêm o efeito de histerese.

Referências

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181: Solo - Análise granulométrica**. 2016.

ARANHA, R. M.; MAGALHÃES, V. M. A.; MENDES, G. P.; SOARES, L. C. R.; BARBOSA, A. M.; NASCIMENTO, C. A. O.; VIANNA, M. M. G. R.; CHIAVONE-FILHO, O. Characterization and partitioning behavior of creosote in different matrices: soil, water and air. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, 2020.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5084-16a, Standard Test Methods for Measurement of Hydraulic Conductivity of Saturated Porous Materials Using a Flexible Wall Permeameter**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

BROOKS, R. H.; COREY, A. T. **Hydraulic properties of porous media**. Colorado State University. Hydrology Papers, v. 3, 1964.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ficha de Informação de Produto Químico**. 2022. Disponível em: http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=COAL%20TAR%20-%20CREOSOTO. Acesso em: 20 jan. 2022.

CHEN, J.; HOPMANS, J. W.; GRISMER, M. E. Parameter estimation of two-fluid capillary pressure–saturation and permeability functions. **Advances in Water Resources**, v. 22, n. 5, p. 479-493, 1999.

DAVALO, M. J.; **Curva de retenção de água no solo estimado pelo método da câmara de Richards e psicrômetro**. 2013. 48f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2013.

DITZLER, C.; SCHEFFE, K.; MONGER, H. C. **Soil Science Division Staff**. Soil Survey Manual. USDA Handbook, 18. Government Printing Office, Washington, D.C. 2017.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo**. Editor técnico: Paulo César Teixeira et al. – 3. ed. ver. ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 573 p. 2017.

ENVIRONMENT AGENCY. **Review of the fate and transport of selected contaminants in the soil environment**. Draft technical report P5-079/TR1. 2003.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. K. **Contaminant Hydrogeology**. Environmental Earth Sciences, v. 77, n. 22, p. 745, 3. ed. Waveland Press, Inc., Long Grove, Illinois, 2017.

FREDLUND, D. G.; RAHARDJO, H.; FREDLUND, M. D. **Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice**. 926p., 2012.

GHAREDAGHLOO, B.; PRICE, J. S. Characterizing the immiscible transport properties of diesel and water in peat soil. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 221, p. 11-25. 2019.

HAY, M. B.; STOLIKER, D. L.; DAVIS, J. A.; ZACHARA, J. M. Characterization of the intragranular water regime within subsurface sediments: Pore volume, surface area, and mass transfer limitations. **Water Resources Research**, v. 47, n. 10, 2011.

HEDAYATI, M.; AHMED, A.; HOSSAIN, M. S.; HOSSAIN, J.; SAPKOTA, A. Evaluation and comparison of in-situ soil water characteristics curve with laboratory SWCC curve. **Transportation Geotechnics**, v. 23, p. 100351, 2020.

HOMAEI, M.; DIRKSEN, C.; FEDDES, R. A. Simulation of root water uptake: I. Non-uniform transient salinity using different macroscopic reduction functions. **Agricultural Water Management**, v. 57, n. 2, p. 89-109, 2002.

IWATA S, TABUCHI T, WARKENTIN BP. 1988. **Soil Water Interactions**. Marcel Dekker Inc.: New York and Basel, Switzerland; 46

JARSJÖ, J.; DESTOUNI, G.; YARON, B. Retention and volatilisation of kerosene: Laboratory experiments on glacial and post-glacial soils. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 17, n. 2, p. 167-185, 1994.

KAMON, M.; ENDO, K.; KATSUMI, T. Measuring the k-S-p relations on DNAPLs migration. **Engineering Geology**, v. 70, n. 3-4, p. 351-363, 2003.

KUEPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A. LERNER, D. N. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Environment Agency R&D Publication 133. EA, Bristol. 2003.

KUMAR, S.; YETBAREK, E.; OJHA, R. Numerical investigation of stream tube approach to model flow in heterogeneous unsaturated sandy soils. **Journal of Hydrology**, v. 590, p. 125250. 2020.

LENHARD, R. J.; BROOKS, R. H. Comparison of liquid retention curves with polar and nonpolar liquids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49, n. 4, p. 816-821, 1985.

LEONG, E. C.; RAHARDJO, H. Review of soil-water characteristic curve equations. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 123, n. 12, p. 1106-1117, 1997.

MACEDO, L. S. Caracterização geoambiental e avaliação dos parâmetros que influenciam na mobilidade do HCH no meio poroso. 2014. 171f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

MAGALHÃES, V.; ARANHA, R. M.; MENDES, G. P.; SOARES, L. C.; YOSHIKAWA, N. K.; NASCIMENTO, C. A.; CHIAVONE-FILHO, O. Homogeneous and Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: Treatability Studies on Artificially Contaminated Soils with Creosote. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 233, n. 1, p. 1-11, 2022.

MAKÓ, A. Measuring the Two-Phase Capillary Pressure-Saturation Curves of Soil Samples Saturated with Nonpolar Liquids. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 36, n. 4-6, p. 439-453, 2005.

MENDES, G. P.; MAGALHÃES, V. M.; SOARES, L. C.; ARANHA, R. M.; NASCIMENTO, C. A.; VIANNA, M. M.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatability studies of

naphthalene in soil, water and air with persulfate activated by iron (II). **Journal of Environmental Sciences**, v. 90, p. 67-77, 2020.

MERCER, J. W.; COHEN, R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 6, n. 2, p. 107-163, 1990.

NOURI, M.; HOMAEE, M.; BYBORDI, M. Quantitative assessment of LNAPL retention in soil porous media. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 23, n. 8, p. 801-819, 2014.

PANKOW, J. F.; CHERRY, J. A. **Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater**. Portland, OR: Waterloo Press, 525 p., 1996

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

PUTTHIVIDHYA, A.; RODPHAI, S. Use of geostatistical models in DNAPL source zone architecture and dissolution profiles assessment in spatially variable aquifer. **Environmental Earth Sciences**, v. 70, n. 5, p. 1983-1991, 2013.

SCHERR, K. E; VASILIEVA, V.; LANTSCHBAUER, W.; NAHOLD, M. Composition and Dissolution of a Migratory, Weathered Coal Tar Creosote DNAPL. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. 61, p. 1–10, 2016.

SHARMA, R. S.; MOHAMED, M. H. An experimental investigation of LNAPL migration in an unsaturated/saturated sand. **Engineering Geology**, v. 70, n. 3-4, p. 305-313. 2003.

SILVA, A. M. **Banco de dados de curvas de retenção de água de solos brasileiros**. 2005. 141 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

STUERMER, M.M. **Estudo da capacidade de retenção de água em um solo residual compactado**. 1998. Dissertação (mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SUTHERSAN, S. S.; HORST, J.; SCHNOBRICH, M.; WELTY, N.; MCDONOUGH, J. **Remediation engineering: design concepts**. CRC press. 2016.

TINDALL, J. A.; KUNKEL, J. R.; ANDERSON, D. E. **Unsaturated Zone Hydrology for Scientists and Engineers**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

URACH, F. L. **Estimativa da retenção de água em solos para fins de irrigação**. 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Superfund Remedy Report**. 16. ed. Washington, DC. Julho, 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-07/documents/100002509.pdf>. Acesso em: 15 maio 2022.

VAN GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 5, p. 892-898, 1980.

VAN GENUCHTEN, M. V.; LEIJ, F. J.; YATES, S. R. **The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils**. U.S. Environmental Protection Agency, 85 p., 1991.

WEHRER, M.; MAI, J.; ATTINGER, S.; TOTSCHKE, K. U. Kinetic control of contaminant release from NAPLs—Information potential of concentration time profiles. **Environmental pollution**, v. 179, p. 301-314, 2013.

XIONG, Q.; BAYCHEV, T. G.; JIVKOV, A. P. Review of pore network modelling of porous media: experimental characterizations, network constructions and applications to reactive transport. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 192, p. 101-117, 2016.

ZAREI, G.; HOMAEE, M.; LIAGHAT, A. M.; HOORFAR, A. H. A model for soil surface evaporation based on Campbell's retention curve. **Journal of Hydrology**, v. 380, n. 3-4, p. 356-361, 2010.

CAPÍTULO 5. USO DE SONDA DE FLUORESCÊNCIA PARA A IDENTIFICAÇÃO DO CREOSOTO

5.1. Introdução

Quando ocorre o derramamento de óleo em subsuperfície, a depender da quantidade, pode atingir o nível d'água e contaminar o aquífero. Parte deste óleo pode ficar aprisionado nos poros, ou possuir mobilidade nas zonas não saturada e saturada. Óleos com densidade maior que a água, como o creosoto, migram pelo aquífero até atingirem o seu esgotamento ou até encontrarem uma camada impermeável.

A subsuperfície do solo é constituída de fases sólida, líquida e gasosa, e tem um comportamento temporal dinâmico. Além disso, apresenta características intrínsecas de cada região (ISLER, 2020). Isto interfere diretamente no transporte de contaminantes e dificulta, por vezes, a identificação e, conseqüentemente, a quantificação de substâncias perigosas.

Logo, é muito importante, no gerenciamento de uma área contaminada, conhecer o tipo de contaminante e as fontes secundárias, ou seja, onde o óleo pode estar aprisionado (fase residual) ou em fase livre, em meio a uma geologia heterogênea (HORTA et al., 2015). Conhecer a distribuição do NAPL em subsuperfície permite prever a quantidade de massa que pode ser removida. Assim, é possível definir as técnicas de remediação e estabelecer as metas do processo com maior segurança. Estudos mostram, por exemplo, que uma certa quantidade de NAPL aprisionado pode não ser recuperado por metodologias físicas (PEDE, 2009; McCRAY et al., 2011; DELIN; HERKELRATH, 2014; GATSIOS et al., 2018), como bombeamento e tratamento. Para evitar o uso desta tecnologia sem eficácia, estimativas mais precisas acerca da distribuição espacial dos contaminantes são necessárias (MARKUS; McBRATNEY, 2001; MOTELAY-MASSEI et al., 2004; HORTA et al., 2015).

Muitas das práticas atuais para a identificação da contaminação são realizadas, quase que exclusivamente, a partir de amostragem de solo para análises químicas (CATTLE et al., 2002). Isto eleva o custo do projeto (CATTLE et al., 2002) e,

principalmente no caso de contaminação por NAPL, traz muitas incertezas quanto à sua distribuição em subsuperfície, devido à heterogeneidade geológica do solo. Por isso, caracterizar a natureza e a extensão da contaminação em uma área contaminada é um desafio (US EPA, 2002; HORTA et al., 2015).

Documentos e orientações de órgãos ambientais, tais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*), Conselho Nacional de Proteção Ambiental da Austrália (NEPC, do inglês *National Environment Protection Council*), e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no Brasil, sugerem a utilização de métodos que coletam informações em tempo real, através de ferramentas de alta resolução (em inglês: *High-Resolution Site Characterization – HRSC*).

Ferramentas de caracterização em alta resolução, como espectroscopia de fluorescência, representam um passo em direção a um gerenciamento mais eficaz de áreas contaminados por NAPL (GARCÍA-RINCÓN, 2020). O surgimento da técnica de fluorescência induzida por laser (LIF) permitiu que a distribuição e a extensão do NAPL fossem determinadas com mais detalhe (St. GERMAINE, 2011;2012; McCALL, 2018; TERAMOTO et al, 2019).

A análise com LIF é baseada no princípio da emissão de fluorescência por moléculas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) após excitação com fonte de luz ultravioleta (UV) ou verde, permitindo identificar a presença de hidrocarbonetos (LU; St GERMAIN; ANDREWS, 2014; St. GERMAIN; MARTIN, 2008). A capacidade potencial do LIF para identificar com precisão a presença de NAPL no campo em tempo real foi apresentada por vários autores (LU; St GERMAIN; ANDREWS, 2014; SUTHERSAN et al., 2015; GATSIOS et al. 2018; ISLER et al., 2018; McCALL et al.,2018; TERAMOTO et al., 2019).

Por exemplo, o registro de fluorescência induzida por laser (LIF) facilita o acompanhamento do perfil vertical de forma rápida e quase contínua de NAPL em subsuperfície (ITRC, 2018). Por outro lado, essas tecnologias, introduzidas no Brasil via importação de equipamentos, podem apresentar algumas incertezas em seus resultados, pois são provenientes de países como Estados Unidos, Canadá e Alemanha, que possuem condições climáticas diferentes (RIYIS, 2019; KO et al.,

2010; 2011; LEI et al. (2021) também apontaram que propriedades do solo podem interferir na intensidade da fluorescência de HPA.

A sonda OIP (*Optical Image Profiler*), desenvolvida pela Geoprobe Systems® (Salina, Kansas, EUA), é um tipo destas ferramentas de HRSC, que no caso, combina registro de imagens de luz fluorescente e visível (MCCALL et al., 2018). A sonda foi projetada para a detecção de contaminantes fluorescentes (por exemplo, gasolina, combustível de aviação, diesel, petróleo bruto e creosoto) (REISCHER et al., 2020). Atualmente a empresa dispõe de sondas diferentes com dois tipos de fontes de luz: ultravioleta (OIP-UV) e verde (OIP-Verde). A utilização destas sondas, no Brasil, ainda é limitada, mas a intensificação do seu uso é promissora, dadas as exigências dos órgãos ambientais e no avanço de melhores práticas na caracterização de áreas contaminadas.

Assim, o objetivo deste capítulo da pesquisa é avaliar a aplicabilidade da técnica com as sondas OIP com fontes de luz Ultravioleta (OIP-UV) e verde (OIP-Verde) na identificação de creosoto em meio a uma área contaminada. Testes de bancada e em campo foram realizados, a fim de verificar a relação da fluorescência com o óleo e o solo.

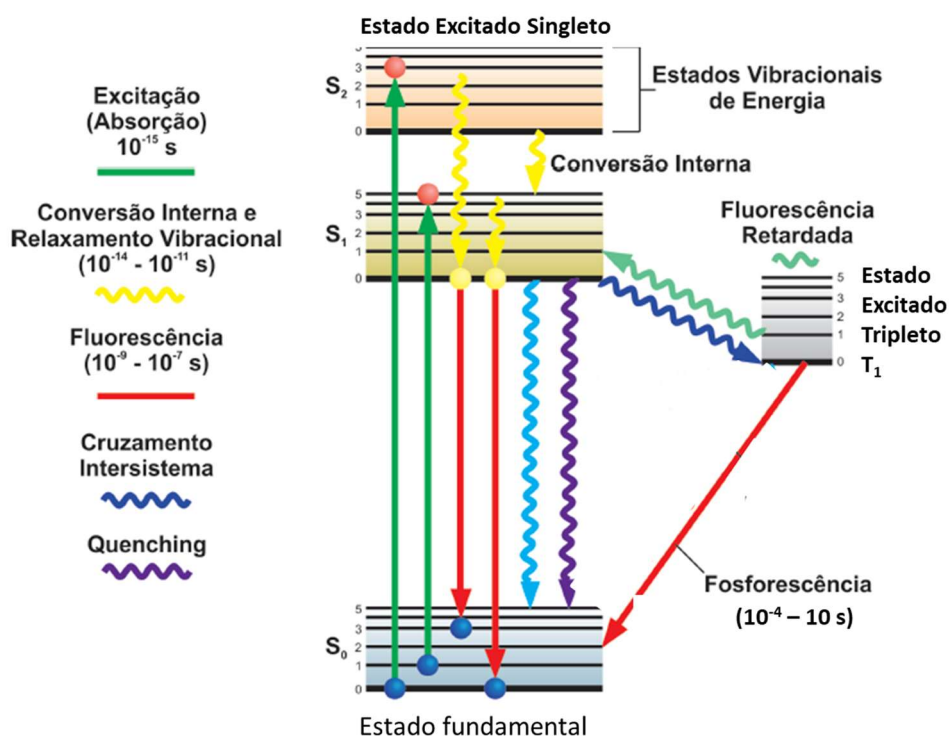
5.2. Fundamentação teórica

5.2.1. Espectroscopia de fluorescência

O fenômeno da luminescência é ocasionado pela emissão espontânea de radiação a partir de qualquer substância. Essa emissão acontece através da energia de excitação, quando a substância é exposta a um determinado comprimento de onda (λ), ou faixa de comprimentos de onda. Como resposta, há um espectro de emissão (VO-DINH, 1978; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012; ISLER, 2020). A luminescência pode se apresentar de diversas formas, dependendo da fonte de excitação. Por exemplo, via absorção de fótons (fotoluminescência), raios catódicos (catodoluminescência), campo elétrico (eletroluminescência) ou reação química (quimioluminescência) (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)

Fluorescência e fosforescência são casos particulares de luminescência, correspondentes ao fenômeno de fotoluminescência. Quando ocorre a emissão de luz por uma determinada substância, que mudou o seu estado de energia devido a uma onda de excitação (absorção), tem-se a volta ao seu estado natural por decaimento radioativo, assim, a luz é emitida na forma de fótons (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012; SUBADINI; SAHOO, 2022). No caso da fosforescência, tem-se um decaimento mais lento (10^{-4} s a 10 s), com transição do estado eletrônico tripleto para singleto, por exemplo. Já a fluorescência possui decaimento mais rápida (10^{-9} s a 10^{-7} s), como por exemplo, a ocorrência de transição do estado eletrônico singleto-singleto (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Os processos de fluorescência e fosforescência podem ser descritos a partir do diagrama de Jablonski, como mostrado na Figura 5.1.

Figura 5.1. Diagrama de Jablonski.



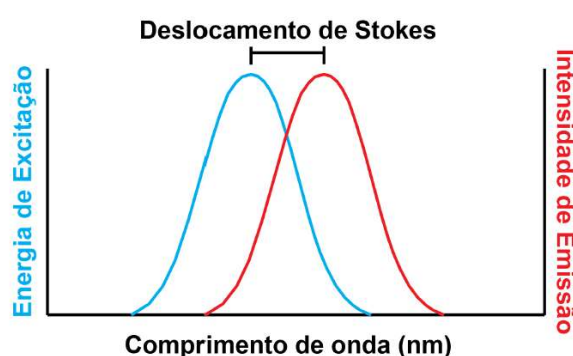
Fonte: adaptado de Perez (2011) e Isler (2020)

Observando o diagrama de Jablonski (Figura 5.1), nota-se que a energia de emissão é tipicamente menor que a de excitação, sendo este fenômeno conhecido como deslocamento de Stokes, sendo este pesquisador que iniciou os estudos de

luminescência a partir de 1952. Logo, como mostrado na Figura 5.1, a fluorescência acontece quando ocorre a emissão de um fóton do primeiro estado eletronicamente excitado (S_1) de uma molécula após a absorção, ou seja, a emissão é acompanhada por uma transição vertical, que procede extensivamente do nível vibracional mais baixo do estado excitado (S_1) para níveis vibracionais mais altos do estado fundamental (S_0) (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). A Figura 5.2 ilustra o deslocamento de Stokes para a substância, enquanto a Figura 5.3 mostra um exemplo de espectros de absorção e emissão do antraceno, evidenciando este deslocamento e demonstrando a simetria dos espectros exibidos por alguns fluoróforos. O antraceno é um dos HPA fluorescentes presentes em muitos combustíveis de petróleo e inclusive no creosoto.

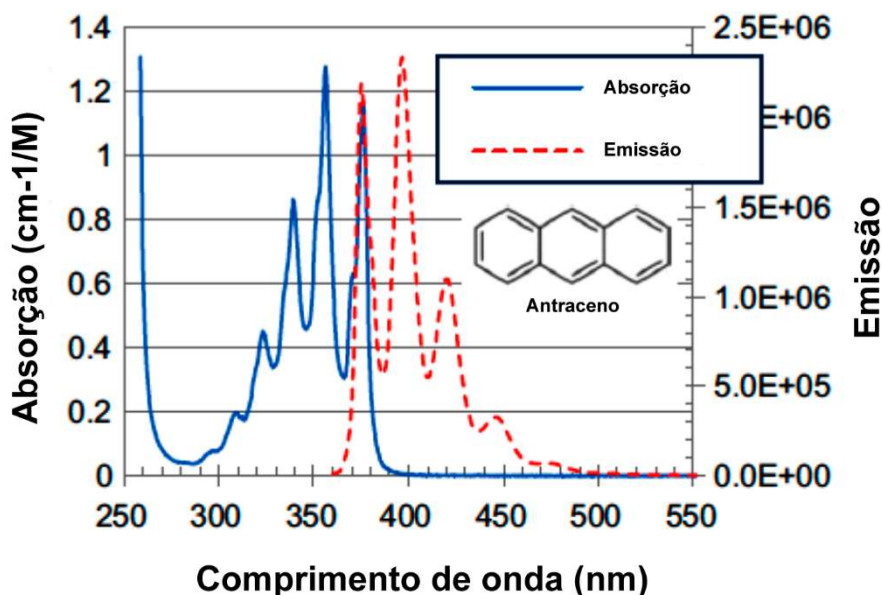
O deslocamento de Stokes é um parâmetro importante, pois pode fornecer informações sobre os estados excitados. Por exemplo, quando o momento dipolar de uma molécula fluorescente é maior no estado excitado do que no estado fundamental, o deslocamento de Stokes aumenta com a polaridade do solvente, o que permite a estimativa deste parâmetro usando sondas de polaridade fluorescente (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Figura 5.2. Deslocamento de Stokes do espectro de emissão de fluorescência em relação ao espectro de excitação, tendo como referência os picos de cada onda.



Fonte: adaptada de Pavoni *et al.* (2014); Isler (2020)

Figura 5.3. Espectros de absorção e emissão do antraceno com simetria, evidenciando o deslocamento de Stokes.



Fonte: McCall et al. (2018).

5.2.2. Fluorescência de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Desde o final da década de 70, pesquisas acerca de técnicas de espectroscopia de fluorescência para a identificação de HPA são desenvolvidas, a exemplo, tem-se estudos desde análises para a estimativa quantitativa destes compostos em organismos de sedimentos marinhos a sedimentos propriamente dito, onde ocorreu um derramamento de hidrocarbonetos de petróleo (VANDERMEULEN et al., 1979). Estudos anteriores já confirmaram que a espectroscopia de fluorescência é uma técnica eficaz de determinação de HPA em solo e água (NIESSNER *et al.*, 1991, ISLER, 2020).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) estão entre os principais grupos de contaminantes mais identificados em subsuperfície, sendo no estado de São Paulo, presentes em aproximadamente 42% das áreas contaminadas e reabilitadas (CETESB, 2022). Estes HPA, que estão presentes em produtos derivados do petróleo e creosoto, por exemplo, contém compostos que são altamente fluorescentes (DIVYA E MISHRA, 2007) e com distintas intensidades de emissão (ISLER, 2020). A Tabela 5.1 mostra os comprimentos de onda de absorção e de

fluorescência de HPA constituintes do creosoto apresentados em alguns trabalhos (KUMKE et al., 1995; FERRETO et al., 2014; HOU et al., 2019).

Tabela 5.1. Comprimentos de ondas de absorção e fluorescência de HPA.

Composto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Kumke et al. (1995)		Ferreto et al. (2014)		Hou et al. (2019)	
			λ_A (nm)	λ_F (nm)	λ_A (nm)	λ_F (nm)	λ_A (nm)	λ_F (nm)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,1	319,0	322,0	220,0	334,0	265,0	334,0
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	374,0	399,0	245,0	402,0	-	-
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,2	300,0	310,0	260,0	310,0	-	-
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,2	362,0	381,0	-	-	279,0	381,6
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	404,0	403,0	275,0	398,0		
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	346,0	364,0	250,0	366,0	275,0	366,9
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,2	320,0	347,0	-	-	289,0	336,7
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,2	359,0	462,0	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	225,2	385,0	385,0	-	-	-	-
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,2	372,0	383,0			270,0	396,8
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	369,0	446,0	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	402,0	402,0	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	228,2	406,0	419,0	-	-	-	-

λ_A - Comprimento de onda de absorção

λ_F - Comprimento de onda de fluorescência

- Sem informação

Fonte: Autoria própria.

A maioria dos HPA são naturalmente fluorescentes porque os elétrons deslocalizados dentro dos anéis aromáticos podem ser facilmente excitados (HOWERTON et al, 2002), sendo que cada molécula de um composto aromático apresenta um espectro de emissão característico, uma vez que o fóton da fluorescência sempre é emitido a partir do menor estado vibracional S1 (LIEBERMAN, 2007), como pode ser observado no digrama de Jablonski.

Contudo, em uma mistura de moléculas de um NAPL, como creosoto e diesel, o espectro total de emissão é alterado devido às alterações do comprimento de onda de excitação em diferentes moléculas de HPA. As alterações no comprimento de onda de excitação induzem fluorescência de diferentes moléculas na amostra, sempre que a faixa espectral da fonte de energia sobrepuser à linha de absorção das mesmas

(ISLER, 2020). Outro fator característico é a relação proporcional direta entre o comprimento de onda de fluorescência e o tamanho da cadeia do HPA.

A natureza altamente fluorescente dos HPA tornou a espectrometria de fluorescência uma técnica popular para análise destes compostos, pois oferece alta sensibilidade e seletividade (WARNER et al 1982; PATRA, 2003; RODRIGUEZ, 2000). Contudo, as análises de fluorescência podem ser desafiadoras devido ao amplo espectro de emissão para determinadas amostras, cuja detecção de HPA em um determinado meio e mistura dependerá do comprimento de onda eletromagnética de excitação da fonte geradora, podendo trazer limitações aos equipamentos que buscam detectar a fluorescência do NAPL (ISLER, 2020).

O peso molecular também influencia na fluorescência, sendo que aqueles que tem moléculas com massa menor tendem a ter emissão em pequenos comprimentos de onda. Já para aqueles que possuem pesos moleculares maiores, o comprimento de onda também será maior, como mostrado na Tabela 5.1 (VO-DINH; GAMMAGE; MARTINEZ, 1981; ISLER, 2020). Como efeito da combinação de espectros de fluorescência individuais dos HPA constituintes de um NAPL, tem-se que cada tipo de produto também possuirá um espectro de emissão resultante característico (GEOPROBE, 2020; ISLER, 2020).

Kram et al. (2004) relatam a importância de observar que compostos que apresentam fluorescência em altas energias geralmente não produzem as maiores intensidades de emissão para misturas, pois uma fração da energia de emissão de um composto individual pode ser reabsorvida por outros compostos na mistura.

Assim, devido à capacidade dos sensores de espectroscopia de fluorescência para identificar a presença de HPA (Dixon et al. 1990), óleos como diesel e creosoto em fase livre ou residual, em subsuperfície, podem ser detectados por métodos de fluorescência.

Isso levou ao desenvolvimento tecnológico de sondas de varreduras com capacidade de penetração no solo e obtenção de respostas de fluorescência (McCALL, 2018). Um dos tipos de sondas consiste na fluorescência induzida por laser, para a detecção de combustível em subsuperfície. Foi desenvolvida pela Dakota Technologies (St. GERMAINE, 2011), e é denominada de *Ultra-Violet Optical*

Screening Tool (UVOST). Este sistema usa uma luz emissora de laser de nitrogênio com comprimento de onda de 308 nm para induzir a fluorescência, e assim identificar a presença de combustível no solo (St GERMAINE, 2011).

A partir do desenvolvimento de pequenos sensores de câmera semicondutores de óxido metálico complementar (CMOS, do inglês *complementary metal-oxide-semiconductor sensor*) tornou possível capturar imagens de boa qualidade em pequenos dispositivos digitais como telefones celulares (McCall, 2018). Ao combinar os avanços em LEDs e sensores CMOS com sua experiência em tecnologia de registro *direct-push* (CHRISTY et al., 1994; McCALL et al., 2018), a Geoprobe desenvolveu o OIP, que é o tipo de sonda utilizada em áreas contaminadas e aplicada na presente pesquisa.

O OIP difere do UVOST principalmente quanto à fonte de energia e o comprimento de onda de excitação. O UVOST utiliza como fonte de energia um diodo emissor de luz (*Light-Emitting Diode* – LED), gerando luz UV no comprimento de onda de 275 nm. O OIP-UV registra a fluorescência emitida por HPA por meio de uma câmera acoplada à ponteira, e as imagens capturadas são interpretadas como porcentagem da área fluorescente em relação à área visível do quadro analisado (GEOPROBE, 2020, ISLER, 2020).

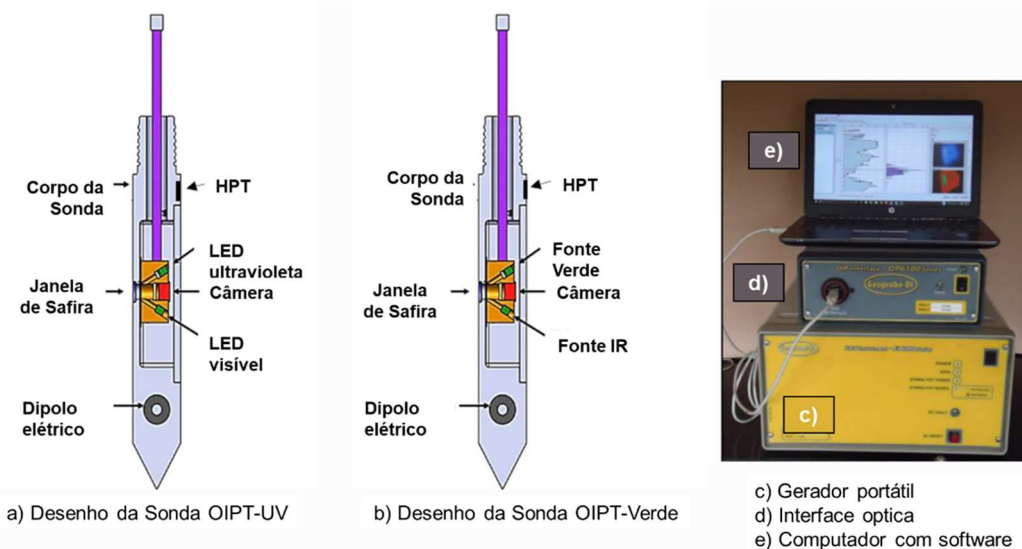
5.2.3. Optical Image Profiler

O OIP utilizado nesta pesquisa foi desenvolvido pela Geoprobe Systems® para a detecção de NAPL, como óleos combustíveis e creosoto presentes em subsuperfície. No sistema OIP é usada uma fonte de luz UV ou verde para induzir a fluorescência dos HPA presentes nos óleos.

As sondas têm aproximadamente 525 mm de comprimento e um diâmetro máximo de cerca de 50 mm, onde está acoplada uma janela de safira com abertura óptica de aproximadamente 13 mm (McCALL, 2018) (Figura 5.4). Cada OIP possui duas fontes de luz (A e B), que produzem intensidade de luz constante quando ativadas. A Fonte A consiste em um diodo emissor de luz ultravioleta (LED UV), para OIP-UV, ou uma fonte de diodo a laser de luz verde, para OIP-Verde. Tanto o OIP-UV quanto o OIP-Verde são de alta intensidade, e produzem luz com o comprimento de

onda necessário para induzir fluorescência, iguais a 275 nm e 520nm, respectivamente. A Fonte B consiste em um LED secundário de luz visível (VIS) ou infravermelho (IR), que permite observar a textura da formação geológica.

Figura 5.4. Componentes básicos do OIP: a) OIP-UV e b) OIP-Verde. Os componentes eletrônicos necessários para realizar o registro do OIP em campo: c) um gerador portátil óptica com d) a interface óptica usados para fornecer toda a energia elétrica necessária para operar o sistema durante o registro em e) computado com o *software*.



Fonte: adaptada de McCall et al. (2018).

Assim, a luz da Fonte A passa pela janela de safira e atinge o solo. Quando se tem a presença do NAPL, os HPA contidos no óleo irão absorver a luz da Fonte A e emitirão fluorescência, geralmente no comprimento de onda da faixa do visível, para o OIP-UV. No caso do OIP-Verde, os compostos emitirão fluorescência, normalmente na faixa de comprimento de onda laranja a vermelho. A fluorescência induzida pela Fonte A passa de volta através de uma lente de foco fixo e, em seguida, é detectada por um sensor semicondutor de óxido metálico complementar. A sonda pode ser operada em dois modos: no modo 1, através da Fonte A, para induzir a fluorescência; ou no modo 2, através da Fonte B, para induzir a retrodifusão geral da luz.

Na sequência, as imagens são capturadas pela câmera a uma taxa de 30 quadros por segundo (fps, do inglês *frames per second*), mas apenas uma imagem a cada 15 mm é registrada e salva, com uma área de 9,5 mm × 7,0 mm com resolução de 640 × 480 pixels. As imagens são tratadas e analisadas no software de aquisição

DI Viewer da Geoprobe®, com um filtro digital de dois estágios (US Patent Pending), baseado no modelo de cores HSV (matiz, H- do inglês *hue*; saturação, S- do inglês *saturation*; e valor V- do inglês *value*) (AGOSTON, 2005; McCALL et al, 2018). A luz detectada pela câmera deve atender aos critérios HSV especificados para ser identificada como luz fluorescente induzida por UV e emitida por compostos HPA (McCALL et al, 2018).

O filtro digital do primeiro estágio define um nível mínimo de brilho; acima desse nível, o matiz em um determinado pixel deve cair em uma faixa de azul específica para ser classificado como fluorescência de HPA. O filtro do segundo estágio verifica os pixels de alto brilho e baixa saturação de cor. Ambos os filtros são somados para determinar a área percentual (pixels) de cada imagem onde a luz fluorescente é detectada (McCALL et al, 2018). Deste modo, a porcentagem de área média de fluorescência (%AF) de uma determinada imagem é então calculada, a partir do número relativo de pixels em uma imagem que registra a fluorescência com base na discretização (por exemplo, se 25% de todos os pixels passam pelos critérios de filtro digital, então a fluorescência medida é 25%AF, independentemente de quanta fluorescência foi medida pelos 25% de pixels). A %AF de várias imagens analisadas tem a média de um valor para incremento de 15 mm de log, conforme a sonda avança em subsuperfície e, assim, um gráfico log é traçado.

Na ausência de fluorescência, as imagens serão escuras. Imagens estáticas, ou seja, com a sonda paralisada em uma determinada profundidade, também podem ser tomadas. Estas imagens são mais nítidas que aquelas capturadas durante o avanço contínuo da sonda.

A Geoprobe Systems® disponibiliza dois tipos de filtros para o OIP-UV com os com diferentes parâmetros de HSV que possibilitam a melhor discretização da fluorescência em diferentes óleos: i-Filtro 1 tende a ser melhor para gasolina e diesel; ii-Filtro 2 tende a ser melhor para creosoto. A empresa não forneceu as especificações dos sistemas de cores dos dois filtros.

Duas outras ferramentas são acopladas ao OIP: *Hydraulic Profiling Tool* (HPT) e Condutividade elétrica (CE). O HPT fornece informações sobre as características hidroestratigráficas e permeabilidade da formação, que permite melhor definição das

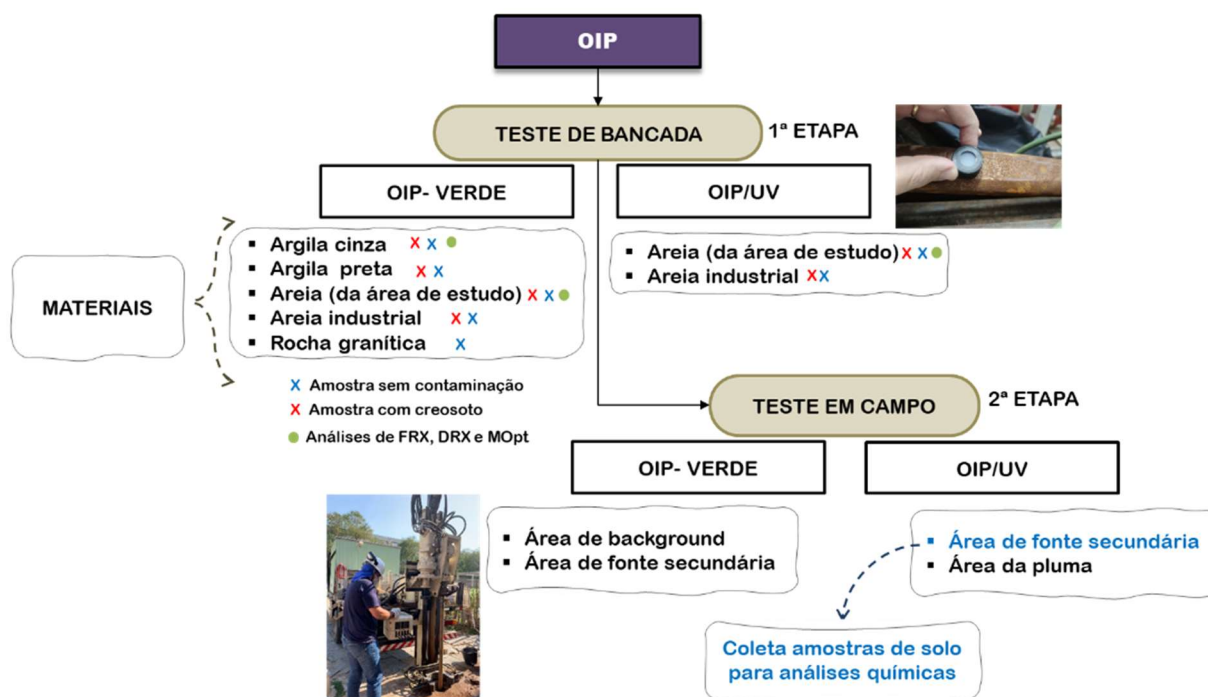
possíveis vias de migração de contaminantes (McCALL et al., 2017). O sistema funciona com a injeção de água a partir da lateral da sonda (acima e oposta à janela OIP). A água é injetada a uma taxa de fluxo definida, e o controlador varia a pressão necessária para injetar a água na taxa inicialmente definida. Solos compostos de areias e cascalhos requerem muito pouca pressão para injetar essa água, enquanto aqueles com textura argilosa exigem mais pressão para injetar água na vazão definida. A ferramenta CE também auxilia na identificação das unidades da área a ser estudada. Quanto maior o valor da condutividade elétrica, menor a granulometria, e vice-versa. Entretanto, outros fatores podem afetar a condutividade elétrica, como mineralogia, química da água dos poros (salinidade, pH extremo), e objetos metálicos no solo, por isso é necessário integrar essas informações à interpretação dos dados obtidos pela CE. O HPT e Condutividade elétrica não foram contemplados nesta pesquisa.

5.3. Materiais e métodos

Anteriormente ao estudo da fluorescência nos materiais selecionados, para se conhecer a composição química e mineralógica das duas maiores unidades da área (areia e argila cinza), foram realizadas análises por Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Óptica (Mopt). Estas análises são importantes para avaliar se a composição do solo pode inferir na resposta da fluorescência nas faixas de comprimento de onda de excitação do OIP.

Para avaliar a detecção da fluorescência em materiais sem contaminação e com creosoto, uma série de testes de bancada e em campo foram realizados com as sondas OIP-UV e OIP-Verde, como mostrado no fluxograma da Figura 5.5. Primeiramente, os testes se deram em bancada para compreender as respostas da fluorescência em solos coletados na área de estudo, em areia comercial e em rocha granítica. Os testes em campo foram condicionados pelos resultados obtidos nos testes de bancada, como discutido nos itens a seguir.

Figura 5.5. Fluxograma das etapas dos estudos realizados com OIP.



Fonte: Autoria própria.

5.3.1. Análise da composição química e mineralógica do solo

As análises para a obtenção da composição química e mineralógica do solo por FRX, DRX e MOpt. foram realizadas em amostras coletadas nas unidades argilosa e arenosa, que representam as zonas mais expressivas de baixa e alta permeabilidade, respectivamente. As análises de FRX foram realizadas no equipamento Panalytical modelo LAXIOS MAX *Advanced* do Laboratório do Instituto de Geociências da USP (IGC-USP). Os seguintes elementos e seus respectivos óxidos foram analisados: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P. Para a identificação mineralógica ao microscópio petrográfico, foram confeccionadas lâminas dos solos da área de estudo a partir da impregnação com resina epóxi e corante azul. O corante permite a visualização dos poros nas lâminas. A identificação dos minerais foi realizada em microscópio óptico com luz transmitida e refletida. As fotomicrografias foram obtidas no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC), Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e Laboratório de Petrografia (LabPetro) do IGC/USP.

A análise mineralógica por DRX foi realizada no difratômetro Panalytical, modelo Empyrean do Laboratório de Materiais para a Construção (LMPC) do IPT. O equipamento opera na radiação $K\alpha$ do cobre (com comprimento de onda de 1,54056 Å), 45 kV – 40 mA, varredura de 5° a 65° e tempo de corrida de 2° - 65° (2θ) por minuto. Módulo: Bragg-Brentano HD, fenda divergente de 1/4°, máscara de 20 mm, fenda soller 0,02 RAD e fenda anti-espalhamento de 1/2°. As análises de DRX foram realizadas em amostra total e na fração argila dos solos das unidades argilosa e arenosa. O ensaio foi realizado na amostra seca a 105°C e totalmente passante na peneira de 75 μm (ABNT N.º 200). A fração argila foi analisada, em lâmina orientada, com granulometria menor que 0,2 μm , obtida após separação por decantação e centrifugação. Três tipos de preparos foram realizados: o primeiro na amostra bruta total e, no caso da fração argila, a amostra foi submetida ao equilíbrio com o vapor de etileno glicol à temperatura ambiente durante 8 horas (glicolada). No terceiro preparo, a amostra foi aquecida a 490°C por 4 h (calcinação) (RYAN; HUERTAS, 2009).

5.3.2. Testes de bancada

Para avaliar a detecção da fluorescência do creosoto com OIP-UV e OIP-Verde, uma série de testes de bancada foi realizada. Nos testes iniciais, quatro tipos de solos/materiais sem contaminação foram utilizados: argila preta (prof. 2,5 m), argila cinza (prof. 3,5 m) e areia (prof. 4,5 m), provenientes da área de estudo, e areia comercial (> 93% em peso de SiO_2) da empresa Trionic, Produtos e Equipamentos para Perfurações LTDA. As amostras de solo foram coletadas a montante da contaminação, cuja localização é mostrada na Figura 4.7 (Capítulo 4). A distribuição granulométrica das amostras da área de estudo é apresentada na Tabela 4.1 do Capítulo 4. A areia comercial é do tipo pré-filtro lavado tipo Jacareí, granulometria comercial 0,6-1,5 mm, com mínimo de 80% de quartzo.

Para avaliar as variações do nível de fluorescência induzida pelas sondas OIP-UV e OIP-Verde, os solos e areia de pré-filtro foram contaminadas com quantidades diferentes e conhecidas de creosoto coletado da área de estudo. Para o OIP-UV, foram realizados os ensaios com dois tipos de filtros com sistemas de cores diferentes,

denominados por Filtro 1 e Filtro 2. A empresa Geoprobe System® não forneceu as características dos sistemas de cores de cada filtro.

Em seguida, os corpos de prova com material contaminado e não contaminado foram colocados sobre a janela de safira da sonda OIP, de modo que a luz ambiente não interferisse na resposta da sonda. Na sequência, as imagens foram capturadas, simulando o que acontece em campo. A janela de safira foi limpa com metanol e água deionizada antes de cada medição.

As sondas OIP-UV e OIP-Verde foram avaliadas antes e depois das medições das amostras de solo contaminadas e não contaminadas, através de testes ópticos, para garantir que a câmera e as fontes de luz estivessem funcionando corretamente. Assim, os testes foram realizados com sobreposição dos seguintes modos sobre a janela de safira:

- Teste com caixa preta, para verificar se não havia objetos ou contaminantes no interior da janela OIP, que pudessem resultar em falsos positivos;
- Uso de diesel e óleo de motor para verificar a funcionalidade das fontes de luz e a detecção da câmera.

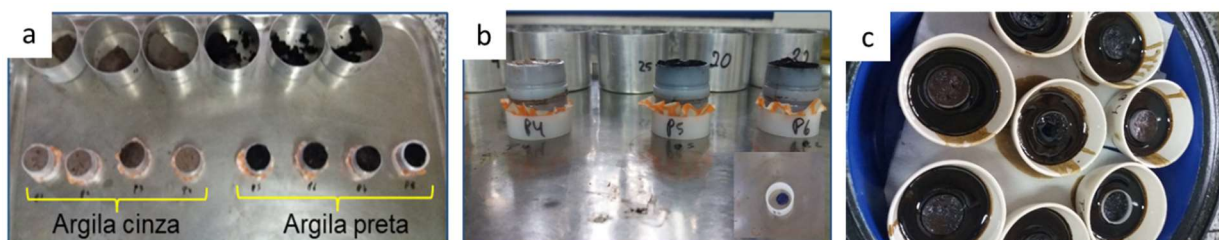
5.3.1.1 Preparação e contaminação dos solos argilosos (preta e cinza)

Amostradores de 2 cm de diâmetros e 3 cm de altura foram cravados em amostras indeformadas de argila, de modo que o testemunho se mantivesse indeformado (Figura 5.6). Estes recipientes são de PVC e têm formato anelar. Na base do recipiente foi colocado um filtro, de modo a permitir a drenagem e saturação do creosoto.

A saturação das argilas com o creosoto ocorreu por um período de pelo mínimo de 24 h, no sentido ascendente pelo fundo da amostra colocada em um recipiente com o óleo (Figura 5.6), para minimizar a retenção de ar. Posteriormente, a drenagem do óleo ocorreu sob pressão atmosférica, por períodos distintos: 4 h, 14 h, 24 h e 48 h. As massas dos corpos de prova foram medidas antes e depois da saturação, e após o período de drenagem. A medição da massa pós-drenagem foi obtida e imediatamente conduzida para a realização do teste na sonda OIP-Verde. Através da

diferença da massa final e inicial do corpo de prova, calculou-se a massa de creosoto ainda presente em cada amostra.

Figura 5.6. Preparação das amostras argilosas para os testes de bancada do OIP-Verde: a) amostra de argila cinza e preta sem contaminação e alíquotas para a análise da umidade. b) detalhe do corpo de prova; c) saturação das amostras de argila.



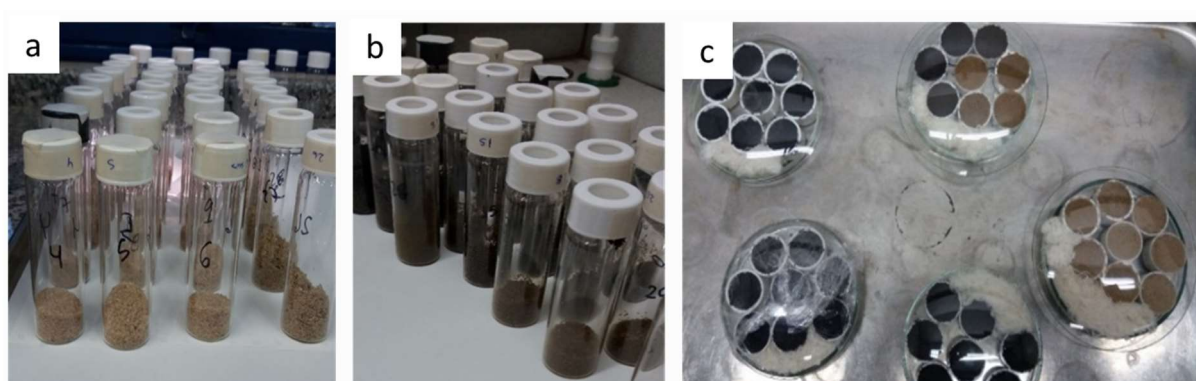
Fonte: Autoria própria.

Os testes com amostras argilosas foram realizados apenas no OIP-Verde, pois, já nesta etapa da pesquisa, a quantidade de amostras de argila era pouca, e não sendo possível reaproveitá-las no OIP-UV. Outro condicionante, foi, que também o creosoto não era o suficiente para a saturação de mais amostras.

5.3.1.2 Preparação e contaminação das areias (natural da área e industrial)

A massa de areia seca foi pré-estabelecida e igual a $8,66 \pm 0,03$ g, de modo que se tivesse um volume de vazios de $2,25 \text{ cm}^3$. A areia seca foi colocada em *vials* de 40 ml, onde adicionou-se diferentes massas de creosoto, a fim de variar a proporção creosoto:solo nos ensaios. Posteriormente, o solo e o creosoto foram misturados cuidadosamente e depois compactados em tampas de *vial* de 40ml. A Figura 5.7 mostra as amostras antes e após a contaminação com creosoto. A distribuição das quantidades diferentes de proporção de creosoto:solo para cada material é mostrada na Tabela 5.2. Ainda, em cada amostra também foram obtidas as fluorescências em três ângulos diferentes.

Figura 5.7. Preparação das amostras arenosas para os testes de bancada do OIP-UV e OIP-Verde a) Amostra de areia sem contaminação e alíquotas para a análise da umidade. b) areia com diferentes frações de creosoto. c) areia contaminada compactada nas tampas de *vial*.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 5.2. Relação dos pontos de medição de fluorescência no OIP-UV e OIP-verde, com as respectivas relações creosoto:solo e quantidade de amostras.

Material	Pontos	Média: Creosoto/solo		Número de amostras	OIP-Verde	OIP- UV Filtro 2	OIP-UV Filtro 1
		(mg.Kg ⁻¹)	Desvio padrão				
Creosoto	C-01	--	--	1	x	x	x
Rocha	R-1	0,00	--	1	x	--	--
Areia comercial	P-OIP1	1,45E+05	1,80	5	x	x	x
	P-OIP2	8,59E+04	1,30	5	x	x	x
	P-OIP3	4,19E+04	1,02	5	x	x	x
	P-OIP4	1,45E+04	0,49	5	x	x	x
	P-OIP5	3,44E+03	0,50	5	x	x	x
	P- SC	0,00	0,00	2	x	x	x
Solo arenoso	S-OIP1	7,85E+04	1,40	3	x	x	x
	S-OIP2	4,50E+04	1,14	3	x	x	x
	S-OIP3	1,77E+04	0,97	3	x	x	x
	S-OIP4	1,47E+04	0,86	3	x	x	x
	S-OIP5	9,39E+03	1,31	3	x	x	x
	S-OIP6	2,46E+03	0,92	3	x	x	x
	S-OIP7	1,53E+03	1,40	3	x	x	x
	SL	0,00	--	2	x	x	x

Fonte: Autoria própria.

Ainda, para uma avaliação visual a respeito de respostas de fluorescência de minerais, a areia comercial foi submetida às lâmpadas LED de luzes branca de 0,18 Watts e ultravioleta, de comprimento de onda 385 nm e 3 Watts. O teste foi realizado em uma caixa e em ambiente totalmente escuro.

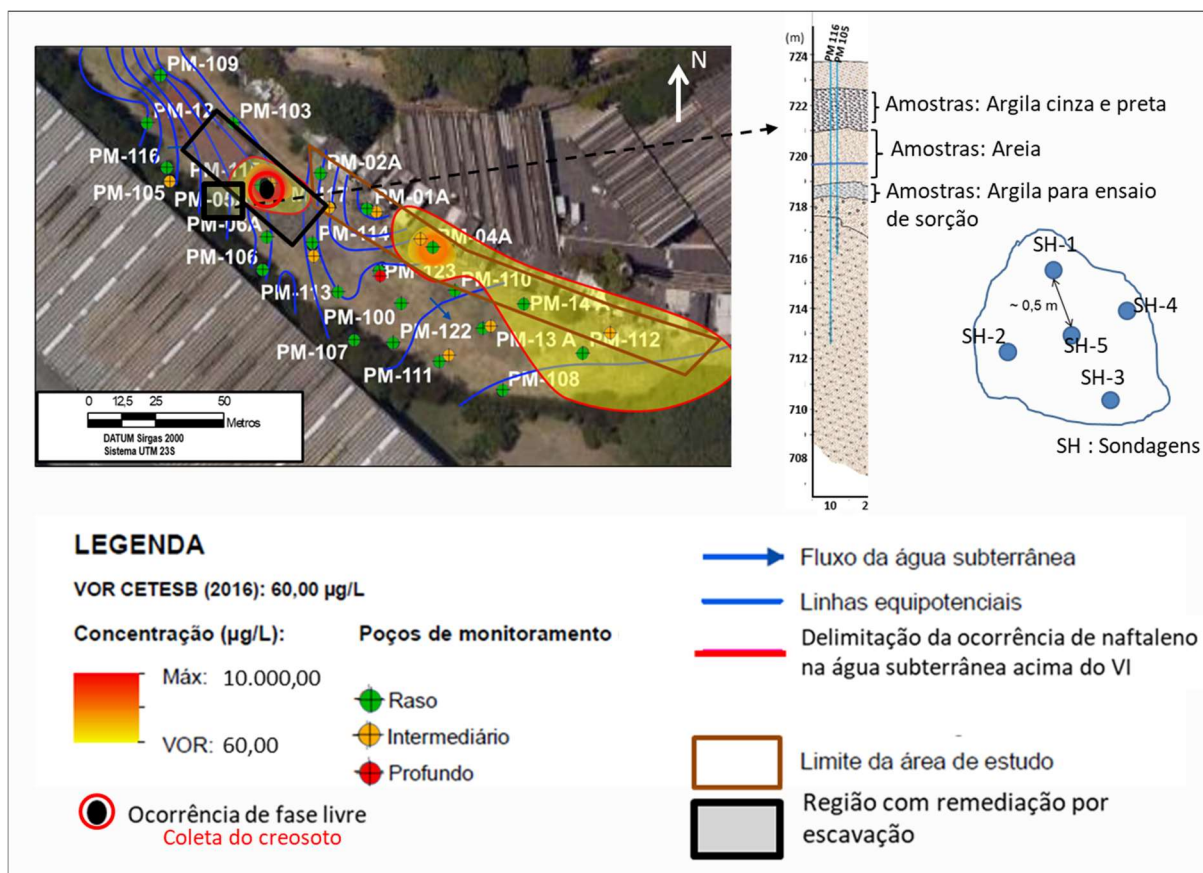
5.3.3. Testes em campo

O teste em campo teve como objetivo avaliar o desempenho do OIP-UV e OIP-Verde quanto à detecção ou não de fluorescência do creosoto presente em subsuperfície na área de estudo, e de eventual falso positivo, verificada com as análises químicas do solo em laboratório. Esta análise é importante para averiguar a resposta da fluorescência e a sensibilidade do OIP durante a perfuração da sonda em subsuperfície. A Figura 5.8 mostra os pontos de execução dos OIP-UV e Verde. Anteriormente ao desenvolvimento desta pesquisa, testes com OIP-UV foram realizados na área, mas não foram considerados neste capítulo.

A investigação em campo com as sondas OIP-UV e Verde se deu conforme o seguinte:

- OIP-Verde na área de *background* (à montante da contaminação) a fim de avaliar a resposta em área não contaminada, para comparação com os resultados do teste de bancada.
- OIP-UV-Filtro 2 na pluma de fase dissolvida de HPA, para confirmar a ausência de creosoto residual. A escolha do uso deste OIP para esta região se deu a partir do teste de bancada, cujos resultados se mostraram eficientes na identificação do creosoto presente nas amostras. O OIP-Verde não foi utilizado por ter apresentado falso positivo para creosoto tanto no solo limpo do teste de bancada quanto na área de *background*.
- OIP-UV e OIP-Verde na área fonte, para a comparação da resposta da fluorescência entre as duas técnicas.

Figura 5.8. Localização dos pontos de execução de sondagens com o uso das sondas OIP-UV e OIP-Verde, e o ponto de coleta de solo para análises químicas.



Fonte: Autoria própria.

Amostras de solo para análises químicas também foram coletadas na área fonte, por meio de sondagem por *direct push*, tubo duplo. A sondagem de onde foram coletadas as amostras de solo estava localizada a 0,5 m de distância da perfuração com OIP, como mostrado na Figura 5.8.

A extração sólido-líquido foi realizada com a adição de diclorometano (DCM) em 5 g de solo e levado ao banho ultrassônico por 3 minutos, com base nos métodos 3550C (US EPA, 2007) e 3510C (US EPA, 1996). A extração foi repetida 3 vezes, e o solvente das extrações foi colocado em um concentrador evaporativo Kuderna-Danish acoplado a um banho termostático (50 °C). Os extratos líquidos foram filtrados usando lã de vidro e sulfato de sódio anidro como agente secante. Em seguida, a fase aquosa foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), nas mesmas condições analíticas descritas no Capítulo 6.

5.4. Resultados e discussões

5.4.1. Composição química/mineralógica dos solos da área de estudo

Os resultados das análises por FRX (Tabelas 5.2 e 5.3) indicam que dentre as duas unidades analisadas, como esperado, a argilosa é aquela que contém menor concentração em Si e SiO₂, que correspondem principalmente à presença de quartzo e outros minerais da classe dos silicatos. A concentração de ferro e alumínio é também maior na argila em relação à areia.

Estes resultados corroboram com os de DRX e da análise das lâminas petrográficas. A partir das duas técnicas, foi possível confirmar que o quartzo é o mineral primário de maior ocorrência na areia e na argila. A microscopia óptica também revelou que além do quartzo, a unidade arenosa também apresenta microclíneo (KAlSi₃O₈), plagioclásio ((Na,Ca)Al(Si,Al)Si₂O₈), hornblenda (Ca₂(Mg,Fe)4Al[Si₇AlO₂₂](OH)₂), epidoto (Ca₂(Al,Fe)3(SiO₄)₃(OH)), muscovita (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) e biotita (K(Mg,Fe)3(AlSi₃O₁₀)(OH)₂). Na argila, observa-se que o quartzo e alguns grãos de feldspato potássico se encontram em meio a uma matriz ferruginosa com ocorrência de caulinita (Al,Mg,Fe)₄(Si₄O₁₀)(OH)₈. Também é possível observar que muitos minerais primários estão corroídos, provável processo de dissolução, e ainda, como pseudomorfos formados por caulinita. As fotomicrografias são apresentadas no Apêndice 1.

Quanto aos minerais secundários, os difratogramas presentes nas Figuras 10 e 11 apontam para uma predominância de caulinita tanto no solo argiloso, quanto na fração fina da areia. De modo incipiente, ocorrem argilominerais 2:1 (vermiculita - (Mg,Fe³⁺,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O) e picos discretos de gibbsita (Figuras 8 e 9). A ocorrência da caulinita é esperada, pois se trata de um mineral secundário comum em solos formados em climas quentes e úmidos (MELFI; PEDRO, 1977) e presente em grandes quantidades na maioria dos solos das regiões tropicais e subtropicais (DIXON; WEED; PARPITT, 1990). A alteração de feldspato alcalino (microclínio), plagioclásio e muscovita pode dar origem à caulinita. O trabalho de Szikszay e Toledo-Groke (1989), mostrou que, no aquífero sedimentar da região da área de estudo, há

evidências do processo de caulinização da muscovita e do microclíneo a partir da relação da correlação entre a composição mineralógica e da água subterrânea.

Tabela 5.3. Resultados de FRX para elementos.

Amostras	Unidades	Elementos												LOI	Total
		Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	S			
Argila	ppm	27,38	0,59	4,68	0,83	0,01	0,09	0,04	0,01	0,26	0,04	0,03	18,16	52,13	
	%	52,52	1,13	8,99	1,60	0,03	0,17	0,08	0,01	0,50	0,08	0,05	34,84	100,00	
Areia	ppm	41,19	0,30	1,76	0,20	0,01	0,06	0,01	0,01	0,49	0,01	0,01	1,72	45,78	
	%	89,97	0,66	3,84	0,44	0,03	0,13	0,03	0,03	1,06	0,02	0,03	3,76	100,00	

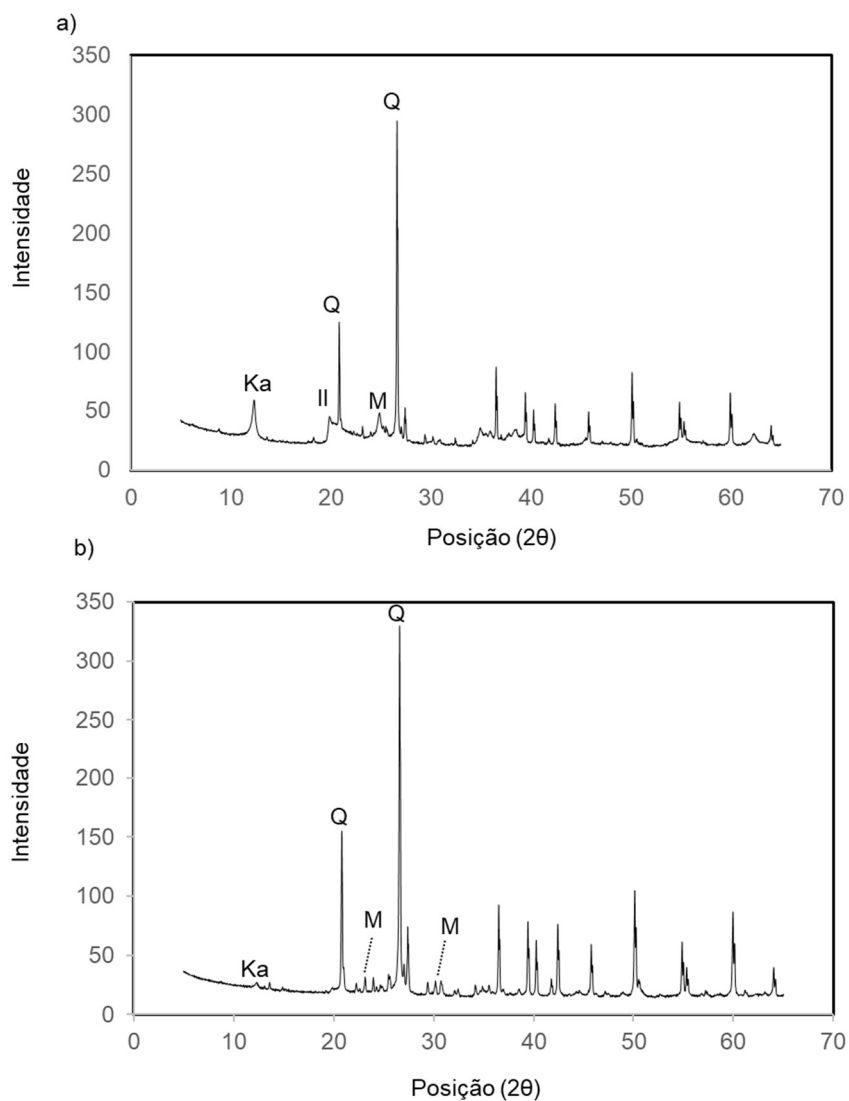
Fonte: Autoria própria.

Tabela 5.4. Resultados de FRX para os óxidos.

Amostras	Óxidos (%)												Total (%)
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Loi	S	
Argila	58,57	0,98	17,70	2,38	0,02	0,15	0,06	0,02	0,63	0,19	18,16	0,03	98,89
Areia	88,12	0,50	6,65	0,58	0,02	0,10	0,02	0,04	1,17	0,04	1,72	0,01	98,96

Fonte: Autoria própria.

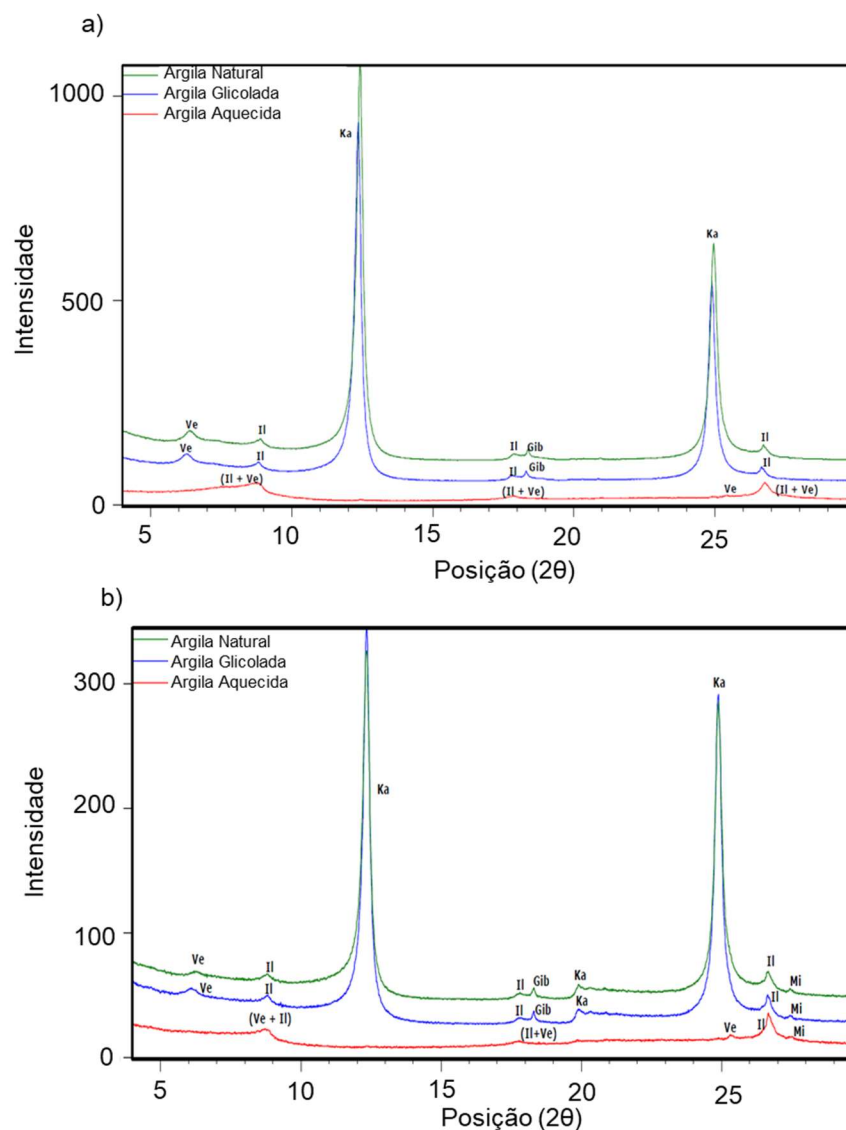
Figura 5.9. Difratogramas de raios X de amostras totais argilosa (a) e arenosa (b).



Notação: Q: Quatzo; M: Micoclínio; II: Ilita; Ka: Caulinita;

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.10. Difratogramas de raios X da fração argila para amostras argilosa (a) e arenosa (b) em três determinações, de acordo com o tratamento natural (linha verde), glicolada (linha azul) e aquecida (linha vermelha).



Notação: Ve: Vermiculita, I: Ilita, Ka:Caulinita; Gib:Gibbsita

Fonte: Autoria própria.

Os estudos a respeito de fluorescência de minerais são escassos. Robbins (1983) traz uma revisão acerca de minerais que possuem esta característica. Para os minerais primários de maior ocorrência na área de estudo deste trabalho, sabe-se que:

- Quartzo - apesar de sua ocorrência generalizada, há pouca evidência para a fluorescência do quartzo cristalino. Há casos relatados de fluorescer o verde típico de ativação de urânio de cristais de quartzo em geodos, no entanto,

através de estudo minucioso, confirmou-se que se tratava de uma camada subjacente de calcedônia que respondia à luz ultravioleta. A calcedônia, comumente encontrada como revestimento em geodos, geralmente fluoresce em verde devido à presença de urânio (ROBBINS, 1983).

- Feldspatos - é o grupo mais comum e difundido de minerais formadores de rocha. No entanto, apesar de sua vasta ocorrência, a sua fluorescência não é amplamente conhecida e pode ser encontrada particularmente em feldspatos de pegmatitos. Neste caso, o feldspato corresponde a microclínio. Tendo em vista a grande variedade de respostas fluorescentes observadas no feldspato, um estudo mais aprofundado seria desejável para melhor identificar as espécies de feldspato envolvidas e os ativadores responsáveis (ROBBINS, 1983).

5.4.2. Teste de bancada do OIP

5.4.2.1. Argila

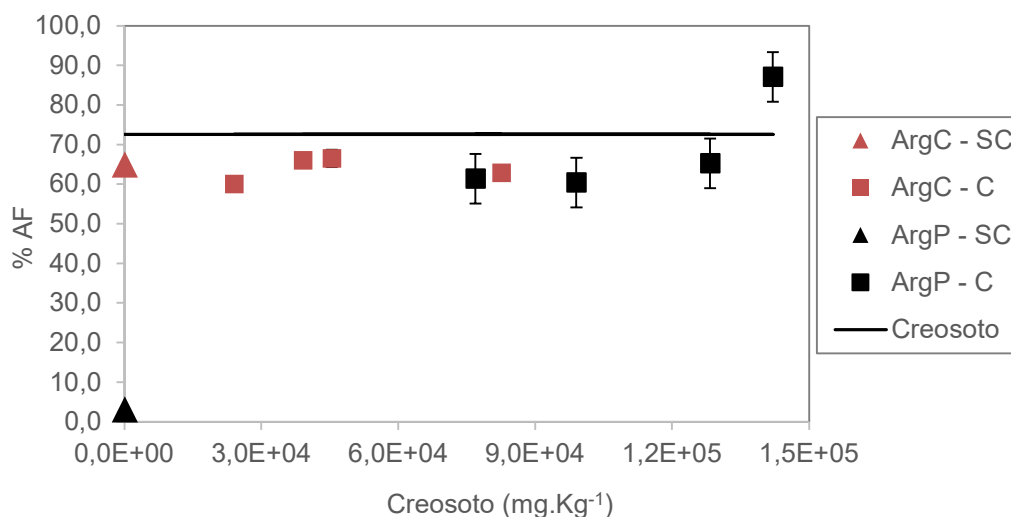
Os testes de bancada da argila preta e cinza, com e sem contaminação, foram realizados na sonda OIP-Verde. As amostras de argila apresentaram umidade próxima, sendo a argila preta, com $29,0 \pm 5,0\%$, e a argila cinza, com $31,3 \pm 3,6\%$.

A argila cinza sem contaminação apresentou 65%AF, ou seja, valor inferior à fluorescência do creosoto (72,6 %AF), como observado no gráfico da Figura 5.11. Conforme o aumento da quantidade de creosoto no solo, a média da %AF na argila cinza contaminada com creosoto manteve-se praticamente constante, variando menos de 10 %AF (60,60 a 67,20 %AF) e abaixo do valor do creosoto, como mostrado na Figura 5.11. Para este resultado, pode-se ter as seguintes justificativas: i) a quantidade de creosoto drenado na parte superior da amostra pode ter se mantido constante, mesmo que a massa de óleo tenha variado; (ii) A variação de massa de creosoto no solo pode ter sido insuficiente para se observar diferença na %AF.

A argila preta sem contaminante apresentou %AF próxima a zero (3,10 %AF). Quando na presença de creosoto, observa-se que há uma tendência crescente da %AF com o aumento da massa do óleo no solo (Figura 5.11). Um ponto de %AF acima

do padrão do creosoto foi identificado, mas esta situação pode ser considerada um *outlier*.

Figura 5.11. Distribuição da fluorescência obtida no OIP-Verde, em função da massa de creosoto nos solos argiloso cinza e preto.



Notação: ArgC – SC: Argila cinza sem contaminação; ArgC – C: Argila cinza contaminada; ArgP – SC: Argila preta sem contaminação; ArgP – C: Argila preta contaminada.

Fonte: Autoria própria.

O teste de bancada do OIP-Verde nos dois tipos de solo argiloso (cinza e preta) mostrou que esta tecnologia traz resposta mais adequada para um solo com matéria orgânica, porque a %AF apresentou-se próxima a zero neste solo, enquanto no arenoso, esteve acima de 50 %AF. Aqueles solos que possuem mineralogia similares a da argila cinza coletada na área de estudo podem apresentar resultado falso positivo para a presença de creosoto em subsuperfície.

5.4.2.1. Areia

Testes de bancada com as sondas OIP-UV (para os Filtros 1 e 2) e OIP-Verde foram realizados em solo arenoso da área de estudo e em areia comercial. O comportamento da relação de %AF com a quantidade de creosoto no solo foi semelhante para os dois tipos de materiais. A diferença está na resposta da

fluorescência do OIP-Verde para os materiais sem contaminação: no solo arenoso da área de estudo foi 60,13%AF e da areia comercial foi 25,70%AF.

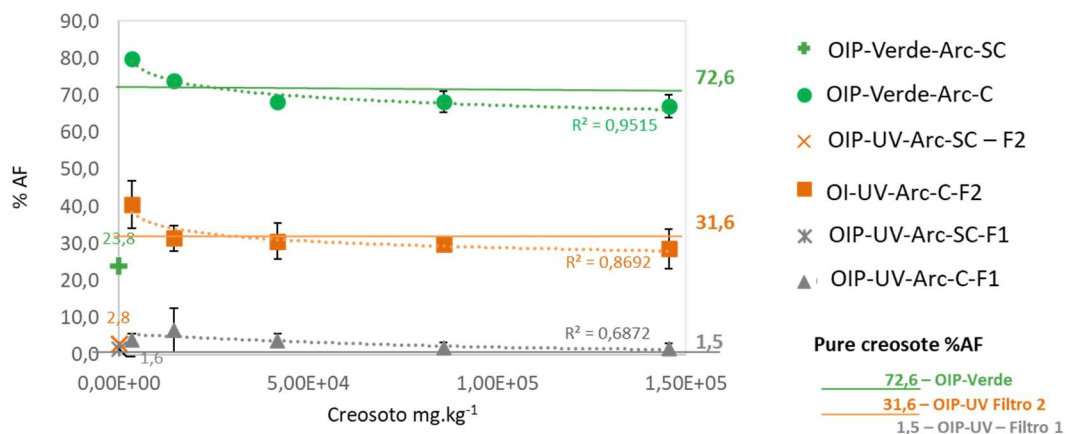
Os valores de %AF para os materiais sem contaminação no OIP-UV (Filtro 1 e Filtro 2) ficaram abaixo de 3% (Figuras 5.12) e, na presença de creosoto, a %AF (OIP-UV Filtro 2) tanto do solo arenoso da área quanto da areia comercial tendem a ter valores próximos ao do creosoto puro (31,6%AF), como mostrada nas linhas de tendências destas figuras. Já para OIP-UV (Filtro 1), os valores ficaram abaixo de 5%AF, inclusive o do creosoto. Aqui é mostrado que o OIP-UV (Filtro 1) não é aplicável para este tipo de DNAPL, pois a sua identificação será limitada em campo.

Quanto à relação da resposta da %AF com a variação da quantidade de creosoto no solo, verifica-se que, para todos os OIPs (Figura 5.12), quanto maior a massa de creosoto, menor é a %AF. Os resultados mostram também que se tem tendência à estabilização de %AF com o aumento da massa de creosoto no solo. Esta estabilização fica próxima aos valores padrões de fluorescência do creosoto correspondente a cada OIP testado.

Estes resultados mostram que é possível identificar a presença ou não de creosoto no solo através do uso de OIP-UV com a utilização do Filtro 2. Para o OIP-Verde é importante que seja primeiramente utilizado em área de *background* para averiguar se a sonda dá como resultado falso positivo para fluorescência em solo sem contaminação.

Um teste com rocha granítica com os minerais quartzo, plagiocálcio, microclíneo, também foi realizado com a sonda OIP-Verde, para tentar estabelecer uma relação dos minerais presentes com a fluorescência no solo arenoso sem contaminação. Essa rocha é composta por minerais primários que estão presentes na área de estudo. O resultado mostrou média igual a 31,7%AF (Figura 5.13). Isto mostrou que existem minerais primários que fluorescem no comprimento de luz verde, ou seja, de 525 nm.

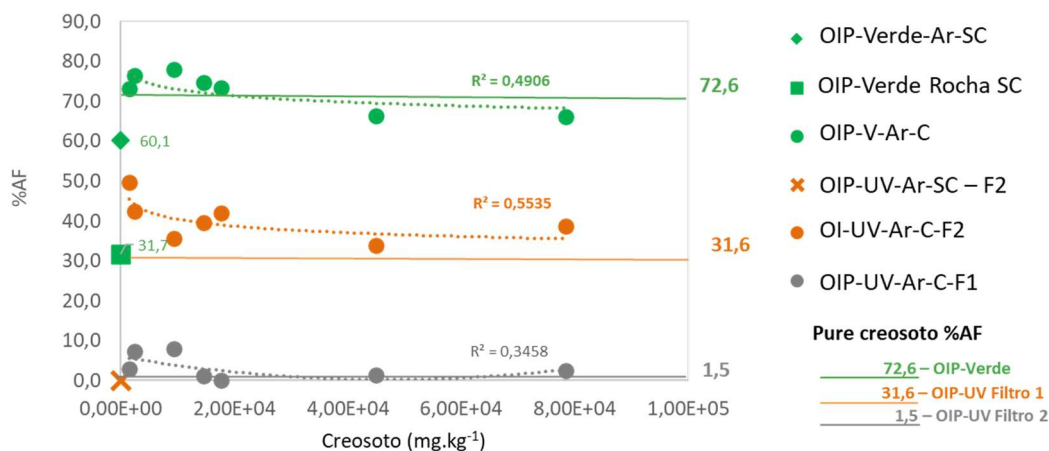
Figura 5.12. Distribuição da %AF obtida no OIP-UV (Filtros 1 e 2) e OIP-Verde em função da massa de creosoto na areia comercial (pré-filtro).



Notação: Arc-SC: areia comercial sem contaminação; Ar- SC: areia comercial contaminada, F1: filtro 1; F2: filtro 2

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.13. Distribuição da %AF obtida no OIP-UV (Filtros 1 e 2) e OIP-Verde em função da massa de creosoto no solo arenoso.



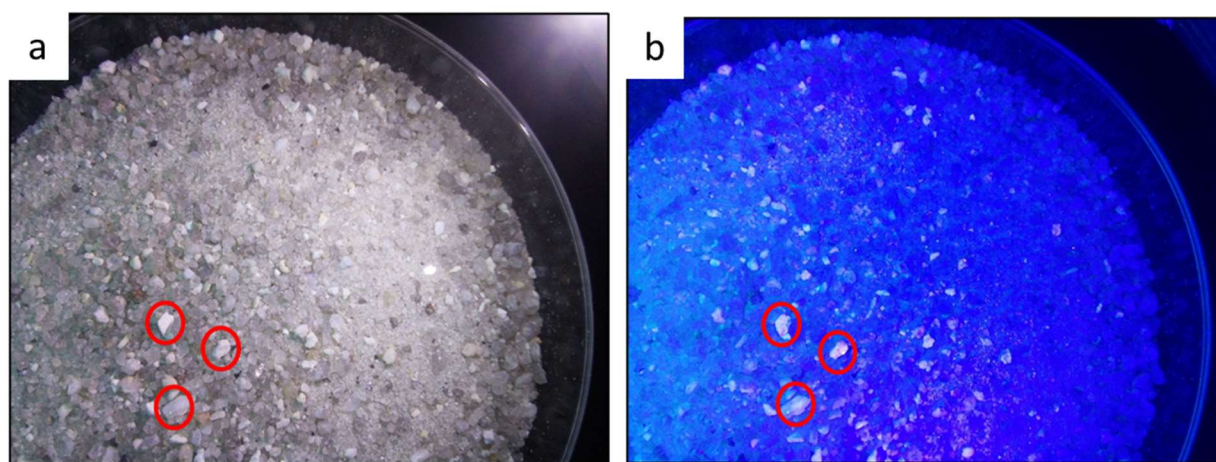
Notação: Ar-SC: areia sem contaminação; Ar- SC: areia contaminada, F1: filtro 1; F2: filtro 2

Fonte: Autoria própria.

Para tentar compreender quais minerais que podem estar interferindo na fluorescência do OIP verde, realizou-se um teste com lâmpadas de luzes brancas e ultravioleta incididas sobre a areia comercial sem contaminação. Percebe-se que a luz UV (385 nm) tem comprimento de onda maior de OIP-UV (275 nm) e menor que o OIP-Verde (525 nm), possibilitando, assim, a realização da análise. A Figura 5.14 mostra que minerais de feldspato alcalino (microclíneo) fluorescem quando excitados

com a luz UV. Este resultado, mostra apenas uma análise visual e indicando que este mineral pode estar interferindo na resposta do OIP-Verde. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados que indiquem os comprimentos de ondas de excitação e absorção de diversos minerais primários e secundários.

Figura 5.14. Areia comercial sob as luzes branca (a) e ultravioleta (b) indicando a fluorescência do feldspato alcalino circulado em vermelho.



Luz branca de 0,18 Watts

Luz ultravioleta de 3 Watts, $\lambda = 385 \text{ nm}$

Fonte: foto cedida por Cauê Stocchi Somensi

Enfim, os resultados indicam que, independentemente da quantidade de creosoto em solo arenoso, cuja composição mineral seja igual à da área de estudo, tem-se pouca variação na %AF. Assim, não é possível realizar uma análise quantitativa do quanto de creosoto que está nos poros do solo, mas somente uma avaliação qualitativa da sua presença.

5.4.3. Teste em campo

As perfurações com as sondas OIP-UV e OIP-Verde, realizadas na área de pesquisa da UTM, interceptaram, inicialmente, uma unidade que corresponde ao aterro até 2,0 m de profundidade, aproximadamente. A partir daí, há sedimentos de deposição fluvial, correspondente aos efluentes do rio Pinheiros, e aos depósitos da Bacia sedimentar de São Paulo. Abaixo do aterro, com espessura aproximada de 1,5 a 2,0 m, são predominantes argila e silte. Inferior a esta camada, encontra-se uma

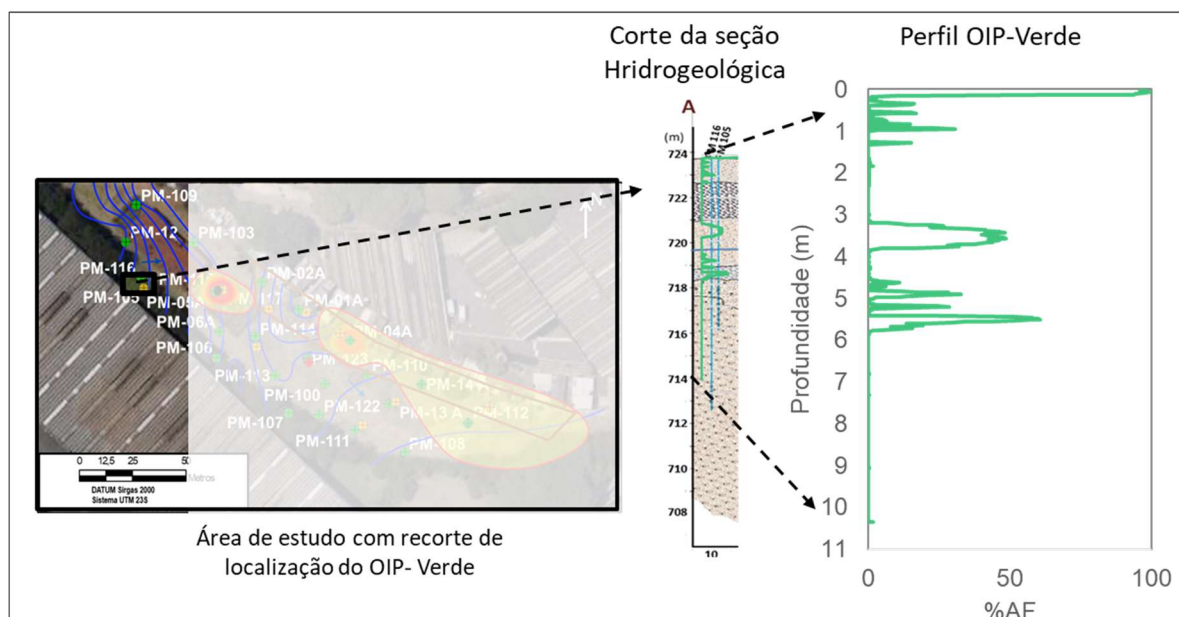
sequência descendente de areia fina a grossa com cascalho, com lentes menos permeável distribuído como lentes descontínuas. Os resultados a seguir são mostrados para os ensaios com a sonda: (i) OIP-Verde nas áreas de background e de fonte secundária; (ii) OIP-UV com Filtro 2 nas áreas de fonte secundária e pluma; e (iii) comparação dos resultados analíticos do solo com a resposta da fluorescência dos OIPs na área de fontes secundária.

5.4.3.1 Área de background: OIP-Verde

Foi identificada fluorescência até aproximadamente 1,0 m de profundidade, como mostrado na Figura 5.15. É possível que ocorra interferência da presença da luz, uma vez que, antes de iniciar a perfuração com a sonda OIP, foi realizada uma perfuração manual com uso de escavadeira até 0,7 m, aproximadamente. Esta perfuração é necessária para a remoção de paralelepípedos e outros materiais como concretos e blocos de rochas, comumente encontrados no aterro desta área.

Na área de *background*, foi identificada fluorescência nas regiões de coleta das amostras (argila cinza e arenosa) utilizadas nos testes de bancada do OIP-Verde. Os resultados de campo confirmaram a ocorrência de fluorescência nas unidades correspondentes ao teste de bancada. Na profundidade de 3,5 metros, foi identificada 48 %AF no teste de campo, aproximadamente, enquanto no teste de bancada, foi obtido um resultado de 60,1%AF, correspondente ao solo arenoso. Já no intervalo de 5,5 a 6,0 m, e uma região com presença de lente argilosa, o valor máximo obtido foi de 60 %AF no teste de campo. O Gráfico log da %AF do OIP-Verde ao longo do perfil, o local de perfuração da sonda e corte da seção hidrogeológica com a representação do perfil são apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15. Perfil de área percentual de fluorescência do OIP-Verde na área de background, e de localização da perfuração com a sonda e corte da seção hidrogeológica.



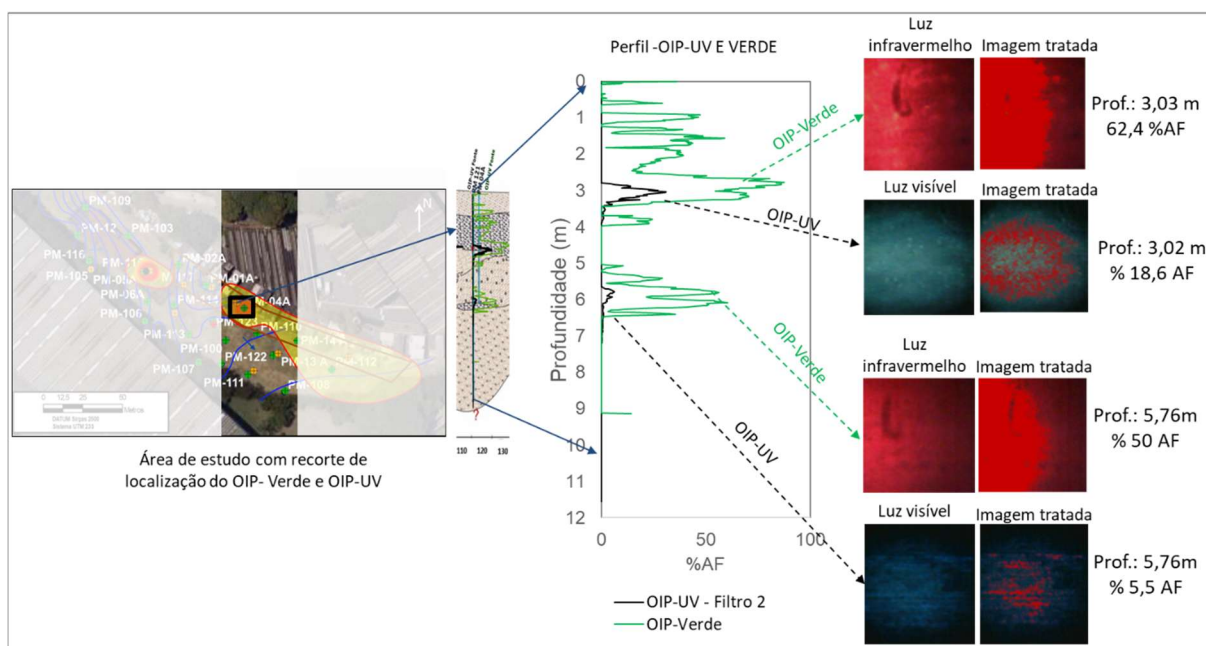
Fonte: Autoria própria.

5.4.3.2. Área de fonte secundária: OIP-UV e OIP-Verde

As sondas OIP-UV e OIP-Verde foram realizadas na região onde os resultados dos estudos ambientais indicavam as maiores concentrações de naftaleno. As perfurações dos OIPs foram realizadas a uma distância de 0,5 m uma da outra.

Comparando-se as respostas do OIP-UV com o OIP-Verde, pode-se verificar que pontos de fluorescência coincidiram nas profundidades aproximadas de 3,0 m e 5,8 m, (Figura 5.16). Para o OIP-Verde, a %AF identificada até 1,0 m, assim como na área de *background*, pode ser atribuído à interferência da luminosidade em superfície. Anomalias também foram identificadas no intervalo de 1,0 a 4,0 m na sonda do OIP-Verde, que pode ser uma resposta à presença de contaminação, ou um falso-positivo para a presença de creosoto. Na Figura 5.16 também podem ser vistas as imagens capturadas pelas sondas OIPs em luz infravermelho (OIP-verde) e luz visível (OIP-UV), além das imagens tratadas pelos filtros.

Figura 5.16. Perfis de área percentual de fluorescência do OIP-UV e do OIP-Verde na área de fonte secundária, e representação das imagens capturadas e tratadas pelas sondas.



Fonte: Autoria própria.

As respostas no teste de campo para o OIP-UV na argila e na areia mostraram valores de %AF inferior ao do creosoto padrão (31,9%). Isto não é um indicativo para se dizer que na área não tem DNAPL em fase livre/separada. Para o OIP-Verde, esta situação ocorreu apenas na areia, pois na argila a %AF foi superior ao padrão de creosoto (72,6%) para esta sonda. Estudos mostram que as características de fluorescência de compostos orgânicos, como os HPA presente no creosoto, dependem da interação entre estes contaminantes e os minerais (KO et al, 2010; Lei et al, 2021), chegando até a diminuir a intensidade da fluorescência dos HPA (KO et al, 2011). Este efeito é denominado de supressão (do inglês, *quenching*), que ocorre quando se tem diversos espectros de emissão/ e ou excitação que se sobrepõem, reduzindo, assim o poder de fluorescência nos comprimentos de onda selecionados. Este efeito, também pode ter ocorrido nos testes de bancada, onde foi constatado que quanto maior a quantidade de creosoto menor foi a %AF.

Enfim, apesar de respostas de %AF coincidirem em duas profundidades para o OIP-UV e OIP-Verde, como descrito anteriormente neste item, ambos apresentam perfis de áreas de fluorescência diferentes. Com base nos resultados de bancada, o

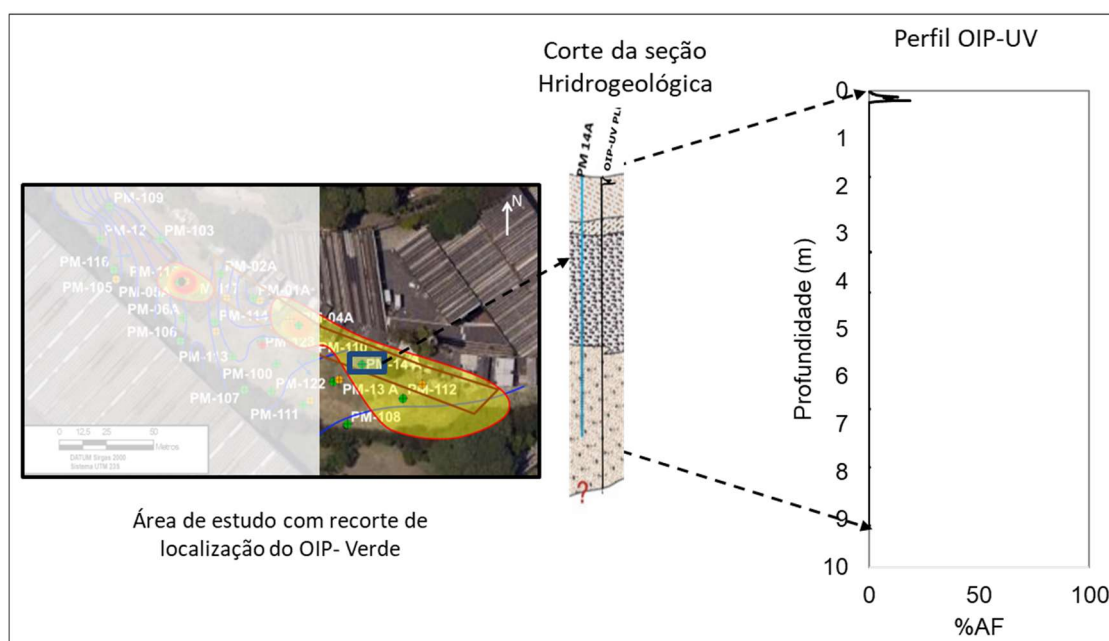
OIP-UV é mais aplicáveis que o OIP-Verde. Uma discussão sobre a relação de identificação de HPA no solo e de fluorescência é apresentada no item 5.4.3.4 deste capítulo.

5.4.3.3. Área de Pluma: OIP-UV

Na área definida como pluma, a perfuração foi até 9,0 m, aproximadamente. Como observado na Figura 5.17, a anomalia no primeiro 0,5 m refere-se à um falso positivo, devido a interferência de luz da superfície. Sinais muito baixos de fluorescência (inferiores a 1%AF) são identificados a 3,4 m de profundidade. Este resultado está abaixo do valor obtido para solo sem contaminação no teste de bancada com solo arenoso da área.

Assim, constata-se que, mesmo em uma região de pluma dissolvida de HPA (ex. naftaleno e pireno), o OIP-UV não detecta fluorescência. De fato, a identificação de HPA na água por espectroscopia de fluorescência é atribuída às baixas concentrações dos compostos no meio aquoso (KOTZICK; NIESSNER, 1996). O resulta do OIP-UV na área de pluma indica, então, que nesta região não tem a presença do creosoto em fase livre/residual.

Figura 5.17. Perfil de área percentual de fluorescência do OIP-Verde na área de pluma, e de localização da perfuração com a sonda e corte da seção hidrogeológica.



Fonte: Autoria própria.

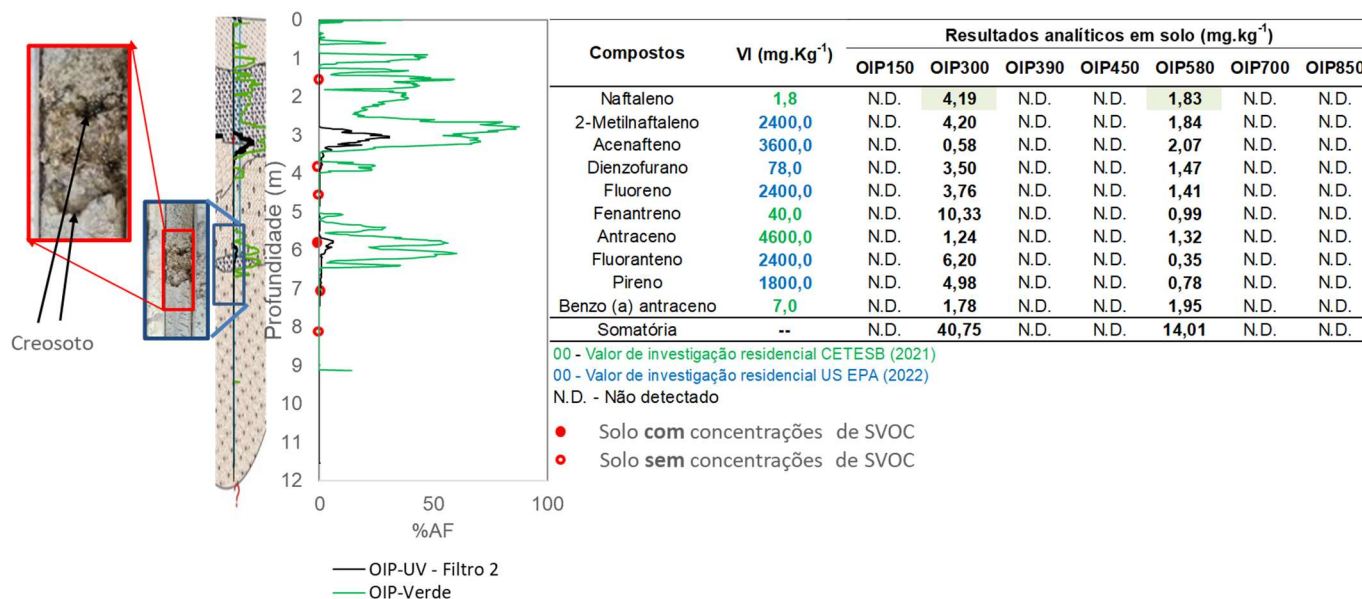
5.4.3.4. Comparação entre dados das sondas OIP-UV e OIP-Verde com os resultados das análises químicas

A profundidade de coleta das amostras de solo foi realizada tanto nos pontos com sinal de fluorescência positivo quanto nos pontos em que o sinal de fluorescência foi nulo. Estas amostras foram coletadas em uma perfuração localizada a 0,50 m de distância dos pontos de execução das sondas OIP-UV e OIP-Verde. A Figura 5.19 mostra os 10 compostos quantificados através de análises químicas, como descrito no item 5.3.1.2.

Os resultados indicaram que, nos intervalos onde houve fluorescência, foram observadas concentrações de HPA e dibenzofurano (Figura 5.18). A amostra coletada a 3,0 m apresentou o maior valor de concentração total de compostos orgânicos ($40,71 \text{ mg.kg}^{-1}$). Entretanto, ressalta-se que pode haver uma diferença em relação à profundidade de coleta da amostra e o ponto que apresentou sinal da fluorescência, uma vez que, por mais que a distância entre os dois furos seja de apenas 0,50 m, alterações na fração granulométrica e até mesmo no armazenamento de óleo nos poros podem interferir no volume total da porção de solo em subsuperfície e, conseqüentemente, na distância da coleta dos dados e/ou da amostra.

Como pode-se observar na Figura 5.18, é possível também identificar a presença de óleo no contato da areia com uma lente de argila, a aproximadamente 6,0 m de profundidade, o que pode indicar a formação de uma “piscina”, ou seja, uma porção volumosa de creosoto em fase livre. Os resultados analíticos confirmaram ocorrências de HPA a 5,80 m, corroborando com a identificação da fluorescência. Outra evidência de presença de óleo, é a identificação do creosoto no amostrador *liner* na profundidade de 6,0 m, como mostrado na Figura 5.18.

Figura 5.18. Perfil de %AF com a localização dos pontos de amostragem de solo e resultados de análises químicas.



Fonte: Autoria própria.

5.5. Conclusões

Neste capítulo, os dados obtidos através das sondas OIP-UV e OIP-Verde foram avaliados, a fim de verificar a aplicabilidade desta sonda para detecção de creosoto em solo arenoso e argiloso e em areia comercial.

Na área de estudo, para o OIP-Verde, tanto o teste de bancada quanto a perfuração na área de *background* detectaram fluorescência onde não há indícios da presença de creosoto, conforme a indicações de análises químicas do solo. Dessa forma, esse resultado falso positivo deve-se, possivelmente, à fluorescência de algum mineral. Conforme o teste feito com lâmpada de luz ultravioleta, o microclínio apresenta fluorescência, podendo ser um indicativo que este mineral interfere nos resultados do OIP-Verde.

O OIP-UV se mostrou mais apropriado para o mapeamento de creosoto no meio poroso, para áreas contaminadas similares às da presente pesquisa. Isto porque, %AF foi identificada nos pontos contaminados e nos materiais sem contaminação não houve fluorescência. Cabe informar que a sonda OIP-Verde também pode ser aplicada em áreas contaminadas com creosoto, pois também foram observadas %AF em todos os pontos (teste de campo e de bancada) com presença

deste óleo. Contudo, é importante que, antes do uso da sonda em uma área contaminada, é necessário que sejam realizados testes em área a montante à contaminação (área de *background*), para averiguar se não haverá interferência mineral nos resultados.

As ferramentas de alta resolução, que permitem a identificação da contaminação, deve ser acompanhada de análises químicas do solo e identificação visual de NAPL, em pontos chaves para comparação com os resultados obtidos na sonda. Ainda, é importante verificar se os minerais na área investigada podem fluorescer, quando submetidos às fontes de excitação de sondas por fluorescência.

Estudos mais detalhados devem ser realizados para se conhecer as faixas de fluorescência de minerais mais comuns em solo brasileiros. Ainda, de modo a melhorar os resultados obtidos pelas sondas OIP, especificadamente do OIP-Verde, recomenda-se a realização de estudos adicionais relacionados aos filtros de cores digitais que possam suprimir as respostas dos minerais que fluorescem nas faixas de excitação das sondas de fluorescência.

Referências

AGOSTON, M. K. **Computer graphics and geometric modeling: implementation and algorithms**. Springer, London. ISBN: 1-85233-818-0, 2005.

CATTLE, J. A.; MCBRATNEY, A. B.; MINASNY, B. **Kriging method evaluation for assessing the spatial distribution of urban soil lead contamination**. *Journal of Environmental Quality*, v. 31, p. 1576-1588, 2002.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relatório de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo**. 2022. Disponível em:

<https://mapas.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/portal/apps/MapJournal/index.html?appid=28e7bb2238a443819447a8ec3ae4abe5>. Acesso em: 24 jun. 2022

CHRISTY, C. D.; CHRISTY, T. M.; WITTIG, V. **A Percussion Probing Tool for the Direct Sensing of Soil Conductivity**. Technical paper N 94-100, Direct Image. 15 p. 1994.

DELIN, G. N.; HERKELRATH, W. N. Effects of a Dual-Pump Crude-Oil Recovery System, Bemidji, Minnesota, USA. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 34, n. 1, p. 57-67, 2014.

DIVYA, O.; MISHRA, A. K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel–kerosene mixtures: a comparative study. **Analytica Chimica Acta**, v. 592, n. 1, p. 82-90, 2007.

DIXON, J. B.; WEED, S. B.; PARPITT, R. L. Minerals in soil environments. **Soil Science**, v. 150, n. 2, 562, 1990.

FERRETTO, N.; TEDETTI, M.; GUIGUE, C; MOUNIER, S.; REDON, R.; GOUTX, M. Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation–emission matrices and parallel factor analysis. **Chemosphere**, v. 107, p. 344-353, 2014.

GARCÍA-RINCÓN, J.; GATSIOS, E.; RAYNER, J. L.; MCLAUGHLAN, R. G.; DAVIS, G. B. Laser-induced fluorescence logging as a high-resolution characterization tool to assess LNAPL mobility. **Science of The Total Environment**, v. 725, p. 138480, 2020.

GATSIOS, E.; GARCÍA-RINCÓN, J.; RAYNER, J. L.; MCLAUGHLAN, R. G.; DAVIS, G. B. LNAPL transmissivity as a remediation metric in complex sites under water table fluctuations. **Journal of Environmental Management**, v. 215, p. 40-48, 2018.

GEOPROBE. **OIP – Optical Image Profiler**. Disponível em: <https://geoprobe.com/oipoptical-image-profiler>. Acesso em: 20 jan. 2022.

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T. F. A.; MCBRATNEY, A. B.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial

analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241, p. 180-209, 2015.

HOU, Y.; LI, Y.; LIU, Y.; LI, G.; ZHANG, Z. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on the UV-induced fluorescence spectra of crude oil films on the sea surface. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 977-984, 2019.

HOWERTON, S. B.; GOODPASTER, J. V.; MCGUFFIN, V. L. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples by selective fluorescence quenching. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, n. 1, p. 61-73. 2002.

ISLER, E. **Aplicação de Fluorescência Induzida por Laser (LIF) em área contaminada por querosene de aviação**. 2020. 166f. Tese (Doutorado em Geociência e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2020.

ITRC. INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **LNAPL Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies**. LNAPL-3. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council. LNAPL Update Team. 2018. Disponível em: <https://lnapl-3.itrcweb.org>. Acesso em: 20 abr. 2022.

KO, E. J.; KIM, K. W.; PARK, K.; KIM, J. Y.; KIM, J.; HAMM, S. Y.; WACHSMUTH, U. Spectroscopic interpretation of PAH-spectra in minerals and its possible application to soil monitoring. **Sensors**, v. 10, n. 4, p. 3868-3881, 2010.

KO, E. J.; KWAK, J.; KIM, J. Y.; PARK, K.; HAMM, S. Y.; KIM, K. W. Application of laser based spectroscopic monitoring into soil remediation process of PAH-contaminated soil. **Geosystem Engineering**, v. 14, n. 1, p. 15-22, 2011.

KOTZICK, R.; NIESSNER, R. Application of time-resolved, laser-induced and fiber-optically guided fluorescence for monitoring of a PAH-contaminated remediation site. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 354, n. 1, p. 72-76. 1996.

KRAM, M. L.; KELLER, A. A.; MASSICK, S. M.; LAVERMAN, L. E. Complex NAPL Site Characterization Using Fluorescence Part 1: Selection of Excitation Wavelength Based on NAPL Composition. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 13, n. 2, p. 103-118, 2004.

KUMKE, M. U.; LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; ROCH, T. Fluorescence spectroscopy of polynuclear aromatic compounds in environmental monitoring. **Journal of Fluorescence**, v. 5, n. 2, 139-152, 1995.

LEI, T.; LI, X.; ZHANG, J.; YANG, R.; DONG, G.; YANG, Y.; LIU, H. Correction for the effect of soil types on the fluorescence intensity of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 257, p. 119807, 2021.

LIEBERMAN, S. H. Direct Push Chemical Sensors for DNAPL. Final Report. **Environmental Security Technology Certification Program**, ESTCP Project: ER-0109, 170 p., 2007.

LU, J.; St GERMAIN, R.; ANDREWS, T. NAPL source identification utilizing data from laser induced fluorescence (LIF) screening tools. In: **Environmental Forensics**. p. 77-97, 2014.

MARKUS, J.; MCBRATNEY, A. B. A review of the contamination of soil with lead: II. Spatial distribution and risk assessment of soil lead. **Environment International**, v. 27, n. 5, p. 399-411, 2001.

MCCALL, W.; CHRISTY, T.M.; EVALD, M.K. Applying the HPT-GWS for hydrostratigraphy, water quality and aquifer recharge investigations. **Groundwater Monitoring & Remediation**, v. 37, n. 1, p. 78-91, 2017.

MCCALL, W.; CHRISTY, T. M.; PIPP, D. A.; JASTER, B.; WHITE, J.; GOODRICH, J.; DOXTADER, S. Evaluation and application of the optical image profiler (OIP) a direct push probe for photo-logging UV-induced fluorescence of petroleum hydrocarbons. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 10, p. 1-15, 2018.

MCCRAY, J. E.; TICK, G. R.; JAWITZ, J. W.; GIERKE, J. S., BRUSSEAU, M. L.; FALTA R. W.; WOOD, A. L. **Remediation of NAPL source zones: lessons learned from field studies at Hill and Dover AFB.** **Groundwater**, v. 49, n. 5, p. 727-744, 2011.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. **Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1: Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica.** Revista Brasileira de Geociências, São Paulo, v. 7, p. 271-286. 1977.

MOTELAY-MASSEI, D.; OLLIVON, B.; GARBAN, M. J.; TEIL, M.; BLANCHARD; M. CHEVREUIL. **Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France.** **Chemosphere**, v. 55, n. 4, p. 555-565, 2004.

NIESSNER, R.; PANNE, U.; SCHRÖDER, H. Fibre-optic sensor for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons with time-resolved, laser-induced fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, v. 255, n. 2, p. 231-243, 1991.

PATRA, D. Applications and new developments in fluorescence spectroscopic techniques for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 38, n. 2, p. 155-185, 2003.

PAVONI, J. F.; NEVES-JUNIOR, W. F. P; SPIROPULOS, M. A.; DE ARAÚJO, D. B. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. **Revista brasileira de ensino de física.** v. 36, n. 4, 2014.

PEDE, M. A. Z. **Flutuação do lençol freático e sua implicação na recuperação de hidrocarbonetos: um estudo de caso.** 2009. 126 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2009.

PEREZ, E. Couches moléculaires sur silicium pour la détection sélective de protéines. Tese de Doutorado. Ecole Polytechnique Palaiseau, 173 f. 2011.

REISCHER, M.; CHRISTENSEN, A. G.; DE WEIRDT, F.; BRUNS, S.; DIDERIKSEN, K. Capabilities of an optical direct push probe for 2D-subsurface imaging. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 232, p. 103636, 2020.

RIYIS, M. C. **Contribuição para investigação de áreas contaminadas com abordagem de alta resolução.** 2019, 162f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e

Ambiental) - Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista. Bauru, 2019.

ROBBINS, M. **The collector's book of fluorescent minerals**. New York: Van Nostrand Reinhold. 1983.

RODRIGUEZ, J. J. S.; SANZ, C. P. Fluorescence techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine. **Analysis**, v. 28, n. 8, p. 710–717, 2000.

RYAN, P. C.; HUERTAS, F. J.. Reaction pathways of clay minerals in tropical soils: insights from kaolinite-smectite synthesis experiments. **Clays and Clay Minerals**, v. 61, n. 4, p. 303-318, 2013.

St. GERMAIN, R.; MARTIN, T.. **North American Environmental Field Conference & Exposition - LIF Workshop Slides, Tampa, FL**. 2008. Disponível em: <https://clu-in.org/download/char/lif/Dakota-Technologies-LIF-Workshop.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2022.

St. GERMAINE, R. Laser-induced Fluorescence Primer II. In: Applied NAPL science review, vol 2, no 5, 2012.

St. GERMAINE, R. Laser-Induced Fluorescence Primer. In: Applied NAPL science review, vol 1, no 9, 2011.

SUBADINI, S.; SAHOOA, H. Fluorescence Spectroscopy: A Probe for Molecular Conformation and Dynamics. **Chemical Science Reporter**, v. 1, 2022.

SUTHERSAN, S.; QUINNAN, J.; WELTY, N. The new ROI: return on investigations by utilizing smart characterization methods. **Groundwater Monitoring and Remediation**, v. 35, n. 3, p. 25-33, 2015.

SZIKSZAY, M.; TOLEDO-GROKE, M. C. Correlation of the chemical composition of water from the unsaturated zone with the mineralogy of a profile on the São Paulo Basin, Brazil. In: International Symposium on Water-Rock Interaction, 6, Malvern, Wallingford, British Geological Survey, p. 669-672. 1989.

TERAMOTO, E. H.; ISLER, E.; POLESE, L.; BAESSA, M. P. M.; CHANG, H. K. LNAPL saturation derived from laser induced fluorescence method. **Science of The Total Environment**, v. 683, p. 762-772, 2019.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SW-846 Test Method 3550C: Ultrasonic Extraction | Hazardous Waste Test Methods**. 2007. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3550c.pdf> . Acesso em: 4 jan. 2021.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SW-846 Test Method 3510C: Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction**. 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3510c.pdf>. Acesso em: 4 janeiro de 2021.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N.. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.

VANDERMEULEN, J. H.; BUCKLEY, D. E.; LEVY, E. M.; LONG, B. F. N.; MCLAREN, P.; WELLS, P. G. Wells Sediment penetration of Amoco Cadiz oil, potential for future release and toxicity. **Marine Pollution Bulletin**, v. 10, p. 222-227, 1979.

VO-DINH, T. Multicomponent Analysis by Synchronous Luminescence Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 396-401, 1978.

WARNER, I. M.; MCGOWN, L. B. Recent advances in multicomponent fluorescence analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 155–222, 1982.

CAPÍTULO 6. ESTUDO DO PARTICIONAMENTO DE COMPOSTOS DO CREOSOTO

6.1. Introdução

Dentre os fatores que afetam o desempenho de uma tecnologia de remediação em uma área contaminada com DNAPL, como é o caso do creosoto, estão (1) a presença de uma mistura multicomponente complexa, (2) o particionamento desses compostos em subsuperfície e (3) a extensão de pluma de contaminação (LUTHY et al, 1994; SHAFIEIYOUN; THOMSON, 2018). Por exemplo, após um vazamento, à medida que o creosoto entra em contato com a água subterrânea, ocorre uma separação dos seus compostos ao longo do caminho de fluxo da água. Esse particionamento acontece devido às variações nas propriedades de cada composto quando está em mistura, e da sua capacidade de sorção no meio. Forma-se, então, uma pluma de contaminação (KING; BARKER, 1999), em que se faz necessária a previsão do particionamento dos componentes desta pluma.

Em geral, as previsões quantitativas do particionamento dos compostos presentes em uma mistura complexa, em áreas contaminadas, são baseadas na lei de Raoult (KING; BARKER, 1999). Entretanto, nem sempre a abordagem termodinâmica de equilíbrio químico para uma modelagem de dissolução é a mais adequada, pois demanda complexas equações e tempo computacional.

Com base em modelos fenomenológicos, a difusão de um componente específico que constitui um DNAPL pode ser restringida, devido à presença dos outros compostos (CUSSLER, 1997; ORTIZ et al., 1999). Isso ocorre porque a difusão de cada componente está relacionada ao seu próprio gradiente de concentração, bem como aos gradientes de concentração dos demais componentes presentes na mistura (FETTER; BOVING; HEATING, 2017).

Por exemplo, Mukherji et al. (1997) investigaram as concentrações de equilíbrio para uma mistura continuamente agitada de quatro DNAPLs sintéticos, constituídos por diferentes frações molares de compostos estruturalmente semelhantes, que estavam em interação direta com uma fase aquosa. Os resultados experimentais de

concentração de equilíbrio foram comparados com os valores previstos pela lei de Raoult modificada (LEE et al., 1992) para uma mistura ideal. Os dados diferiram entre si em até um fator de 2. De acordo com os autores, isso indica que não foram observadas interações não ideais entre os compostos. No entanto, Shafieiyoun e Thomson (2018) realizaram experimentos com DNAPL obtido em uma área contaminada, e alguns HPA apresentaram fator de correlação maior que 2, na relação entre o calculado e o experimental, o que dá indícios de não idealidade.

Além do particionamento dos multicomponentes durante o fluxo da água subterrânea, os compostos dissolvidos podem, ainda, ficar sorvidos nas partículas do solo, formando uma fase sorvida (Lee et al, 1992). Isto porque, as substâncias hidrofóbicas, como os HPA, migram para a matéria orgânica condensada e microporos no solo (LI; WEI, 2022), o que implica maior dificuldade de remoção do contaminante por ações químicas e físicas. Lion (1990) afirma que o solo com baixo teor de carbono orgânico (menor que 0,001) é suficiente a partição do fenantreno no solo, e, provavelmente, impedir o seu movimento no meio subterrâneo. Logo, o conhecimento das propriedades de sorção é fundamental para entender o quanto a substância pode ficar retida no solo, e conseqüentemente inferir qual remediação é mais apropriada para a área e os riscos à saúde humana e ecológica (ZHANG et al., 2020).

Verifica-se, então, que uma avaliação do comportamento da distribuição destes contaminantes entre fase fluida e fase sorvida é fundamental para melhor compreensão do comportamento do creosoto em subsuperfície, e pode contribuir, inclusive, para a escolha de técnicas de remediação mais eficientes, considerando o cenário específico de cada área contaminada.

Portanto, o objetivo deste capítulo é avaliar o particionamento de compostos orgânicos (HPA e dibenzofurano) presentes no creosoto, com foco no naftaleno e sua dissolução e sorção em solos argiloso e arenoso, coletados na área de estudo. Este tipo de análise não é uma prática em áreas de contaminadas, onde se utiliza uma mistura complexa para estudar o particionamento em água.

6.2. Fundamentação teórica

6.2.1. Particionamento de compostos orgânicos

A caracterização química do creosoto é um processo complexo. Há centenas de constituintes em sua composição; dentre eles, estão os HPA. Além disso, a composição química do creosoto pode variar muito de uma área contaminada para outra, tanto devido aos processos relacionados à sua produção quanto às características da própria área (McGregor, 2011). Quando presente em subsuperfície, diferentes perfis dos compostos dissolvidos podem se formar na água subterrânea (Kueper, 2003), gerando as plumas de contaminação. Isso acontece porque a dissolução do creosoto é governada tanto pela natureza química dos seus compostos quanto pelas suas frações molares e respectivos potenciais químicos na mistura.

A maioria dos HPA são sólidos à temperatura ambiente (25 °C). No entanto, quando presentes em uma mistura que se encontra em estado líquido à 25 °C, as propriedades dos compostos individuais puros diferem das suas propriedades em solução (MAGALHÃES, 2020). Então, quando ocorre a dissolução destes compostos a partir do DNAPL, o verdadeiro indicador de solubilidade é a solubilidade do líquido sub-resfriado (HICKNELL et al., 2018). Assim, a solubilidade aquosa desses compostos quando estão em estado líquido no creosoto ($C_{l,n}$) é superior à solubilidade aquosa quando estão em estado sólido ($C_{s,n}$) (MILLER et al., 1985;). De acordo com Priddle e McQuire (1994), a solubilidade no estado líquido para um composto que é sólido não é acessível experimentalmente. Por esse motivo, para corrigir a solubilidade das espécies de HPA através de um fator de correção, foi sugerida a Equação 6.1.

$$C_i^L = C_i^S \exp \left[\frac{\Delta S}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1 \right) \right] \quad (6.1)$$

Onde C_i^L é solubilidade aquosa do componente líquido i puro, C_i^S é a solubilidade aquosa do componente sólido i puro, T_m é o ponto de fusão (K), T é a temperatura do sistema (K), ΔS é a entropia da fusão e R é a constante dos gases. O valor de $\Delta S / R$ foi estimado pela regra de Walden em $6,8 \pm 1,0$ (YALKOWSKY, 1979).

A Equação 6.1 é derivada de princípios termodinâmicos fundamentais, demonstrados por Prausnitz et al. (1986) no seu tratamento de equilíbrio de fases (PRIDDLE; MACQUARRIE, 1994).

Para um DNAPL composto por espécies quimicamente semelhantes, como o creosoto, a solubilidade aquosa de um único composto (*i*) na mistura pode ser calculada pela versão simplificada da Lei de Raoult (PRIDDLE; MACQUARRIE, 1994; WEHRER et al., 2013). Assim, presume-se que as propriedades dos componentes do creosoto sejam determinadas pelas propriedades destes componentes puros e suas respectivas concentrações na mistura (ARANHA et al., 2020), a partir do que se pode estimar suas solubilidades efetivas, conforme Equação 6.2.

$$C_{ef,i} = X_i C_i^L \quad (6.2)$$

Onde $C_{ef,i}$ é a solubilidade efetiva de um composto orgânico *i* em água, X_i é a fração molar de *i* no creosoto e C_i^L é a solubilidade líquida do constituinte *i* em água.

6.2.2. Sorção

O processo de sorção inclui: adsorção (fissisorção ou quimissorção), absorção e troca iônica (FETTER; BOVING; HEATING, 2017; LAMICHHANE et al., 2016). A adsorção ocorre quando um soluto adere à uma superfície sólida. Se a interação entre a superfície sólida e o soluto for de natureza física, sem alteração da estrutura química molecular do soluto, o processo é chamado de fissisorção, com interações que ocorrem por forças de van der Waals, e os processos são ditos reversíveis. Se as forças de atração entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida são devido a ligações químicas, e alteração a molécula do soluto, como, por exemplo, por dissociação, o processo de adsorção é denominada de quimissorção, e o processo é irreversível nas condições de temperatura e pressão que ocorreram a adsorção (LAMICHHANE et al., 2016).

A absorção, por sua vez, ocorre quando as partículas do aquífero são porosas, de modo que o soluto pode se difundir na partícula e ser sorvido nas superfícies internas (FETTER; BOVING; HEATING, 2017). A troca catiônica, por fim, acontece quando os cátions de um fluido são atraídos para a região próxima a uma superfície

argilomineral carregada negativamente e substituem cátions presentes inicialmente na estrutura do sólido (FETTER; BOVING; HEATING, 2017).

Neste trabalho, porém, o termo sorção será utilizado independentemente dos processos descritos anteriormente. A discussão terá como foco a capacidade do solo reter o contaminante, independentemente do tipo de fenômeno ou processo que será estabelecido entre ele e o meio.

A sorção dos compostos orgânicos no solo pode ser reversível, por meio, por exemplo, de interações físicas, mas também pode ser resistente, quando há adsorção altamente favorável. Mesmo nos casos reversíveis, compostos hidrofóbicos podem migrar para regiões menos acessíveis das partículas sólidas, como seus microporos, e para a matéria orgânica, regiões em que sua dessorção fica dificultada (LUTHY et al., 1997; MAGALHÃES, 2020).

A sorção pode ser determinada experimentalmente medindo-se quanto de um soluto pode ser sorvido por um determinado sedimento, solo ou tipo de rocha. A capacidade de sorção de um sólido é função da concentração do soluto na corrente fluida. Os resultados do experimento são plotados em um gráfico de isoterma de sorção de equilíbrio. Limousin et al. (2007) e Matott et al. (2015) fornecem revisões abrangentes a respeito de isotermas de sorção de equilíbrio e modelos cinéticos.

Dentre as diversas formas de isotermas, a linear e a de Freundlich são as mais aplicadas em questões ambientais (FETTER; BOVING; HEATING, 2017) e podem ser obtidas a partir das Equações 6.3 e 6.4, respectivamente.

$$q_{e,i} = K_D C_{e,i} \quad (\text{linear}) \quad (6.3)$$

$$q_{e,i} = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Freundlich}) \quad (6.4)$$

Onde $q_{e,i}$ (mg.g^{-1}) é a quantidade de massa do composto i sorvido no solo; $C_{e,i}$ (mg.L^{-1}) é concentração aquosa de i no equilíbrio; K_D é o coeficiente de distribuição de sorção para o modelo linear obtido a partir da inclinação da curva (LIMOUSIN et al., 2007); K_F (L.g^{-1}) é o coeficiente de distribuição de Freundlich e n é uma constante empírica usada como um indicador de heterogeneidade da superfície, e descreve a curvatura da isoterma.

Para situações em que não há dados experimentais para o cálculo do K_D , esse parâmetro pode ser obtido por meio de concentrações da substância química de interesse (SQI) sorvida no solo (C_s) e a concentração desta SQI dissolvida na água subterrânea (C_w), conforme a Equação 6.5. Neste estudo, C_w foram obtidas através de análises químicas de amostras coletadas em poços de monitoramento.

$$K_D = C_s/C_e \quad (6.5)$$

Ainda, como o K_D é uma função do caráter hidrofóbico do composto orgânico e da quantidade de matéria orgânica presente no solo, o mesmo pode ser obtido pela Equação 6.6 (KARICKHOFF et al., 1979; SCHWARZENBACH, WESLTALL, 1981).

$$K_D = K_{oc}f_{oc} \quad (6.6)$$

Onde f_{oc} é a fração de carbono orgânico do solo e K_{oc} ($L.g^{-1}$) é o coeficiente de carbono orgânico solo-água.

O fenômeno de sorção causa um retardamento no transporte dos contaminantes no aquífero, fazendo com que suas taxas de migração sejam menores que a velocidade de escoamento da água subterrânea (AATDF, 1997; MAGALHÃES 2020). A razão entre a velocidade da água subterrânea e a velocidade do contaminante pode ser caracterizada pelo coeficiente de retardamento (R), parâmetro que descreve a interação entre o contaminante e o solo, sendo, portanto, um valor adimensional específico do local, estimado através da Equação 6.7 (PARKER.CHERRY;CHAPMAN (2004) .

$$R = 1 + \left[\frac{\rho}{\phi} \right] K_D \quad (6.7)$$

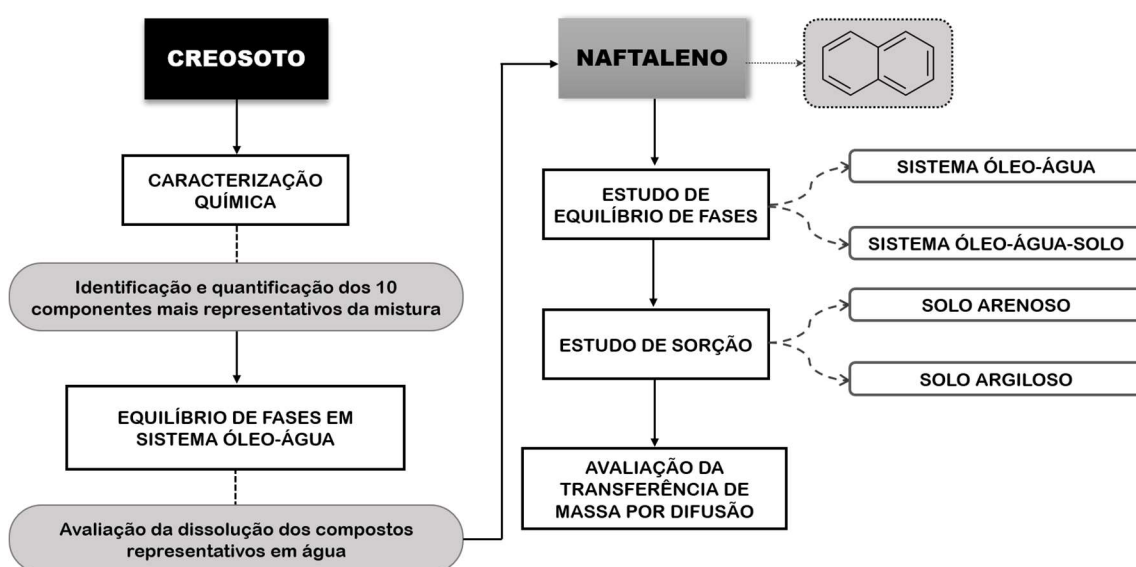
Onde ρ $g.cm^{-3}$ é densidade do solo úmido, ϕ (adimensional) é a porosidade total do solo e K_D ($L.g^{-1}$) é o coeficiente de distribuição.

Dessa forma, conhecer as propriedades de sorção e dessorção dos contaminantes é essencial para entender suas características de migração. E assim, a partir do estudo da disponibilidade dos HPA em subsuperfície, é possível realizar uma melhor estimativa dos riscos à saúde humana e/ou ecológicos que podem advir da contaminação, além de auxiliar na posterior seleção das técnicas de remediação para a área (BARNIER et al., 2014).

6.3. Materiais e métodos

A Figura 6.1 apresenta um resumo do método aplicado neste capítulo. Primeiramente, buscou-se caracterizar o creosoto da área de estudo quanto à sua composição química, além de avaliar, dentre os compostos mais representativos da mistura, aqueles que teriam o potencial de serem encontrados em fase dissolvida. O naftaleno, HPA de baixo peso molecular, foi selecionado para dar continuidade ao estudo mais detalhado de particionamento. Logo, a segunda parte do estudo consistiu em monitorar o naftaleno, advindo do creosoto, em ensaios de dissolução, sorção e difusão. Os detalhes de cada experimento serão abordados nos tópicos a seguir.

Figura 6.1. Resumo esquematizado do método aplicado.



Fonte: Autoria própria.

6.3.1. Caracterização química do creosoto da área de estudo

A caracterização física do creosoto foi realizada com o próprio óleo, coletado na área de estudo, como descrito no Capítulo 4. Neste capítulo será apresentada a caracterização química do contaminante encontrado na área de estudo.

A caracterização se deu pela análise química do creosoto, através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS, modelo QP2010 Plus, Shimadzu), do Laboratório Dempster do Departamento de Engenharia

Química (Escola Politécnica -USP). As amostras foram preparadas a partir da diluição do óleo em diclorometano (DCM), na proporção 1:1000, em triplicata.

A avaliação quantitativa foi realizada apenas para compostos selecionados nesse trabalho, pois foram aqueles que apresentaram histórico de ocorrência no solo e/ou água subterrânea da área de estudo. As massas destes compostos no creosoto foram determinadas a partir das concentrações obtidas e, uma vez conhecida a massa de óleo utilizada nas diluições com DCM, foi possível identificar a massa correspondente aos demais compostos, denominados de “grupo não quantificado” (GNQ). Desse modo, a fração mássica de cada composto de interesse foi calculada, utilizando como base trabalhos anteriores com o creosoto da área de estudo (ARANHA et al., 2020) e da literatura (FORSEY, 2004).

Então, a fração molar de cada composto foi calculada a partir dos valores de fração mássica e massa molar, conforme discutido por Aranha et al. (2020). A solubilidade do composto sólido puro e propriedades individuais dos compostos foram obtidas segundo Mackay et al. (2006). A solubilidade líquida foi determinada segundo a Equação 6.2 e, em seguida, a solubilidade efetiva foi calculada, a partir da Equação 6.3.

6.3.1.1. Particionamento de compostos orgânicos em equilíbrio de fases DNAPL e dissolvida

Para avaliar o particionamento dos compostos HPA e dibenzofurano presentes no creosoto (fase orgânica) para a fase aquosa (dissolvido na água), os ensaios de equilíbrio de fases foram realizados para três proporções volumétricas de óleo/água deionizada, conforme a seguinte relação: 0,06, 0,52 e 1,0. Deste modo, sistemas heterogêneos bifásicos compostos de uma fase aquosa e uma fase orgânica foram preparados e avaliados. Na fase aquosa estarão dissolvidos os compostos solúveis do creosoto, nas condições experimentais avaliadas; e na fase orgânica, estarão os compostos remanescentes do próprio óleo.

O preparo das amostras se deu pela adição, primeiramente, do creosoto em *vials* de 40 mL, e na sequência a água deionizada foi adicionada. Os líquidos nos *vials* foram então submetidos à agitação, em agitador mecânico, por 24 h. Em seguida,

foram deixados em repouso por mais 24 h. Após, então, os *vials* foram centrifugados por 20 minutos a 1500 rpm, para garantir a separação das fases. Amostras do sobrenadante (fase aquosa) e do creosoto foram retiradas, com o uso de seringa, e analisadas por GC-MS.

Os ensaios foram feitos em triplicata e tanto a fase orgânica (creosoto) quanto a fase aquosa (dissolvido na água) foram analisados.

A análise da fase orgânica foi realizada após a diluição do creosoto em DCM, na proporção 1:1000, em triplicata. A análise da fase aquosa foi precedida de uma extração líquido-líquido com DCM, baseado no método 3510C (US EPA, 1996). Um volume de 5 mL da fase aquosa foi transferido para um funil de separação. Em seguida, adicionou-se 6 mL de DCM e a mistura foi cuidadosamente agitada. A fase orgânica foi então filtrada em funil de vidro com lã de vidro e sulfato de sódio anidro (agente secante). Por fim, o volume de amostra filtrada foi quantificado, coletado e analisado.

6.3.1.2. *Parâmetros da cromatografia gasosa (GC-MS)*

As análises químicas foram realizadas no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS, modelo QP2010 Plus, Shimadzu) do Laboratório Dempster do Departamento de Engenharia Química (Escola Politécnica), com base no método USEPA 8270C. Um volume de 2 μL de amostra foi injetado no modo *splitless* em uma coluna capilar DB5MS de 0,25 mm \times 30 m de comprimento com uma espessura de filme de fase estacionária de 0,25 μm . Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante (velocidade linear de 48,1 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e vazão na coluna de 1,78 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A temperatura de injeção foi de 280 $^{\circ}\text{C}$ e a pressão de entrada de 100 kPa, já a temperatura do forno foi de 40 a 320 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, onde o tempo total de corrida foi 34 min.

A análise qualitativa foi realizada através da avaliação do espectro de massa, com base nos dados da biblioteca do GC-MS, tempo de retenção e o padrão de fragmentação. A quantificação dos compostos de interesse foi realizada utilizando padronização externa. Assim, curvas de calibração de seis pontos para cada componente individual foram obtidas, por meio de um padrão de calibração de

compostos orgânicos semi-voláteis (Absolute Standard, Inc.). As curvas de calibração estão apresentadas no Apêndice 2.

6.3.2. Estudo do particionamento do naftaleno

O naftaleno (NAP) é um dos compostos que foi identificado no creosoto em diversos estudos (NYLUND et al., 1992; FORSEY, 2004; SCHER et al., 2016, ARANHA et al., 2020). Dentre os HPA constituintes do creosoto, o NAP é o que tem maior solubilidade (31 mg.L^{-1}). Assim, um estudo mais detalhado acerca deste composto foi realizado nesta pesquisa, com ensaios de dissolução e transferência de massa a partir do creosoto e sorção de NAP a partir de soluções aquosas.

6.3.2.1. Dissolução do Naftaleno

Para compreender a dissolução do NAP em água, a partir do creosoto, foram realizados dois tipos de ensaios: i – sistema binário: creosoto e água deionizada (Figura 6.2a); ii – sistema trifásico: creosoto, água deionizada e solo arenoso (Figura 6.2b). No ensaio ii, as proporções de creosoto e água variaram, como no sistema bifásico, mas a massa de solo foi mantida constante nos ensaios, sendo igual a $14,8003 \pm 0,002 \text{ g}$. A relação das amostras é apresentada na Tabela 6.1.

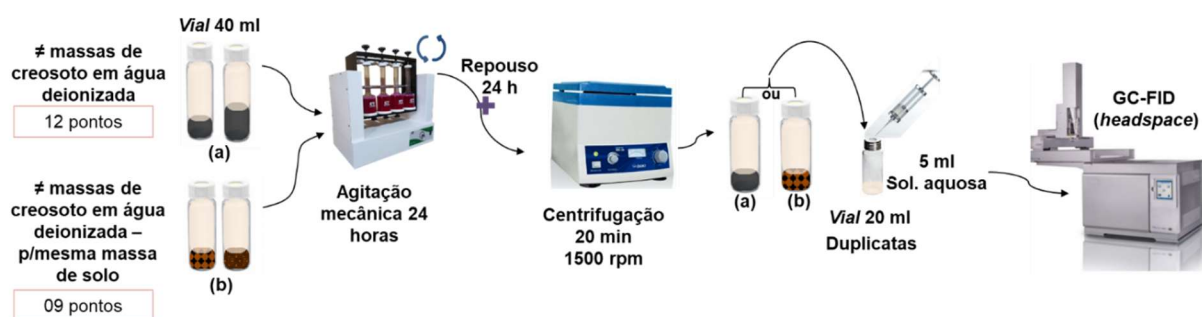
Os líquidos e sólido foram colocados em *vials* de 40 mL. Os *vials* foram agitados durante 24 h e deixados em repouso por mais 24 h, semelhante ao procedimento realizado nos ensaios de particionamento dos HPA descrito no item 6.3.1.1. Após 48 h, então, os *vials* foram centrifugados por 20 minutos a 1500 rpm, para garantir a separação das fases. Amostras de 5ml do sobrenadante (fase aquosa) e do creosoto foram retiradas, com o uso de seringa, e colocadas em *vial* de 20 mL, apropriado para análise de *headspace*, e analisado em cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. As amostras foram realizadas em duplicatas.

Tabela 6.1. Matriz de ensaios de dissolução do naftaleno, a partir do creosoto, para dois sistemas diferentes: i) creosoto e água; ii) creosoto, água e solo arenoso.

Sistema: creosoto e água			Sistema: creosoto, água e solo		
Ensaio	Relação volumétrica creosoto/água (mL.mL ⁻¹)	Análise da fase aquosa	Ensaio	Relação volumétrica creosoto/água (mL.mL ⁻¹)	Análise da fase aquosa
A-20	0.8266	GC-FID e TOC	S -10	0.1538	GC-FID e TOC
A-19	0.3002	GC-FID e TOC	S-9	0.1167	GC-FID
A-18	0.1063	GC-FID	S-8	0.0883	GC-FID
A-17	0.0537	GC-FID	OV_SL2_1	0.0045	GC-FID
A-16	0.0229	GC-FID	S-7*	0.0431	GC-FID e TOC
A-15	0.0110	GC-FID e TOC	S-6	0.0239	GC-FID
A-14	0.0053	GC-FID	S-5	0.0096	GC-FID e TOC
A-12	0.0005	GC-FID	S-4	0.0038	GC-FID e TOC
OV-1	0.0046	GC-FID	S-2	0.0008	GC-FID
A-13	0.0044	GC-FID e TOC			
OV2-1	0.0044	GC-FID			
A-11	0.0002	GC-FID e TOC			

Fonte: Autoria própria

Figura 6.2. Metodologia dos experimentos de equilíbrio em batelada realizados para os sistemas a) creosoto e água, e b) creosoto, água e solo.



Fonte: Autoria própria.

6.3.2.1.1. Análise de carbono orgânico total

Amostras da fase aquosa proveniente de ambos os sistemas (i – creosoto e água; ii – creosoto, água e solo arenoso) também foram coletadas para análises de teor de carbono orgânico (TOC), em duplicata. O objetivo destas análises é verificar a

quantidade total de orgânicos que podem estar se particionando para a água. Aproximadamente 10 mL de solução foram colocados em cubetas de vidro para inserir no TOC-VCPH acoplado ao módulo de sólidos SSM-5000A da Shimadzu, no Laboratório Dempster do Departamento de Engenharia Química (Escola Politécnica-USP).

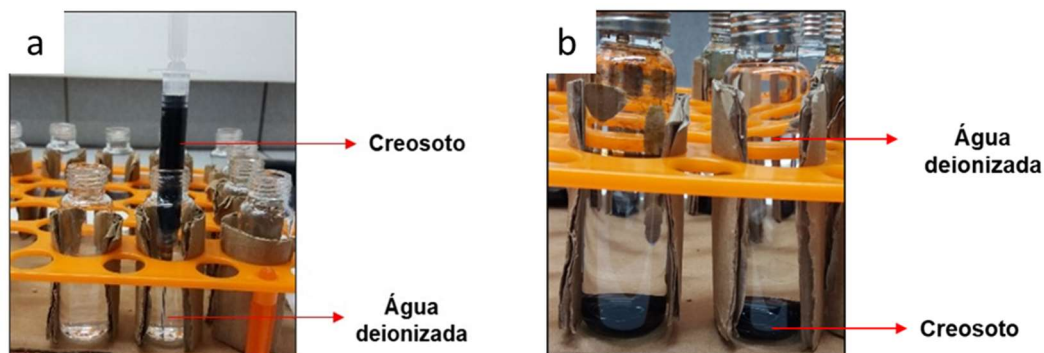
6.3.2.2. *Difusão do naftaleno*

Uma série de experimentos sem agitação mecânica foi realizada, com uma proporção fixa de creosoto/água, para compreender a taxa de transferência de massa difusional do naftaleno entre as duas fases. Assim, cada *vial* de 20 mL foi parcialmente preenchido com água deionizada. Em seguida, com o auxílio de seringa, 1,0 mL de óleo foi lentamente injetado no fundo do frasco (Figura 6.3). Sequencialmente, os *vials* foram então completados com água até seu preenchimento total, com um volume final de água igual a 19 mL.

Um total de 16 frascos foram preenchidos e deixados em repouso dentro de uma caixa escura, isenta de luz, à temperatura de 22 ± 1 °C. Os frascos não foram perturbados, para garantir que a transferência de massa fosse limitada apenas ao transporte por difusão dos compostos orgânicos, em especial do naftaleno, que foi o componente posteriormente analisado. Amostras em duplicatas foram sacrificadas em cada incremento de tempo: 2, 4, 7, 15, 31, 45, 63 e 73 dias.

Uma amostra de 5 mL de fase aquosa foi removida com uma seringa e inserida em um *vial* de 20 mL apropriado para análise de *headspace* por GC-FID, em duplicata. Além disso, o pH e a condutividade elétrica da fase aquosa também foram medidos, utilizando um pHmetro (modelo DM-22, Digimed) e de um condutivímetro (modelo DM-3P, Digimed), respectivamente.

Figura 6.3. Fotos do preparo de amostras para o ensaio de transferência de massa do naftaleno entre as fases orgânica e aquosa, de modo estático, com a) Inserção do creosoto no vial com água deionizada; e b) vials preenchidos com creosoto e água deionizada.



Fonte: Autoria própria.

6.3.2.3. Sorção do naftaleno

Os experimentos de sorção foram realizados em solos arenoso e argiloso da área de estudo. Estes solos representam as unidades da zona saturada da área, onde pode ocorrer a sorção de contaminantes. O solo arenoso foi coletado à profundidade de 4,5 m, e o solo argiloso amostrado à profundidade de 5,5 m.

Inicialmente, a solução dissolvida utilizada nos ensaios de sorção foi obtida a partir de ensaios de equilíbrio de fase orgânica (creosoto) e aquosa (água deionizada). A partir da solução aquosa, foram realizadas diluições em água deionizada em proporções diferentes, com obtenção de diferentes concentrações de NAP. Cada solução foi analisada em GC-FID para determinar as concentrações iniciais de NAP.

Assim, em *vials* de 20 mL, foi adicionado primeiramente o solo (massa de $9,5456 \pm 0,012\text{g}$ para o solo arenoso e $0,3456 \pm 0,017\text{g}$ para o solo argiloso) e depois a solução de NAP, até preencher todo o frasco (sem espaço vazio, ou *headspace*). Os ensaios foram realizados em duplicata. O processo de preparação das amostras (agitação e repouso) foi de 48 h no total. Abdul e Gibson (1986) mostraram que o equilíbrio de sorção para um sistema de solução de HPA em água e solo arenoso foi alcançado dentro 18 h.

Após o tempo determinado, uma amostra de 5 mL da fase aquosa foi retirada e adicionada ao *vial* de 20 mL, apropriado para análise *headspace* por GC-FID, para

obtenção da concentração de NAP no equilíbrio. As isotermas de sorção foram construídas plotando as quantidades sorvidas *versus* concentrações de NAP no equilíbrio. A quantidade de soluto sorvido foi calculada pela diferença de concentração antes e depois do teste, de acordo com Equação 6.8.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (6.8)$$

Onde m (g) é a massa de adsorvente adicionada em um volume V (mL) de uma solução com concentração inicial C_0 (mg.L⁻¹). Quando o equilíbrio de sorção é atingido, tem-se a concentração final do soluto na solução em equilíbrio, C_e (mg.mL⁻¹), e, por fim, calcula-se a capacidade de sorção do adsorvente, q (em massa de adsorvato-mg, por unidade de massa de adsorvente - g).

6.3.2.4. Parâmetros da cromatografia gasosa -GC-FID

As análises de NAP foram realizadas no GC-FID, marca Shimadzu, modelo 2010. Os compostos foram separados em uma coluna capilar RTX (30 m × 0,25 mm, espessura de filme de 0,25 µm) com hélio como gás de arraste (0,75 ml/min), modo split (50:1). As temperaturas da porta do injetor e do detector foram, respectivamente, 150 e 300 °C; A temperatura do forno foi programada para o seguinte: 100°C por 5 min.; 10°C/min. até 210°C, depois 15°C/min. até 260°C mantido por 3 min. As áreas dos picos foram comparadas com áreas de padrão externo de NAP, para determinar as concentrações do composto. Logo, uma curva de calibração de 7 pontos foi obtida através de um padrão externo de naftaleno. A curva de calibração encontra-se no Apêndice 3.

6.4. Resultados e discussões

6.4.1. Caracterização química do creosoto

A caracterização química de uma mistura complexa, como o creosoto, não é uma prática comum nos trabalhos de investigação ambiental. Para a área de estudo, mesmo que o vazamento não tenha sido recente, uma vez que ocorreu há mais de 20 anos, é importante conhecer as propriedades físicas (Capítulo 4) e químicas do

creosoto para entender o seu comportamento no meio poroso. A aplicabilidade deste estudo pode ser reforçada pelo trabalho de Scherr et al. (2016), onde os autores mostraram que compostos de baixo peso molecular permanecem constituintes proeminentes no creosoto, mesmo após décadas de intemperismo.

A caracterização química qualitativa e quantitativa do creosoto é um processo complexo, devido às centenas de compostos presentes nesse óleo. Dentre os estudos que foram realizados com o objetivo de caracterizar os componentes presentes no creosoto, estão o de Morgan et al. (2008), com uso de espectrometria de massa por dessorção à laser (LD-MS), o de Mateus et al. (2010) e o de Gallacher (2017), ambos com uso de cromatografia gás-líquido bidimensional abrangente (GC×GC) aliada ao analisador de massa de tempo de voo (ToF-MS). O estudo de Gallacher et al. (2017) gerou um banco de dados com 1505 compostos detectados, e o de Mateus et al. (2008) detectou 300 compostos, analisando apenas a fração volátil de uma amostra de madeira tratada com creosoto.

Para o creosoto da área de estudo deste trabalho, os resultados das análises qualitativas em amostra diluída do óleo são apresentados na Tabela 6.2. Foram identificados 56 compostos, o que corrobora com os resultados apresentados por Aranha et al. (2020), que analisou o mesmo creosoto em seu estudo. Na Tabela 6.2, estão destacados em **negrito**, ainda, os 10 compostos que foram selecionados para serem avaliados quantitativamente, ou seja, o dibenzofurano (DBZ) e os HPA: naftaleno (NAP), 2-metilnaftaleno (MNAP), acenafteno (ECA), fluoreno (FLU), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PYR) e benzo(a) antraceno (BAA).

Tabela 6.2. Compostos identificados no creosoto da área de estudo, com destaque em negrito daqueles selecionados para a análises quantitativa.

Naftaleno	Heptadecano	9-Metil-antraceno
Benzo[b]tiofeno	9-metil-9H-fluoreno	2-Fenilnaftaleno
Isoquinolina	1,2-dimetilbenzo[e][1]benzofurano	Fluoranteno
2-Metilbenzotiofeno	4-(2-feniletetil)fenol	Dimetil-4-nitroftalato
Indole	9-Fluorenona	Pireno
2-Metilnaftaleno	1,2,3,4-Tetrahidroantraceno	Benzo[af]fluoranteno
1-Etilnaftaleno	Dibenzotiofeno	4-Azapyrene
2,6-Dimetilnaftaleno	Pentadecano	2,3-Benzofluoreno
Acenafteno	Fenantreno	Pireno, 1-metil-
Hexaclorobenzeno	Acenaftileno	Criseno
2-Metilbifenil	Antraceno	Benzo(a)pirene
1-Isopropenilnaftaleno	Benzo[c]quinolina	Benzo(ghi)perylene
Dibenzofurano	N-Nitrosocarbazol	Antraceno, 9- (2-propenil) -
2,3,6-Trimetilnaftaleno	9-Vinilantraceno	Benzantraceno
Fluoreno	2-Metilhexadecano	Benzo(k)fluoranteno
4-Metildibenzofurano	2-Metilfenantreno	Benzo [b] nafto [2,1-d] tiofeno
9H-fluoreno-9-ol	1a, 9b-di-hidro-1H-ciclopropa[1]fenantreno	Benzo [c] fenantreno
9,10-dihidroantraceno	4H-ciclopenta [def] fenantreno	Benzo [a] antraceno
Trifenileno	Perileno	

Fonte: Autoria própria

Os 10 compostos selecionados representam, aproximadamente, 42% da massa total do creosoto, cujas frações mássicas estão apresentadas na Tabela 6.3. Lee et al. (1992) e Shafieiyoun e Thomson (2018) também identificaram cerca de 40% da massa dos constituintes quantificáveis do creosoto em seus estudos. Os demais compostos não quantificados, denominados de GNQ, apresentam maior peso molecular e baixa solubilidade. Então, assumiu-se uma massa molar média de 200 g.mol⁻¹ para o GNQ (Tabela 6.3). Essa é uma consideração razoável e necessária para a resolução dos demais cálculos. A mesma aproximação foi realizada por Forsey (2004) e Aranha et al. (2020), para a caracterização de creosoto em seus estudos. Esse valor foi aplicado para calcular as frações molares e, então, realizar a estimativa da solubilidade efetiva dos constituintes do óleo. O composto predominante no creosoto da área de estudo, em massa, é o PHE. Resultados similares também foram observados por Nylund et al. (1992) e Aranha et al. (2020).

Tabela 6.3. Compostos detectados no creosoto da área de estudo e selecionados para análise quantitativa e respectivas propriedades químicas.

Composto	m_i (mg)	w (%)	MM^a (g.mol ⁻¹)	x_n	T_f^a (K)	C_s^a (mg.L ⁻¹)	C_L^a (mg.L ⁻¹)	C_{ef} (mg.L ⁻¹)
Naftaleno	0,89	3,58	128,17	0,05	353,35	31,70	111,64	5,80
2-Metilnaftaleno	1,04	4,18	142,20	0,06	307,75	25,40	31,62	1,73
Acenafteno	1,11	4,47	154,21	0,05	366,15	3,90	18,53	1,00
Dibenzofurano	1,01	4,08	168,20	0,05	359,65	3,10	12,60	0,57
Fluoreno	0,88	3,53	166,22	0,04	387,91	1,69	15,34	0,61
Fenantreno	2,39	9,66	178,23	0,10	372,15	1,10	6,98	0,70
Antraceno	0,30	1,19	178,23	0,01	489,15	0,05	5,46	0,07
Fluoranteno	1,49	6,01	202,26	0,06	383,35	0,26	1,82	0,10
Pireno	1,19	4,80	202,26	0,04	423,77	0,13	2,46	0,11
Benz(a)antraceno	0,22	0,91	228,29	0,01	429,15	0,01	0,22	0,00

W – fração mássica; MM – massa molar; T_f – temperatura de fusão; C_s – solubilidade aquosa do componente sólido puro; C_L – solubilidade aquosa do componente líquido puro; C_{ef} – solubilidade efetiva.

^aMackay et al. (2006)

Fonte: Autoria própria

A fim de compreender o potencial de dissolução dos compostos quantificados (Tabela 6.3), ou seja, o particionamento deles para fase aquosa, ensaios de creosoto e água em diferentes proporções volumétricas (0,06 0,52, 1,0) foram avaliados. Na Tabela 6.4 estão elucidados os resultados das concentrações aquosas dos compostos no equilíbrio, obtidas experimentalmente e estimadas pela lei de Raoult.

Tabela 6.4. Concentrações aquosas de compostos do creosoto obtidos em ensaios para diferentes proporções volumétricas creosoto/água.

Compostos	Concentração aquosa (mg.L ⁻¹)			
	Ideal ^a	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
		Experimental	Experimental	Experimental
Naftaleno	5,49	13,19	16,82	7,67
2-Metilnaftaleno	1,56	8,46	7,41	4,56
Acenafteno	0,96	3,02	2,18	2,00
Dibenzofurano	0,51	2,61	1,66	2,46
Fluoreno	0,50	1,92	1,83	1,90
Fenantreno	0,60	2,20	2,09	2,03
Antraceno	0,04	2,76	1,43	2,83
Fluoranteno	0,10	0,85	0,37	0,76
Pireno	0,10	4,58	0,86	1,71
Benz(a)antraceno	0,00	4,17	2,17	3,94

Fonte: Autoria própria.

Neste trabalho, a análise do particionamento do creosoto para a fase aquosa mostra que o naftaleno e acenafteno são os compostos que apresentam melhor correlação entre os resultados obtidos experimentalmente e os resultados calculados através da Lei de Raoult (ideal), em um fator aproximado de 2,3 e 2,5, respectivamente (Tabela 6.4). Este fator corresponde ao quociente da divisão do valor experimental sobre o valor ideal. Estes resultados corroboram com os de Shafieiyoun e Thomson (2018), que obtiveram para o NAP o um fator de 2,8 e para o ECA um fator de 4,5.

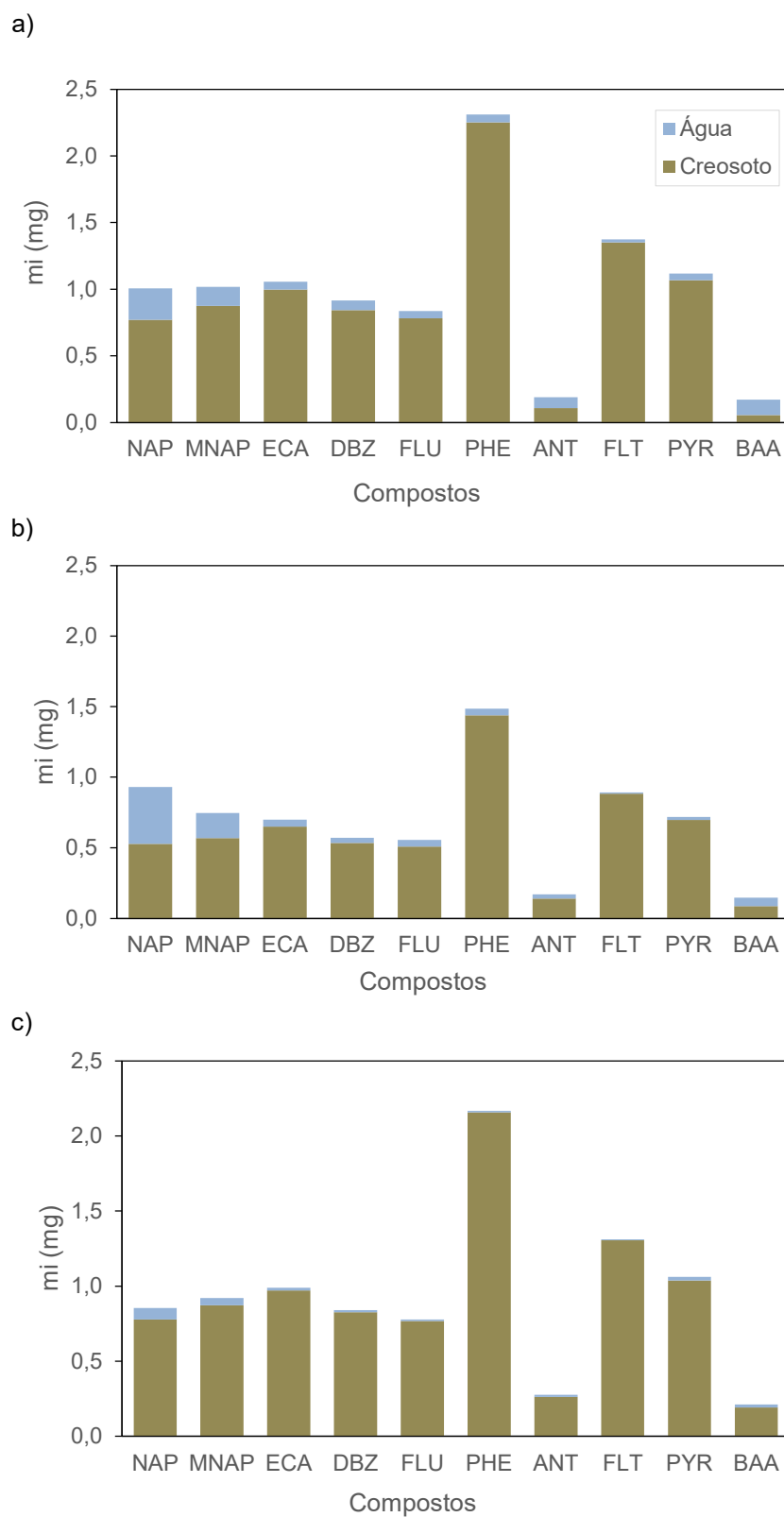
O benzo(a)antraceno é o composto que mais se distanciou do resultado ideal. Como apresentado aqui e nas referências citadas, é possível verificar que o particionamento de compostos como BAA e ANT, quando presentes em misturas complexas, podem resultar em um desvio considerável da idealidade. Ou seja, alguns HPA não podem ser modelados assumindo-se um comportamento ideal através da aplicação da Lei de Raoult, cujas premissas consideram que as interações moleculares são equivalentes às de um líquido orgânico puro.

De acordo com Priddle e MacQuarrie (1994) e Wehrer et al. (2013), para um DNAPL composto por espécies quimicamente semelhantes, como o creosoto, a solubilidade aquosa de um único composto na mistura pode ser calculada pela Lei de Raoult. No entanto, conforme os resultados obtidos neste estudo, no caso do creosoto, uma mistura complexa, mesmo que tenha componentes estruturalmente semelhantes, nem sempre é possível supor que é uma mistura ideal, assim, como também já discutido por (KHACHIKIAN e HARMON, 2000). Miller et al. (1985) relataram que o comportamento não ideal aumentará quando o tamanho molecular dos componentes for maior que o octanol , e Banerjee (1984) indicou que a presença de moléculas diferentes em misturas orgânicas resultou em desvio do comportamento ideal.

A Figura 6.4 mostra como as massas dos compostos selecionados ficaram distribuídas, após o ensaio de dissolução, entre as duas diferentes fases (orgânica, i.e., creosoto, e aquosa). A Figura 6.5 ilustra um exemplo de cromatograma da fase orgânica (creosoto), referente ao ensaio com a proporção de creosoto:água igual a 1,0, onde todos compostos considerados no estudo de dissolução estão representados nesta figura. O NAP é o composto que mais se particiona para a água em todas as proporções creosoto/água analisadas. Esse resultado é esperado, por

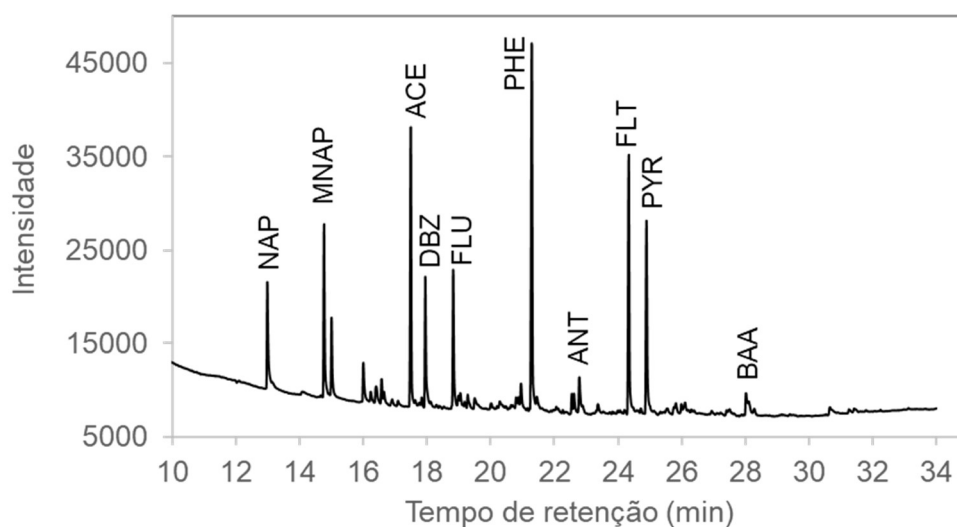
ser o composto com maior solubilidade dentre os HPA (Tabela 6.3). O segundo composto com maior massa na fase aquosa é o 2-metilnaftaleno. De forma geral, o particionamento entre as duas fases foi compatível com o esperado para todos os compostos, onde as maiores massas encontradas na água são referentes aos compostos mais solúveis, enquanto para os demais, a maior quantidade de massa foi observada na fase orgânica.

Figura 6.4. Particionamento dos compostos entre fase orgânica (creosoto) e aquosa para as proporções de (a) 1,0; (b) 0,5; (c) 0,06..



Fonte: Autoria própria

Figura 6.5. Cromatograma obtido da análise no GC-MS da fase orgânica da proporção creosoto:água igual a 1,0,



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 6.5 apresenta as frações mássicas para os 10 compostos analisados no creosoto durante o estudo do seu particionamento para a fase aquosa, assim como a fração mássica para os mesmos compostos no creosoto puro. É possível perceber que, para todas as proporções avaliadas, as frações mássicas se mantiveram próximas e, como esperado, compatíveis com o resultado encontrado para os compostos no creosoto puro.

Tabela 6.5. Frações mássicas para os compostos no creosoto puro em comparação com os resultados obtidos para a fase orgânica (creosoto), após o particionamento em fase aquosa.

Compostos	Frações mássicas (w %)			
	Creosoto puro	Proporção		
		Ensaio 1 (0,06) Óleo 1	Ensaio 2 (0,5) Óleo 2	Ensaio 3 (1,0) Óleo 3
Naftaleno	3,58	3,46	3,53	3,39
2-Metilnaftaleno	4,18	3,88	3,82	3,85
Acenafteno	4,47	4,32	4,36	4,39
Dibenzofurano	4,08	3,67	3,58	3,71
Fluoreno	3,53	3,41	3,41	3,44
Fenantreno	9,66	9,59	9,66	9,92
Antraceno	1,19	1,17	0,94	0,47
Fluoranteno	6,01	5,80	5,92	5,95
Pireno	4,80	4,61	4,67	4,70
Benz(a)antraceno	0,91	0,85	0,58	0,24

Fonte: Autoria própria

Os resultados mostrados são importantes para que se tenha atenção nas análises de áreas contaminadas com creosoto. Este óleo tem um efeito significativo na transferência de contaminantes para a água subterrânea, que pode afetar a eficiência das técnicas de remediação, principalmente aquelas que fazem uso de tratamentos químicos e biológicos. A descrição da transferência na fase aquosa de componentes orgânicos específicos e relativamente solúveis deve, portanto, levar em conta o comportamento não ideal do creosoto para compostos com cadeias mais longas que o naftaleno, as características da fase aquosa (força iônica, em particular) e a evolução no tempo das características das fases e interface DNAPL-água.

6.4.2. Particionamento do naftaleno

Como mostrado nos resultados anteriores, o naftaleno (NAP) é o composto presente no creosoto que mais se particiona para a água. Este composto também é o mais volátil, como mostrado por Aranha et al. (2020), além de ser classificado como possivelmente cancerígeno para humanos (Grupo 2B), de acordo com IARC (2002). Assim, um estudo mais detalhado sobre como ocorre o particionamento do NAP é importante, para entender quais são as concentrações máximas que se pode esperar

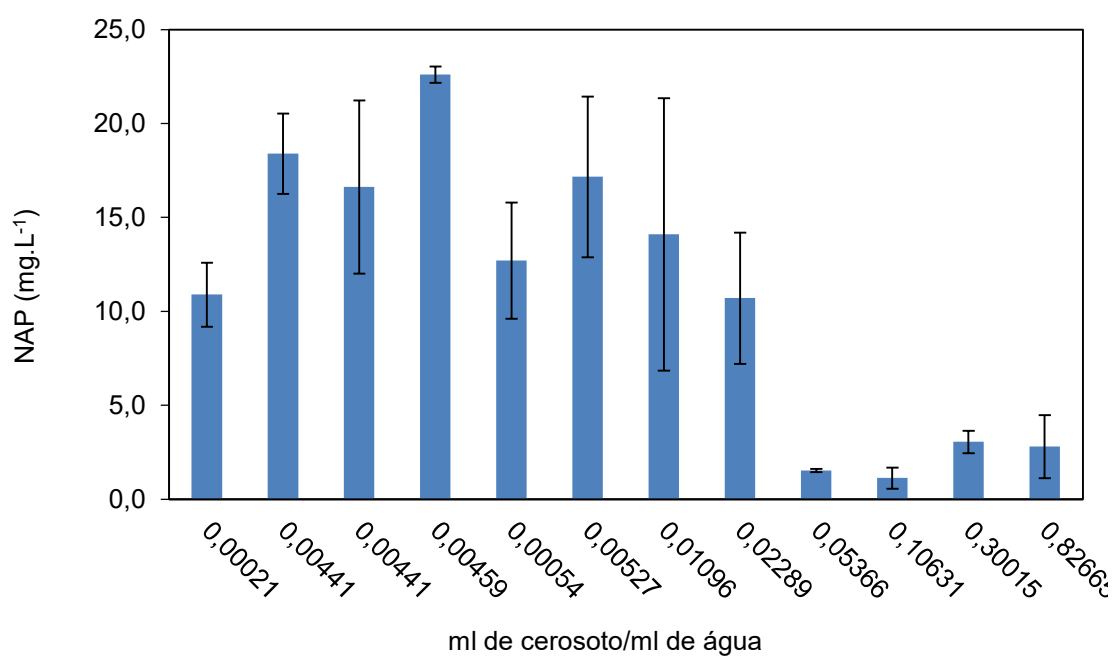
deste composto em um meio onde há fase separada (residual ou livre) de creosoto abaixo do nível d'água.

As concentrações aquosas obtidas nos ensaios em batelada, realizados após agitação das amostras, referem-se às solubilidades atingidas pelo NAP presente no creosoto da área de estudo. As concentrações de NAP para os sistemas bifásicos creosoto/água e trifásicos solo/creosoto/água ficaram abaixo da solubilidade do composto puro (Figura 6.6). O sistema com solo apresentou maior concentração aquosa de NAP ($26,39 \text{ mg.L}^{-1}$) em comparação ao sistema sem sólido ($20,37 \text{ mg.L}^{-1}$). É possível que, no sistema trifásico, parte do naftaleno tenha sorvido no solo e ficado menos disponível na fase dissolvida.

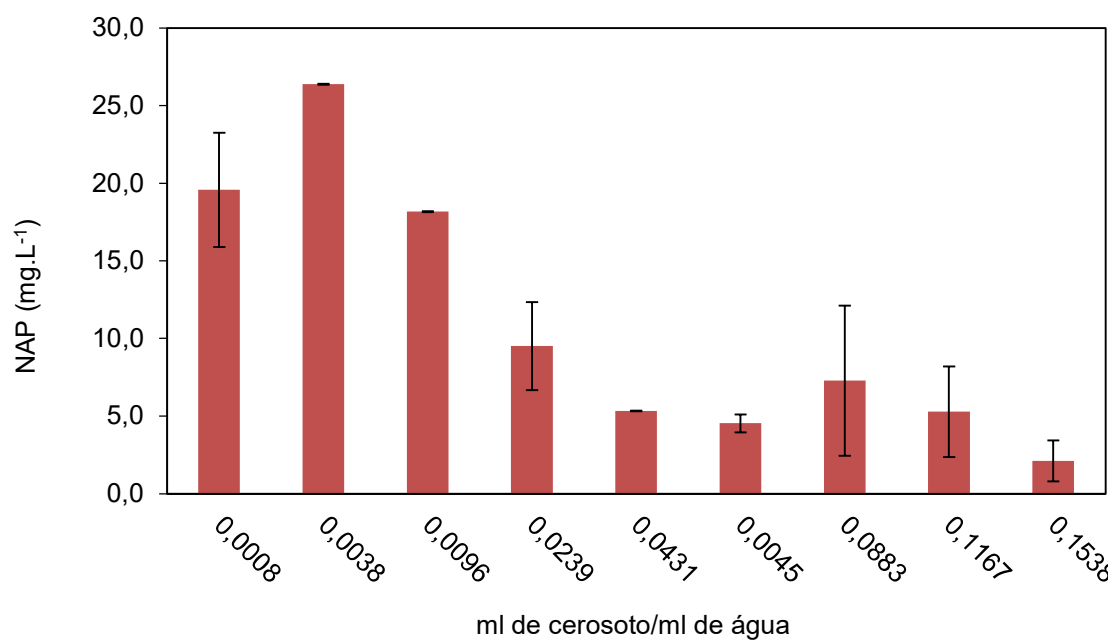
Observa-se, também, que as concentrações de NAP em ambos os sistemas tendem a diminuir à medida que a quantidade de creosoto aumenta em relação à água, como mostrado na Figura 6.6. Este comportamento pode se dar ao fato de que, quando se tem mais creosoto, há concorrência de compostos mais solúveis que naftaleno, uma vez que o DNAPL apresenta centenas de constituintes e muitos deles, não foram identificados aqui. Ou seja, as frações molares destes compostos no sistema bifásico aumentam, aumentando sua concentração de alimentação, o que faz com que a seletividade do sistema mude, bem como a partição destes compostos. Assim, ensaios de TOC líquido também foram realizados, para verificar o comportamento do NAP dissolvido em água a partir das diferentes proporções estudadas, e os resultados são mostrados nas Figuras 6.7. No TOC, observa-se que há um aumento no teor de carbono orgânico, enquanto a concentração de NAP diminui. Um dos compostos não identificados nas análises, é o fenol, que é solúvel em água, e presente no creosoto como já relatado por Forsey (2004).

Figura 6.6. Concentrações aquosas do naftaleno nos sistemas A) bifásico: creosoto/ água, e B) trifásico: solo/creosoto/água.

a)



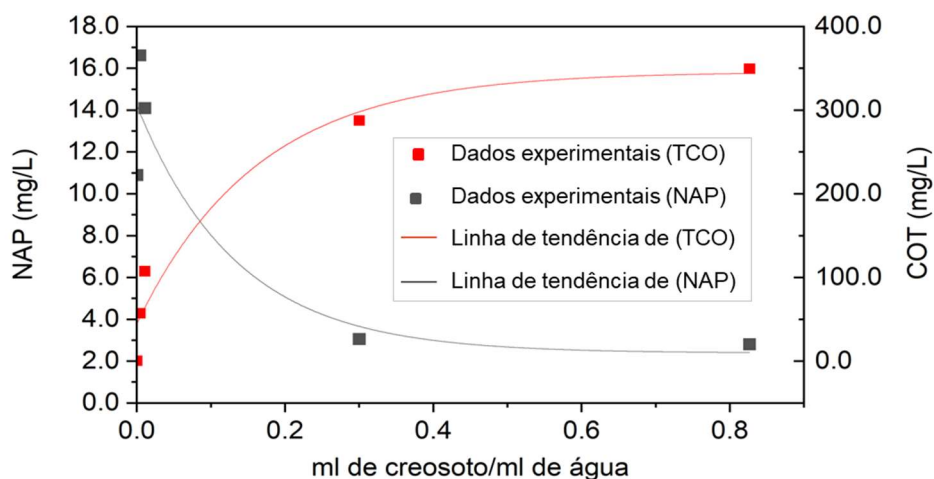
b)



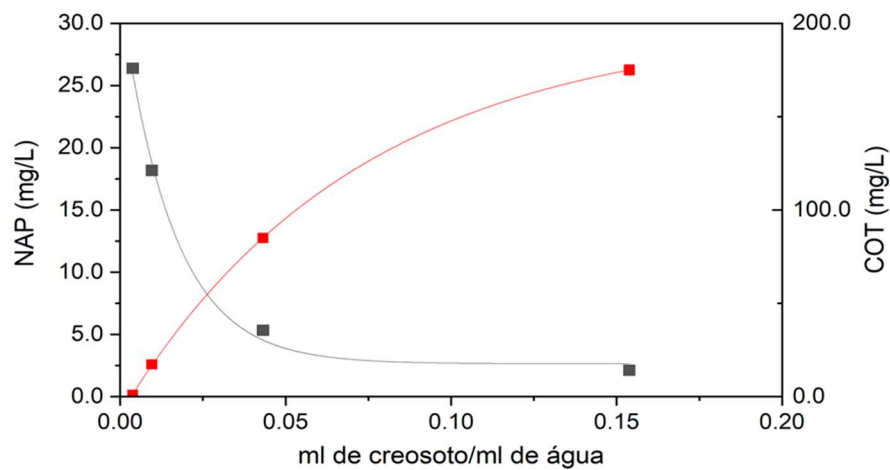
Fonte: Autoria própria

Figura 6.7. Concentrações aquosas do naftaleno comparadas as concentrações de teor de carbono orgânico nos sistemas a) bifásico: creosoto/ água, e b) Trifásico solo/creosoto/água.

a)



b)



Fonte: Autoria própria

6.4.3. Transferência de massa por difusão do Naftaleno

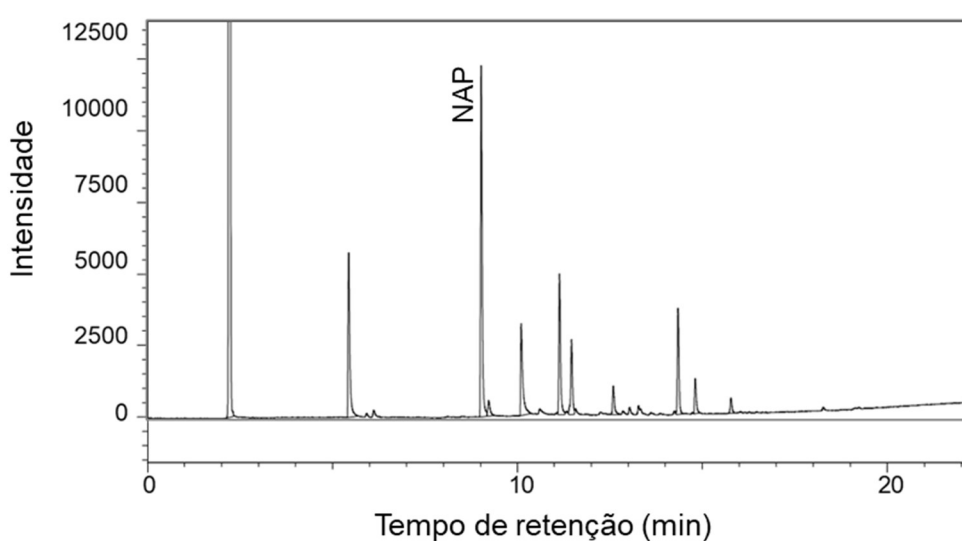
Experimentos para avaliar a transferência de massa do naftaleno por difusão em modo estático (repouso) foi conduzido com análises da fase aquosa por um período de 73 dias. O valor médio de pH obtido na fase aquosa em todos os pontos de análise foi de $5,7 \pm 0,05$ e manteve-se constante até o último dia de análise. A água deionizada apresentou pH igual a 6,7. A condutividade elétrica passou de $3,07 \mu\text{S}/\text{cm}$,

na água deionizada, para $12,3 \pm 0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$, na fase dissolvida, ao fim dos 73 dias de ensaio. Ao longo dos dias, as amostras foram mantidas à temperatura constante de $22 \text{ }^\circ\text{C}$, e não foi observada qualquer alteração física (cor e/ou formação de precipitados). Um exemplo de cromatograma do GC-FID, referente ao último ponto de difusão (73 dias), é ilustrado na Figura 6.8, onde mostra o tempo de retenção do NAP em 9,0 min.

A curva das concentrações de naftaleno particionado para a fase aquosa a partir do creosoto, em função do tempo, é apresentada na Figura 6.9. A dissolução do NAP em água manifestou-se com o aumento inicial das concentrações da fase dissolvida até o 7º dia (Figura 6.9), atingindo uma concentração de equilíbrio em torno de $26,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ após o 15º dia. A concentração de equilíbrio foi estimada através dos ajustes dos parâmetros realizados no *software* Origin Pro 9.1 utilizando-se o método estatístico de Levenberg-Marquardt.

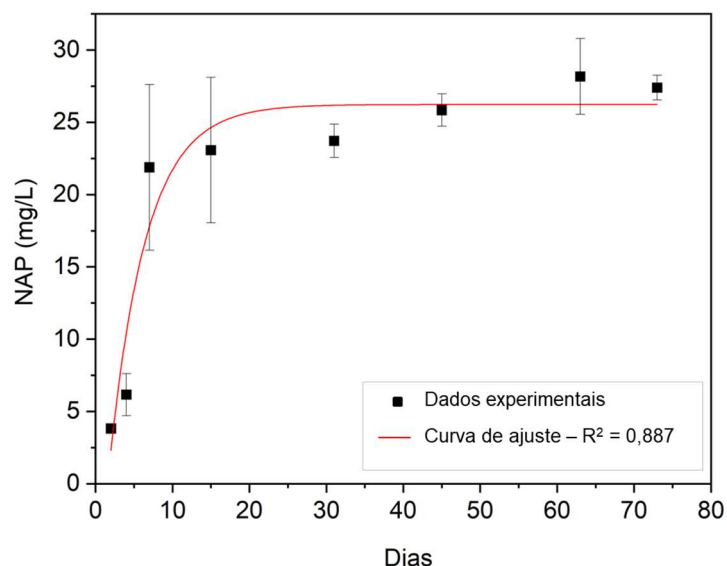
Nota-se que a concentração de equilíbrio é próxima a máxima concentração obtida no sistema solo/creosoto/água ($26,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e pouco acima ao sistema creosoto/água ($20,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ensaios que, por sua vez, foram realizados em modo dinâmico (sob agitação).

Figura 6.8. Cromatograma obtido da análise no GC-FID da fase aquosa referente à amostra do 73º dia.



Fonte: Autoria própria

Figura 6.9. Curva de concentração do naftaleno em função do tempo para observado em experimento de difusão estática.



Fonte: Autoria própria

A maior concentração de naftaleno na fase dissolvida detectada na área estudo foi de $11,58 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, menor que as concentrações de equilíbrio obtidas nos experimentos em bancada. A diferença de concentrações pode estar relacionada à distribuição do DNAPL nos poros, onde ocorre desvio de fluxo local com baixas e altas saturações residuais (SHAFIEIYOUN; THOMSON, 2018), além de limitações de transporte por difusão (LUTHY et al., 1993; WEHRER et al., 2013; LEKMINE et al., 2014), que podem impactar a dissolução e que são facilitadas com a agitação mecânica. As limitações do transporte por difusão se devem, provavelmente, à presença de centenas de componentes no creosoto, ao gradiente de concentração do naftaleno no creosoto, à competitividade entre os demais compostos solubilizados na água, e à variabilidade espacial aleatória nas propriedades hidráulicas do aquífero (LEE et al., 1992, ORTIZ et al., 1999).

O balanço de massa da fase dissolvida, usando o modelo de filme estagnado para cada componente orgânico, pode ser descrito conforme a Equação 6.9 (MILLER et al., 1990; SHAFIEIYOUN; THOMSON, 2018):

$$\frac{dC_i^w}{dt} = K_i(C_{eq,i}^w - C_i^w) \quad (6.9)$$

Onde C_i^w é a concentração aquosa, t é o tempo, K_i é o coeficiente de taxa de transferência de massa concentrada ($1/T$). Para determinar o K_i para cada composto, a Equação (6.9) pode ser resolvida analiticamente com a condição inicial especificada como uma concentração aquosa de zero em $t=0$, para produzir:

$$\ln\left(1 - \frac{C_i^w}{C_{eq,i}^w}\right) = K_i t \quad (6.10)$$

Os dados experimentais apresentados na Figura 6.9 foram ajustados à Equação 6.10, e o coeficiente de taxa de transferência de massa concentrada para o naftaleno foi determinada por regressão linear, cujo valor obtido é 0,0952/dia. O K_i foi multiplicado pelo volume aquoso experimental (20 mL) e dividido pela área superficial de DNAPL-água (3,14 cm², igual a área interna do *vial* usado no experimento) para estimar o coeficiente de transferência de massa efetivo (k) que é de 0,73 cm/dia, para o sistema experimental estudado.

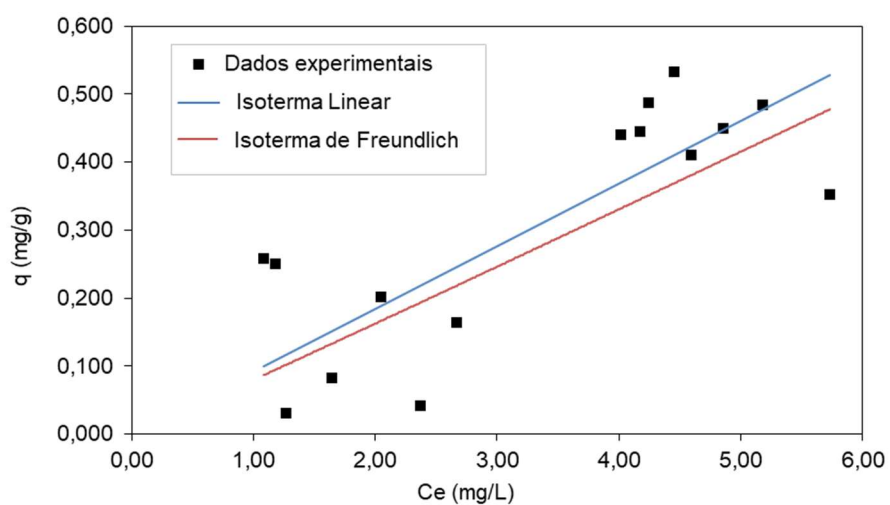
6.4.4. Sorção do naftaleno

Os ensaios de sorção da fase aquosa de naftaleno foram realizados em solos arenoso e argiloso, representantes da zona saturada da área de estudo, e correspondentes às porções transmissivas e de baixo permeabilidade, respectivamente. As características físicas do solo arenoso são mostradas no Capítulo 4, subitem 4.3.2. A amostra argilosa utilizada neste capítulo, foi coletada a 5,5 m de profundidade a montante da contaminação. A distribuição granulométrica obtida nesta amostra é seguinte: argila (53,9%), silte (21,2%) e areia (24,9%). A porosidade total e efetiva foi de 52% e 8,5 %, respectivamente. O teor de carbono orgânico obtido foi de 1,17 g.Kg⁻¹, e 0,65 g.Kg⁻¹ para os solos argilosos e arenosos, respectivamente.

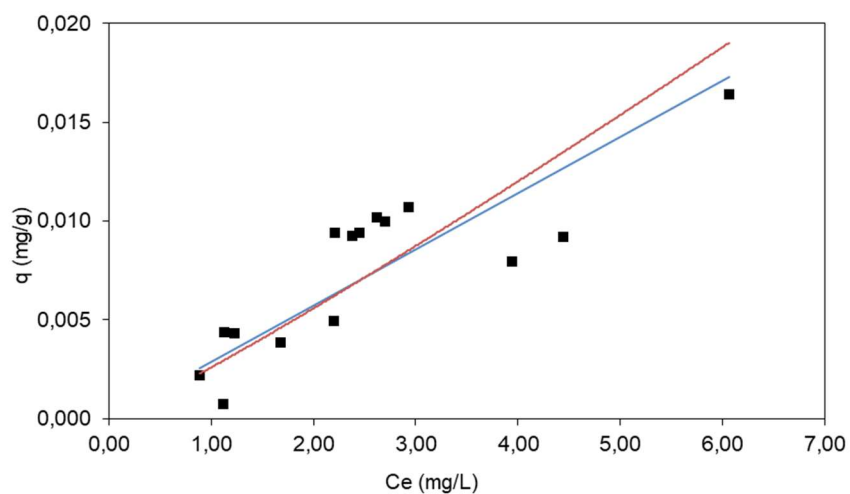
Para analisar a sorção do naftaleno nos solos da área de estudo, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de equilíbrio linear e de Freundlich (Figuras 6.10), usando as Equações 6.3 e 6.4, respectivamente. A Tabela 6.6 mostra os parâmetros obtidos através destas análises.

Figura 6.10. Isotermas de sorção do naftaleno pela argila (a) e areia (b).

a)



b)



Fonte: Autoria própria

Conforme ilustrado na Figura 6.10, a sorção do naftaleno aumenta com o aumento da concentração na fase aquosa, uma vez que a sorção ocorre não apenas com as partículas sólidas do solo, mas também com a matéria orgânica (KARICKHOFF et al., 1979).

Tabela 6.6. Parâmetros dos modelos lineares e Freundlich na sorção do naftaleno em solos arenoso e argiloso.

Solo	Linear		Freundlich		
	K_D (L.g-1)	R^2	K_f (L.g-1)	1/n	R^2
Argila	0,0920	0,9140	0,0800	1,0240	0,6250
Areia	0,0029	0,9320	0,0026	1,1050	0,7260

Fonte: Autoria própria.

Conforme mostrado na Tabela 6.6., os coeficientes de correlação (R^2) indicam que o modelo linear (R^2 igual a 0,914 e 0,932 para os solos argiloso e arenoso, respectivamente) se ajustou melhor aos dados experimentais, em comparação com o modelo de Freundlich (R^2 igual a 0,625 e 0,726 para os solos argiloso e arenoso, respectivamente). O modelo linear também foi o mais apropriado para descrever a sorção de outros HPA em solos, segundo dados da literatura (KARICKHOFF et al., 1979; LAMICHHANE et al., 2016; ALMOUALLEM et al., 2023). Este resultado é esperado, uma vez que os solos são heterogêneos, ou seja, não possuem 100% de fração argila ou areia, além da variabilidade mineralógica.

Além disso, os valores experimentais de K_{oc} podem ser obtidos pela Equação 6.6, e para fins de comparação, o coeficiente de carbono orgânico pode ser estimado pela correlação proposta por Karickhoff et al. (1979), por meio de coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), conforme a Equação 6.11:

$$\log K_{oc} = -0,346 + 0,9 \log K_{ow} \quad (6.11)$$

Assim, pode-se observar que o K_{oc} de NAP obtido a partir das observações experimentais deste estudo para o solo argiloso (0,79 L.g⁻¹) (Equação 2.6) é da mesma ordem de grandeza que o obtido através da Equação 8, que foi de 0,49 L.g⁻¹ com um Log K_{ow} de 3,37 (Mackay et al., 2006). Para o solo arenoso, o K_{oc} é menor (0,045 L.g-1) e apresenta uma ordem de grandeza inferior.

Os resultados mostram que mesmo a argila não contendo muito carbono orgânico (f_{oc} igual a 0,117 %), a matéria orgânica existente pode ser o principal responsável pela sorção de NAP no solo argiloso, apesar de que argilominerais também podem contribuir para a sorção de HPA hidrofóbicos em solo com baixo teor de carbono orgânico (CAO et al., 2008).

Para o solo arenoso, mesmo que o valor de K_{oc} seja baixo, em relação ao K_{oc} estimado pela Equação 6.11, a sorção é possível devido à presença de argilominerais na fração fina, e a caulinita, identificada no solo arenoso da área de estudo (Capítulo 5), tem boa capacidade de adsorção, como discutido por Li e Wei (2022). Além disso, há interações de NAP com a superfície interior dos microporos de minerais, como o quartzo, através de forças de van der Waals. Essa discussão foi abordada por Sui et al. (2016), em um estudo de adsorção de HPA em sílica. Os resultados do estudo aqui apresentado mostraram, então, que a textura do solo e o teor de carbono orgânico podem ter contribuído para a diferenças dos coeficientes de distribuição entre os solos argiloso e arenoso.

E ainda, conforme Yuan et al. (2010) e Cornelissen et al. (2005), a sorção dos HPA no solo pode ocorrer em duas etapas: (1) não competitiva, onde as espécies ocupam rapidamente alguns sítios de sorção hidrofóbicos de mais fácil acesso, e (2) sorção competitiva, em que os HPA ocupam os locais de difícil acesso, como microporos.

6.5. Conclusões

Neste capítulo, através da caracterização da composição química, confirmou-se que os HPA e o dibenzofurano são os componentes majoritários no creosoto, e correspondem a 42% da sua massa. O fenantreno é composto mais abundante. No entanto, o naftaleno é aquele que mais se particiona para a água e, conseqüentemente, pode apresentar mais riscos à saúde humana e/ou ecológicos.

Mesmo depois de mais de vinte anos de ocorrência do vazamento, o creosoto presente na área de estudo ainda preserva características típicas do DNAPL, como densidade maior que a da água. Além disso, muitos dos compostos químicos encontrados em sua composição eram esperados para um óleo desta natureza, ou

seja, até mesmo compostos de menor peso molecular, como o naftaleno, ainda estão presentes na mistura. Isto imprime que o impacto do intemperismo pode não ter sido tão significativo.

Alguns compostos, quando se comparou às concentrações experimentais com as ideais, pela Lei de Raoult, tiveram um fator maior que 10. Neste sentido, para estes compostos, não é possível realizar a modelagem considerando a mistura como ideal. Para o naftaleno, porém, a relação dos dados experimentais com o ideal está na mesma ordem de grandeza, e considera-se que os cálculos referentes ao seu particionamento podem ser realizados segundo a Lei de Raoult simplificada.

Os resultados dessa pesquisa também representam os primeiros dados experimentais que avaliam a sorção de naftaleno em solos não contaminados, a partir de uma solução aquosa proveniente do equilíbrio creosoto/água. O melhor ajuste aos dados experimentais se deu pela isoterma linear. Isto fornece uma visão preliminar sobre como pode ocorrer a retenção do naftaleno, presente no creosoto, nos solos argiloso e arenoso da área de estudo, a partir dos coeficientes de distribuição calculados (0,092 e 0,0029 L.kg⁻¹). Assim, é possível prever a massa de naftaleno que os solos podem reter.

Referências

AATDF. **Technology Practices Manual for Surfactants and Cosolvents.** Geology and Contaminant Distribution. Houston: CH2M HILL, 1997.

ABDUL, A. S.; GIBSON, T. L. Equilibrium batch experiments with six polycyclic aromatic hydrocarbons and two aquifer materials. **Hazardous waste and hazardous materials**, v. 3, n. 2, p. 125-137. 1986.

ALMOUALLEM, W.; MICHEL, J.; DORGE, S.; JOYEUX, C.; TROUVÉ, G.; LE NOUEN, D. A comparative study of the sorption of O-PAHs and PAHs onto soils to understand their transport in soils and groundwater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 124, p. 61-75, 2023.

ARANHA, R. M.; MAGALHÃES, A. M. V.; MENDES, P. G.; SOARES, R. C. L.; BARBOSA, M. A.; AO NASCIMENTO, C.; CHIAVONE-FILHO, O.; Characterization and Partitioning Behavior of Creosote in Different Matrices: Soil, Water, and Air. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 2020.

BANERJEE, S. Solubility of organic mixtures in water. **Environmental Science and Technology**, v. 18, p. 587–591, 1984.

CAO, J.; GUO, H.; ZHU, H. M.; JIANG, L.; YANG, H. Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption–desorption and mobility of prometryne in soils. **Chemosphere**, v. 70, n. 11, p. 2127-2134, 2008.

KING, M. W. G.; BARKER, J. F. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume - 1. Overview and plume development. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 39, p. 249–279, 1999.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, Ö.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T.; KOELMANS, A. A.; VAN NOORT, P. C. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 18, p. 6881-6895, 2005.

CUSSLER, E. L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**, 2. ed. Cambridge University Press. 1997.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. **Contaminant hydrogeology.** Waveland Press. 663 p. 2017.

FORSEY, Steven. **In situ chemical oxidation of creosote/coal tar residuals: Experimental and numerical investigation.** 2004.

GALLACHER, C.; THOMAS, R.; TAYLOR, C.; LORD, R.; KALIN, R. M. Comprehensive composition of Creosote using comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Chemosphere**, 178, 34-41.2017

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

KHACHIKIAN, C.; HARMON, T.C. Nonaqueous phase liquid dissolution in porous media: current state of knowledge and research needs. **Transp. Porous Media**, 38, pp. 3-28, 2000.

KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, v. 13, n. 3, p. 241-248. 1979.

KING, M. W. G; BARKER, J. F. Migration and natural fate of a coal tar creosote plume: 1. Overview and plume development. **Journal of Contaminant Hydrology**. 1999.

KUEPER, B. H.; WEALTHALL, G. P.; SMITH, J. W. N.; LEHARNE, S. A.; LERNER, D. N. **An illustrated handbook of DNAPL transport and fate in the subsurface**. Environment Agency R&D Publication 133. EA, Bristol. 2003.

LAMICHHANE, S.; KRISHNA, K. B.; SARUKKALIGE, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review. **Chemosphere**, v. 148, p. 336-353, 2016.

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

LEKMINE, G.; BASTOW, T. P.; JOHNSTON, C. D.; DAVIS, G. B. Dissolution of multi-component LNAPL gasolines: The effects of weathering and composition. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 160, p. 1-11, 2014.

LI, Y.; WEI, M. Evaluation on adsorption capacity of low organic matter soil for hydrophobic organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, 107561. 2022.

Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S., Barthes, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied geochemistry**, 22(2), 249-275. 2007.

LION, L. W. **Sorption and transport of polynuclear aromatic hydrocarbons in low-carbon aquifer materials**. Cornell Univ Ithaca NY Dept of Civil and Environmental Engineering. 1990.

LUTHY, R. G.; RAMASWAML, A.; GHOSHAL, S.; MERKELT, W. Interfacial films in coal tar nonaqueous-phase liquid-water systems. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 13, p. 2914–2918, 1993.

LUTHY, R. G.; DZOMBAK, D. A.; PETERS, C. A.; ROY, S. B.; RAMASWAMI, A.; NAKLES, D. V.; NOTT, B. R. Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites: technological challenges. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 6, p. 266A–276A, 1994.

LUTHY, R. G.; AIKEN, G. R.; BRUSSEAU, M. L.; CUNNINGHAM, S. D.; GSCHWEND, P. M.; PIGNATELLO, J. J.; WESTALL, J. C. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 12, p. 3341-3347, 1997.

MACKAY, D.; SHIU, W.Y.; MA, K.-C.; LEE, S.C. **Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals**. 2. ed. CRC Press, Talor & Francis Group. 2006.

MAGALHÃES, V. M. A. **Ensaio de tratabilidade empregando catalisador sintetizado à base de argila em processo oxidativo avançado para remediação de solo com HPAs**. 2020. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

MATEUS, E. P.; ZROSTLÍKOVÁ, J.; RIBEIRO, A. B.; MARRIOTT, P.; & SILVA, M. Análise de resíduos contaminados com creosoto por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC). Uma nova ferramenta analítica para amostras ambientais complexas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, p. 57–68, 2010.

Matott, L. S.; Jiang, Z.; Rabideau, A. J.; Allen-King, R. M. Isotherm ranking and selection using thirteen literature datasets involving hydrophobic organic compounds. **Journal of Contaminant Hydrology**, 177, 93-106. 2015.

MCGREGOR, L. A.; GAUCHOTTE-LINDSAY, C.; DAÉID, N. N.; THOMAS, R.; DALY, P.; KALIN, R. M. Ultra resolution chemical fingerprinting of dense non-aqueous phase liquids from manufactured gas plants by reversed phase comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 29, p. 4755-4763, 2011.

MILLER, M. M.; WASIK, S. P.; HUANG, G. L.; SHIU, W. Y.; MACKAY, D. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 522-529, 1985.

Morgan, T. J.; George, A.; Alvarez, P.; Millan, M.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R. Characterization of molecular mass ranges of two coal tar distillate fractions (creosote and anthracene oils) and aromatic standards by LD-MS, GC-MS, probe-MS and size-exclusion chromatography. **Energy & fuels**, 22(5), 3275-3292. 2008.

MUKHERJI, S.; PETERS, C. A.; WEBER, W. J. Mass transfer of polynuclear aromatic hydrocarbons from complex DNAPL mixtures. **Environmental Science and Technology**, v.31, n. 2, p. 416–423, 1997.

NYLUND, L.; HEIKKILÄ, P.; HÄMEILÄ, M.; PYY, L.; LINNAINMAA, K.; SORSA, M. Genotoxic effects and chemical compositions of four creosotes. **Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, v. 265, n. 2, p. 223-236, 1992.

ORTIZ, E.; KRAATZ, M.; LUTHY, R.G. Organic phase resistance to dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 235–242, 1999.

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

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

SCHERR, K. E.; VASILIEVA, V.; LANTSCHBAUER, W.; NAHOLD, M. Composition and Dissolution of a Migratory, Weathered Coal Tar Creosote DNAPL. **Frontiers in Environmental Science**, v. 4, n. 61, p. 1–10, 2016.

SCHWARZENBACH, R. P.; WESTALL, J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater: Laboratory sorption studies. **Environmental Science and Technology**, v. 15, p. 1360–1367, 1981.

SHAFIEIYOUN, S.; THOMSON, N. R. The role of intra-NAPL diffusion on mass transfer from MGP residuals. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 213, p. 49-61, 2018.

SUI, H.; LI, L.; ZHU, X.; CHEN, D.; WU, G. Modeling the adsorption of PAH mixture in silica nanopores by molecular dynamic simulation combined with machine learning. **Chemosphere**, v. 144, p. 1950-1959, 2016.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method SW846–8270C: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. 1996.

WEHRER, M.; MAI, J.; ATTINGER, S.; TOTSCHKE, K. U. Kinetic control of contaminant release from NAPLs—Information potential of concentration time profiles. **Environmental Pollution**, v. 179, p. 301-314, 2013.

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

YUAN, M.; TONG, S.; ZHAO, S.; JIA, C. Q. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 1115-1120, 2010.

ZHANG, P.; HUANG, S.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. A rapid experimental protocol to determine the desorption resistant fraction of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n 2, p. 1449-1460, 2020.

CAPÍTULO 7. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE CONTAMINANTE EM COMPARTIMENTOS

7.1. Introdução

A caracterização de uma área contaminada com DNAPL, na maioria das vezes, possui limitações e dificuldades. Isso ocorre diante das variações temporais e espaciais das condições hidrogeológicas na área, além da distribuição complexa dos contaminantes entre as fases (KAVANAUGH et al., 2003; SALE et al, 2008). Melhorar a compreensão de como se dá a contaminação no subsolo antes, durante e após qualquer tratamento de remediação é uma necessidade recorrente (STROO et al., 2003). Tanto que, tem-se sempre atuações de órgãos reguladores e desenvolvimento de normas referentes às áreas contaminadas.

Vazamentos de DNAPL, ainda que ocorridos há muitas décadas, podem levar à migração de contaminantes por todos os compartimentos subterrâneos, além da difusão em zonas menos permeáveis (MUTCH; SCOTT; WILSON, 1993; LIPSON; KUEPER; GEFELL, 2005). As técnicas de remediação empregadas para a recuperação dessas áreas, por vezes, não são capazes de remover todo o contaminante presente no meio (SALE; NEWELL, 2011), devido aos processos de dessorção e retrodifusão. Esses processos podem contribuir para o aumento das concentrações dos contaminantes e/ou sua persistência em água subterrânea por muito tempo, além dos níveis aceitáveis (CHAPMAN; PARKER, 2005). Falhas na etapa de investigação e, conseqüentemente, no entendimento do comportamento dos contaminantes em subsuperfície, contribuem para agravar esse cenário.

Essa percepção levou ao desenvolvimento de uma ferramenta denominada de modelo de 14 compartimentos (modelo 14C) (SALE et al, 2008), para auxiliar na caracterização de áreas contaminadas com DNAPL. Este modelo foi desenvolvido pelo programa *Strategic Environmental Research and Development* (SERDP), dos Estados Unidos. O modelo 14C descreve como o contaminante está distribuído nas diferentes fases em subsuperfície. Esta, por sua vez, é dividida em unidades que possuem diferentes características hidráulicas. Assim, é possível avaliar como a

tecnologia de remediação selecionada pode afetar na remoção dos contaminantes em cada unidade hidrogeológica e, assim, analisar a sua eficácia.

Sendo assim, o principal objetivo deste capítulo é apresentar e comparar duas abordagens que descrevem a distribuição da contaminação por creosoto na área de estudo, a saber: (i) abordagem baseada no modelo 14C, a partir da divisão da subsuperfície em unidades; (ii) abordagem baseada nos resultados tanto das análises físico-químicas quanto da caracterização a partir de ferramentas de alta resolução (Capítulos 4, 5 e 6). Não se tem conhecimento dessa aplicação para uma mistura complexa, como o creosoto. Logo, este estudo complementar as informações do modelo conceitual da área, de modo a auxiliar nas tomadas de decisão quanto às soluções para a remoção da contaminação e na determinação de medidas institucionais, durante o processo de gerenciamento da área contaminada.

7.2. Fundamentação bibliográfica

7.2.1. Conceitos e terminologias em áreas contaminadas

Em um processo de gerenciamento de áreas contaminadas (GAC), um conjunto de ações a respeito da identificação, caracterização e remediação da área deve ser desenvolvido (CETESB, 2021a). O modelo conceitual da área (MCA) deve estar presente em todas as etapas do GAC e ser atualizado a cada nova informação obtida (US EPA, 2011). Existem diversos documentos que apresentam diretrizes sobre como elaborar o MCA e quais informações são importantes, tais como normas técnicas nacionais (ABNT NBR 16210/2022, CETESB, 2017 - DD 038/2017C) e internacionais (ASTM E1689, 2020), e demais publicações (ITRC, 2011; U.S.EPA, 2011; USARMY, 2012; NJDEP, 2019).

Durante o GAC e no desenvolvimento do MCA, algumas terminologias são usualmente citadas, conforme disposto pela CETESB (2021a). A seguir, estão aquelas utilizadas neste capítulo:

- **Fonte de contaminação:** é um local onde os contaminantes entraram ou podem entrar em contato com o meio físico. As fontes de contaminação podem ser

classificadas de acordo com o tipo, origem e forma de entrada das substâncias no compartimento do meio ambiente:

- Fonte potencial de contaminação: instalação, equipamento ou material a partir do qual as substâncias químicas de interesses (SQI) podem ser liberadas para um ou mais compartimentos do meio físico;
- Fonte primária de contaminação: instalação, equipamento ou material a partir dos quais as SQI se originam e estão sendo, ou foram, liberadas para um ou mais compartimentos do meio físico. Exemplos de fonte primária de contaminação podem ser um tanque ou uma tubulação com vazamento;
- Fonte secundária de contaminação: meio atingido por SQI provenientes da fonte primária de contaminação, que é capaz de armazenar certa massa dessas substâncias e atuar como fonte de contaminação de outros compartimentos do meio físico. Um exemplo de fonte secundária de contaminação pode ser um solo contaminado por gasolina, o qual pode representar uma fonte de contaminação para a água subterrânea e para o ar da zona não saturada. Exemplos de fontes de contaminação secundárias: presença de fase retida de substância na zona não-saturada; presença de fase livre de gasolina na interface da zona não-saturada e saturada.
- Pluma de contaminação é o espaço nos compartimentos em subsuperfície onde há ocorrência de SQI, que pode provocar riscos acima dos níveis aceitáveis aos bens a proteger da área em avaliação ou na sua vizinhança.

Para o presente estudo, considerou-se que fonte secundária se refere apenas aos locais onde se tem a presença de DNAPL em fase separada (livre e/ou residual). A pluma, por sua vez, consiste na parte da subsuperfície onde se tem SQI dissolvida na água subterrânea, mas não há ocorrência de DNAPL.

Tipicamente, a maior parte da massa de contaminantes em uma área contaminada está localizada na sua fonte secundária (SAENTON et al., 2002; FURE; JAWITZ; ANNABLE, 2006). Dessa forma, a caracterização da fonte é fundamental na definição de um MCA. Nos casos que não acontecem esta identificação e a compreensão de sua distribuição, o gerenciamento da área pode ser comprometido, diante da incerteza quanto aos locais prioritários para implementação das estratégias de remediação.

7.2.2. Configurações dos tipos geológicos

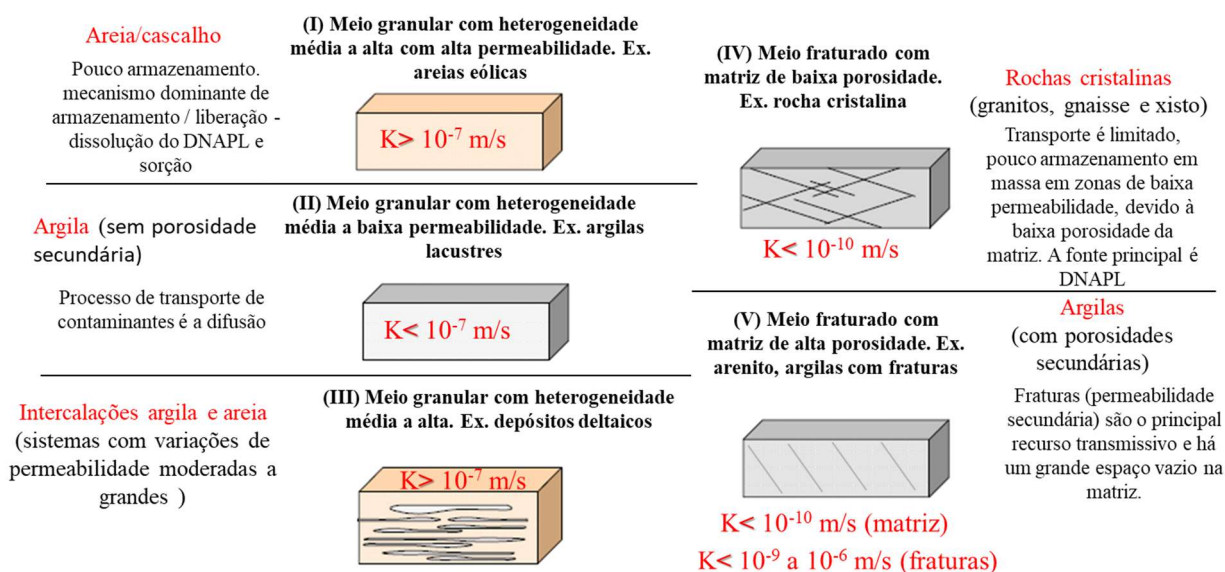
As variações geológicas desempenham um papel fundamental no controle da distribuição de contaminantes em subsuperfície, e são essenciais para entender como as liberações dos contaminantes evoluem com o tempo (SALE et al., 2013). Por exemplo, a heterogeneidade da condutividade hidráulica governada por uma rede de poros e fraturas influencia fortemente na arquitetura e evolução de um NAPL, nos caminhos de fluxo da água subterrânea e nas características de plumas, além de refletir no sucesso das ações corretivas (PARKER; CHERRY; CHAPMAN, 2012; STEELMAN; MEYER; PARKER, 2017).

A Figura 7.1 apresenta um resumo de 5 configurações do meio poroso que podem ocorrer em subsuperfície, considerando sua homogeneidade/heterogeneidade e isotropia/anisotropia (NRC, 2005; SALE e NEWEL, 2011). As configurações do tipo I e II são consideradas raras. Os tipos III, IV e V são os mais comuns. Os tipos III e V são os que ocorrem na área de estudo, e considerados os mais importantes, devido à presença de zonas de baixa permeabilidade (baixo-k), capazes de armazenar e/ou liberar os contaminantes. Além disso, podem existir áreas onde ocorrem combinações dessas configurações.

No caso do tipo III, por exemplo, há variações de permeabilidade moderadas a grandes, com termos transmissivos e baixo-k que descrevem contrastes hidráulicos. Sale e Newel (2011) diferencia baixo-k de transmissiva do seguinte modo:

- Uma areia fina pode ser uma zona transmissiva, dado que o restante do domínio é silte e/ou argila.
- Uma areia fina pode ser uma zona de baixo-k, dado que o restante do meio poroso é uma areia grossa bem selecionada ou cascalho.

Figura 7.1. Exemplos de tipos de contextos geológicos saturados em respeito à porosidade.



Fonte: Modificado de NRC (2005)

Os ambientes deposicionais que criam zonas de baixo-k geralmente favorecem concentrações mais altas de carbono orgânico. Como resultado, as camadas de baixo-k podem ter grandes capacidades de sorção. Consequentemente, o potencial de difusão desses materiais é elevado, assim como sua capacidade de sustentar plumas de contaminação mesmo após a fonte química original (DNAPL) ter sido esgotada, contida ou remediada Sale e Newel (2011).

As espessuras das zonas de baixo-k variam muito, de métricas à quilométricas. Ainda, ocorrem em escalas menores, centimétricas, em uma ampla variedade de formas e tamanhos. Zonas de baixo-k menores também são potencialmente importantes para sustentar a contaminação. Parker e Chapman (2007) descrevem camadas de baixo-k de centímetros de espessura que fornecem liberações persistentes de contaminante após reduzir a descarga de contaminante.

7.2.3. Modelo de 14 Compartimentos

O modelo de 14 compartimentos (modelo 14C) é uma ferramenta desenvolvida para auxiliar na construção do MCA. O modelo 14C foi criado pelo programa de Pesquisa e Desenvolvimento Ambiental Estratégico (SERDP), originalmente aplicado

para solventes clorados. O SERDP é o programa de ciência e tecnologia ambiental e de resiliência do Departamento de Defesa dos Estados Unidos, planejado e executado em parceria com o Departamento de Energia (DOE) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA). A respeito do modelo 14C, existem apenas os documentos publicados pelo SERDP e, dentre eles, o de Marquardt et al. (2014), usado como base para construção da abordagem do modelo neste trabalho. Ainda, cabe destacar os trabalhos de Stroo et al. (2012) e Leahy, Baldock e Johnson (2017). Stroo et al. (2012) fazem uma menção aos 14 Compartimentos ao enfatizar que este modelo descreve como as fases e a localização do contaminante (pluma versus fonte) podem afetar a eficácia das tecnologias corretivas, com foco em áreas com solventes clorados. Leahy, Baldock e Johnson (2017) utilizaram o 14C como parte do modelo conceitual para mostrar as distribuições de massas dos contaminantes e examinar o destino e os processos de transporte de contaminantes em duas áreas distintas contaminadas com o solvente clorado tricloroetano.

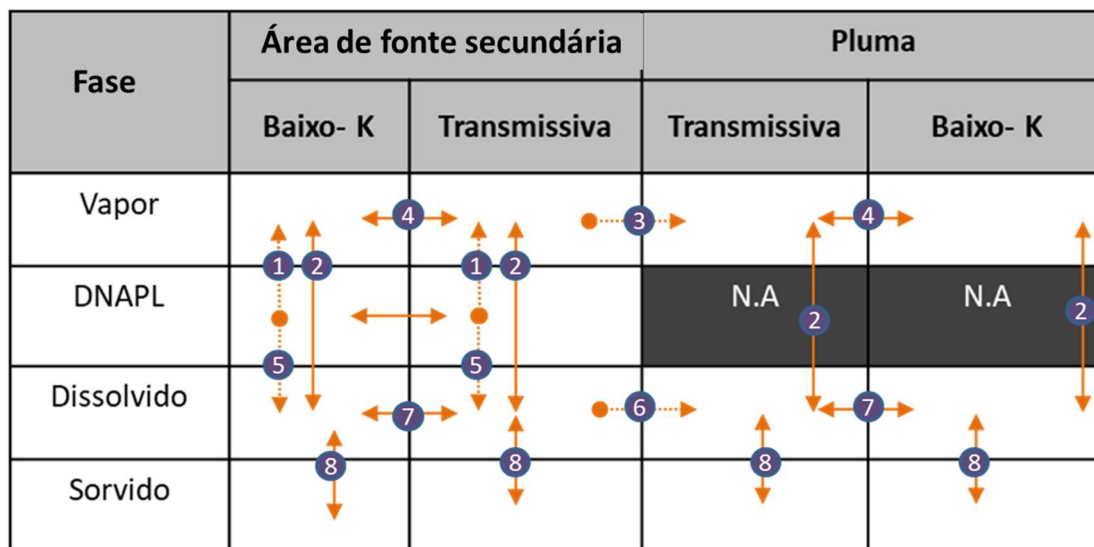
Conforme Marquardt et al. (2014), os 14 compartimentos foram originalmente propostos para fornecer uma visão holística do problema de solventes clorados em subsuperfície, em relação às características hidrogeológicas, modo de ocorrência de contaminantes e informações sobre sua distribuição no meio. Conforme os autores, esse modelo permite que todas as diferentes fases e condições hidrogeológicas da área sejam consideradas ao tomar decisões de gerenciamento, por meio de um modelo conceitual quantitativo de uma área contaminada.

Conforme ITRC (2011), o modelo 14C não é um modelo numérico ou analítico, mas fornece uma estrutura organizada para avaliar as transferências de massa de contaminantes entre as áreas de fonte secundária e a pluma, e entre os compartimentos relevantes nestas regiões da subsuperfície. A partir do modelo 14C, é possível realizar uma análise em nível de triagem dos benefícios de possíveis medidas corretivas.

Segundo a abordagem do modelo 14C, a contaminação pode existir em quatro fases: DNAPL (fase livre e/ou residual), dissolvida, vapor e sorvida; e em meios geológicos transmissivos ou de baixa permeabilidade, presentes nas regiões de fontes secundárias e plumas (MARQUARDT et al, 2014). Estas delimitações dão origem a um conjunto inicial de 14 compartimentos, os quais estão apresentados na Figura 7.2,

juntamente com as possíveis direções de fluxo de massa do contaminante entre os compartimentos.

Figura 7.2. Representação do modelo 14C para uma contaminação por solventes clorados em subsuperfície.



- Transferência de fase irreversível
- Transferência de fase reversível

N.A – Não se aplica: por definição, a fase DNAPL é ausente em Pluma.

Processos que ocorrem entre os compartimentos:

- Fase vapor: líquido-gás (1 e 2), difusão com advecção (3), difusão (4);
- Fase dissolvida: dissolução-solubilidade (5), difusão com advecção (6), difusão (7);
- Fase sorvida: sorção (8).

Fonte: adaptado de Marquardt et al. (2014)

Na Figura 7.2, as linhas pontilhadas indicam transferência de fase irreversível, enquanto as linhas contínuas indicam transferência de fase reversível. Além disso, os processos que ocorrem entre os compartimentos estão indicados através da numeração em cada compartimento, bem como nas interfaces. São eles: processos de mudança de fase entre líquido e gás (1 e 2), difusão com advecção (3, 6), difusão (4, 7), dissolução e solubilidade (5) e sorção (8).

Dessa forma, o modelo 14C está focado nas transferências de massa entre os compartimentos, cujas interpretações podem apoiar a seleção do projeto de remediação e sua execução. A contaminação em cada compartimento é representada

por um valor correspondente a uma "concentração equivalente à fase dissolvida", ou seja, independente do meio ou da fase, os valores atribuídos a cada compartimento são referentes às concentrações em água para uma situação de equilíbrio de fases. Por exemplo, para uma dada concentração de uma SQI no solo saturado, correspondente à fase sorvida, o valor atribuído ao compartimento seria o da água em contato com estes solos, em uma situação de equilíbrio de fases sólido-líquido. Ainda assim, os dados usados para avaliar as transferências de massa também podem ser usados para aproximar a massa do contaminante no armazenamento (MARQUARDT et al, 2014).

As transferências de massa podem ocorrer através de processos advectivo ou difusivo. O transporte em zonas transmissivas é predominantemente advectivo, enquanto o transporte dentro de zonas de baixa permeabilidade (e entre as zonas de baixa permeabilidade e a transmissiva) é predominado pela difusão. Além disso, as transferências advectivas são irreversíveis, mas as transferências difusivas podem ser reversíveis nas lentes de baixo-k, mas não é quando a dissolução é controlada por difusão de DNAPL (MARQUARDT et al, 2014).

As transferências entre as zonas de baixa e alta permeabilidade são predominantemente difusivas, e é através do fluxo difusivo que ocorre a transferência de massa no sentido do compartimento com maior potencial químico para o compartimento com menor potencial químico, força motriz do processo difusivo. Em outras palavras, à medida que uma fonte secundária se esgota e a pluma de fase dissolvida evolui, os compartimentos que armazenavam contaminantes presentes em fase DNAPL (baixo-k), no início do processo, agora podem contribuir com o aporte de contaminantes para o meio (Marquardt et al, 2014).

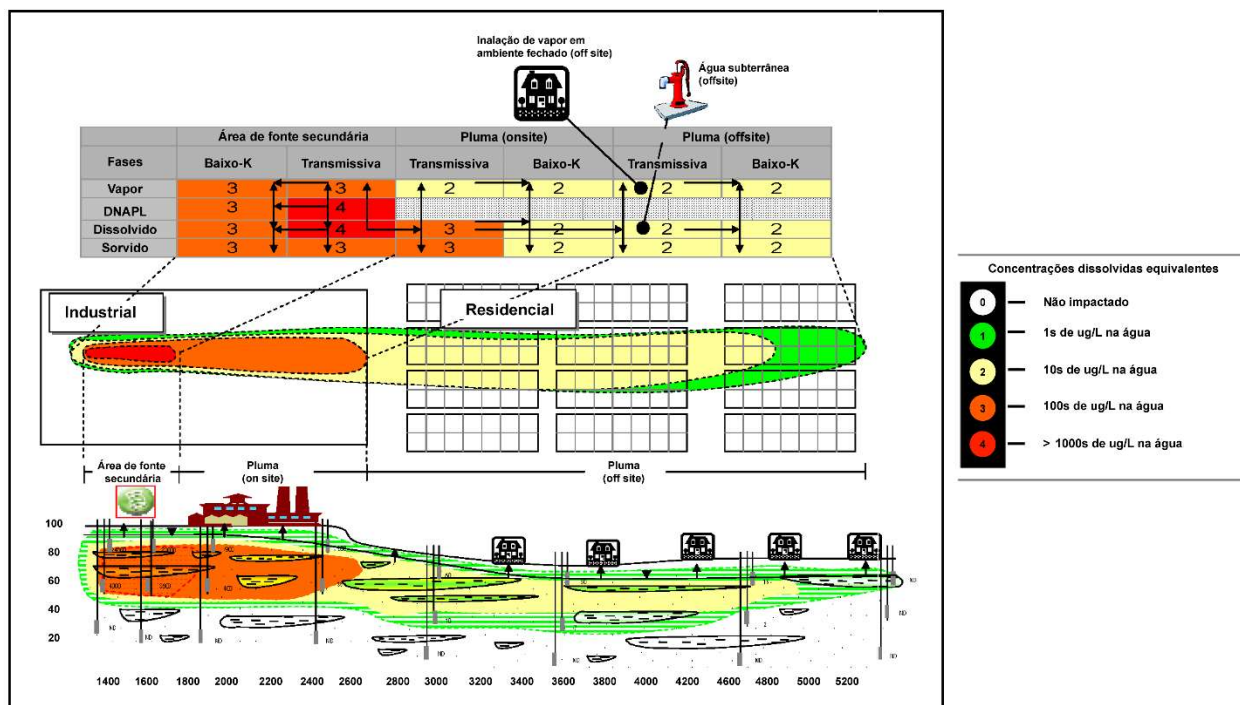
7.2.3.1. Exemplo de aplicação do modelo dos 14 compartimentos

Sale e Newell (2011) aplicaram o modelo 14C na área de uma instalação industrial, onde ocorreu o vazamento de um tanque com a liberação de aproximadamente 37.854 L de percloroetano (PCE). O vazamento do PCE ocorreu em um depósito de leque aluvial espesso e altamente heterogêneo, contendo intercalações de camadas de silte, areia fina e areia grossa. Durante um período de

vinte anos, uma pluma se estendeu pela área em direção a um bairro residencial. A seguir, serão apresentados alguns detalhes desse trabalho, a fim de exemplificar a aplicação do modelo 14C.

A Figura 7.3 fornece representações em planta e em corte transversal da área, que é dividida em área de fonte secundária, pluma local (*on site*) e externa (*off site*). A subdivisão da pluma em elementos locais e externos se dá porque a contaminação ultrapassa os limites da indústria. O comprimento da pluma é de aproximadamente 1,6 km. A profundidade até o topo do lençol freático é de algumas dezenas de metros abaixo da superfície do solo. Não foram identificadas evidências de biodegradação e de subprodutos do PCE. A velocidade de transporte aparente na pluma é 79 m/ano. Uma aparente atenuação das concentrações na fase dissolvida é atribuída à sorção nas zonas transmissivas e armazenamento nas zonas de baixa permeabilidade (SALE; NEWELL, 2011).

Figura 7.3. Representação em planta e seção hidrogeológica com mapeamento dos 14 compartimentos do exemplo de uma área contaminada com PCE.



Fonte: Sale e Newell (2011)

O mapeamento da distribuição e fluxos de contaminantes (Figura 7.3) mostra uma representação das ordens de magnitudes (OM) do modelo 14C. As previsões de concentração na Figura 7.3 foram desenvolvidas analisando-se primeiro os dados da água subterrânea e dados de vapores do solo. Estas informações foram utilizadas para informar as concentrações das fases dissolvidas e vapor nas zonas transmissivas. Os compartimentos restantes foram preenchidos com base em estimativas de particionamento entre as fases e zonas transmissivas e de baixa permeabilidade. Devido às práticas históricas de gerenciamento de áreas contaminadas (GAC), não se consideravam as zonas de baixo-k durante a investigação da área. Então, como esperado, não havia dados disponíveis para essas zonas. Por último, a Figura 7.3 também mostra os pontos críticos onde os riscos à saúde humana parecem mais prováveis de ocorrer, principalmente via inalação de vapores em ambientes aberto e fechado (SALE; NEWELL, 2011).

Os objetivos do GAC para esse cenário envolvem a redução da OM das concentrações em subsuperfície, principalmente nas regiões onde há fase dissolvida e fase vapor. Isto aponta para a implementação de tecnologias que possam agir na degradação e/ou contenção do contaminante PCE na fase dissolvida da zona transmissiva da região de pluma. É possível implementar, por exemplo, tratamento térmico ou contenção por barreira hidráulica. O tratamento térmico, pode eliminar a fonte secundária, enquanto uma contenção por barreira hidráulica, teria pouco efeito nos locais que se tem DNAPL (SALE; NEWELL, 2011).

7.3. Metodologia

A seguir serão apresentados os principais aspectos da metodologia de aplicação do modelo 14C. Vale ressaltar que esta etapa da pesquisa não tem como objetivo fazer uma análise de toda a área contaminada da Usina. O objetivo é demonstrar a aplicabilidade do modelo 14C, dividindo a superfície em compartimentos correspondentes às características hidrogeológicas e à contaminação, para auxiliar na visualização dos processos que acontecem em subsuperfície. Portanto, selecionou-se uma subárea da área de estudo para a aplicação desta metodologia. A

região escolhida está localizada onde, no período de operação da UTM, estavam instalados os tanques de creosoto (Vide localização na Figura 3.1, Capítulo 3).

7.3.1. Divisão em compartimentos e processos de transferência de massa

A escolha dos compartimentos para a aplicação do modelo 14C, neste trabalho, considerou as características do meio físico (condições geológicas e hidrogeológicas) e do contaminante creosoto presente na área de estudo. Uma vez que o creosoto é uma mistura de centenas de compostos, o naftaleno (NAP) foi o escolhido para fins de aplicação nas simulações do modelo de compartimentos, pois como mostrado nos capítulos anteriores, e em diversos estudos, essa SQI está presente em diversas análises deste óleo (NYLUND et al., 1992; FORSEY, 2004; THOMSON et al., 2000; SCHER et al., 2016; ARANHA et al., 2020). Além de ser o composto dentre aqueles presentes no creosoto que mais se particiona para as fases dissolvida e vapor, como também mostrado por Aranha et al (2020), e ter sido encontrado acima dos níveis aceitáveis em amostras de solo e água subterrânea da área em estudo. Assim, a divisão dos compartimentos da área de estudo considerou a concentração de NAP nas fases vapor, DNAPL, dissolvida e sorvida, além das regiões da área de fonte secundária (transmissiva e de baixo-k) e pluma (transmissiva).

No processo de GAC, geralmente as informações relacionadas à presença do contaminante em subsuperfície são baseadas em análises químicas de água subterrânea, coletadas em poços de monitoramento. Pouco se sabe, ainda, sobre as massas sorvidas e as regiões de baixa permeabilidades, onde ocorrem os processos de difusão. Esses processos são especialmente significativos quando essas regiões estão em forma de lentes em meio a uma região transmissiva. Por isso, Marquardt et al. (2014) propõe que sejam utilizadas concentrações equivalentes à fase dissolvida para se conhecer o nível de contaminação em compartimentos que não sejam transmissíveis. Em outras palavras, as concentrações determinadas em cada compartimento são calculadas a partir da concentração do composto em fase aquosa em equilíbrio com a fase presente no compartimento em questão. Conforme Marquardt et al. (2014), isso é motivado por dois fatores: (1) o uso de concentrações dissolvidas equivalentes permite rastrear e prever fluxos entre fases e

compartimentos, e (2) os dados de qualidade da água geralmente são os únicos disponíveis em locais de campo; portanto, são a base para comparar a massa total do contaminante e se ocorre o particionamento entre os compartimentos.

No entanto, utilizar os valores de referência para avaliar a contaminação no local, quando os valores de concentrações das SQI das diferentes fases foram obtidos através dos cálculos de particionamento a partir da SQI em fase dissolvida, pode ser de difícil interpretação. O equacionamento pode apresentar incertezas e limitações, além das considerações que precisam ser feitas para que as condições sejam satisfeitas. Assim, nesta pesquisa, os cálculos de estimativas das concentrações de cada compartimento foram realizados e apresentados através de duas abordagens:

- 1) Abordagem 1, conforme a proposta de Marquardt et al. (2014), onde as concentrações de naftaleno em cada compartimento são equivalentes às concentrações obtidas em água subterrânea, para uma situação de equilíbrio entre as fases;
- 2) Abordagem 2, por meio das concentrações de NAP em cada compartimento, obtidas pelo seguinte:
 - A. A partir dos resultados da ferramenta de alta resolução OIP (Capítulo 5 deste trabalho), cujos perfis obtidos permitem confirmar a ocorrência de creosoto nas zonas não saturada e saturada. Isto confirma a possibilidade de ocorrência do processo de transferência de massa DNPAL-vapor na zona não saturada e do particionamento para a água subterrânea.
 - B. Resultados analíticos da concentração de naftaleno das amostras de água subterrânea coletadas nos poços de monitoramento (Capítulo 6 deste trabalho). Esta informação foi usada para indicar as concentrações na fase dissolvida e para estimar a quantidade de naftaleno sorvido no solo nas zonas transmissivas.
 - C. Resultados das isotermas de sorção para a obtenção do coeficiente de distribuição (Capítulo 6 deste trabalho) e estimar a concentração de NAP no solo (fase sorvida).

D. Simulação com *software* Matlab, para estimar a concentração de NAP na zona de baixo-k. Analisou-se a evolução das concentrações ao longo de 21 anos, em uma espessura de 100 cm de lente argilosa.

Para as concentrações obtidas pela abordagem 2, serão tratadas nesta pesquisa como concentrações “reais”, uma vez que foram calculadas especificadamente para cada compartimento, enquanto as concentrações da abordagem 1, foram baseadas em concentrações equivalentes como descrito acima.

7.3.1.1. Simulação das concentrações na zona de baixo-k

Na relação de zona transmissiva e de baixo-k ocorre o processo de difusão de matriz, ou seja, o deslocamento de massa se dá a partir de um meio maior concentrado para um meio menor concentrado, mas que possuem diferentes porosidades. Para o cálculo das concentrações, foi realizada a simulação com o *software* Matlab.

A velocidade da água subterrânea na região de baixa permeabilidade é considerada pequena ($\bar{v} \approx 0$), portanto o processo de advecção pode ser desprezado (PARKER; CHERRY; CHAPAMAN, 2004). Assim, pode-se utilizar a segunda Lei de Fick, e uma solução analítica para a difusão 1D, considerando que este meio poroso é homogêneo e semi-infinito (Carslaw e Jaeger, 1959), através da Equação 7.1.

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right) \quad (7.1)$$

Onde C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração no limite entre a zona transmissiva e a lente de baixo-k, C_x (mg.L^{-1}) é a concentração em função da espessura analisada (x), t (anos) é o tempo, e D_e (cm^2s^{-1}) é o coeficiente de difusão efetiva, que é calculado a partir do coeficiente de difusão de solução livre (D) do NAP aquoso a 25° C e o fator de tortuosidade τ (Equação 7.2)

$$D_e = D \cdot \tau \quad (2)$$

O fator de tortuosidade (τ) (adimensional) é estimado usando a correlação que relaciona a tortuosidade aparente com a porosidade (n) (adimensional), segundo a Equação 7.3:

$$\tau = n^{\frac{1}{3}} \quad (7.3)$$

7.3.1.2. Cálculo das concentrações de naftaleno nos compartimentos e definição das ordens de magnitudes

A Tabela 7.1. sumariza as formas de cálculo das concentrações de naftaleno que serão utilizadas em cada um dos compartimentos identificados, considerando as duas diferentes abordagens que foram aplicadas neste estudo.

Para o método descrito por Marquardt et al. (2014), o modelo é aplicado somente através do particionamento entre as fases, a partir da concentração na fase dissolvida na zona transmissiva. As concentrações equivalentes à fase dissolvida são abordadas em mg.L⁻¹. Para questões de comparações, os valores são representados em ordens de magnitude iguais a 1, 10, 100, e 1000 vezes o valor de referência do naftaleno (0,060 mg.L⁻¹), definido pela CETESB DD 125/2021/E para água subterrânea.

Vale ressaltar que, na fase vapor da área de estudo, os cálculos segundo a abordagem 1 foram realizados utilizando apenas a lei de Raoult. Considerou-se que a presença de DNAPL em subsuperfície representa uma contribuição maior no particionamento do naftaleno para a fase vapor, através do equilíbrio DNAPL-vapor, em comparação com o equilíbrio fase dissolvida-vapor (cujos cálculos seriam feitos através da Lei de Henry).

Como já foi mencionado anteriormente, além de contemplar a abordagem de Marquardt et al. (2014), neste estudo também foram contemplados os valores de concentração correspondentes à cada compartimento com base em resultados obtidos nos capítulos anteriores. Para a representação das concentrações calculadas para cada compartimento, utilizou-se uma distribuição log-normal de 1, 10, 100, e 1000 vezes o valor de referência do naftaleno, definido pelo seguinte modo:

- Fase DNAPL: é utilizado o valor de referência definido pela CETESB DD 125/2021/E para água subterrânea (0,060 mg.L⁻¹);

- Fases dissolvida e sorvida: são utilizados os valores de referência definidos pela CETESB DD 125/2021/E para água subterrânea e solo de área residencial ($1,8 \text{ mg.kg}^{-1}$);
- Fase vapor: é utilizado o valor de referência da US EPA (maio de 2022) para o ar, igual a $0,083 \text{ mg.L}^{-1}$.

Tabela 7.1. Abordagens utilizadas neste trabalho para reproduzir o modelo 14C na subárea de estudo.

Aplicação do modelo 14C segundo Marquardt et al. (2014) – Abordagem 1	Aplicação do modelo 14C segundo abordagem deste estudo – Abordagem 2
<p>DNAPL: seja livre ou residual, as concentrações dissolvidas equivalentes correspondem aos valores de solubilidade efetiva referente à fração molar do NAP na mistura.</p>	<p>DNAPL: concentrações de naftaleno obtidas nas análises químicas do creosoto puro (Capítulo 6).</p>
<p>¹Vapor: correspondem às condições de equilíbrio, onde as concentrações dissolvidas podem ser obtidas usando a Lei de Henry (fase dissolvida) ou Lei de Raoult (fase DNAPL). $K_H = 4,4 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	<p>Vapor: é considerado o creosoto residual obtido nos ensaios de curva de retenção e a concentração de naftaleno a partir das análises químicas do creosoto puro.</p>
<p>Dissolvida:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Para a região transmissiva, utiliza-se a concentração mediana entre os valores históricos obtidos nas análises químicas da água subterrânea. ○ Para a região de baixo-k, utiliza-se a maior concentração média histórica mais alta de poços desta região. 	<p>Dissolvida:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Para a região transmissiva, utiliza-se a maior concentração histórica identificada nas análises químicas da água subterrânea. ○ Para a região de baixo-k, utiliza-se a concentração média do último ano simulado, sendo a concentração inicial igual à de equilíbrio creosoto-água, que foi calculada para DNAPL da área no ensaio de transferência de massa estático na área (Capítulo 6)
<p>Sorvida:</p> <p>Se as concentrações nos compartimentos de fase dissolvida forem superiores a $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, use o mesmo que da fase dissolvida. Se a concentração for menor do que $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, dobrar o valor.</p>	<p>Sorvida:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Para região transmissiva: utiliza-se as maiores concentrações da fase dissolvida, e o coeficiente de distribuição obtido neste estudo (Capítulo 6). ○ Para a região de baixa permeabilidade: utiliza-se a concentração média do último ano simulado e os coeficientes de distribuição das unidades arenosa e argilosa obtidos no Capítulo 6.

Fonte: Autoria própria

¹ Para a presente pesquisa foi utilizada a Lei de Raoult e na sequência a Lei de Henry para o cálculo da concentração dissolvida equivalente. Considerou-se $K_H = 4,4 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Mackay et al. (2006)

7.4. Resultados e discussões

7.4.1. Compartimentos

7.4.1.1. Divisão dos compartimentos

A Figura 7.4 representa a seção hidrogeológica da área que compreende esta pesquisa. O nível d'água nos poços rasos da área específica desta pesquisa variou de 2,85 m a 4,78 m em dezembro de 2018. Localmente, ocorre uma recarga artificial, i.e., um ponto onde há lançamento de efluentes líquidos em superfície. A velocidade da pluma de naftaleno no local é de 5,20 m/ano, com um gradiente hidráulico igual a 0.005 (entre os poços PM-14A e PM-112). O sentido de fluxo da água subterrânea no local estudado é preferencialmente de noroeste para sudeste.

A partir das características da área, a divisão dos compartimentos foi realizada em duas camadas (1 e 2), para melhor definição/caracterização dos sistemas de fluxo da área de estudo (Figura 7.4). A camada 1 refere-se à região da zona não saturada, que compreende as unidades aterro e argilosa. Toda a região delimitada da camada 1 é considerada como área de fonte secundária, pois tem ocorrência de creosoto em fase separada. Um total de 12 compartimentos foram definidos para a área de estudo.

A camada 2 compreende a zona saturada, e foi dividida em áreas de fonte secundária e pluma. Na região de fonte secundária, conforme as descrições de testemunhos das sondagens e OIP-UV, verificou-se que existem lentes com textura argilosa, relacionadas às zonas de baixo-k em meio à uma zona transmissiva, que por sua vez é caracterizada por apresentar textura arenosa. Na região de pluma, não foram identificadas lentes argilosas em meio à unidade arenosa, portanto esse compartimento é considerado como zona transmissiva.

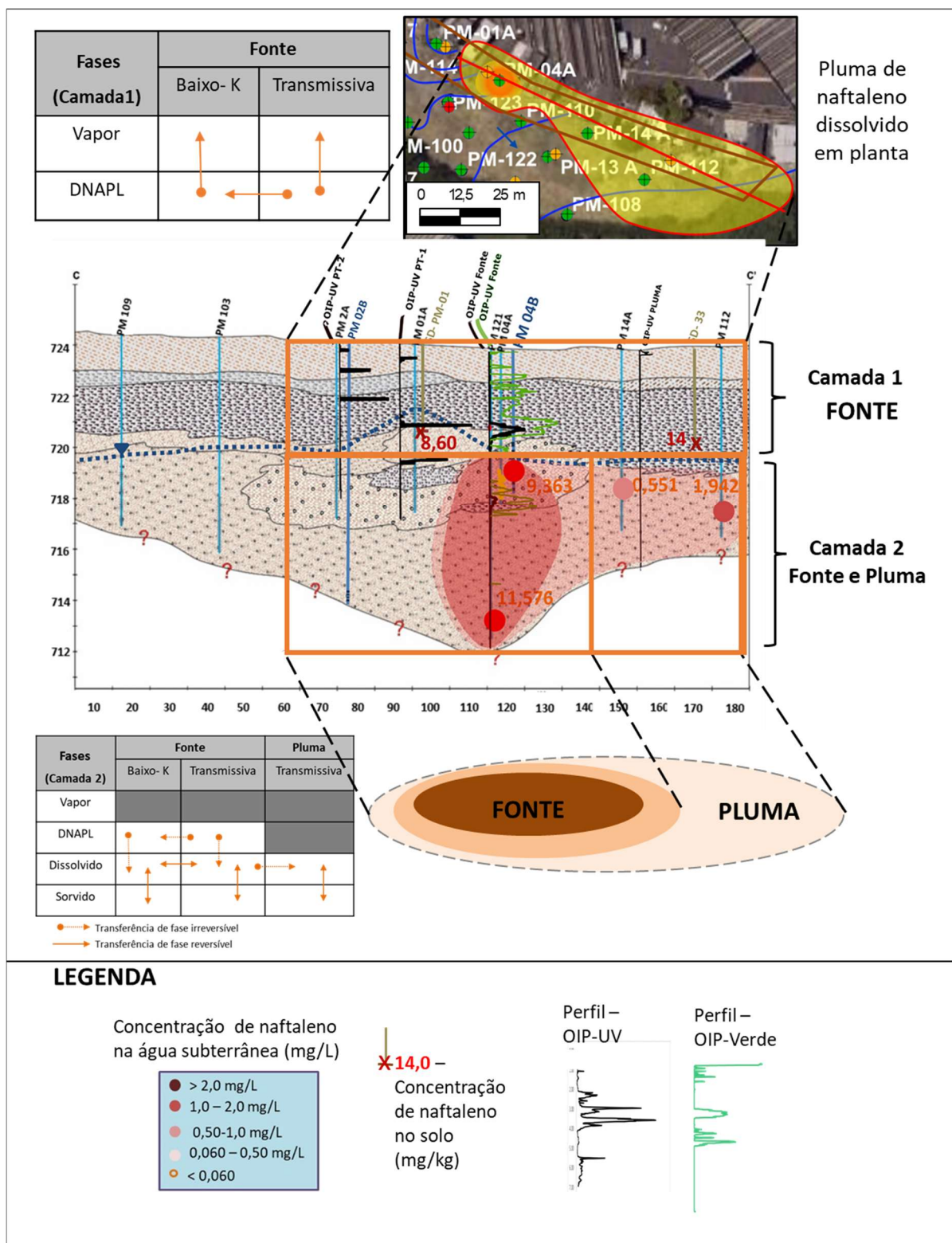
A fase vapor da camada 2 não foi considerada, pois entende-se que o particionamento da fase dissolvida das zonas transmissivas seria insignificante diante da massa de DNAPL presente na zona não saturada (camada 1). O mesmo raciocínio foi utilizado para a fase sorvida da camada 1, que foi desconsiderada, pois teria um menor aporte de contaminante para fase vapor, em relação à transferência de massa da fase DNAPL-sorvida.

Na camada 2, o comprimento da área de fonte secundária é de, aproximadamente, 75 metros. A área da pluma dissolvida, por sua vez, ainda não está delimitada. A profundidade máxima de ocorrência da fase dissolvida é no poço PM-121 (identificado na Figura 7.4), com a base da seção filtrante a 12 metros. Cabe ressaltar que, na área de estudo, não há investigação da água subterrânea abaixo desta profundidade.

Para o presente estudo, apesar de haver possibilidades de ocorrência de atenuação das concentrações de naftaleno em fase dissolvida, devido aos efeitos combinados de sorção em zonas transmissivas e armazenamento de contaminante em zonas de baixa permeabilidade, considerou-se que a biodegradação do naftaleno deste composto na área de estudo não ocorre, ou é insignificante.

A seguir, são discutidos os possíveis sistemas de fluxos entre os compartimentos de cada unidade, assim como os resultados dos cálculos para cada processo.

Figura 7.4. Vista em planta, seção hidrogeológica e mapeamento dos possíveis fluxos de contaminantes entre compartimentos.



Fonte: Autoria própria

7.4.1.2. Cálculo das concentrações em cada compartimento

A abordagem (1), proposta por Marquardt et al. (2014) para o modelo de 14C, foi utilizada apenas para fins de comparação (Item 7.4.2) com a abordagem adotada neste estudo, em que os resultados estão apresentados a seguir para as camadas 1 e 2.

7.4.1.2.1. Camada 1 – Zona não saturada

Considerou-se como delimitação da fonte secundária as dimensões de 120 x 3,0 m. A profundidade corresponde ao limite inferior da unidade argilosa e região de franja capilar, pois o nível d'água médio na área de pesquisa é de 4,0 m. O aterro, por apresentar textura silte-arenosa, foi definido como a zona transmissiva, e a unidade argilosa, como a zona de baixa permeabilidade.

Quanto às evidências de contaminação, tem-se os resultados do OIP-UV e análises químicas do solo. Os resultados das análises químicas das amostras de solo correspondem às coletas realizadas no período de investigação ambiental da área. As concentrações de naftaleno foram de 8,0 mg.kg⁻¹ na parte oeste e 14,0 mg.kg⁻¹ na parte leste da área.

Os resultados obtidos com o OIP-UV mostram ocorrência de anomalias de fluorescência tanto na região de aterro quanto na argila. Assim, pode-se considerar que existe a presença de DNAPL nestas duas unidades. Os possíveis sistemas de fluxos de transferência de massa na camada 1 estão ilustrados na Figura 7.5 e ocorrem do seguinte modo:

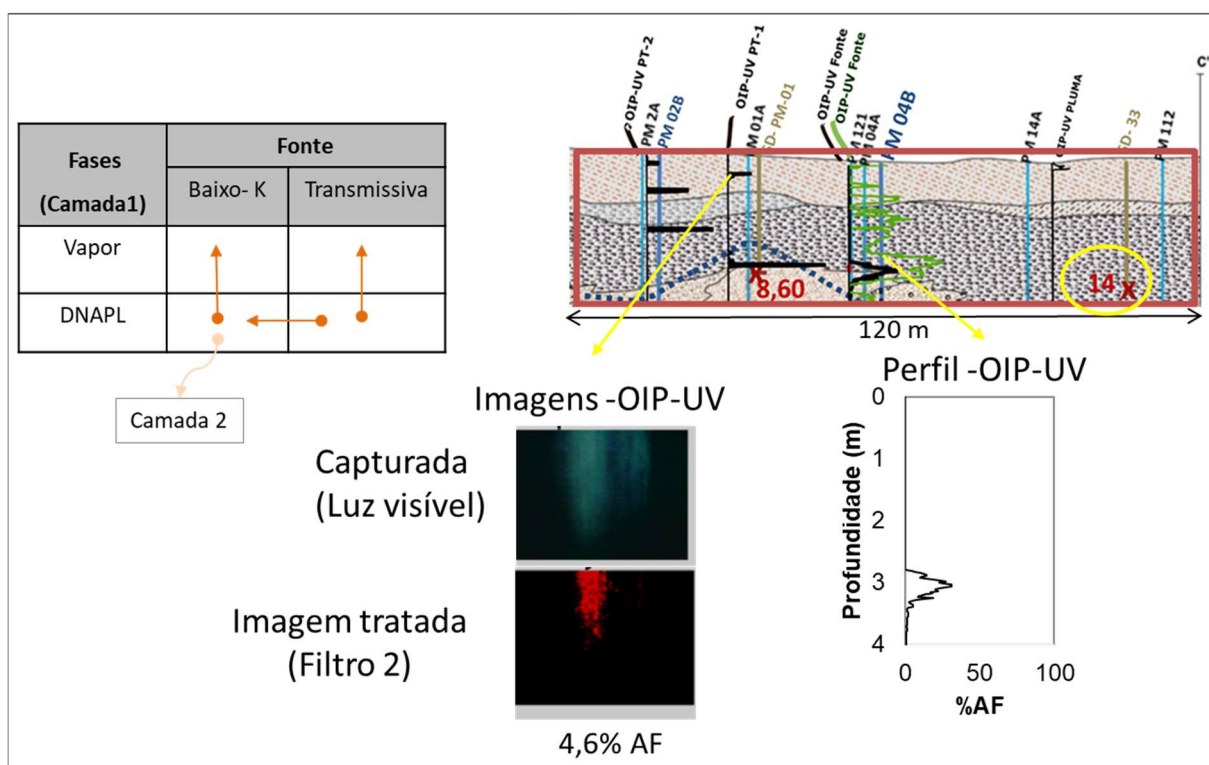
- Migração de DNAPL da zona transmissiva (aterro) para a zona de baixo-k (unidade argilosa), e então para a zona transmissiva da camada 2.
- Particionamento de naftaleno presente na fase DNAPL, tanto na zona transmissiva quanto na de baixo-k, para a fase vapor.

Para a unidade argilosa, foram realizados ensaios de condutividade hidráulica e curva de retenção (Capítulo 4) do creosoto. A condutividade hidráulica efetiva obtida foi de $1,10 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$, indicando que a migração vertical do creosoto é muito difícil. É possível que o creosoto tenha migrado para maiores profundidades por caminhos

preferências, como poços/sondagens ou até mesmo pelos canais biológicos e/ou fraturas e descontinuidades na argila. Entretanto, esse comportamento não foi o foco durante a investigação da área e dos estudos apresentados neste trabalho.

Para o cálculo da concentração de naftaleno na fase vapor, considerou-se o particionamento deste composto a partir do DNAPL residual, através da lei de Raoult (Equação 6.2, Capítulo 6), o valor obtido nas zonas de baixa permeabilidade e transmissiva é igual a $2,56 \times 10^{-02} \text{ mg.L}^{-1}$. Para a concentração do DNAPL nas zonas transmissiva e de baixo-k, atribuiu-se o valor médio de NAP obtido na caracterização química do creosoto, sendo igual a $34,61 \text{ mg.L}^{-1}$.

Figura 7.5. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 1, exemplos evidências de contaminação pelas imagens e perfil do OIP e concentração de naftaleno do solo em mg.Kg^{-1} (circulado em amarelo).



Fonte: Autoria própria

Observando os compartimentos da camada 1, também pode-se verificar que há escassez de informações acerca da distribuição das concentrações em solo e de ensaios de intrusão de vapor. Estes dados contribuiriam para melhor estimar as concentrações em cada compartimento da camada 1.

7.4.1.2.2. Camada 2 – Fonte secundária

Zona transmissiva

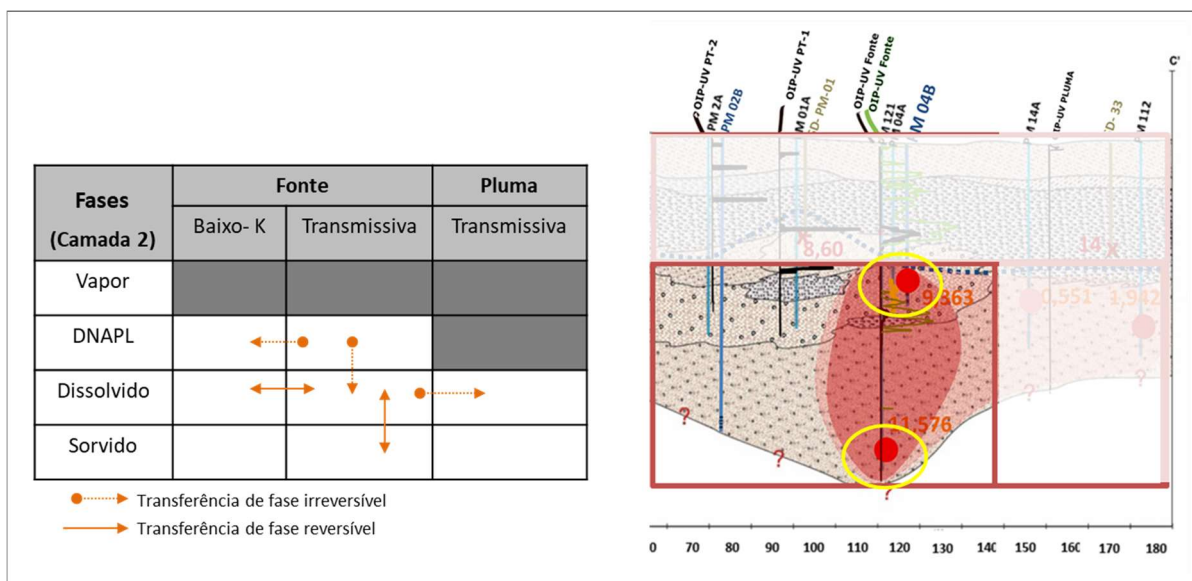
Para a zona transmissiva da área de fonte secundária, os possíveis fluxos de contaminantes, estão apresentados na Figura 7.6, e ocorrem do seguinte modo:

- Fluxo de DNAPL para a zona de baixa permeabilidade (lente argilosa);
- Particionamento do naftaleno presente no DNAPL para a água subterrânea na zona transmissiva;
- Sorção e dessorção do naftaleno presente na fase dissolvida;
- Contribuição para a concentração de naftaleno na região de pluma, pelos processos de difusão e advecção.

As concentrações atribuídas a cada compartimento da área de fonte secundária, na zona transmissiva, são dadas do seguinte modo:

- Fase DNAPL: concentração de NAP obtida nas análises da caracterização química do creosoto;
- Fase dissolvida: maior concentração obtida em todas as análises químicas da água subterrânea nos poços instalados na zona transmissiva, que é igual a $11,58 \text{ mg.L}^{-1}$ no poço PM-121.
- Fase sorvida: maior concentração obtida em análises de água subterrânea nos poços de monitoramento ($11,58 \text{ mg.L}^{-1}$, poço PM-121) e o coeficiente de distribuição ($2,90 \times 10^{-2} \text{ L.g}^{-1}$), obtido no ensaio de sorção (Capítulo 6).

Figura 7.6. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 2 (zona transmissiva), exemplo de evidências de contaminação pelas concentrações de naftaleno em água subterrânea em mg.L^{-1} .



Fonte: Autoria própria

Zona de baixa permeabilidade

Os resultados obtidos com o OIP-UV mostraram a ocorrência de anomalias de fluorescência na zona saturada (5,0 m), ou seja, logo acima de uma lente argilosa (zona de baixo-k). Próximo a esta região, está o poço PM-04A, cuja base da seção filtrante fica a 7 m de profundidade. Neste local, a concentração de naftaleno em água subterrânea foi de $9,363 \text{ mg.L}^{-1}$. Tanto a fluorescência quanto a concentração de naftaleno, que é maior que a solubilidade efetiva ($5,8 \text{ mg.L}^{-1}$), são indicativos de presença de creosoto em fase DNAPL na região.

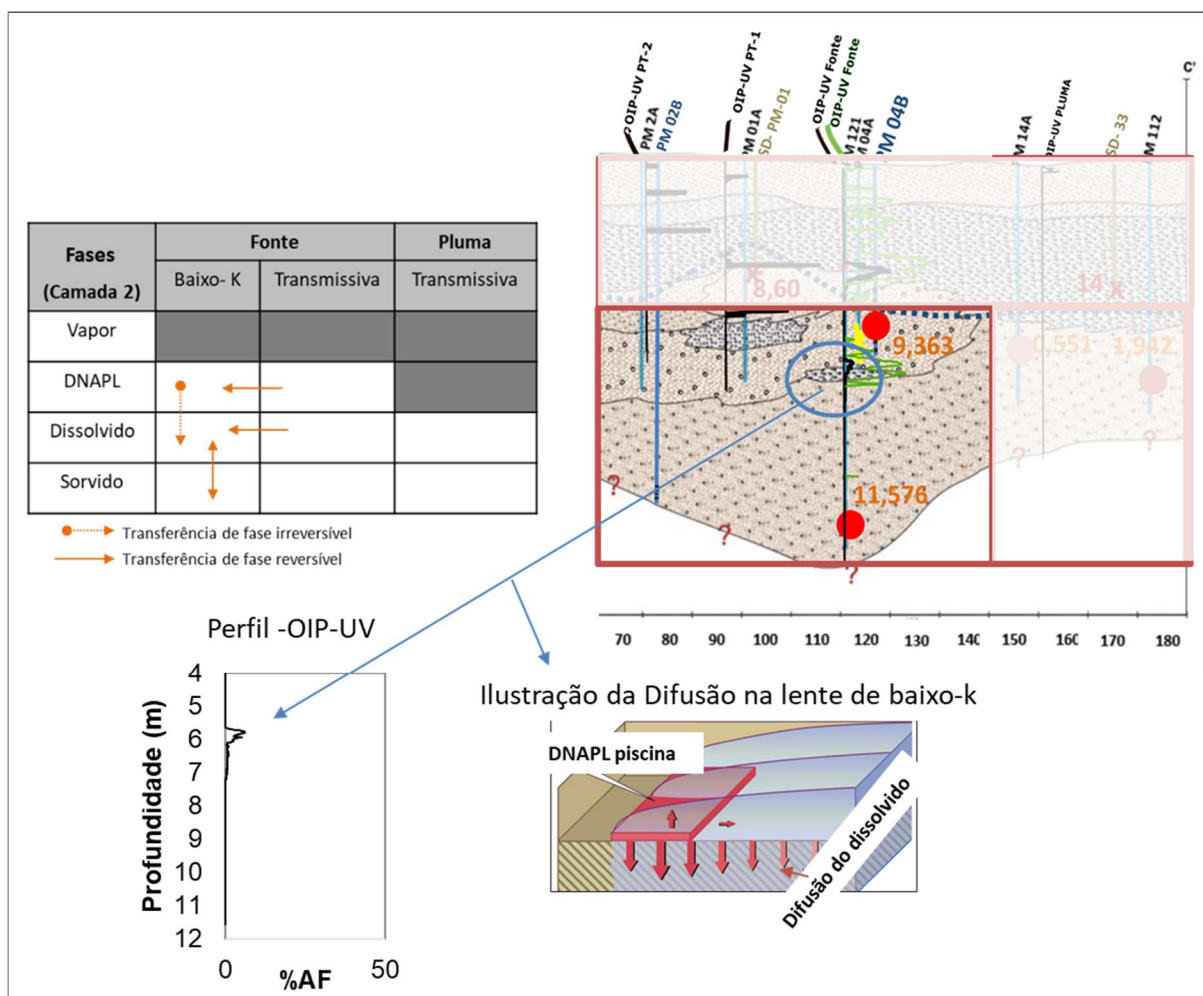
Assim, para a zona de baixo-k da área de fonte secundária, os possíveis fluxos de contaminantes, como mostrado na Figura 7.7, ocorrem do seguinte modo:

- Fluxo de DNAPL e NAP a partir da fase dissolvida da zona transmissiva (unidade arenosa) para a de baixa permeabilidade (lente argilosa)
- O NAP presente no creosoto se particiona para a fase dissolvida e flui pela lente de argila, por difusão.
- O NAP dissolvido na lente de argila se particionado para o solo através do processo de sorção. Neste sistema de fluxo, também pode ocorrer a retrodifusão.

As concentrações atribuídas em cada compartimento da área da fonte secundária são dadas do seguinte modo:

- Fase DNAPL: concentração de naftaleno obtida nas análises da caracterização química;
- Fase dissolvida: concentração obtida na simulação realizada no Matlab, tendo como valor inicial a concentração de equilíbrio obtida no ensaio de transferência de massa estático (Capítulo 6), igual a 26,2 mg.L⁻¹.
- Fase sorvida: concentração média (14,0 mg.kg⁻¹) em todas as profundidades no meio da lente e o coeficiente de distribuição obtido no ensaio de sorção (Capítulo 6), igual a 9,2x10⁻² L/g.

Figura 7.7. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 2 (zona de baixo-k), exemplo de evidência de contaminação pelo perfil do OIP e um esquema de difusão.

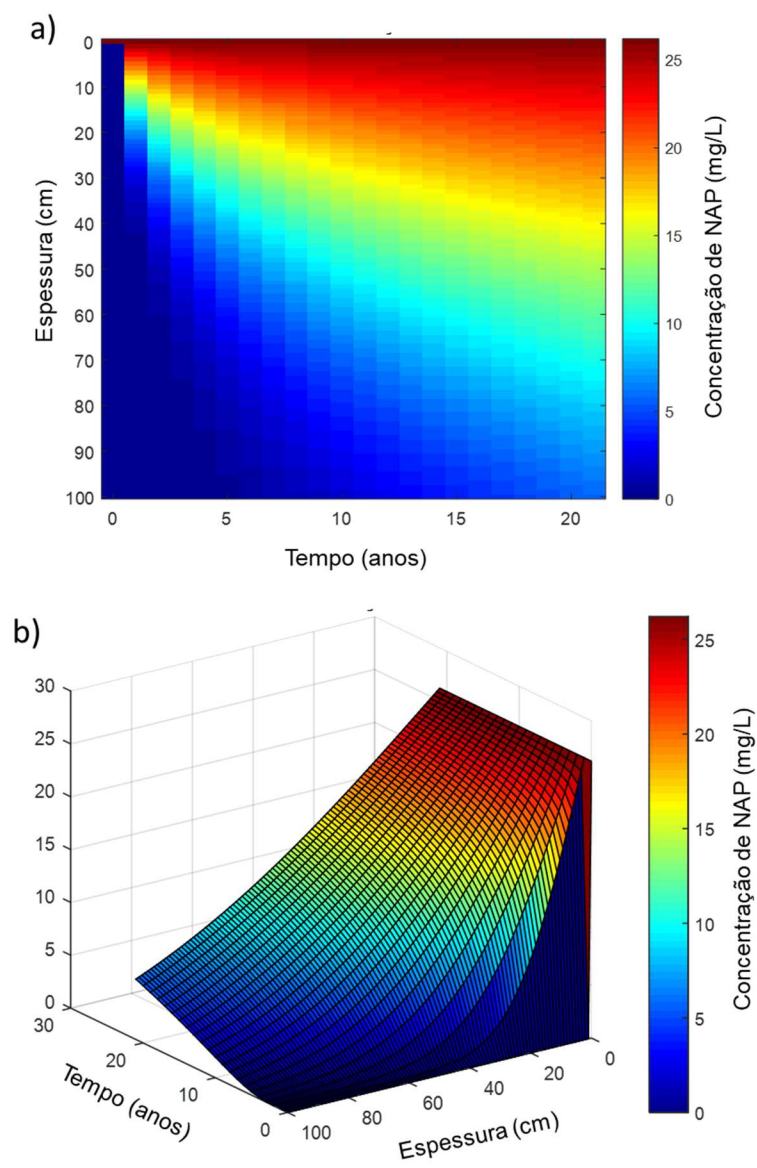


Fonte: Autoria própria

Ainda, para a simulação do cálculo da difusão do naftaleno na lente de baixo-k, foi utilizado como tempo inicial (t_0) o ano de encerramento da atividade industrial (1997), e o tempo final (t_f) é considerado o ano de 2018, que corresponde ao ano da última coleta de água subterrânea para análises químicas. Sendo assim, a variação do (Δt) é de 21 anos. As análises de simulação, referente ao tempo, foram realizadas em unidade escalar de 1 ano. Quanto à variação em posição (x), a máxima espessura (Δx) foi de 100 cm, que é referente à maior espessura de uma lente de baixa permeabilidade identificada na área, e mostrada na seção hidrogeológica da Figura 7.4. As análises de simulação, referente à posição, são realizadas em unidade escalar de 1 cm. O coeficiente de difusão efetivo do naftaleno ($4,855 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) foi obtido a partir do coeficiente de difusão molecular ($D = 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (JOHNSON; CHERRY; PANKOW, 1989) do composto na água multiplicado pela tortuosidade, que por sua vez foi utilizada a porosidade total igual a 0,52 obtida nos ensaios das amostras da área.

A Figura 7.8 traz o resultado da simulação realizada, que representa a evolução da concentração de naftaleno em função do tempo e da profundidade. De acordo com esse resultado, a concentração máxima atingida na base da lente (100 cm), após 21 anos é de $5,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ou seja, um valor ainda muito acima ao de referência do NAP para água subterrânea, que é igual a $0,06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (CETESB, 2021b).

Figura 7.8. Resultado da simulação de difusão em lente argilosa: distribuição das concentrações ao longo de 21 anos em 100 cm de espessura de argila representada em a) 2D e b) 3D.



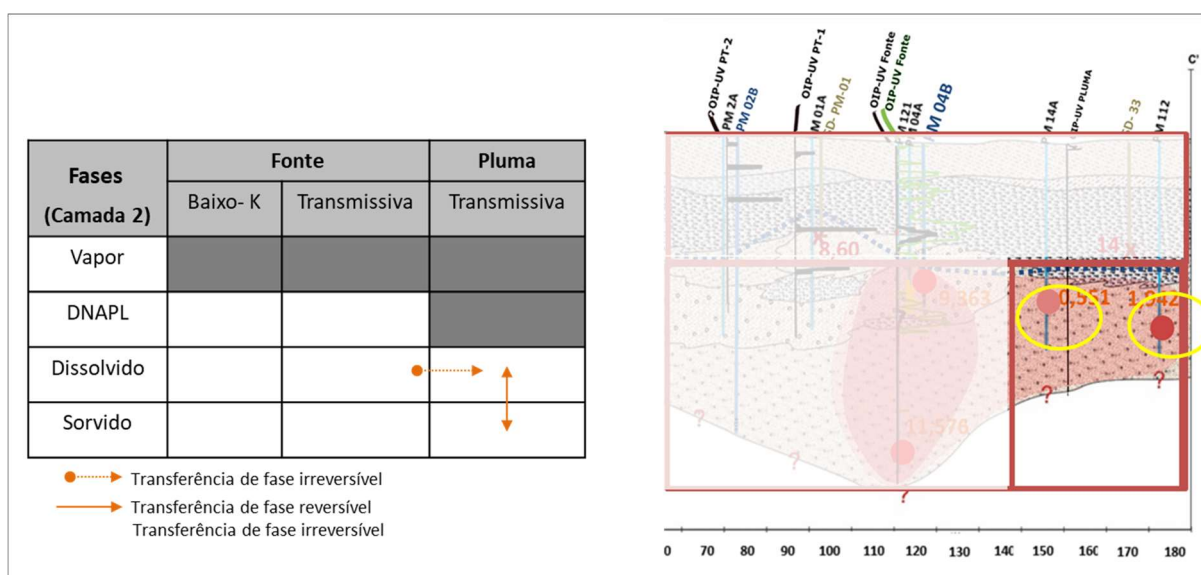
Fonte: Autoria própria

7.4.1.2.3. Camada 2 – Zona saturada: pluma

Os compartimentos correspondentes à região de pluma referem-se às fases dissolvida e sorvida, apenas em zona transmissiva, como mostrado na Figura 7.9. Durante as investigações, não foram identificadas lentes de argila nesta região. As concentrações nestes compartimentos correspondem ao fluxo de massa por advecção e difusão, a partir da área transmissiva da região de fonte secundária, e da sorção do naftaleno, a partir das concentrações da fase dissolvida da pluma.

A concentração definida para a fase dissolvida correspondeu à máxima concentração obtida na água subterrânea dos poços nesta região, igual a $1,94 \text{ mg.L}^{-1}$ (PM-112). Esta concentração também foi obtida para o cálculo do valor da sorção com o coeficiente de distribuição obtido para o solo arenoso da área, mostrado no Capítulo 6.

Figura 7.9. Possíveis fluxos dos contaminantes entre os compartimentos da camada 2 (zona transmissiva - pluma), exemplo de evidências de contaminação pelas concentrações de naftaleno em água subterrânea em mg.L^{-1}



Fonte: Autoria própria

7.4.2. Concentrações obtidas em cada compartimento

As concentrações obtidas para cada compartimento e as suas respectivas ordens de magnitude referentes aos valores de referência são apresentadas na Tabela 7.2. Nessa tabela, é possível comparar os valores e as OM do modelo de Marquardt et al. (2014), elaborado em termos de concentrações dissolvidas equivalentes, com aqueles calculados de acordo com a abordagem proposta nesta tese, ou seja, em termos das concentrações “reais” em cada compartimento.

Tabela 7.2. Ordens de magnitude nos compartimentos: a) refere-se às concentrações dissolvidas equivalentes (abordagem de Marquardt et al. (2014)); b) refere-se às concentrações “reais” calculadas para cada compartimento (abordagem da tese).

Camada 1 - Zona não saturada			
Fase	Área de Fonte Secundária		
	Baixo K	Transmissiva	
Vapor (mg.L ⁻¹)	↑ 6,01E-01	↑ 6,01E-01	
DNAPL (mg.L ⁻¹)	5,80E+00	5,80E+00	
Dissolvida (mg.L ⁻¹)	NA	NA	
Sorvida (mg.L ⁻¹)	NA	NA	

Camada 2 - Zona saturada			
Fase	Área de Fonte Secundária		Pluma
	Baixo K	Transmissiva	
Vapor (mg.L ⁻¹)	NA	NA	NA
DNAPL (mg.L ⁻¹)	5,80E+00 → 5,80E+00		NA
Dissolvida (mg.L ⁻¹)	↓ 2,13E+00	6,06E-01 ↓	4,38E-01
Sorvida (mg.L ⁻¹)	↓ 2,13E+00	6,06E-01 ↓	4,38E-01

→ Fluxo de contaminação

Ordens de magnitude (OM):	NI*	1 x	10x	100x	1000x
Água subterrânea (mg/L)	0	0,06	0,6	6	60

Camada 1 - Zona não saturada			
Fase	Área de Fonte Secundária		
	Baixo K	Transmissiva	
Vapor (mg.L ⁻¹)	↑ 3,05E-02	↑ 3,05E-02	
NAPL (mg.kg ⁻¹)	3,46E+01	3,46E+01	
Dissolvida (mg.L ⁻¹)	NA	NA	
Sorvida (mg.L ⁻¹)	NA	NA	

Camada 2 - Zona saturada			
Fase	Área de Fonte Secundária		Pluma
	Baixo K	Transmissiva	
Vapor (mg.L ⁻¹)	NA	NA	NA
NAPL (mg.kg ⁻¹)	3,46E+01 → 3,46E+01		NA
Dissolvida (mg.L ⁻¹)	↓ 1,42E+01	1,16E+01 ↓	1,94E+00
Sorvida (mg.L ⁻¹)	↓ 1,31E+03	3,36E+01 ↓	1,77E+00

Ordens de magnitude (OM): NI 1x 10x 100x 1000x					
Ar (mg/L)	0	0,083	0,830	8,300	83,000
Água subterrânea (mg/L)	0	0,06	0,60	6,00	60,00
Solo (mg/kg)	0	1,80	18,00	180,00	1800,00

a) Abordagem de Marquardt et al (2014) (abordagem 1)

b) Abordagem da tese (abordagem 2)

NI - Não impactado

Fonte: Autoria própria

As OM na fase vapor (camada 1) são maiores no modelo de Marquardt et al (2014), correspondendo a 10 vezes o valor de referência do naftaleno em água subterrânea, i.e., 0,06 mg.L⁻¹ (CETESB, 2021b). Já as concentrações “reais” da fase vapor ficaram na OM para não impactado, ou seja, abaixo do valor de referência específico para o ar, i.e., 0,083 mg.L⁻¹ (US EPA, 2022). Recomenda-se que estudos sobre intrusão de vapores sejam conduzidos na área, a fim de averiguar quais são as

concentrações reais de NAP no vapor. Ainda, podem ser realizadas análises em laboratório para avaliar o particionamento do naftaleno entre as fases DNAPL-vapor.

Quanto ao DNAPL nas camadas 1 e 2, o método de Marquardt et al. (2014) é menos restritivo, ou seja, apresenta menor OM que o método de abordagem deste estudo, quando comparado aos valores de referência. Isto ocorre porque os autores estimam a concentração efetiva do naftaleno em água para uma condição de equilíbrio ideal. No caso da abordagem da tese, foi sugerido o valor de naftaleno obtido no ensaio de caracterização do creosoto (Capítulo 6). A concentração do NAP no creosoto (fase DNAPL) mostra que os compartimentos estão muito impactados, apresentando concentrações 100 vezes acima do valor de referência ($0,06 \text{ mg.L}^{-1}$, CETESB (2021b)).

A fase dissolvida, pela abordagem de Marquardt et al. (2014) em todos os compartimentos, também apresentou concentrações em ordens de magnitude inferiores àquelas calculadas neste estudo. A primeira mostra que os valores estão 10 vezes acima do valor de referência, enquanto pela abordagem da tese, está 100 vezes acima, para as zonas transmissivas e de baixo-k na área de fonte secundária. Na região de pluma, as OM da fase dissolvida diminuem para as duas abordagens. As mesmas situações ocorrem para a fase sorvida, porém, na zona transmissiva, para a abordagem da tese, as concentrações estão abaixo do valor de referência, enquanto, por Marquardt et al. (2014), tem-se concentração acima do valor de referência, com 1 vez de OM.

Para o modelo conceitual da área, por meio dos fluxos de massa, pode-se dizer que, para as duas abordagens, é possível visualizar que o DNAPL é o principal responsável pela distribuição da massa de NAP para as outras fases e compartimentos, devido à sua maior concentração. O fluxo de massas mostra, então, que o naftaleno se particiona do DNAPL para as fases vapor (zona não saturada) e dissolvida (zona saturada). Conseqüentemente, o naftaleno na fase dissolvida contribui para as concentrações nas regiões de baixo-K, que por sua vez, contribuem para a fase sorvida.

Apesar do modelo de Marquardt et al. (2014) facilitar melhor a visualização dos fluxos de massas entre os compartimentos, por utilizar concentrações dissolvidas

equivalentes estimadas através de um sistema de equilíbrio, pode não representar a situação real da área. Por exemplo, de acordo com o apresentado no Capítulo 6 deste trabalho, verificou-se que as concentrações de equilíbrio são maiores que aquelas estimadas pela Lei de Raoult. Essas conclusões poderiam resultar em decisões incorretas a respeito da situação da área, uma vez que as tomadas de decisão são embasadas nesses parâmetros.

No caso da abordagem da tese, a visualização dos fluxos de massas não ocorre de forma direta, pois não há uma única unidade de medida para todas as fases. No entanto, os cálculos aqui realizados permitem que informações mais próximas da situação real da área sejam obtidas, e também evidência quais são os compartimentos onde há maior demanda de atenção, permitindo que sejam levantadas hipóteses a respeito do que pode acontecer caso apenas um desses compartimentos seja contemplado na remediação.

Diante do cenário apresentado para os compartimentos da área de estudo, as ações de remediação podem ser indicadas, desde que associadas aos propósitos institucionais referentes ao gerenciamento da área. Os resultados mostram que na área, para redução das concentrações, é necessário tratar a área de fonte de contaminação. Caso a opção seja por meio de tratamento químico, com destruição de massa, como por exemplo, é importante ressaltar que esta técnica agirá mais na zona transmissiva.

Além disso, para o tratamento da zona transmissiva, é necessário estimar que na região poderá ocorrer o fenômeno retrodifusão, que aumenta o tempo de permanência do contaminante na zona saturada, devido às altas concentrações de NAP na fase sorvida da região de baixo-K. Caso o tratamento químico seja a opção custo-financeiro mais viável para o momento, é importante compreender que as concentrações da zona transmissiva da área de fonte e pluma serão reduzidas momentaneamente. Assim, o ideal é que a estimativa de prazos de remediação considere as estimativas de acúmulos de massa nas lentes argilosas da área. A exemplo, do fenômeno de *retrodifusão*, tem-se o estudo de Thomson et al. (2008), que avaliou a remediação de uma área contaminada por creosoto. Nos dois primeiros anos após o tratamento com o oxidante permanganato, foi observada uma redução significativa da massa de contaminantes. No entanto, 4 anos após a remediação

concluída, houve uma nova descarga de massa contaminante (HPA) e, conseqüentemente, aumento das concentrações em região de pluma para todos os compostos monitorados para valores de pré-tratamento, ou até mesmo superiores.

Assim, para uma decisão mais assertiva acerca da remediação, o responsável pelo passivo deverá avaliar o tempo necessário para que as concentrações na área atinjam níveis de concentração aceitáveis, além dos recursos financeiros disponíveis. Deve-se atentar, também, aos riscos de exposição que moradores adjacentes à contaminação se encontram.

7.5. Conclusões

O modelo de compartimentos pode ser especialmente útil na descrição de áreas contaminados com DNAPL, porque ilustra as possíveis limitações da tecnologia de investigação e, principalmente, de remediação. Assim, é possível que os gestores se preparem para contornar essas limitações e tomar decisões a partir de informações mais completas sobre a área. Para a área de estudo, foram identificados 12 compartimentos, devido às características geológicas e à distribuição da contaminação.

Duas abordagens para o cálculo das concentrações de naftaleno nos 12 compartimentos foram apresentadas neste capítulo: uma que considera concentrações dissolvidas equivalentes, proposta por Marquardt et al. (2014), e a proposta na tese, que considera as concentrações “reais” de cada compartimento. A abordagem de Marquardt et al. (2014), entretanto, não permite um detalhamento do comportamento dos contaminantes em zona não saturada. Este trabalho, por sua vez, traz uma contribuição específica na diminuição das incertezas e erros experimentais referentes aos cálculos de concentração de naftaleno em fase separada e sorvida na zona não saturada. O contaminante presente nessa fase se particiona para a zona saturada, e, conseqüentemente, influencia nas concentrações que serão ali observadas.

Os resultados apresentados neste capítulo servem como base para a criação de ferramentas que podem compor um modelo conceitual da área (MCA) mais

robusto. É possível aplicar o modelo de compartimentos a partir de uma mistura complexa, seja um DNAPL ou um LNAPL, desde que um ou mais compostos alvos sejam escolhidos para representar a mistura, como foi o caso do naftaleno. Portanto, a abordagem proposta pode ser aplicada também em outras áreas contaminadas por NAPL, a fim de aprimorar o MCA e contribuir para as tomadas de decisão no GAC.

O modelo de compartimentos deve ser sempre atualizado à medida que novas informações sobre a área sejam obtidas. Quando a área está em processo de remediação, a atualização deve ter como objetivo acompanhar como está se dando a remoção de contaminante e observar se uma possível nova descarga de massa de contaminantes pode ocorrer no meio. Ainda, é importante ressaltar que o modelo de compartimentos é uma ferramenta de auxílio à tomada de decisões e deve ser usada em conjunto com um modelo conceitual da área baseado no histórico operacional, nas características físicas da área a respeito à transporte de contaminantes por advecção e aos bens a proteger.

Referencias

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16210. Modelo Conceitual no Gerenciamento de Áreas Contaminadas – Procedimento**. Rio de Janeiro. 2012.

ARANHA, R. M.; MAGALHÃES, A. M. V.; MENDES, P. G.; SOARES, R. C. L.; BARBOSA, M. A.; AO NASCIMENTO, C.; CHIAVONE-FILHO, O.; Characterization and Partitioning Behavior of Creosote in Different Matrices: Soil, Water, and Air. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 2020.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - E1689: **Standard guide for developing conceptual site models for contaminated sites**. ASTM International, West Conshohocken, PA: ASTM, 2020.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **DD 038/2017C: “Procedimento para a Proteção da Qualidade do Solo e das Águas Subterrâneas”**, da revisão do “Procedimento para o Gerenciamento de Áreas Contaminadas” e estabelece “Diretrizes para Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Âmbito do Licenciamento Ambiental”, em função da publicação da Lei Estadual nº 13.577/2009 e seu Regulamento, aprovado por meio do Decreto nº 59.263/2013, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-038-2017-C.pdf>. Acesso: 06 set. 2022.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas**. 3. ed. São Paulo, 2021a. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/documentacao/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/informacoes-gerais/apresentacao/>. Acesso em: 20 jan. 2022.

CETESB. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO DECISÃO DE DIRETORIA N.º 125/2021/E, DE 09 DE DEZEMBRO DE 2021. **Dispõe sobre a Aprovação da Atualização da Lista de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea**. Publicado no Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição nº 131 (240) do dia 17/12/2021 Página: 60. 2021b. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/12/DD-125-2021-E-Atualizacao-dos-Valores-Orientadores-paa-solo-e-aguas-subterraneas.pdf>. Acesso: 17 set. 2022

CHAPMAN, S. W.; PARKER, B. L. Plume persistence due to aquitard back diffusion following dense nonaqueous phase liquid removal or isolation. **Water Resources Research**, v. 41, n. 12, 16 p., 2005.

CHEN, W.; KAN, A. T.; NEWELL, C. J.; MOORE, E; TOMSON, M. B. More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption. **Groundwater**, v. 40, p. 153–164, 2004.

FURE, A. D.; JAWITZ, J. W.; ANNABLE, M. D. DNAPL Source depletion: Linking architecture and flux response. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 85, n. 3–4, p. 118 – 140, 2006.

ITRC. INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL. **Integrated DNAPL Site Strategy**. IDSS-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory

Council, Integrated DNAPL Site Strategy Team. 2011. Disponível em: www.itrcweb.org. Acesso em: 15 set. 2022.

JOHNSON, R. L.; CHERRY, J. A.; PANKOW, J. F. Diffusive contaminant transport in natural clay: a field example and implications for clay-lined waste disposal sites. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 340-349. 1989.

KAVANAUGH, M. C.; RAO, P. S. C.; ABRIOLA, L.; CHERRY, J.; NEWELL, C.; SALE, T.; DESTOUNI, G.; FALTA, R.; SHOEMAKER, S.; SIEGRIST, R.; MAJOR, D.; MERCER, J.; TEUSCH, G.; UDELL, K. **The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case For Source Depletion?**. Report No. EPA/600/R-03/143, U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC, 2003.

LEAHY, K., BALDOCK, J.; JOHNSON, K. The role of geological structure and weathering in contaminant fate and transport in fractured bedrock at two sites in the UK. **Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology**, v. 50, n. 3, p. 287-300. 2017.

LIPSON, D. S.; KUEPER, B. H.; GEFELL, M. J. Matrix diffusion-derived plume attenuation in fractured bedrock. **Groundwater**, v. 43, n. 1, p. 30-39, 2005.

MARQUARDT, G. P.; SEYEDABBASI, M. A.; VANDERKOOY, M.; MCMASTER, M.; WEALTHALL, G.; SALE, T. C.; NEWELL, C. J. **14-Compartment Model Toolkit, prepared for the Strategic Environmental Research and Development (SERDP) Program**. 2014.

MUTCH, R. D.; SCOTT, J. I.; WILSON, D. J. Cleanup of fractured rock aquifers: Implications of matrix diffusion. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 24, p. 45-70, 1993.

NJDEP. NEW JERSEY DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION. **Technical Guidance for Preparation and Submission of a Conceptual Site Model**. Version 1.1. 46 p., 2019. Disponível em: https://www.nj.gov/dep/srp/guidance/srra/csm_tech_guidance.pdf#page=19&zoom=100,69,7. Acesso em: 06 fev. 2022.

NRC. NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Contaminants in the Subsurface: Source Zone Assessment and Remediation**. Committee Report, John Fountain et.al., National Academy Press. Washington D.C. 2005.

PARKER, B. L.; CHERRY, J. A.; CHAPMAN, S. W. Discrete fracture network approach for studying contamination in fractured rock. **AQUA Mundi** 3, n. 2, p. 201-216, 2012.

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

SAENTON, S.; ILLANGASEKARE, T. H.; SOGA, K.; SABA, T. A. Effects of source zone heterogeneity on surfactant-enhanced NAPL dissolution and resulting remediation end-points. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 59, n. 1-2, p. 27-44, 2002.

SALE, T.; NEWELL, C.; STROO, H.; HINCHEE, R.; JOHNSON, P. **Frequently Asked Questions Regarding Management of DNAPL Sites**; ESTCP: Arlington, VA, 2008. Disponível em: <http://serdp-estcp.org/content/download/5045/72039/file/ER-0530-FAQ.pdf>. Acesso em: 16 set 2022.

STEELMAN, C. M.; MEYER, J. R.; PARKER, B. L. Multidimensional investigation of bedrock heterogeneity/unconformities at a DNAPL-impacted site. **Groundwater**, v. 55, n. 4, p. 532-549, 2017.

STROO, H. F.; UNGER, M.; WARD, C. H.; KAVANAUGH, M. C.; VOGEL, C.; LEESON, A.; MARQUSEE, J. A.; SMITH, B. P. Remediating chlorinated solvent source zones. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 11, p. 224A–230A, 2003.

STROO, H.F.; LEESON, A.; MARQUSEE, J.A.; JOHNSON, P.C.; WARD, C.H.; KAVANAUGH, M.C.; SALE, T.C.; NEWELL, C.J.; PENNELL, K.D.; LEBRÓN, C.A.; UNGER, M. **Chlorinated ethene source remediation: lessons learned**. 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es204714w>. Acesso em: 16 set 2022.

US ARMY- UNITED STATES ARMY CORPS OF ENGINEERS. **EM 200-1-12: Environmental Quality – Conceptual Site Models**. Engineer Manual. 76 p, 2012. Disponível em: https://www.publications.usace.army.mil/portals/76/publications/engineermanuals/em_200-1-12.pdf. Acesso em: 20 mai. 2022.

US EPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental Cleanup Best Management Practices: Effective Use of the Project Life Cycle Conceptual Site Model**, EPA/542/F-11/ July 2011. Disponível em: <https://clu-in.org/download/remed/csm-life-cycle-fact-sheet-final.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2022.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – **Regional Screening Levels (RSLs) - Generic Tables**, Tables as of: May, 2022a. Washington, DC. Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>. Acesso em: 17 set. 2022.

CAPÍTULO 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE

A presente pesquisa referiu-se ao estudo do comportamento de uma mistura complexa, o creosoto, em meio poroso heterogêneo. Trata-se de um caso real, onde este óleo é um passivo ambiental gerado durante a operação e desativação de uma antiga usina de tratamento de madeiras, na região metropolitana de São Paulo - SP. Amostras de solo deformadas e indeformadas não contaminadas, bem como o creosoto, foram coletados na área para a realização dos ensaios.

Foi constatado que o creosoto, mesmo que tenha sido derramado há mais de 25 anos, ainda mantém as suas características físicas e químicas, semelhantes às relatadas na literatura. Dessa forma, ele apresentou densidade maior que a da água, com valor de $1,1192 \text{ g.cm}^{-3}$, confirmando a sua característica de DNAPL, e alta viscosidade, com valor de 34,5 cP. No sistema sólido (solo) – creosoto – ar, o óleo apresentou característica de fluido molhante, pois um ângulo de contato igual a $20,09^\circ$ foi observado.

Nos ensaios de curva de retenção, o creosoto ficou retido no solo, como esperado. Entretanto, para o solo arenoso, sua retenção foi maior que a da água. A retenção do creosoto exemplifica a capacidade de uma massa de contaminante ficar aprisionada nos poros. Essa característica contribui tanto para formação da fase vapor quanto da fase dissolvida.

Os resultados do ensaio de condutividade hidráulica mostraram que o creosoto tem pouca mobilidade através da argila, com valor de $1,1 \times 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$. Contudo, na área de estudo, foi identificado óleo abaixo da unidade argilosa. Supõe-se que houve migração por meio de fraturas ou caminhos preferencias, como poços e sondagens. Quando este óleo atinge a unidade arenosa saturada, ele pode migrar para maiores profundidades, pois, além da sua densidade ser maior que da água, sua condutividade hidráulica efetiva é apenas uma ordem de grandeza menor que a da água nesse tipo de solo. O creosoto pode, portanto, migrar e impactar a água subterrânea, após atingir a zona saturada.

Os estudos com OIP mostraram que o OIP-UV é o mais adequado para a identificação do creosoto em área contaminada com características químicas/mineralógicas semelhantes à da área da pesquisa, uma vez que não apresentou fluorescência em solo sem contaminação e apresentou em solos contaminados, como esperado. O mesmo não foi observado ao realizar o ensaio com o OIP-Verde, que apresentou fluorescência em solo sem contaminação. Assim, através de atividades em campo, foi possível confirmar a presença de creosoto em fase livre/residual tanto na zona não saturada quanto na zona saturada da área de fonte secundária. Por meio destes resultados, foi possível confirmar que a presença do creosoto na zona saturada contribui para a formação da pluma de fase dissolvida, principalmente para os compostos HPA.

A caracterização do creosoto mostrou que os HPA e o dibenzofurano são os componentes majoritários no óleo (42% da sua massa). O fenantreno é o HPA mais abundante e o naftaleno, por sua vez, aquele que mais se particiona para a água. O valor de concentração de equilíbrio do naftaleno em água, obtido nos ensaios de transferência de massa por difusão, foi maior que o estimado pela Lei de Raoult. Esse resultado reforça a necessidade de estudos específicos a respeito dos contaminantes em mistura complexa, uma vez que considerações a respeito da idealidade dos sistemas em áreas contaminadas são geralmente aceitas. Os resultados de sorção do naftaleno em areia e argila mostraram-se favoráveis para a retenção deste contaminante nos solos da área de estudo.

Considerando o particionamento no naftaleno entre as fases em subsuperfície, duas abordagens de cálculo para avaliação das concentrações deste composto em um modelo de compartimentos foram discutidas nesta pesquisa. A abordagem proposta por Marquardt et al. (2014) permite melhor visualização dos fluxos dos contaminantes, mas a abordagem da tese permite melhor detalhamento do comportamento dos contaminantes em subsuperfície, por meio das obtenções das concentrações correspondentes a cada meio.

A compreensão da distribuição dos contaminantes em subsuperfície e, conseqüentemente, uma noção mais assertiva de onde podem estar as maiores concentrações/massas, são dados importantes para definição das medidas de continuidade ou não de uma investigação, bem como na escolha da remediação mais

eficaz e sustentável para a área. Estas abordagens aqui apresentadas podem ser usadas, portanto, como complemento dos modelos conceituais de áreas contaminadas, pois fornecerão informações mais acuradas para que os gestores tenham melhores ferramentas de suporte para as tomadas de decisão. Ainda, permite prever se será necessário implementar uma nova remediação após um determinado tempo, devido a efeitos de retrodifusão, por exemplo.

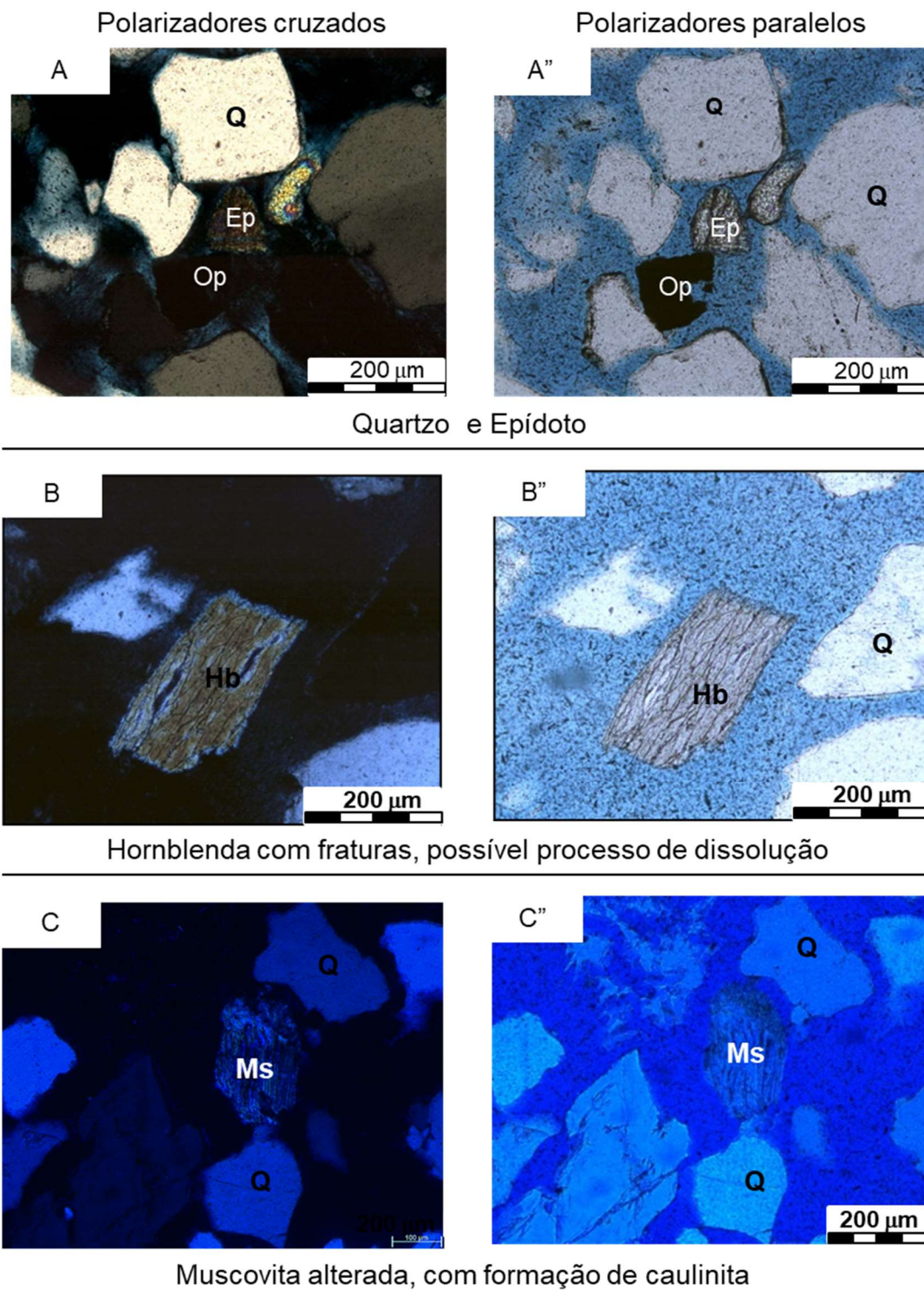
Estudos complementares ainda podem ser desenvolvidos para aprimorar e avançar com caracterização e remediação de áreas contaminadas por creosoto. Assim, recomenda-se o seguinte:

- Estudos do particionamento do creosoto para a fase vapor, ao invés de estimar as concentrações por meio das Leis de Raoult e de Henry. A estimativa de concentrações, tomando como base uma condição de idealidade, pode levar às conclusões erradas, como foi mostrado aqui para o caso da fase dissolvida. O estudo da fase vapor é importante para prever casos de intrusão de vapores, e, conseqüentemente, riscos à saúde humana, principalmente em áreas com construções (comerciais, residenciais), onde não é possível realizar testes *in situ*, i.e., diretamente no solo.
- Testes de bancadas com tecnologias de alta resolução, para diversos tipos de solo. No caso específico do OIP, recomenda-se que sejam realizadas pesquisas que mapeiem a fluorescência dos minerais quando excitados por fontes com comprimentos de onda correspondentes às das sondas. Isto é importante porque a formação do solo do Brasil, por exemplo, é diferente daquela onde estas tecnologias foram desenvolvidas, devido as condições climáticas. Isso pode gerar alterações nos resultados obtidos, levando a conclusões errôneas a respeito da contaminação em subsuperfície.
- Desenvolvimento de métodos de laboratórios para a realização de ensaios com NAPL em escala comercial, pois informações específicas sobre as características hidráulicas do contaminante são essenciais para a construção de um modelo conceitual robusto. Isto permite utilizar parâmetros mais realísticos nas modelagens de transporte de contaminante.

- Desenvolvimento de estudos que levem em consideração efeitos de advecção e retardamento nos cálculos das concentrações nos diferentes compartimentos. Assim como, uma previsão de como aconteceria a retrodifusão, em casos de remediação que trate apenas a fase dissolvida na zona transmissiva.

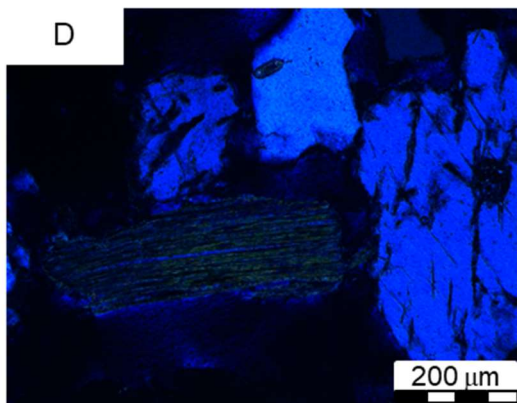
APÊNDICE 1 – Fotomicrografias

Apêndice 1.1. Fotomicrografias com polarizadores cruzados (A-C) e com polarizadores paralelos (A'-C'') para amostra de solo arenosa. Minerais: quartzo (Q), epidoto (Ep) minerais opacos (Op), hornblenda (Hb); muscovita (Ms).

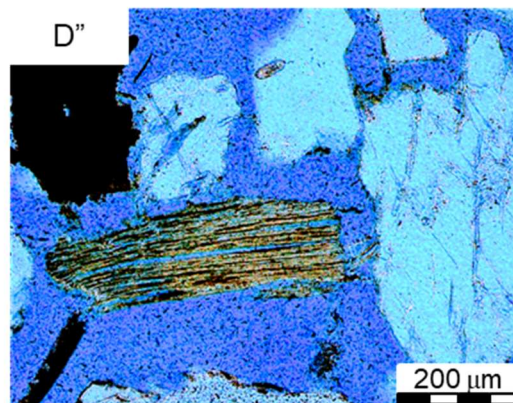


Apêndice 1.1. Fotomicrografias com polarizadores cruzados (A-C) e com polarizadores paralelos (A'-C'') para amostra de solo arenosa. Minerais: quartzo (Q), epidoto (Ep) minerais opacos (Op). hornblenda (Hb); muscovita (Ms).

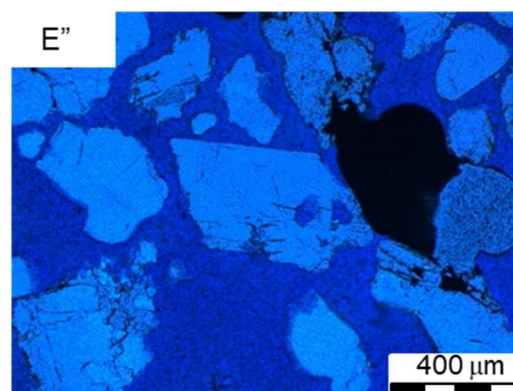
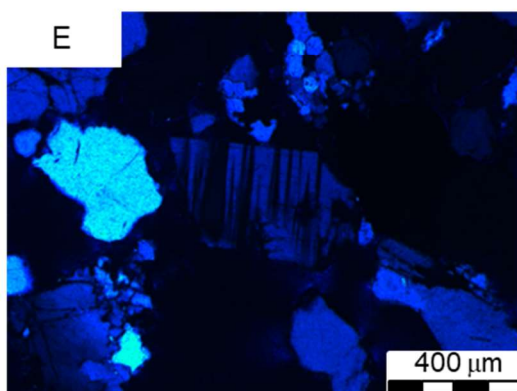
Polarizadores cruzados



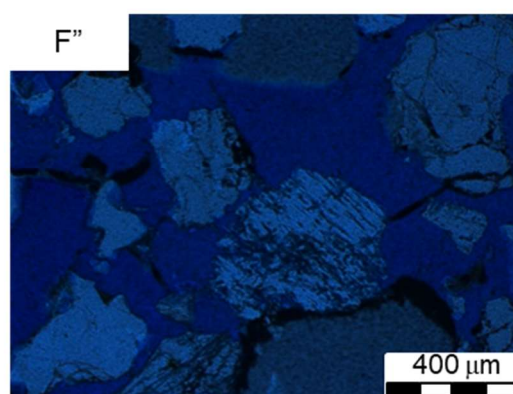
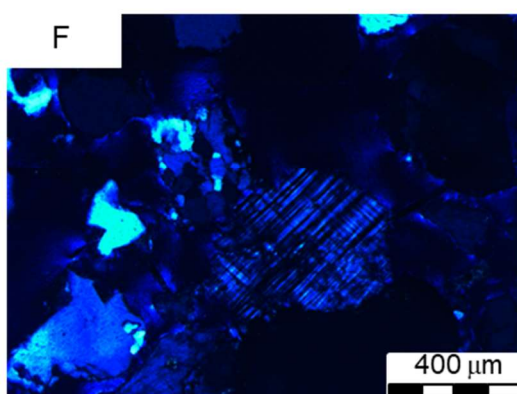
Polarizadores paralelos



Biotica com presença de caulinita entre as lamelas

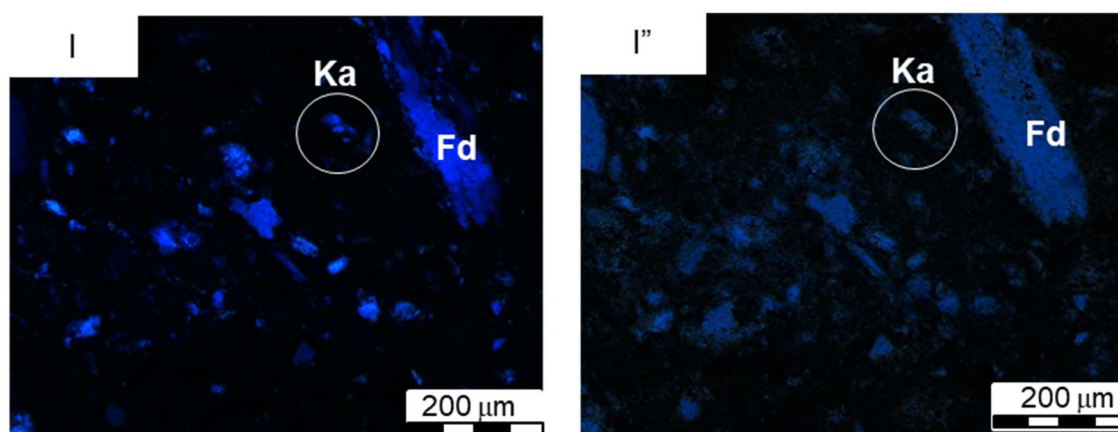
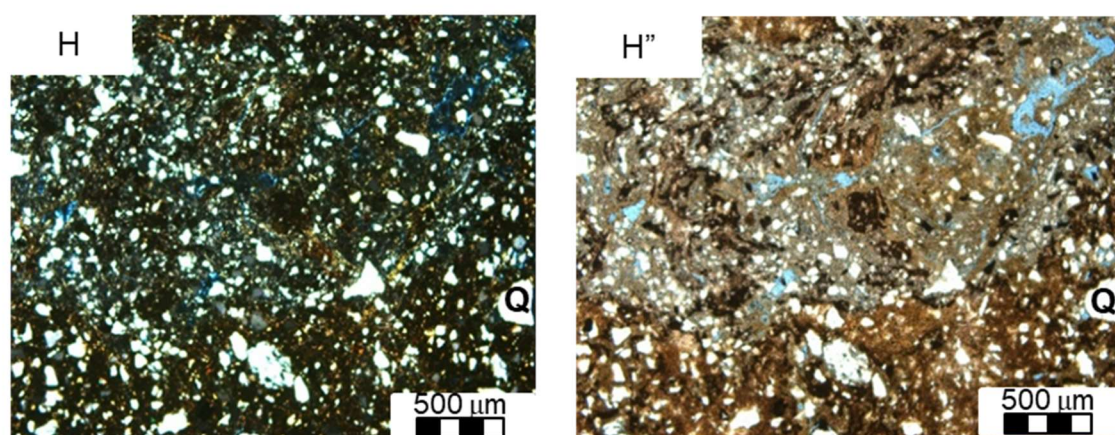
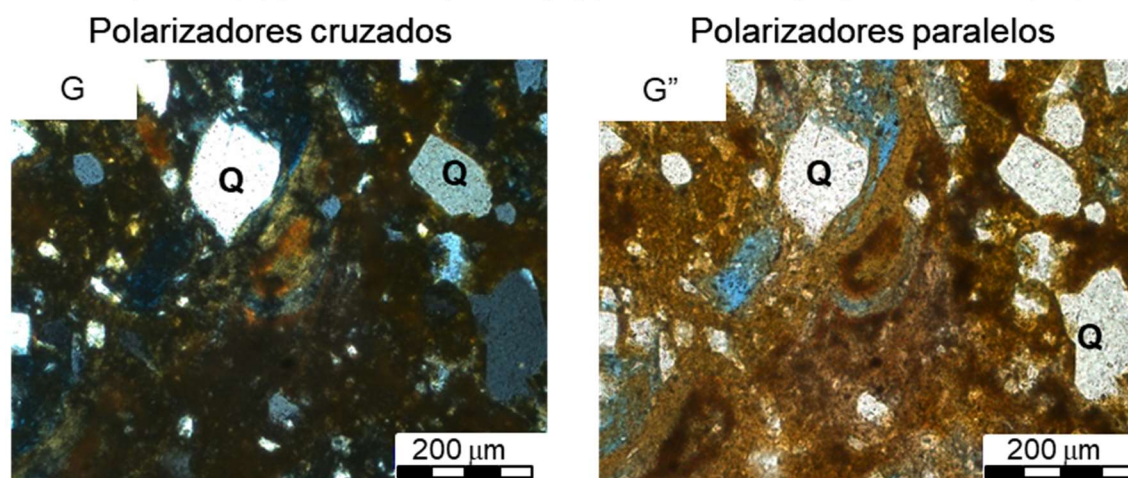


Plagioclásio em com corrosão, provável processo de dissolução



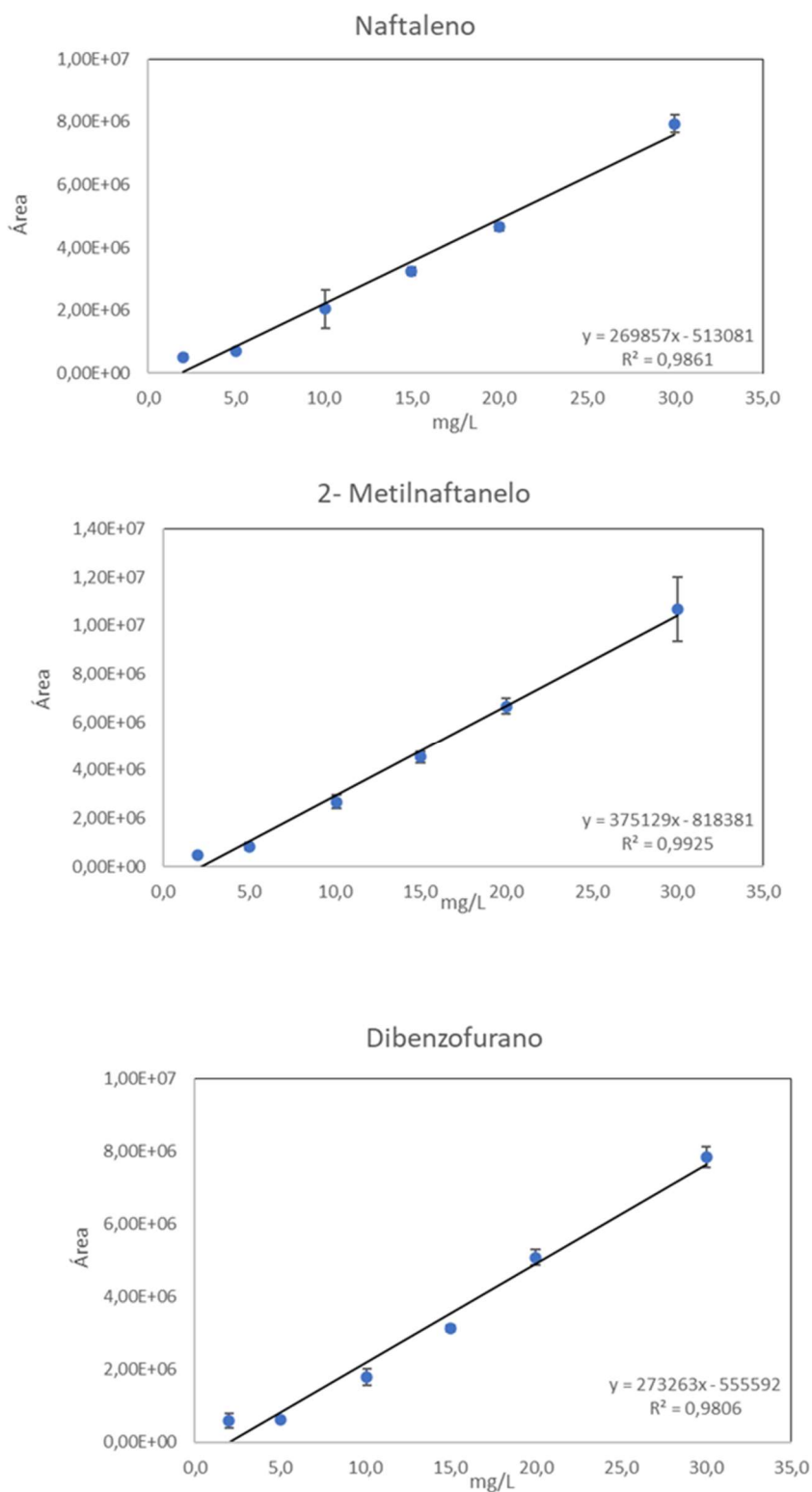
Microclínio corroído

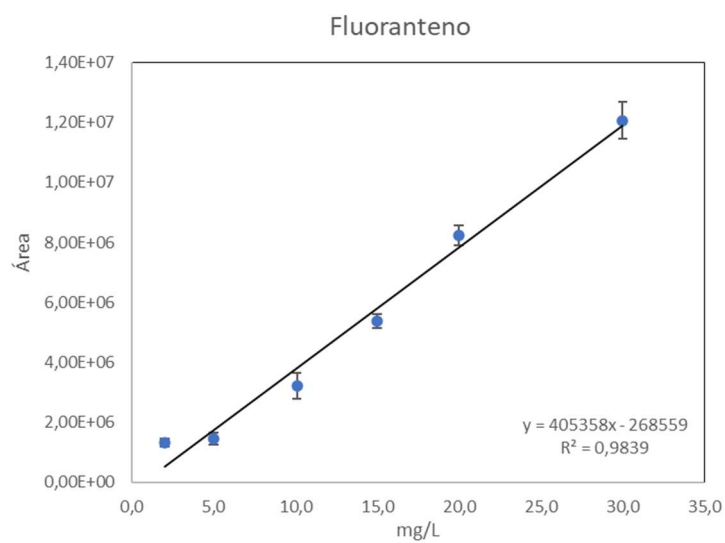
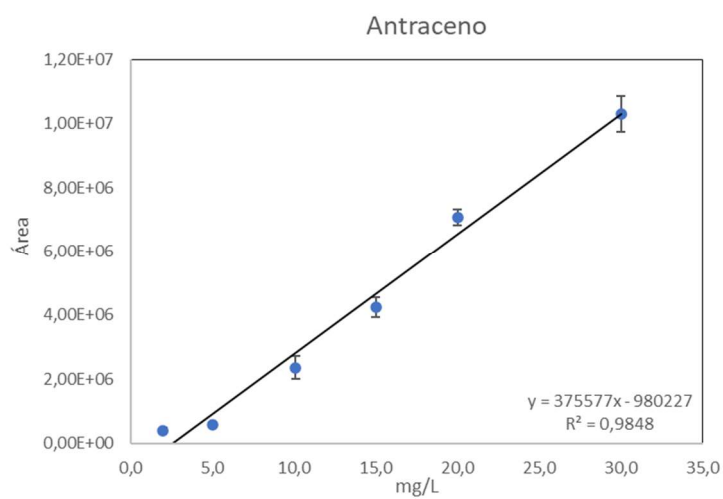
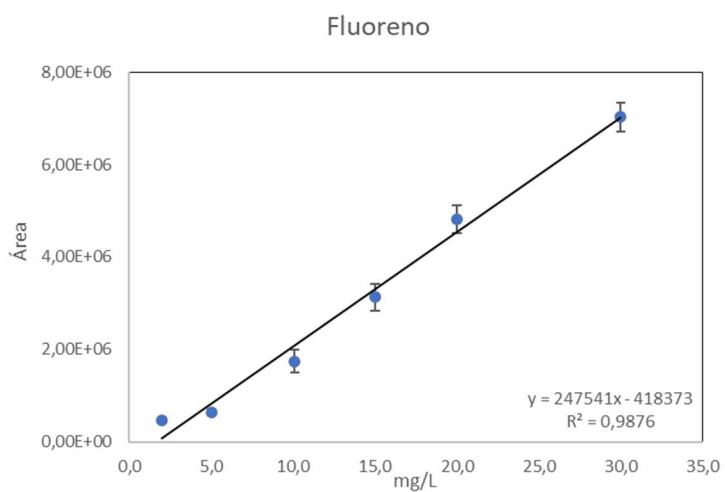
Apêndice 1.1. Fotomicrografias com polarizadores cruzados (A-C) e com polarizadores paralelos (A'-C'') para amostra de solo arenosa. Minerais: quartzo (Q), epidoto (Ep) minerais opacos (Op), hornblenda (Hb); muscovita (Ms).

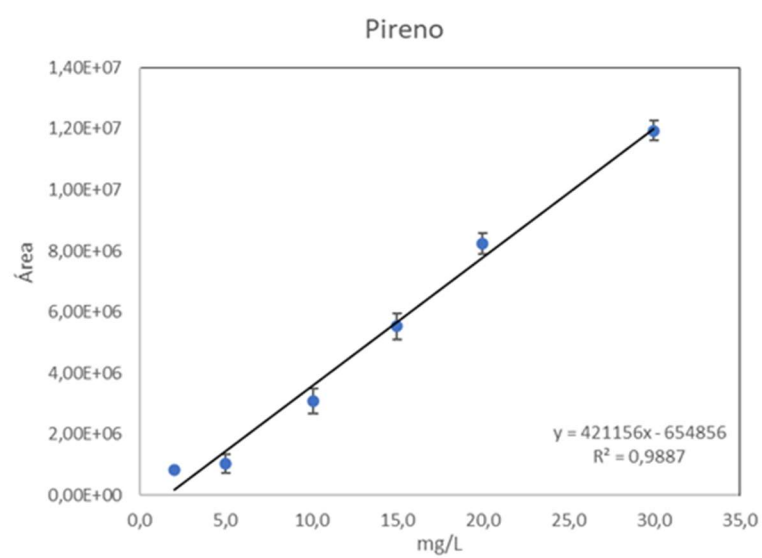
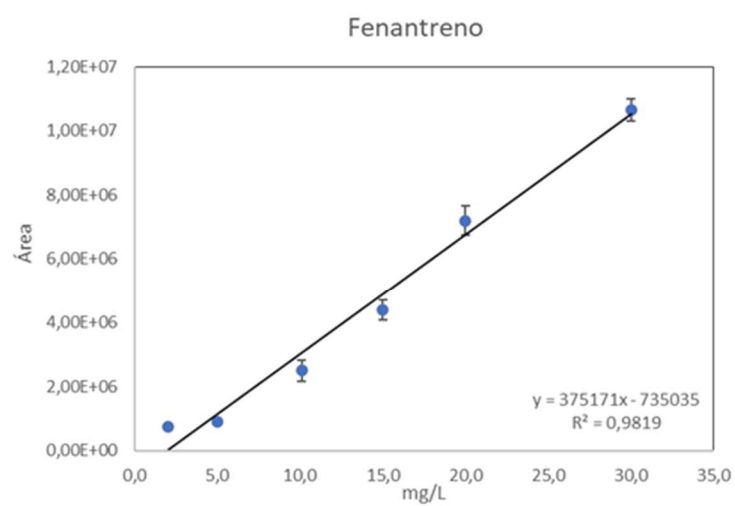
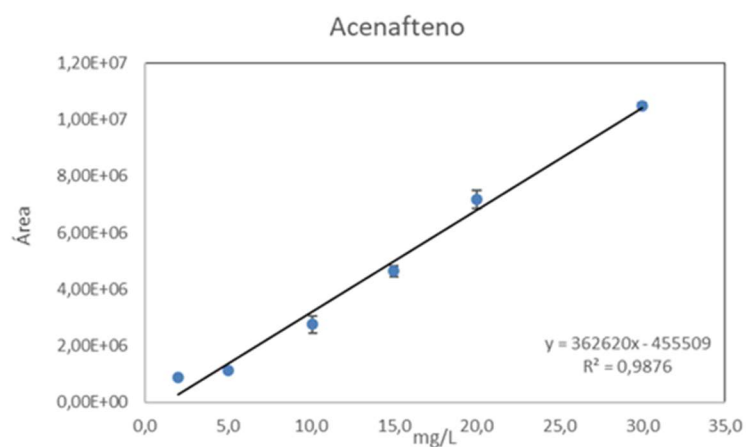


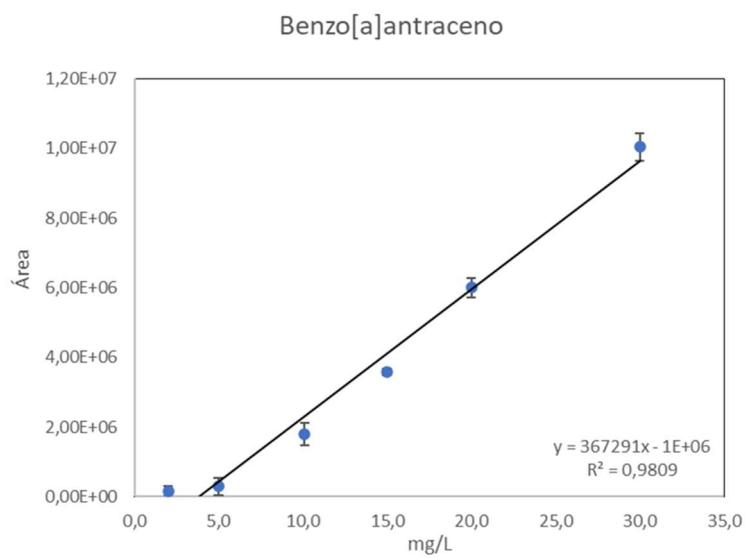
APÊNDICE 2– Curvas de calibração dos HPA e dibenzofurano no GC-MS

Apêndice 2.1 - Curvas de calibração para os HPA e dibenzofurano utilizadas para as análises no GC-MS.









APÊNDICE 3– Curva de calibração do naftaleno no GC-FID

Apêndice 3.1 - Curvas de calibração para os HPA e dibenzofurano utilizadas para as análises no GC-MS.

