

**MÉTODO DO FLUXO DE MASSA NA AVALIAÇÃO DO
INTEMPERISMO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS**

Djema Maria Cristiano

Orientador
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

2012/2



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Curso de graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental
Trabalho de Conclusão de Curso

**MÉTODO DO FLUXO DE MASSA NA AVALIAÇÃO DO
INTEMPERISMO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

Djema Maria Cristiano

Orientador
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

2012/2


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

MÉTODO DO FLUXO DE MASSA NA AVALIAÇÃO DO
INTEMPERISMO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS

DJEMA MARIA CRISTIANO

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para Conclusão
do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental-TCC II.

BANCA EXAMINADORA :


Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
(Orientador)


Dr. Cristina Nunes
(Membro da Banca)


Dr. Silvia Pedroso Melegari
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS, (SC)
FEVEREIRO/2013

Aos meus pais, João e Zoê.

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho marca o fim de uma etapa importante em minha vida: os anos de graduação. Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para minha formação e estiveram ao meu lado durante este período. Muito especialmente, desejo expressar meus agradecimentos:

Ao professor Henry Corseuil, pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho de conclusão de curso.

A Cristina Nunes, por toda a ajuda, disposição e confiança.

A Silvia Melegari, por aceitar o convite de fazer parte da banca.

Aos meus amigos de faculdade, Mariana Oliveira, Mariana Godke e Luis Menegassi, os quais eu levarei para a vida toda.

A Leonardo Rech, por compartilhar a realização deste sonho e ser um grande presente na minha vida.

A minha família, por me apoiar sempre.

RESUMO

A água subterrânea exerce um papel fundamental na distribuição de água potável para a população. No entanto, esse recurso natural é constantemente ameaçado por contaminações oriundas de atividades humanas. Um dos casos mais alarmantes, é a contaminação pelo vazamento de derivados de petróleo, como ocorre em tanques de armazenamento nos postos de gasolina. Os riscos da gasolina na água subterrânea se traduzem na presença de hidrocarbonetos monoaromáticos, conhecidos como BTEX, os quais são altamente tóxicos mesmo em baixas concentrações. Para se evitar os impactos à saúde humana provenientes desse tipo de contaminação, é necessário o emprego de tecnologias de remediação que, muitas vezes, demandam um alto dispêndio de recursos financeiros. Nesse contexto, a atenuação natural monitorada se mostra uma estratégia viável, visto que os contaminantes são degradados e dissipados por processos naturais. Existem diferentes métodos para se avaliar a redução de massa dos contaminantes no meio. Este estudo avaliou o intemperismo de fontes de contaminação, em aquíferos impactados por derramamentos de misturas de gasolina e etanol, através do método do fluxo de massa. Neste trabalho, investigou-se a utilização do método do fluxo de massa como alternativa eficaz e econômica na avaliação do intemperismo de fontes, comparando-o com o método de interpolação espacial. A base de dados empregada foi referente ao monitoramento periódico, durante 10 anos, de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira na área experimental da Fazenda da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. Os resultados apontaram a ocorrência da atenuação dos compostos BTEX na região da fonte de contaminação, evidenciando os efeitos positivos e negativos da presença do etanol. O método do fluxo de massa foi eficaz em determinar a tendência de variação da massa e o comportamento de expansão e retração das plumas dos compostos BTEX ao longo do tempo. Ele pode ser considerado uma alternativa econômica e eficaz para a avaliação qualitativa do intemperismo de fontes. Entretanto, o método não se mostra eficaz para avaliações quantitativas que impliquem na recuperação da massa derramada dos contaminantes.

Palavras-chave: Água subterrânea, intemperização, compostos BTEX, método do fluxo de massa.

ABSTRACT

Groundwater plays a key role in the drinking water supply. Meantime, this natural resource is constantly threatened by contamination originating from human activities. One major concern is the contamination by petroleum products, in particular from storage tanks at gasoline stations. Gasoline leaks represent a risk characterized by the presence of monoaromatic hydrocarbons (known as BTEX), which are highly toxic even at low concentrations. In this case, remediation technologies are needed to prevent any impact to human health, however their application is expensive. Natural attenuation may be a viable alternative in this context, considering that it has no human interference. A lot of methods are used to assess the natural attenuation at contaminated sites. This work aimed at evaluating petroleum hydrocarbon weathering, from gasoline-ethanol blends, using mass flux calculations. The effectiveness of this method was determined by comparison with an interpolation method. The data were collected from a field experiment, with a controlled release of Brazilian gasoline, monitored during 10 years. The results point out that natural attenuation of BTEX compounds is occurring in the contaminated groundwater, demonstrating both positive and negative effects of the presence of ethanol. Although it represents an economical alternative, the mass flux method was not effective in recovering the total mass of dissolved contaminants in groundwater. However, it is efficient to determine BTEX decay rates and plume behavior.

Key-words: Groundwater, weathering, BTEX compounds, mass flux method.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA COMERCIAL BRASILEIRA.....	25
3.2. EFEITOS DO ETANOL NO DESTINO DA GASOLINA NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	26
3.3. ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA	27
3.4. MECANISMOS DE INTEMPERIZAÇÃO DE FONTES DE CONTAMINAÇÃO.....	29
3.5. COMPORTAMENTO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO	32
3.6. ESTIMATIVA DA ATENUAÇÃO DE CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	32
3.6.1. <i>Taxa de decaimento</i>	32
3.6.2. <i>Métodos aplicados na estimativa da atenuação natural</i>	35
3.6.3. <i>Método do fluxo de massa</i>	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. DETERMINAÇÃO DO INTEMPERISMO DA FONTE.....	41
4.1.1. <i>Aplicação do método do fluxo de massa</i>	41
4.1.2. <i>Erro percentual do método</i>	44
4.1.3. <i>Avaliação da atenuação natural da fonte</i>	45
4.1.4. <i>Determinação do coeficiente de decaimento dos compostos BTEX 46</i>	
4.2. AVALIAÇÃO DO INTEMPERISMO DA FONTE E A SUA CORRESPONDÊNCIA COM O MOVIMENTO DE RETRAÇÃO E EXPANSÃO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO	48
4.3. APLICAÇÃO DO MÉTODO DE FLUXO DE MASSA COMO ALTERNATIVA EFICAZ E ECONÔMICA NA AVALIAÇÃO DO INTEMPERISMO DA FONTE	49
4.3.1. <i>Recuperação da massa dos compostos BTEX</i>	50
4.3.2. <i>Coeficiente de decaimento</i>	51
4.3.3. <i>Avaliação da expansão e retração da pluma de contaminação</i> 51	
4.3.4. <i>Custos envolvidos</i>	51

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1. CÁLCULO DO FLUXO DE MASSA	53
5.2. ERRO PERCENTUAL DO MÉTODO APLICADO.....	54
5.3. AVALIAÇÃO DA ATENUAÇÃO NATURAL DA FONTE.....	55
5.3.1. <i>Efeito do etanol no início da intemperização dos compostos BTEX</i> 56	
5.3.2. <i>Atenuação natural dos compostos BTEX na região da fonte</i> 57	
5.3.3. <i>Coefficientes de decaimento dos compostos BTEX.....</i>	62
5.4. AVALIAÇÃO DO INTEMPERISMO DA FONTE E A SUA CORRESPONDÊNCIA COM O MOVIMENTO DE RETRAÇÃO E EXPANSÃO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO	64
5.5. UTILIZAÇÃO DO MÉTODO DE FLUXO DE MASSA COMO ALTERNATIVA EFICAZ E ECONÔMICA NA AVALIAÇÃO DO INTEMPERISMO DA FONTE.....	67
5.5.1. <i>Recuperação da massa dos compostos BTEX</i>	67
5.5.2. <i>Coefficiente de decaimento.....</i>	71
5.5.3. <i>Expansão e retração da pluma de contaminação.....</i>	72
5.5.4. <i>Custos envolvidos</i>	75
6. CONCLUSÕES.....	78
7. BIBLIOGRAFIA	82
8. APÊNDICE	88
9. ANEXO	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Atenuação natural de uma pluma de hidrocarbonetos de petróleo.	28
Figura 2: Exemplo de contaminação em que a atenuação natural não é suficiente para evitar o risco.	28
Figura 3: Ordem de utilização dos receptores de elétrons em um aquífero contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.	31
Figura 4: Comportamento de plumas de contaminação.	32
Figura 5: Efeito combinado dos processos de intemperismo no resultado final da taxa de decaimento (λ).	34
Figura 6: Representação da seção transversal para o cálculo do fluxo de massa da fonte.	38
Figura 7: Área experimental com liberação controlada de gasolina, Fazenda Ressacada.	40
Figura 8: (A) Locação da primeira linha de poços na área experimental. (B) Polígonos de Theissen para a seção transversal referente à primeira linha de poços.	43
Figura 9: Determinação da massa total recuperada pelo método do fluxo de massa.	46
Figura 10: Método utilizado para se determinar o coeficiente de decaimento.	47
Figura 11: Mapa da área experimental com os limites da área interpolada para o cálculo de massa.	49
Figura 12: Critérios utilizados na comparação entre o método do fluxo de massa e de interpolação espacial.	50
Figura 13: Fluxo de massa do brometo na região da fonte de contaminação.	54
Figura 14: Fluxo de massa dos compostos BTEX e Etanol na região da fonte de contaminação.	57
Figura 15: Fluxo de massa dos compostos BTEX na região da fonte de contaminação ao longo dos 10 anos de monitoramento.	58
Figura 16: Variação na direção do fluxo da água subterrânea.	60
Figura 17: Gráficos do logaritmo natural do fluxo de massa dos compostos BTEX <i>versus</i> tempo.	62

Figura 18: Correspondência entre a massa recuperada de BTEX e o comprimento de suas respectivas plumas: (a) Benzeno, (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno, (d) Xilenos.....	66
Figura 19: Comparação entre as massas obtidas pelo método do fluxo de massa e pelo método de interpolação espacial.....	68
Figura 20: Variação da massa recuperada de BTEX pelos dois métodos: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, (d) xilenos.	70
Figura 21: Comparação dos custos envolvidos nos métodos do fluxo de massa e de interpolação espacial	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas dos compostos BTEX e do etanol.	25
Tabela 2: Taxas de decaimento de compostos BTEX.	34
Tabela 3: Vantagens e desvantagens mais relevantes dos métodos de determinação da taxa de decaimento de contaminantes.....	37
Tabela 4: Massa inicial de compostos BTEX presentes na fonte e as máximas concentrações determinadas através da Lei de Raoult.	40
Tabela 5: Intervalos amostrais ao longo dos 10 anos de monitoramento. .	41
Tabela 6: Limite de detecção (LD) dos compostos em mg/L.....	42
Tabela 7: Áreas de influência utilizadas nos cálculos.	44
Tabela 8: Limites de potabilidade para os compostos BTEX.....	48
Tabela 9: Fluxo de massa dos compostos BTEX, Etanol e Brometo na região da fonte de contaminação.	53
Tabela 10: Massa de BTEX recuperada pelo método do fluxo de massa. .	59
Tabela 11: Redução da massa dos compostos BTEX na região da fonte através do método do fluxo de massa.	61
Tabela 12: Equação da linha de tendência linear e o coeficiente de determinação (R^2) para cada composto BTEX.	63
Tabela 13: Coeficientes de decaimento dos compostos BTEX obtidos através do método do fluxo de massa.	63

Tabela 14: Comparação dos coeficientes de decaimento obtidos pelos métodos do fluxo de massa (F.M.) e de interpolação espacial (I.E.)	71
Tabela 15: Correspondência entre o movimento da pluma de benzeno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos	72
Tabela 16: Correspondência entre o movimento da pluma de tolueno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos	73
Tabela 17: Correspondência entre o movimento da pluma de etilbenzeno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos	74
Tabela 18: Correspondência entre o movimento da pluma de xileno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos	75

1. INTRODUÇÃO

Inúmeras atividades antropogênicas vêm causando a liberação de compostos xenobióticos no meio ambiente, o que acaba por gerar efeitos negativos na qualidade do mesmo (ANDREONI & GIANFREDA, 2007). É conhecida a grande importância da água subterrânea no contexto mundial do uso da água, deste modo, a sua contaminação se materializa num sério problema socioeconômico e ambiental (ABAS, 2005).

A utilização das águas subterrâneas tem crescido de forma acelerada nas últimas décadas devido à sua boa qualidade, à sua abundância e à poluição das águas superficiais. Ainda que o uso do manancial subterrâneo seja complementar ao superficial em muitas regiões, em outras áreas do Brasil, a água subterrânea representa o principal manancial hídrico. O abastecimento de água potável em cidades importantes, como São Luís (MA), Natal (RN), Recife (PE), e Ribeirão Preto (SP), é realizado, total ou parcialmente, por poços de captação de água subterrânea (ANA, 2009).

Embora a dependência pelas águas subterrâneas aumente a cada ano, esse recurso vem perdendo qualidade devido à sua contaminação por atividades humanas. Uma das ameaças mais relevantes à qualidade desses ambientes subsuperficiais é o derramamento acidental de petróleo e seus derivados, como a gasolina, devido às operações de extração, transporte e armazenamento desse combustível fóssil (CETESB, 2002).

Uma preocupação envolvendo vazamentos de petróleo é a contaminação de fontes de água subterrânea para consumo humano por hidrocarbonetos monoaromáticos, compostos tóxicos presentes no petróleo. Os hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, conhecidos como BTEX, são poluentes comumente associados a derramamentos de gasolina em ambientes subterrâneos. Esses compostos atacam o sistema nervoso central, sendo que a exposição crônica do benzeno pode causar leucemia. Assim, a contaminação de fontes de água para abastecimento por compostos BTEX representa uma grande ameaça à saúde pública (SANTOS, 2009).

Com a crescente conscientização sobre a necessidade do uso de energias renováveis e limpas, o etanol vem ganhando cada vez mais espaço no mercado dos combustíveis como substituto parcial da gasolina. Ainda que o uso de biocombustíveis apresente benefícios ambientais, a adição do etanol à gasolina pode trazer complicações

maiores num cenário de contaminação em ambientes subterrâneos (ALVAREZ & HUNT, 2002). No Brasil, a mistura do etanol na gasolina é de 20 a 25% v/v, proporção essa que passou a ser utilizada na década de 1970 com a crise mundial do petróleo. Estudos indicam que a adição de etanol na gasolina potencializa a contaminação de aquíferos em caso de derramamentos (CORSEUIL & FERNANDES, 1999). Assim, é necessária a busca por tecnologias de remediação de meios subsuperficiais considerando as características específicas da gasolina comercial brasileira.

Tendo em vista os riscos impostos à saúde pelos derivados de petróleo, são necessários métodos de remediação que visem devolver à área contaminada condições de uso. Entretanto, a adoção de tais métodos requer um elevado tempo e muitos recursos financeiros (CORSEUIL & MARINS, 1997). Sendo assim, é essencial o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias para o controle de ambientes subsuperficiais em que ocorreram derramamentos de combustíveis, a fim de reduzir o tempo e os custos envolvidos na descontaminação desses locais.

Nesse contexto, o controle da atenuação natural ou intemperismo da fonte de contaminação do aquífero se mostra uma estratégia de remediação adequada, visto que os contaminantes são dissipados e degradados por processos naturais, ou seja, sem a intervenção humana (BORDEN *et al.*, 1997).

A avaliação do intemperismo de hidrocarbonetos de petróleo presentes em fontes de contaminação é de grande importância na tomada de decisão sobre a necessidade de adoção de medidas de remediação, conforme o risco dos contaminantes atingirem pontos de consumo de água subterrânea. A dissolução de compostos na água a partir do petróleo derramado acarreta na formação de plumas de contaminantes. A diminuição da massa dos componentes do petróleo na região da fonte pelo intemperismo natural implica na redução do fluxo de massa desses compostos ao longo do caminho da água, reduzindo a concentração e a extensão das plumas de contaminação (API, 2003).

Existem diferentes estratégias para a quantificação da redução da massa dos contaminantes em campo, destacando-se os métodos numéricos, analíticos e os métodos que utilizam interpoladores espaciais. Dentre os métodos baseados em soluções analíticas e numéricas de equações, pode-se citar o método de Buscheck & Alcantar, o método da correção pelo traçador, o modelo matemático

Bioscreen e o método de determinação do fluxo de massa dos contaminantes (SCHNEIDER, 2001).

O cálculo do fluxo de massa é recomendado pela USEPA (1998) na estimativa da quantidade de massa de contaminantes que é transferida da fonte para a água subterrânea, sendo considerado de grande importância para avaliação da atenuação natural monitorada.

Este estudo avalia o intemperismo de fontes de contaminação, em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina brasileira, através do método do fluxo de massa. O método do fluxo de massa pode ser considerado econômico, já que utiliza reduzido número de poços para monitoramento da atenuação natural dos contaminantes. Neste trabalho, pretende-se demonstrar a eficiência deste método na avaliação da região da fonte de contaminação. Em caso positivo, ele pode representar uma alternativa econômica na avaliação de áreas impactadas por vazamentos de misturas de gasolina e etanol.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o intemperismo de fontes de contaminação, em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e etanol, através do método do fluxo de massa de contaminantes.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- a) Avaliar o decaimento dos compostos BTEX na região da fonte de contaminação pelo método do fluxo de massa;
- b) Avaliar a correspondência da variação da massa dissolvida dos compostos BTEX, ao longo do tempo, com o movimento de expansão e retração das plumas;
- c) Investigar a eficiência do método do fluxo de massa na avaliação do intemperismo da fonte.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Caracterização da Gasolina Comercial Brasileira

A gasolina comercial brasileira utiliza o biocombustível etanol anidro como aditivo, numa percentagem que varia entre 20 até 25 % v/v. A portaria nº. 51, de 22 de fevereiro de 2006, fixa o percentual obrigatório de adição de etanol à gasolina em 20% (BRASIL, 2006).

Sendo um produto derivado do petróleo, a gasolina é composta por uma série de hidrocarbonetos, como parafinas, olefinas, cicloparafinas e aromáticos. Dentre os componentes desse combustível fóssil, os mais solúveis são os monoaromáticos denominados BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (FERNANDES, 2002).

O etanol é completamente miscível em água e é frequentemente presente na gasolina em concentrações maiores que os compostos BTEX (CORSEUIL *et al.*, 1998). Segundo Fernandes (2002), os hidrocarbonetos monoaromáticos constituem aproximadamente 11,4% da massa da gasolina brasileira.

As principais características físico-químicas dos compostos BTEX e do etanol estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Características físico-químicas dos compostos BTEX e do etanol.

Características	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	Etanol
Fórmula molecular	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	CH ₃ H ₂ OH
Solubilidade em água a 25°C [mg.L⁻¹]	1780	537	167	153	∞
Pressão de vapor a 25°C [mm Hg]	95,2	28,4	9,5	7,2	118,9
Kow [mol.L⁻¹ octanol/mol.L⁻¹ água]	130	590	1412	1318	0,49
Constante de Henry [atm.m³.mol⁻¹]	5,5x10 ⁻³	6,6x10 ⁻³	8,7x10 ⁻³	5,1x10 ⁻³	6,30x10 ⁻⁶

Fonte: Adaptado USEPA, 1996.

Os compostos BTEX são substâncias altamente tóxicas para os humanos, e são reguladas por lei em muitas nações (KAO & WANG, 2000). No caso do Brasil, a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde determina as concentrações máximas para o benzeno, tolueno,

etilbenzeno e xilenos, as quais são de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$, $170 \mu\text{g.L}^{-1}$, $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $300 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

3.2. Efeitos do etanol no destino da gasolina na água subterrânea

Por ser pouco solúvel em água, a gasolina derramada inicialmente estará presente no subsolo em sua forma pura, como líquido leve de fase não aquosa (LNAPL). Em contato com a água, a gasolina se dissolverá parcialmente formando a pluma de contaminação (CORSEUIL & MARINS, 1997).

A pluma de contaminação de um derramamento de gasolina com etanol se comporta de forma diferente que no caso de uma contaminação com gasolina pura. As diferenças nas características de degradação e de hidrofobicidade entre o etanol e os componentes da gasolina contribuem para o impacto do etanol sobre o destino dos compostos BTEX no meio subsuperficial (POWERS *et al.*, 2001).

O etanol é degradado em taxas mais rápidas que os constituintes da gasolina. Tanto sob condições aeróbias ou anaeróbias, a degradação do etanol ocorre de forma preferencial em relação aos BTEX. Assim, o etanol pode contribuir para a exaustão de elétrons e impedir a degradação desses compostos, o que acarreta no aumento da extensão da pluma de contaminação (ALVAREZ & HUNT, 2002).

Uma alta concentração de etanol na água pode facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea, processo esse denominado efeito cosolvência. Corseuil & Fernandes (1999) mostram que a presença de 10% de etanol aumenta significativamente a solubilidade dos compostos BTEX. Juntamente com o problema da inibição da biodegradação dos BTEX, o efeito da cosolvência influi na migração e partição dos compostos aromáticos em ambientes contaminados com misturas de gasolina e etanol. Assim, a presença do etanol pode aumentar a magnitude da contaminação na água subterrânea (CORSEUIL *et al.*, 2004).

Outra conseqüência da adição do biocombustível é a alteração da mobilidade dos componentes da gasolina na água subterrânea. A presença do etanol pode reduzir a sorção dos contaminantes ao solo, devido à redução da polaridade da fase aquosa. Deste modo, o retardo

dos compostos BTEX é diminuído e a migração desses compostos na água torna-se maior (ALVAREZ & HUNT, 2002).

3.3. Atenuação Natural Monitorada

A atenuação natural, ou intemperismo, consiste em efeitos combinados de processos naturais, bióticos e abióticos, que reduzem a persistência, a mobilidade, a massa e a toxicidade dos hidrocarbonetos do petróleo liberados no meio subterrâneo ao longo do tempo e da distância do local de derramamento (DOUGLAS *et al.*, 1996).

Para a remediação de águas subterrâneas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo, são utilizadas diversas tecnologias que podem ser classificadas em tecnologias de remediação ativas e passivas. A Atenuação Natural Monitorada é considerada uma estratégia de remediação passiva, isto é, sem a intervenção do homem (WISCONSIN, 2012).

A atenuação natural monitorada é uma estratégia de remediação passiva mais comumente adotada em contaminações envolvendo produtos de petróleo (CUNNINGHAM *et al.*, 2001). Esta estratégia apresenta a vantagem de possuir custo inferior às técnicas ativas de remediação, já que é realizada sem a intervenção humana. No entanto, a atenuação natural demanda mais tempo para o alcance dos objetivos de remediação, e não pode ser usada quando há receptores em potencial (USEPA, 1998).

As principais desvantagens da utilização da atenuação natural monitorada são: longo período de monitoramento para completa remediação; variação nas condições hidrogeológicas (direção e velocidade do fluxo da água subterrânea, disponibilidade dos doadores e receptores de elétrons); complicações na caracterização do local devido à heterogeneidade do aquífero; e toxicidade de produtos intermediários gerados durante a biodegradação do contaminante (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

A Figura 1, a seguir, apresenta um exemplo de atenuação natural de uma pluma de hidrocarbonetos de petróleo. Os processos de intemperismo na área, neste caso, foram suficientes para evitar que a pluma de contaminantes atingisse o ponto de risco no decorrer dos anos.

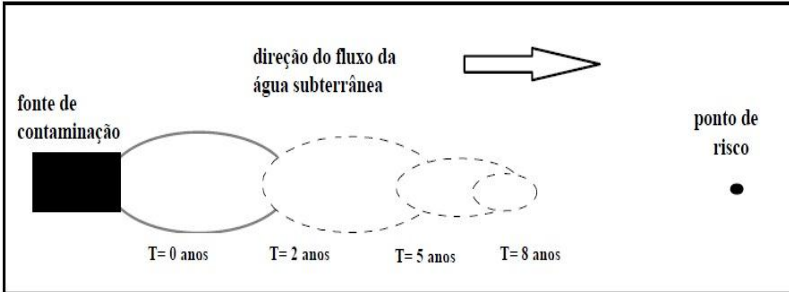


Figura 1: Atenuação natural de uma pluma de hidrocarbonetos de petróleo.
Fonte: CORSEUIL e MARINS, 1997.

Para se confirmar que a atenuação natural é uma solução adequada de descontaminação de hidrocarbonetos de petróleo num determinado caso, é necessário que se faça uma completa caracterização hidrogeológica da área degradada, se determine a magnitude e extensão da contaminação e se demonstre que a pluma não irá migrar para locais de risco de exposição. Estudos de campo e de laboratório são necessários para que se determine as taxas de migração e de redução de tamanho da pluma. No entanto, se o processo natural de atenuação não evitar o deslocamento da pluma até locais de risco (Figura 2), tecnologias que acelerem a remediação da área devem ser aplicadas (CORSEUIL e MARINS, 1997).

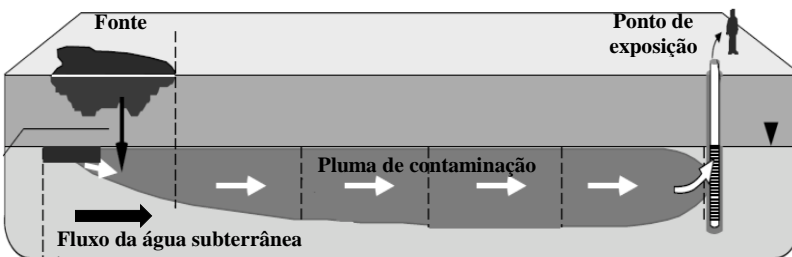


Figura 2: Exemplo de contaminação em que a atenuação natural não é suficiente para evitar o risco.
Fonte: Adaptado de API, 2003.

3.4. Mecanismos de intemperização de fontes de contaminação

Em fontes de contaminação, a dissolução é o mecanismo mais importante para a redução da massa dos compostos BTEX pela transferência desses contaminantes para a água subterrânea (DOUGLAS *et al.*, 1996). A dissolução é o processo pelo qual os compostos solúveis presentes na gasolina se dispersam na água, formando uma pluma de compostos dissolvidos (HUNTLEY *et al.*, 1994).

A pluma de contaminantes dissolvidos, por sua vez, sofre processos de intemperização tais como: dispersão, sorção, volatilização e biodegradação. Sendo que, somente a biodegradação trabalha na transformação dos contaminantes em produtos inócuos, e a volatilização não remove quantidades significativas de contaminantes (WIEDEMEIER *et al.*, 1996).

A equação diferencial parcial a seguir (Equação 01) representa, de forma simplificada, a atenuação de um contaminante dissolvido na água subterrânea, ao longo do tempo, baseada num modelo de biodegradação de primeira ordem (DOMENICO & SCHWARTZ, 1998 *apud* SCHNEIDER, 2005).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \lambda C \quad \text{Equação (01)}$$

onde C é a concentração (ML^{-3}), t é o tempo (T), D_x é a dispersão hidrodinâmica (L^2T^{-1}), R é o fator de retardo, v_x é a velocidade da água subterrânea (LT^{-1}) e λ é o coeficiente de biodegradação de primeira ordem (T^{-1}).

Os mecanismos de transporte relacionados com a atenuação de contaminantes dissolvidos na água subterrânea incluem: advecção, difusão, dispersão e sorção. A advecção é o movimento dos contaminantes conforme o fluxo da água subterrânea. Difusão é o processo de transporte de massa no qual o soluto se move de áreas de alta concentração para áreas de baixa concentração. Dispersão é um processo de mistura causado por variações na velocidade no meio poroso. A sorção é o particionamento de contaminantes orgânicos da fase solúvel para a matriz do solo. Esses processos de transporte são considerados não destrutivos, ou seja, não ocorre a degradação dos contaminantes. Portanto, haverá somente a redução da concentração e

não da massa total dos contaminantes na subsuperfície (BEDIENT *et al.*, 1994).

A advecção é o principal mecanismo de transporte horizontal dos hidrocarbonetos a partir da fonte de contaminação, enquanto a dispersão é o principal mecanismo de transporte vertical. A taxa de transferência de massa da fonte para água subterrânea aumenta com o aumento da taxa de fluxo da água e da dispersão, já que esses processos reduzem a concentração do contaminante perto da fonte. A advecção e dispersão são processos específicos para cada local, sendo controlados pela velocidade do fluxo da água subterrânea (POWERS *et al.*, 2001).

A biodegradação é o mecanismo mais importante da atenuação destrutiva, e consiste no processo em que certos microrganismos (bactérias e fungos heterotróficos) degradam materiais orgânicos perigosos, transformando-os em materiais inócuos, como: dióxido de carbono, metano, água e biomassa (ANDERSON, 1995). A atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo nos sistemas de água subterrânea depende amplamente das taxas com que os microrganismos degradam esses produtos (CHAPELLE *et al.*, 1996).

Os processos de biodegradação no ambiente subsuperficial incluem: respiração aeróbia, desnitrificação, ferro redução, sulfato redução e metanogênese (WIEDEMEIER *et al.*, 1996). Os processos aeróbios e anaeróbios de biodegradação são os mecanismos principais de redução da extensão e concentração da pluma de contaminantes. Na degradação aeróbia o oxigênio é utilizado como acceptor de elétron por microrganismos. Os processos anaeróbios se referem aos mecanismos que usam nitrato (NO_3^-), íon férrico (FeIII), sulfato (SO_4^{2-}) e dióxido de carbono (CO_2) como receptor terminal de elétrons (KAO & WANG, 2000).

Por razões termodinâmicas, os microorganismos utilizam preferencialmente aqueles receptores de elétrons que fornecem maior quantidade de energia durante a respiração (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Deste modo, considerando o processo termodinâmico, a sequência no consumo dos receptores de elétrons obedece à seguinte ordem: $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$ (Figura 3). Ainda que energeticamente haja uma ordem definida para o uso preferencial dos receptores de elétrons em casos reais tem-se constatado que há concomitância de consumo dos vários receptores de elétrons disponíveis no meio (CHRISTENSEN *et al.*, 2000).

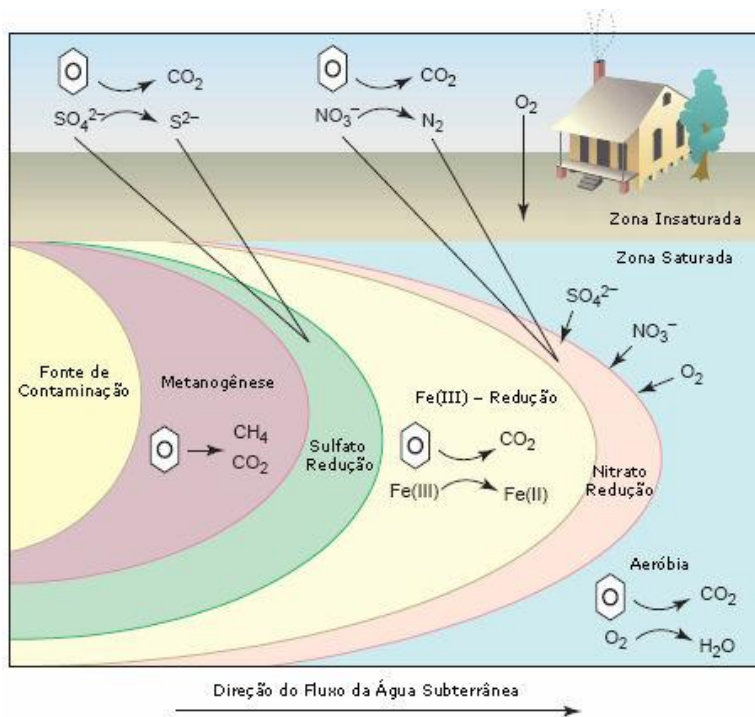


Figura 3: Ordem de utilização dos receptores de elétrons em um aquífero contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.

Fonte: LOVLEY, 2001 *apud* COSTA, 2008.

No caso da atenuação natural, a maioria dos receptores de elétrons é consumida na região da fonte de contaminação. Dessa forma, a jusante da fonte é criada uma zona metanogênica, que avança conforme os compostos são consumidos (SMITH, 1997). Segundo Corseuil *et al.* (1998), devido à falta de oxigênio em sistemas passivos de remediação, os processos anaeróbios têm um importante papel na remoção dos compostos BTEXs.

O processo de biodegradação dos hidrocarbonetos e do etanol leva a utilização dos receptores de elétrons, produzindo espécies reduzidas, denominadas de subprodutos metabólicos. Os principais subprodutos metabólicos que apresentam aumento em sua concentração dissolvida em áreas com derramamento de combustíveis são: ferro ferroso, metano e acetato (CHRISTENSEN *et al.*, 2000).

3.5. Comportamento das plumas de contaminação

A pluma de contaminação pode estar em uma das três situações da Figura 4 a seguir (NJDEP, 2012).

- Processo de redução: ocorre o decréscimo das concentrações dos contaminantes ao decorrer do tempo;
- Estável: as concentrações continuam as mesmas com o tempo;
- Processo de expansão: as concentrações aumentam com o tempo.

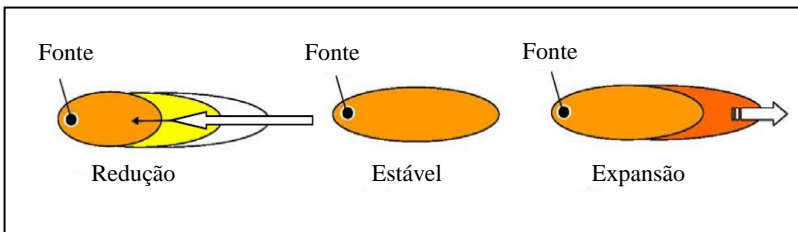


Figura 4: Comportamento de plumas de contaminação.

Fonte: Adaptado de NJDEP, 2012.

3.6. Estimativa da atenuação de contaminantes na água subterrânea

Sabe-se que a atenuação natural dos contaminantes da fonte é realizada por meio da dissolução, dos mecanismos de transporte e da biodegradação. Tais processos acabam por determinar a concentração e a extensão das plumas de contaminação (API, 2003).

3.6.1. Taxa de decaimento

O conhecimento da taxa de decaimento das concentrações dos contaminantes no aquífero é um fator essencial para previsão do comportamento das plumas em relação a um ponto de exposição. Com a taxa de decaimento dos contaminantes, devido à biodegradação e ao transporte desses compostos, pode-se aplicar modelos matemáticos que fornecem informações sobre o movimento da massa de contaminantes na água subterrânea (WIEDEMEIER *et al.*, 1996).

O cálculo da taxa de decaimento representa uma importante ferramenta na avaliação dos processos de atenuação natural em áreas contaminadas. A taxa de decaimento é usada na simulação da atenuação de contaminantes dissolvidos que deixam a fonte (NEWELL *et al.*, 2002).

Em geral, as taxas de atenuação são utilizadas com os três propósitos a seguir (NEWELL *et al.*, 2002).

- Atenuação da pluma: mostra se os contaminantes estão sendo degradados.
- Comportamento da pluma: determina se a pluma está se reduzindo ou se expandindo;
- Duração da pluma: estima o tempo requerido para se alcançar os objetivos da remediação.

Existem diferentes formas de se determinar a taxa de decaimento, como a partir de dados da concentração dos contaminantes ao longo do tempo, ou concentração ao longo da distância (NEWELL *et al.*, 2002). A taxa também pode ser igualmente determinada pela massa dos contaminantes, o que pode apresentar algumas vantagens. Segundo Borden *et al.* (1997), a determinação das taxas de atenuação pelo fluxo de massa elimina os efeitos da dispersão vertical e transversal.

A taxa de atenuação envolve diferentes processos, tais como a dispersão, advecção, sorção e a biodegradação. Deste modo, essa taxa não representa a redução dos contaminantes somente devido aos processos biológicos de degradação, mas também, pelos mecanismos de transporte dos contaminantes na água subterrânea. O exemplo a seguir (Figura 5) ilustra o incremento na taxa de atenuação ocasionado pela combinação dos diversos processos envolvidos, ou seja, quanto maior o número de processos de intemperismo presentes numa área contaminada, maior será a taxa de decaimento dos contaminantes (NEWELL *et al.*, 2002).

Diversos estudos têm abordado a determinação da taxa de decaimento dos compostos BTEX (Tabela 2). O estudo desenvolvido por FARHAT *et al.* (2011) avaliou o decaimento dos compostos BTEX dissolvidos na área da fonte em 366 locais impactados por derramamentos de derivados de petróleo no Texas, Estados Unidos. A determinação dos coeficientes foi feita por meio da regressão linear do logaritmo natural da concentração dos contaminantes pelo tempo. Os coeficientes de decaimento de primeira ordem encontrados foram de 0,22; 0,41; 0,18 e 0,25 anos⁻¹ para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

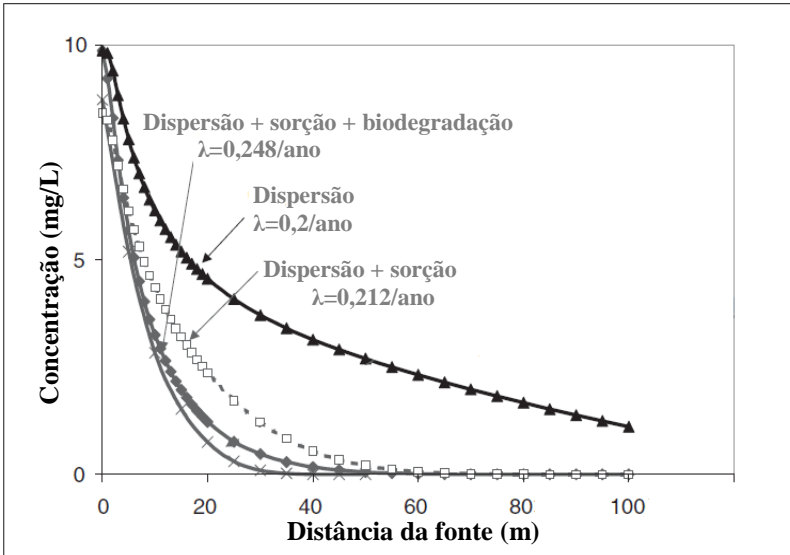


Figura 5: Efeito combinado dos processos de intemperismo no resultado final da taxa de decaimento (λ).

Fonte: Adaptado de NEWELL *et al.*, 2002.

Tabela 2: Taxas de decaimento de compostos BTEX.

Composto	Taxa média de decaimento (ano ⁻¹)	Nº de áreas analisadas	Referência
Benzeno	0,22	5	Kampbell et al. (2000)
Benzeno	0,12	39	Peargin (2001)
Benzeno	0,22	359	Farhat et al. (2011)
Tolueno	0,31	5	Kampbell et al. (2000)
Tolueno	0,41	89	Farhat et al. (2011)
Etilbenzeno	0,087	5	Kampbell et al. (2000)
Etilbenzeno	0,18	90	Farhat et al. (2011)
Xilenos	0,093	5	Kampbell et al. (2000)
Xilenos	0,07	34	Peargin (2001)
Xilenos	0,25	89	Farhat et al. (2011)

Fonte: Adaptado de USEPA, 2011.

3.6.2. Métodos aplicados na estimativa da atenuação natural

Na estimativa da atenuação dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea, diferentes métodos têm sido empregados, como o método de Buscheck & Alcantar (1995), o método da correção pelo traçador (WIEDEMEIER *et al.*, 1999), o método de determinação do fluxo de massa dos contaminantes (API, 2003), modelos matemáticos como o Bioscreen (NEWELL *et al.*, 1996) e métodos de interpolação espacial (COOPER & ISTOK, 1998).

O método de Buscheck & Alcantar (1995) é baseado na solução analítica do modelo unidimensional de transporte do contaminante em estado estacionário, que considera a dispersão longitudinal, a sorção e a cinética de biodegradação de primeira ordem.

O método da correção pelo traçador consiste na correção das concentrações dos compostos BTEX dissolvidos ao longo da linha central da pluma utilizando um composto recalcitrante, tentando distinguir assim, a biodegradação de outros processos que fazem diminuir a concentração do contaminante, como a dispersão, diluição, volatilização e sorção (WIEDEMEIER *et al.*, 1996).

O modelo Bioscreen simula o comportamento de plumas de hidrocarbonetos do petróleo baseando-se na solução analítica da equação de transporte de Domenico (Equação 01). O modelo foi construído sob a forma de planilha do programa Microsoft Excel, e considera uma fonte de contaminação plana que se infiltra no escoamento subterrâneo. Para cada simulação, é necessária a entrada de dados como: a hidrogeologia do aquífero, adsorção, dimensões da área modelada, tempo de simulação, dimensões da fonte, massa dos contaminantes na fonte e dados de campo para comparação (NEWELL *et al.*, 1996).

A análise da atenuação por meio dos métodos numéricos e analíticos está sujeita a diversas incertezas, sendo dependente da precisão dos cálculos das variáveis hidrodinâmicas (CHAPELLE *et al.*, 1996). Deste modo, o método do fluxo de massa é mais adequado para a avaliação da intemperização na região da fonte de contaminação, já que as possíveis incertezas do cálculo da velocidade são reduzidas pela pequena distância entre a fonte e a primeira linha de poços.

O método do fluxo de massa, objeto de estudo nesse trabalho, pode ser utilizado para avaliar os potenciais impactos na qualidade da água em poços de captação a jusante do local impactado, e a eficiência da atenuação da massa de contaminantes a jusante da fonte de

contaminação (API, 2003). O fluxo de massa pode ser utilizado, portanto, para avaliar a taxa de decaimento dos compostos BTEX em um derramamento de gasolina (KAO & WANG, 2000). A técnica do fluxo de massa não diferencia os mecanismos de dispersão, volatilização, diluição e biodegradação. Nesse método, então, o coeficiente de decaimento é uma taxa de degradação (atenuação) do contaminante, e não a taxa de biodegradação (CORSEUIL *et al.*, 2002).

O método do fluxo de massa apresenta vantagens em relação aos modelos de Buscheck & Alcantar e de correção com o traçador, visto que esses só usam dados de concentração da linha central da pluma na determinação dos coeficientes de decaimento. No método do fluxo de massa, é possível eliminar os efeitos da dispersão vertical e transversal (BORDEN *et al.*, 1997). Schneider (2001) comparou os métodos numéricos e analíticos supracitados e concluiu que o método de determinação do fluxo de massa foi o mais eficiente na determinação do coeficiente de decaimento de primeira ordem do que os demais que utilizam somente os dados da linha central da pluma.

Ao contrário dos métodos analíticos, o uso de interpoladores espaciais não depende da precisão do cálculo das variáveis hidrodinâmicas. O método da interpolação consiste em estimar valores de um dado parâmetro em locais não amostrados a partir de pontos amostrados na mesma área. Dentre os métodos que utilizam interpoladores para a obtenção da estimativa de massa dos contaminantes, encontram-se os métodos geoestatísticos e outros interpoladores determinísticos. A interpolação espacial utiliza o maior número de dados de campo possível e se baseia no cálculo da massa total dissolvida na área. Deste modo, o método de interpolação pode representar uma alternativa mais segura na determinação da massa de contaminantes, já que utiliza maior quantidade de dados reais de concentração a partir do monitoramento de vários poços ao longo de toda área impactada (COOPER & ISTOK, 1998).

Estudos anteriores mostram que o método de interpolação espacial possui uma maior eficiência na recuperação da massa do íon brometo, um composto recalcitrante utilizado na determinação do erro percentual dos dois métodos em questão. Sabe-se que, quanto maior a massa de brometo recuperada, menor o erro do método em quantificar a massa de um determinado contaminante dissolvida no meio. Em Corseuil *et al.* (2011), utilizando a interpolação espacial, 56% da massa de brometo liberada na fonte foi recuperada.

Na Tabela 3, encontram-se, de forma resumida, as vantagens e desvantagens mais relevantes dos métodos aplicados à estimativa da atenuação natural de compostos BTEX na água subterrânea.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens mais relevantes dos métodos de determinação da taxa de decaimento de contaminantes.

MÉTODO	VANTAGEM	DESvantAGEM
Buscheck e Alcantar (a)	É possível distinguir a biodegradação dos demais processos de atenuação.	Pode ser utilizado somente para pluma em estado estacionário.
Correção pelo traçador (b)	É possível distinguir a biodegradação dos demais processos de atenuação.	Se o traçador for degradado, a taxa de biodegradação pode ser subestimada.
Fluxo de massa (c)	É possível eliminar os efeitos da dispersão vertical e transversal.	Não permite a distinção entre a biodegradação e os demais processos de atenuação. Dependência das variáveis hidrodinâmicas.
Bioscreen (d)	Avalia as plumas independentemente se estas estão ou não em estado estacionário.	Não considera as interferências da presença do etanol na degradação dos compostos BTEX.
Interpolação espacial (e)	Não depende da precisão do cálculo das variáveis hidrodinâmicas.	Custo elevado já que se faz necessário a medição de um conjunto maior de poços.

Fonte: (a) e (b) WIEDEMEIER *et al.*, 1996; (c) BORDEN *et al.*, 1997; (d) NEWELL *et al.*, 1996; (e) COOPER & ISTOK, 1998.

3.6.3. Método do fluxo de massa

O fluxo de massa, também conhecido como taxa de descarga de massa ou vazão mássica, representa a quantidade de massa por unidade de tempo que se move através de uma seção transversal. Deste modo, a

quantidade de massa dos contaminantes que está sendo fornecida da fonte à água subterrânea pode ser determinada pelo método do fluxo de massa (API, 2003).

Para se determinar o fluxo de massa (F) de um contaminante na região da fonte de contaminação, os dados de concentração do contaminante (C) e a velocidade de Darcy (q) são combinados para estimar a taxa de transferência de massa que passa através de uma seção transversal (A) em uma pluma de contaminação (Equação 02 e Figura 6).

$$F = C \times A \times q \quad \text{Equação (02)}$$

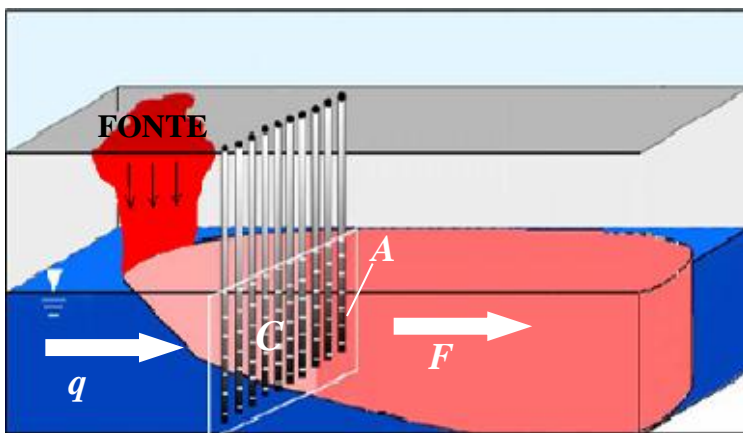


Figura 6: Representação da seção transversal para o cálculo do fluxo de massa da fonte.

Fonte: Adaptado de SCHNEIDER, 2005.

A equação do fluxo de massa pode ser aplicada ao modelo de decaimento de primeira ordem, conforme a Equação 03 (KAO & WANG, 2000).

$$F_x = F_0 \times e^{-\lambda \Delta t} \quad \text{Equação (03)}$$

onde F_x é o fluxo de massa total ($\mu\text{g dia}^{-1}$) para uma seção transversal a uma distância x , F_0 é o fluxo de massa total ($\mu\text{g dia}^{-1}$) na fonte, λ é o coeficiente de decaimento de primeira ordem (dia^{-1}) e Δt é o tempo decorrido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo teve como base os dados obtidos pelo monitoramento periódico, ao longo de 10 anos, de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira em ambiente subterrâneo. Esse experimento fez parte de uma linha de pesquisa do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) da UFSC em parceria com o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES), e foi o objeto de diversos estudos, dentre os quais, três teses de doutorado: Fernandes (2002), Schneider (2005) e Nunes (2006).

A base de dados analisada é referente à área de estudo localizada na Fazenda Experimental da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, região sul de Florianópolis – SC. O experimento foi conduzido, de 1998 a 2009, pela equipe do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas da UFSC, sendo que a autora deste trabalho se restringiu à análise dos dados coletados, não tendo participado das coletas e análises físico-químicas. Por este motivo, a parte metodológica de coleta e análise físico-química da água subterrânea é apresentada de forma resumida e com as respectivas referências para aprofundamento.

A área experimental era constituída de uma fonte de contaminação e de 45 poços de monitoramento instalados a jusante da fonte (Figura 7). Cada um desses poços possuía cinco pontos amostrais, localizados nas profundidades 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m em relação ao nível do terreno. O solo da área em questão é caracterizado como areia fina cinza de granulometria uniforme, com uma porosidade de 20% e uma condutividade hidráulica média de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s (CORSEUIL *et al.*, 2011).

Foi realizada a liberação controlada de 100 litros de gasolina comercial brasileira (24% de etanol) nesta área. Antes da contaminação, 1 kg de brometo de potássio foi adicionado no local. Por não ser biodegradável, esse composto age como um indicador do fluxo da água subterrânea. A massa inicial de compostos BTEX presentes na fonte no início do derramamento, bem como as máximas concentrações calculadas através da Lei de Raoult por Schneider (2005) são apresentadas na Tabela 4.

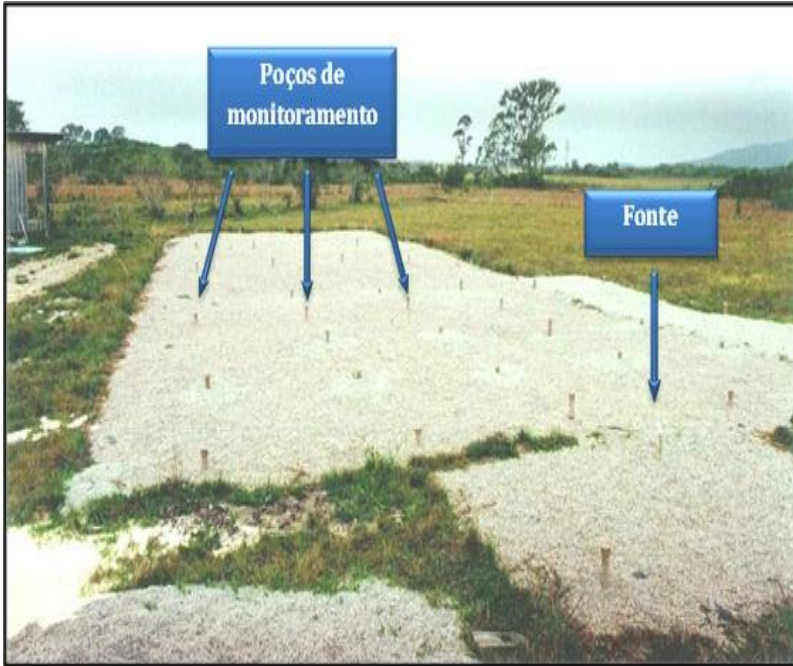


Figura 7: Área experimental com liberação controlada de gasolina, Fazenda Ressacada.

Tabela 4: Massa inicial de compostos BTEX presentes na fonte e as máximas concentrações determinadas através da Lei de Raoult.

Composto	Massa na fonte * (g)	Lei de Raoult (mg L⁻¹)
Benzeno	355	13,7
Tolueno	2234	21,6
Etilbenzeno	680	1,7
Xilenos	3756	9,7

*Em 76 litros de gasolina pura (24 litros de etanol).

Fonte: Schneider, 2005.

Neste trabalho, os dados utilizados são referentes às 18 campanhas de coletas de água subterrânea da área experimental, conforme a Tabela 5 a seguir. O detalhamento da metodologia aplicada nas coletas e análises das amostras pode ser encontrado em Corseuil *et al.* (2011).

Tabela 5: Intervalos amostrais ao longo dos 10 anos de monitoramento.

Coleta	Data	Tempo após a contaminação (anos)
1	Dezembro 1998	0,0
2	Janeiro 1999	0,1
3	Março 1999	0,3
4	Mai 1999	0,5
5	Agosto 1999	0,7
6	Novembro 1999	0,9
7	Abril 2000	1,4
8	Novembro 2000	1,9
9	Agosto 2001	2,7
10	Janeiro 2002	3,1
11	Outubro 2002	3,8
12	Dezembro 2003	5,0
13	Agosto 2004	5,7
14	Julho 2005	6,6
15	Julho 2006	7,6
16	Mai 2007	8,5
17	Mai 2008	9,5
18	Mai 2009	10,5

4.1. Determinação do intemperismo da fonte

A atenuação natural da fonte de contaminação foi avaliada a partir dos dados de massa dissolvida dos compostos BTEX, obtidos com a aplicação do método do fluxo de massa.

4.1.1. Aplicação do método do fluxo de massa

O fluxo de massa foi determinado para os compostos BTEX, como também, para o etanol e o brometo. O fluxo de massa do etanol serviu para avaliar o efeito deste biocombustível no destino dos

contaminantes – os compostos BTEX – na água subterrânea. Já o fluxo de massa do brometo, sendo este um composto conservativo (não biodegradável), serviu para avaliar o erro do método do fluxo de massa na recuperação da massa que está sendo fornecida à água subterrânea.

Para o cálculo, foram utilizados os dados das concentrações de BTEX, etanol e brometo relativos à primeira linha de poços, posicionada em 1,5 m à jusante da fonte. Então, conforme indica a Figura 8-A, os dados dos seguintes poços de monitoramento (PM) foram utilizados: PM-3C, PM-3, PM-4, PM-5, PM-6 e PM-7.

Segundo a teoria do método, a massa dos compostos que deixam a fonte de contaminação e passam pela seção transversal formada pela primeira linha de poços deve ser equivalente à massa dissolvida no meio, não sendo necessária a análise das demais linhas de poços da área. Essa afirmação considera que a direção do fluxo da água subterrânea seja constante.

Os fluxos de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo através da seção transversal formada pela primeira linha de poços foram obtidos pela seguinte equação (API, 2003):

$$F_i = C_i \times A_i \times q \quad \text{Equação (04)}$$

onde F_i é o fluxo de massa na seção transversal i ($\mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$), C_i é a concentração do contaminante ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) que atravessa a seção transversal i , A_i é a área de concentração efetiva (m^2) na seção i e q é a velocidade de Darcy.

O método foi aplicado para cada uma das 18 coletas realizadas ao longo dos 10 anos de monitoramento (Tabela 5). Para tal, consultou-se a base de dados fornecida pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas da UFSC, e foram utilizados os dados de concentração dos compostos (em mg/L) nos cálculos. Para as amostras em que os compostos não foram detectados, usou-se a metade do limite de detecção (LD) como sendo a concentração do composto (USEPA, 2002), conforme Tabela 6.

Tabela 6: Limite de detecção (LD) dos compostos em mg/L.

Composto	LD	1/2 LD
BTEX	0,001	0,0005
Etanol	1	0,5
Brometo	0,1	0,05

Fonte: CORSEUIL *et al.*, 2011.

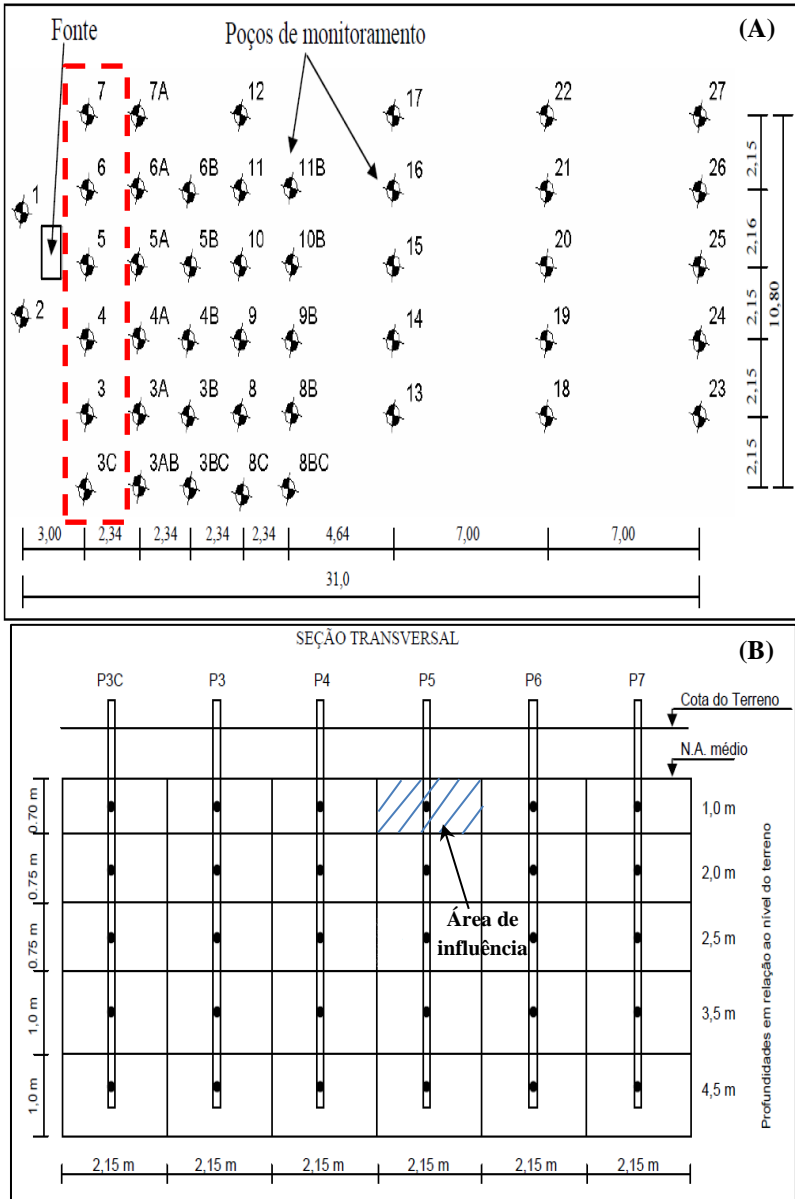


Figura 8: (A) Localização da primeira linha de poços na área experimental. (B) Polígonos de Thiessen para a seção transversal referente à primeira linha de poços.

Fonte: Adaptado de Schneider, 2005.

Em cada poço, as profundidades consideradas no cálculo de massa foram as mesmas profundidades amostradas durante as coletas (1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m). A área de influência de cada profundidade foi determinada pelo método do polígono de Thiessen, descrito por Kao & Wang (2000), e adaptado por Schneider (2005) para a área em questão. Os polígonos de Thiessen correspondem aos retângulos formados pelos segmentos de retas que separam os 30 pontos de monitoramento de forma equidistante (Figura 8-B). A área de cada polígono foi determinada conhecendo-se a distância entre cada poço (Tabela 7). O fluxo de massa total (F) que passa através da seção transversal foi obtido pela soma dos fluxos de massa (F_i) em cada polígono da seção transversal (Tabelas 8.1 a 8.18 do APÊNDICE).

Tabela 7: Áreas de influência utilizadas nos cálculos.

Área	m ²
A1 (1,0m)	1,51
A2 (2,0 e 2,5m)	1,61
A3 (3,5 e 4,5m)	2,15

Na determinação do fluxo de massa, a velocidade de Darcy empregada é igual a $0,56 \text{ m.ano}^{-1}$. Este valor foi obtido por meio da multiplicação do gradiente hidráulico médio da área experimental ($0,018 \text{ m.m}^{-1}$) pela condutividade hidráulica média do meio, correspondente a $1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ (SCHNEIDER, 2001).

4.1.2. Erro percentual do método

O erro do método foi determinado a partir do fluxo de massa do brometo. Como o brometo é um composto conservativo (não biodegradável), a massa inicial deste composto na fonte deveria migrar totalmente através da primeira linha de poços. Assim, caso o método não apresentasse erro, a massa total recuperada de brometo seria igual à massa contida inicialmente na fonte.

O erro percentual (E%) entre a massa inicial (M_0) de brometo na fonte, e a massa total recuperada pelo cálculo do fluxo de massa (M_r), durante os 10 anos de monitoramento, é obtido por:

$$E\% = \left(\frac{M_0 - M_r}{M_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação (05)}$$

Um erro percentual maior que zero indica que o método do fluxo de massa não está recuperando totalmente a massa que está saindo da fonte.

Como o traçador utilizado foi o brometo de potássio (1 kg), o cálculo da massa de brometo derramada (M_0) foi feito a partir da fórmula molecular do brometo de potássio e da massa molar dos seus constituintes.

4.1.3. Avaliação da atenuação natural da fonte

Para avaliação do intemperismo da fonte, foram analisados os fluxos de massa dos compostos BTEX que são transferidos da fonte para a área experimental, durante os 10 anos de monitoramento.

A influência do etanol na atenuação dos compostos BTEX, presentes na região da fonte, foi analisada pela comparação do fluxo de massa desses compostos e do etanol ao longo do tempo, considerando cada uma das 18 campanhas amostrais realizadas.

Para a análise da atenuação da massa dos contaminantes, foi feita a comparação do fluxo de massa de cada composto BTEX durante o tempo amostrado.

A massa total recuperada de cada contaminante foi determinada pelo cálculo da integral da curva do correspondente gráfico do fluxo de massa pelo tempo. Esse cálculo foi realizado com o uso do programa computacional *OriginPro 8*, conforme a Figura 9.

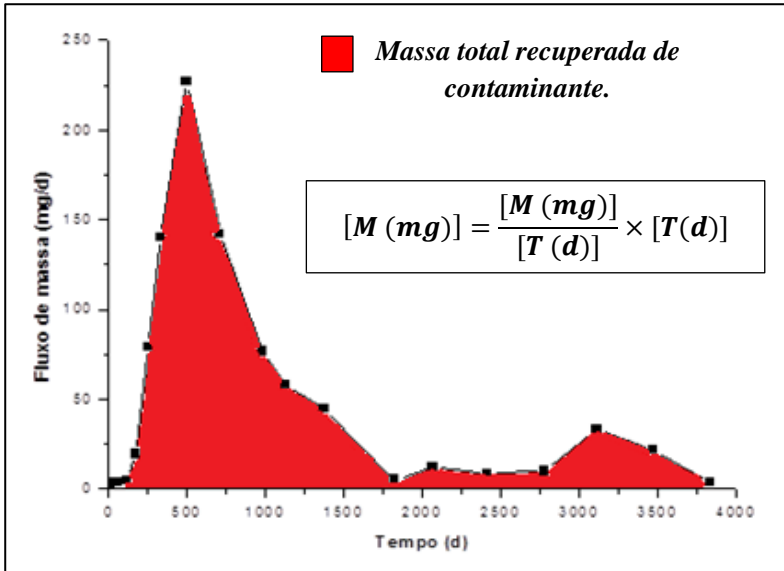


Figura 9: Determinação da massa total recuperada pelo método do fluxo de massa.

4.1.4. Determinação do coeficiente de decaimento dos compostos BTEX

Como descrito no item 3.5.3, a equação do fluxo de massa pode ser aplicada ao modelo de decaimento de primeira ordem (Equação 03). Assim, o coeficiente de decaimento dos compostos BTEX pode ser obtido de forma simplificada através do gráfico do logaritmo natural (\ln) do fluxo de massa *versus* tempo. A linha de tendência foi determinada, por regressão linear, considerando-se apenas a parte descendente da curva.

A Equação 03 pode ser linearizada conforme a seguir:

$$F_x = F_0 \times e^{-\lambda \Delta t}$$

$$\ln(F_x) = \ln(F_0 \times e^{-\lambda \Delta t})$$

$$\ln(F_x - F_0) = -\lambda \Delta t$$

$$\ln \Delta F = -\lambda \Delta t$$

$$\lambda = -\frac{\ln \Delta F}{\Delta t}$$

Deste modo, determinou-se o coeficiente de atenuação (λ) de cada composto BTEX, o qual equivale à inclinação da curva, que por sua vez, é o coeficiente angular da linha de tendência (Figura 10).

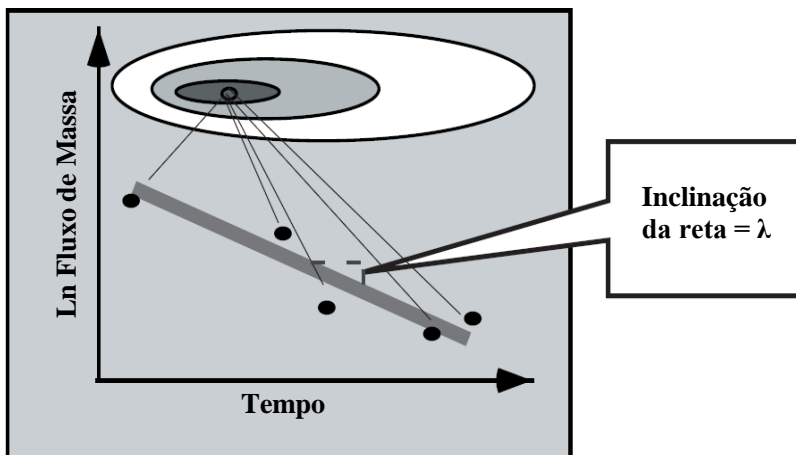


Figura 10: Método utilizado para se determinar o coeficiente de decaimento.

Fonte: Adaptado de NEWELL *et al.*, 2002.

A forma geral da equação da linha de tendência linear é apresentada na Equação 06 a seguir, onde (a) é o coeficiente angular da reta, isto é, o coeficiente de atenuação a ser determinado.

$$Y = a.X + b$$

Equação (06)

4.2. Avaliação do intemperismo da fonte e a sua correspondência com o movimento de retração e expansão das plumas de contaminação

A atenuação natural deve garantir que a pluma de contaminação não alcance os pontos de exposição e, assim, evite os riscos de tal impacto sobre a saúde humana. Nesse contexto, o conhecimento do comportamento da pluma se faz importante para previsão dos possíveis riscos. Assim, foi verificado se é possível determinar a expansão e retração de plumas a partir da avaliação do intemperismo dos compostos BTEX na região da fonte.

Essa verificação foi realizada a partir da comparação da variação da massa recuperada dos BTEX na primeira linha de poços e aquela do comprimento das plumas ao longo do tempo. Tal comparação permite analisar se o aumento da massa dissolvida na região da fonte tem correspondência com o aumento da extensão das plumas e vice-versa.

A massa dissolvida de compostos BTEX empregada nesta análise foi a mesma massa recuperada pelo método do fluxo de massa, conforme o item 4.1.3, determinada para cada uma das 18 coletas.

A extensão das plumas dos compostos BTEX foi delimitada pela concentração correspondente ao limite de potabilidade estabelecido na Portaria Nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (Tabela 8). A partir das concentrações observadas dos compostos BTEX nos 45 poços existentes na área experimental, foi verificado o alcance das plumas para cada coleta. Deste modo, o comprimento da pluma foi considerado como sendo a distância entre a fonte e a última linha de poços que apresenta concentração acima do permitido (Tabelas 8.19 a 8.22 do APÊNDICE).

Tabela 8: Limites de potabilidade para os compostos BTEX.

Composto	Limite de potabilidade
Benzeno	5 µg/L
Tolueno	0,3 mg/L
Etilbenzeno	0,17 mg/L
Xilenos	0,2 mg/L

Fonte: Portaria Nº 2914/2011 do Ministério da Saúde.

4.3. Aplicação do método de fluxo de massa como alternativa eficaz e econômica na avaliação do intemperismo da fonte

A investigação sobre o uso do método do fluxo de massa como alternativa eficaz e econômica na avaliação do intemperismo da fonte foi realizada por meio da comparação com um método de interpolação espacial (COOPER & ISTOK, 1998). Por meio da comparação entre os dois métodos, buscou-se verificar se o método do fluxo de massa pode fornecer resultados satisfatórios por um custo menor, ou seja, utilizando um número inferior de poços de monitoramento que o método tomado como referência para comparação (interpolação espacial).

Os dados relativos ao cálculo de massa por meio de interpolação espacial foram obtidos em Corseuil *et al.* (2011). Neste trabalho, a massa foi calculada por meio do programa *Surfer 8.0.*, e a área interpolada foi limitada conforme o polígono da Figura 11, cujos limites são os poços extremos observados. Os dados de massa interpolada por composto são apresentados na Tabela 9.1 do ANEXO. Detalhes adicionais sobre a metodologia de estimativa da massa a partir da interpolação podem ser encontrados nas informações complementares do mesmo artigo (Corseuil, 2011 – Supporting Information).

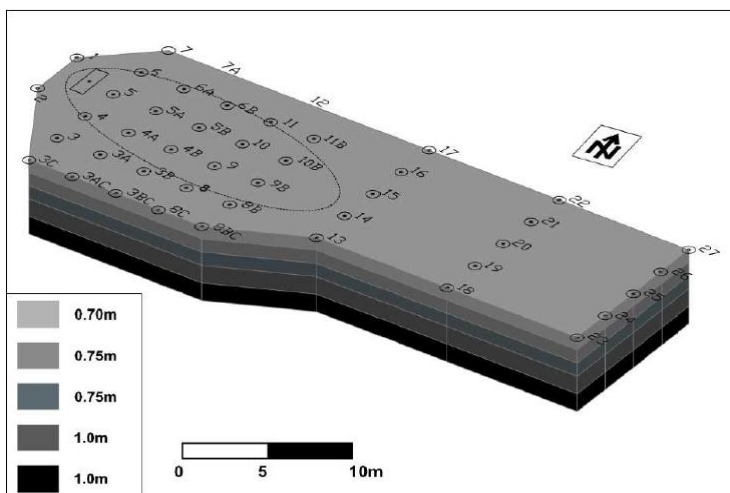


Figura 11: Mapa da área experimental com os limites da área interpolada para o cálculo de massa.

Fonte: Corseuil *et al.* (2011).

Para investigação do método do fluxo de massa como alternativa eficaz e econômica na avaliação do intemperismo de fontes de contaminação, foi realizada a comparação do mesmo com o método de interpolação espacial, tomando como base os itens contidos no diagrama a seguir (Figura 12). As coletas aqui analisadas foram as mesmas que em Corseuil *et al.* (2011), as quais correspondem às coletas de 1 a 14 (até 6,6 anos). Sendo que, a comparação não considerou as coletas 3 e 12 por apresentarem medições errôneas de massa.

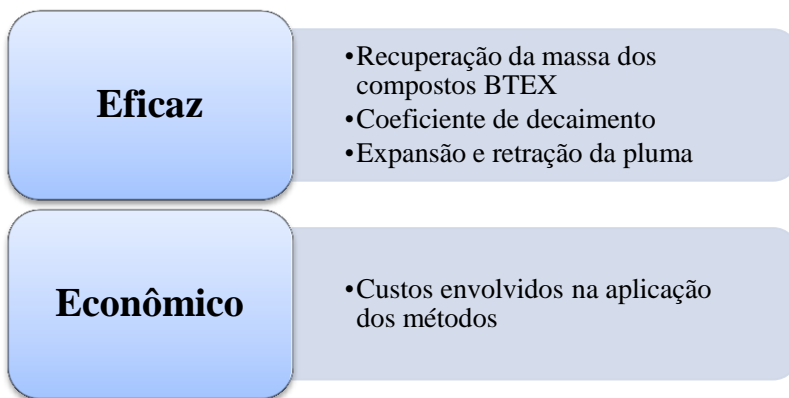


Figura 12: Critérios utilizados na comparação entre o método do fluxo de massa e de interpolação espacial.

4.3.1. Recuperação da massa dos compostos BTEX

A eficácia do método do fluxo de massa na recuperação da massa dos compostos BTEX foi verificada por meio da comparação com a massa desses compostos obtida pelo método da interpolação.

A comparação das massas dos dois métodos em questão foi dada pelo quociente (Q_m) entre a massa de contaminante obtida pelo método do fluxo de massa ($M_{\text{fluxo de massa}}$) e a obtida pelo método de interpolação ($M_{\text{interpolação espacial}}$). Assim, o quociente (Q_m) entre os dois métodos é dado conforme a equação a seguir:

$$Q_m \% = \frac{M_{\text{fluxo de massa}}}{M_{\text{interpolação espacial}}} \times 100 \quad \text{Equação (07)}$$

4.3.2. Coeficiente de decaimento

A eficácia do método do fluxo de massa foi avaliada, também, em relação à determinação do coeficiente de decaimento. Os coeficientes de decaimento de primeira ordem calculados neste trabalho foram comparados com os determinados pelo método de interpolação espacial, aplicado à mesma área contaminada em questão, cujos valores foram obtidos em Corseuil *et al.* (2011).

4.3.3. Avaliação da expansão e retração da pluma de contaminação

Neste item, é realizada a comparação da eficácia dos dois métodos (fluxo de massa e interpolação espacial) em relação aos dados de campo. A partir dos dados reais de concentração dos compostos BTEX na área total, determinou-se o comprimento da pluma desses compostos a cada coleta, conforme o item 4.2. Assim, foi possível conhecer a variação do movimento das plumas no decorrer dos anos, a qual foi relacionada à variação da massa recuperada pelos métodos.

Para os movimentos de expansão e retração da pluma, foram atribuídos os sinais positivo (+) e negativo (-), respectivamente. Já quando a pluma se manteve estável, adotou-se o sinal de igualdade (=). A variação da massa foi representada pelo sinal positivo, quando a massa aumentou (+), e negativo, quando diminuiu (-). Foi avaliado se as variações da massa e do comprimento da pluma eram correspondentes, ou seja, se a pluma expandia quando a massa aumentava (ambos os sinais positivos) e, se a pluma reduzia quando a massa diminuía (ambos os sinais negativos). Essa avaliação foi realizada para os dois métodos em questão e, posteriormente, comparou-se o resultado obtido em cada método.

4.3.4. Custos envolvidos

Os custos envolvidos nos métodos foram avaliados com base no número de poços amostrados nas coletas. Quanto maior o número de poços amostrados, maior os gastos com as amostragens e análises físico-químicas. Então, a comparação entre os custos envolvidos nos métodos foi feita a partir do número de poços analisados para cada um dos métodos ao longo do tempo.

A relação entre o custo dos dois métodos foi determinada pelo quociente (Q_p) do número de poços utilizados no método do fluxo de massa pelo número de poços utilizados no método da interpolação espacial, como na equação abaixo:

$$Q_p \% = \frac{N^{\circ} \text{ de poços fluxo de massa}}{N^{\circ} \text{ de poços interpolação espacial}} \times 100 \quad \text{Equação (08)}$$

O número de poços analisados para cada método está nas Tabelas 8.23 e 9.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Cálculo do Fluxo de Massa

Os resultados do cálculo do fluxo de massa para os compostos BTEX, etanol e brometo na primeira linha de poços da área experimental deste estudo (1,5 m a jusante da fonte), em 18 coletas realizadas ao longo de 10 anos, estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9: Fluxo de massa dos compostos BTEX, Etanol e Brometo na região da fonte de contaminação.

Coleta	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	Brometo
	(mg.d ⁻¹)					
1	-	0,08	0,44	0,04	0,10	3,39
2	636,05	6,86	9,05	0,59	3,82	3,68
3	281,33	16,29	25,75	0,68	3,48	4,71
4	421,22	3,40	4,62	0,37	1,35	19,36
5	4626,62	28,40	16,98	7,84	6,30	79,22
6	10539,75	46,91	57,17	4,71	24,67	139,93
7	9246,68	14,69	18,48	4,96	7,52	226,75
8	6491,19	88,08	192,33	18,00	71,26	142,29
9	28,08	56,81	202,92	29,19	119,76	76,74
10	45,29	45,62	176,86	26,34	111,26	58,08
11	38,43	16,56	77,61	14,29	58,94	44,75
12	19,89	5,66	40,86	17,22	60,45	5,07
13	-	4,44	42,76	12,36	48,78	12,63
14	35,61	4,88	19,84	5,43	23,52	8,28
15	33,43	4,40	20,96	8,84	40,95	9,90
16	30,42	1,70	7,84	2,58	11,57	33,09
17	26,91	0,50	1,29	0,59	3,21	22,03
18	26,91	0,44	0,90	0,31	1,60	3,48

5.2. Erro percentual do método aplicado

O erro do método do fluxo de massa foi determinado a partir do fluxo de massa do íon brometo. O gráfico a seguir (Figura 13) mostra a variação do fluxo de massa para o brometo ao longo dos 10 anos de monitoramento. A massa total de brometo dissolvida na área (massa recuperada M_r) foi quantificada em 177,42 g através da integração da curva do fluxo de massa de brometo entre 0 e 3828 dias (10,5 anos).

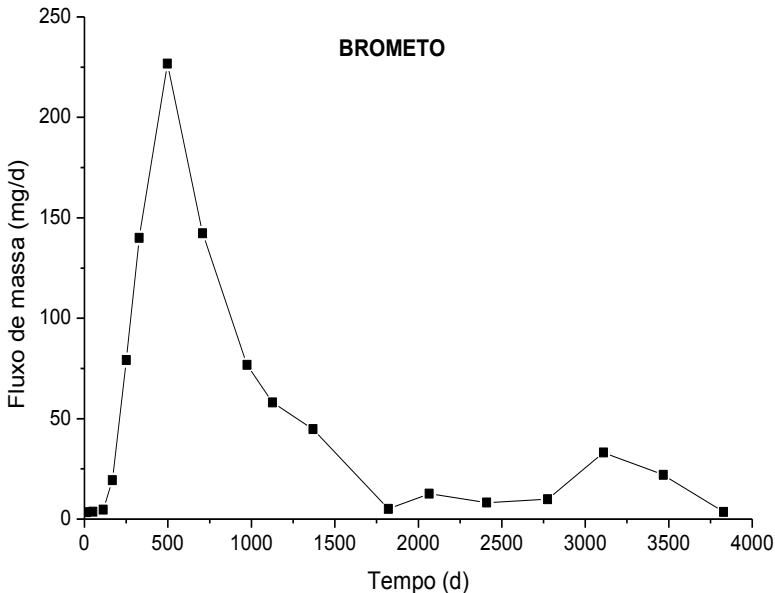
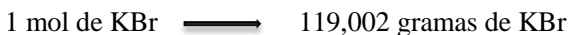


Figura 13: Fluxo de massa do brometo na região da fonte de contaminação.

Sabendo-se que 1 kg de Brometo de Potássio (KBr) foi liberado na fonte, a massa inicial do íon brometo pode ser obtida através de uma simples regra de três.



Temos que 1 mol de KBr possui 79,9 gramas de íon brometo, então, 1000 gramas de KBr contém aproximadamente 671 g deste íon, conforme a seguir:

119,002 gramas de KBr \longrightarrow 79,9 gramas de Br-
 1000 gramas de KBr \longrightarrow 671,4 gramas de Br-

Conhecendo-se a massa inicial do íon brometo na fonte (M_0) e a massa total recuperada do mesmo (M_r), obtemos o erro percentual do método:

$$E\% = \left(\frac{M_0 - M_r}{M_0} \right) \times 100$$

$$E\% = \left(\frac{671 - 177}{671} \right) \times 100 = 73\%$$

Ao final dos 10 anos de monitoramento, toda a massa do íon brometo já tinha sido exaurida da fonte, entretanto, somente 27% dessa massa foi recuperada pelo método do fluxo de massa aplicado à primeira linha de poços. Em Corseuil *et al.* (2011), utilizando a interpolação espacial, 56% da massa de brometo liberada na fonte foi recuperada, o que equivale ao dobro da massa aqui obtida.

O erro percentual superior a 70%, obtido com a metodologia do fluxo de massa, pode ser oriundo de diversas fontes de erro, como: grande afastamento entre os poços de monitoramento, grande afastamento entre os níveis de coleta, erro durante as análises químicas em laboratório e variação da direção do fluxo da água subterrânea (considerada constante no método do fluxo de massa). A eficácia do método do fluxo de massa para recuperação da massa de contaminantes que deixam a fonte será melhor avaliada nos itens posteriores.

5.3. Avaliação da atenuação natural da fonte

A variação do fluxo de massa de contaminantes na região da fonte é uma medida indireta da quantidade de massa que está sendo intemperizada. Através do cálculo do fluxo de massa, demonstrou-se a ocorrência da intemperização dos compostos BTEX na fonte ao longo dos 10 anos de monitoramento.

5.3.1. Efeito do etanol no início da intemperização dos compostos BTEX

Para que possamos avaliar o decaimento dos compostos BTEX, é necessário entender a influência do etanol nesse processo. A partir do gráfico do fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol ao longo do tempo (Figura 14), é possível visualizar que o decaimento dos compostos BTEX inicia somente após a degradação completa do etanol aos 2,7 anos (974 dias), o que evidencia o fato do etanol ser o substrato preferencial dos microrganismos em relação aos componentes da gasolina. Estudos de microcosmos em Corseuil *et al.* (1998) já apontavam esse resultado, sugerindo que a degradação preferencial do etanol poderia retardar o início da degradação dos BTEX.

A parte (1) do gráfico da Figura 14 corresponde à etapa em que o etanol é dissolvido para a água subterrânea e sofre os processos de intemperização até o seu total desaparecimento na região da fonte. Nessa primeira etapa, que ocorre até 2,7 anos após a contaminação, o fluxo de massa dos compostos BTEX é ascendente, indicando que a taxa de dissolução desses compostos na água subterrânea é superior à taxa de atenuação dos mesmos. Isso ocorre mesmo que, ao contrário do etanol, a transferência de massa dos compostos BTEX para o meio seja lenta devido à hidrofobicidade desses compostos. Vale ressaltar, também, que a atenuação devido à biodegradação do BTEX, nessa etapa, é praticamente nula, uma vez que o etanol é biodegradado preferencialmente.

Na parte (2) do gráfico a seguir, o fluxo de massa dos compostos BTEX começa a diminuir após o etanol ser exaurido da fonte. Nessa fase, a taxa de atenuação dos compostos da gasolina é maior que a taxa de dissolução desses para a água subterrânea. O aumento da taxa de atenuação do BTEX pode ser explicado pelo aumento de sua biodegradação a partir do desaparecimento do etanol.

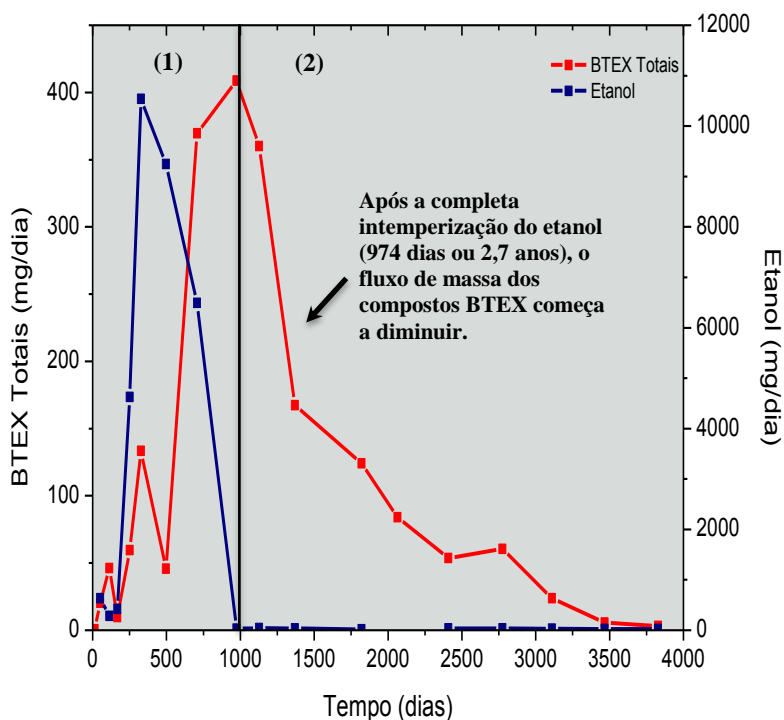


Figura 14: Fluxo de massa dos compostos BTEX e Etanol na região da fonte de contaminação.

5.3.2. Atenuação natural dos compostos BTEX na região da fonte

A intemperização dos compostos BTEX na região da fonte foi demonstrada a partir dos gráficos do fluxo de massa *versus* tempo para cada composto individualmente (Figura 15).

Os quatro compostos BTEX apresentam a mesma tendência de redução e aumento do fluxo de massa ao longo do tempo e, portanto, apresentam mesma tendência de variação do fluxo de massa que a apresentada pela soma total de BTEX. Então, para cada composto, o fluxo de massa também aumentou até aproximadamente 2,7 anos (974 dias), quando começou a reduzir.

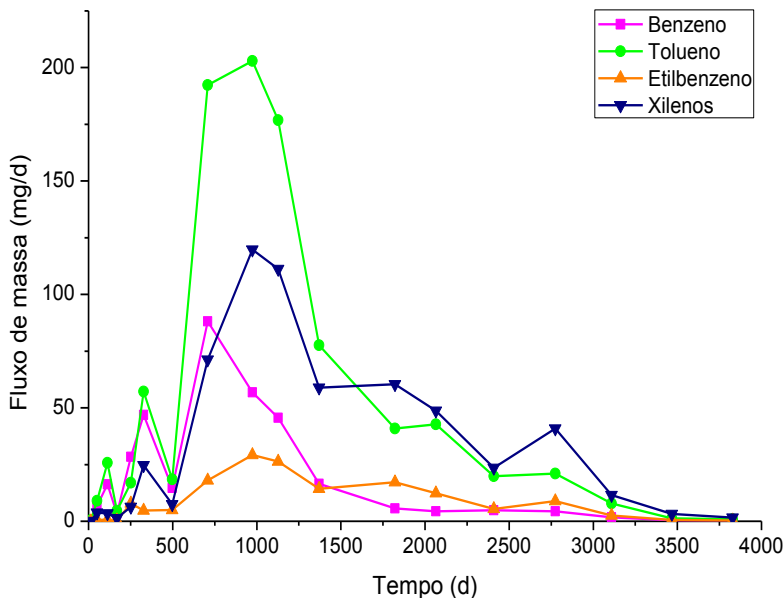


Figura 15: Fluxo de massa dos compostos BTEX na região da fonte de contaminação ao longo dos 10 anos de monitoramento.

Segundo Corseuil *et al.* (2011), que utilizaram a interpolação espacial considerando toda a área contaminada deste experimento, a redução da massa dos compostos BTEX se deu também aos 32 meses. Assim, pode-se inferir que a redução da massa de BTEX na área total seguiu a redução de fluxo de massa desses compostos na região da fonte.

A partir do gráfico da Figura 15, pode-se inferir que, ao fim dos 10 anos de monitoramento, os compostos BTEX já estavam praticamente intemperizados na região da fonte, uma vez que o fluxo de massa está bastante próximo de zero.

A integração da área abaixo da curva do gráfico do fluxo de massa dos compostos BTEX (mg/d) *versus* tempo (d) forneceu a massa total dissolvida (mg) desses compostos na área (Tabela 10).

Tabela 10: Massa de BTEX recuperada pelo método do fluxo de massa.

Tempo (ano)	Massa (g)				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	BTEX
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,4
0,3	0,7	1,1	0,0	0,2	2,1
0,5	0,5	0,8	0,0	0,1	1,5
0,7	1,3	0,9	0,3	0,3	2,9
0,9	2,9	2,9	0,5	1,2	7,4
1,4	5,2	6,4	0,8	2,7	15,1
1,9	10,8	22,2	2,4	8,3	43,8
2,7	19,3	52,6	6,3	25,4	103,5
3,1	7,8	29,1	4,2	17,7	58,8
3,8	7,6	30,9	4,9	20,7	64,1
5,0	5,0	26,7	7,1	26,9	65,8
5,7	1,2	10,2	3,6	13,3	28,4
6,6	1,6	10,8	3,1	12,4	27,9
7,6	1,7	7,4	2,6	11,8	23,5
8,5	1,0	4,8	1,9	8,8	16,6
9,5	0,4	1,6	0,6	2,6	5,2
10,5	0,2	0,4	0,2	0,9	1,6
Total	67,4	209,0	38,6	153,5	468,6

Conforme descrito no item 4, a massa de compostos BTEX derramada foi de 7025g, sendo que a massa de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno na fonte era, respectivamente, 355 g, 2234 g, 680 g e 3756 g. A massa total recuperada desses compostos pelo método do fluxo de massa na região da fonte foi bem inferior à derramada, correspondendo a 469g (Tabela 10), o que representa apenas 7% da massa inicial de BTEX na fonte. Parte da massa não recuperada na primeira linha de poços ainda está na forma não solúvel na fonte ou foi biodegradada nessa região. Entretanto, essa grande diferença entre a massa inicial de BTEX e a recuperada é ocasionada pelos motivos já

abordados no item 5.2, sendo que a variação da direção do fluxo da água subterrânea pode ter sido o principal deles.

Os poços de monitoramento foram instalados segundo o sentido do fluxo da água, entretanto, o mesmo sofreu alterações com o decorrer dos anos. Foram observadas variações no sentido do fluxo da água subterrânea que correspondem ao ângulo de 38° , conforme apresentado na Figura 16. Essa variação foi resultado de recargas e influência das marés (CORSEUIL *et al.*, 2011). Como as plumas de contaminação se deslocam no mesmo sentido que a água subterrânea, os contaminantes não foram totalmente recuperados nos poços de monitoramento. O método do fluxo de massa recupera somente a massa dos poços amostrados e, portanto, considera que a direção do fluxo da água subterrânea seja constante, o que não ocorreu.

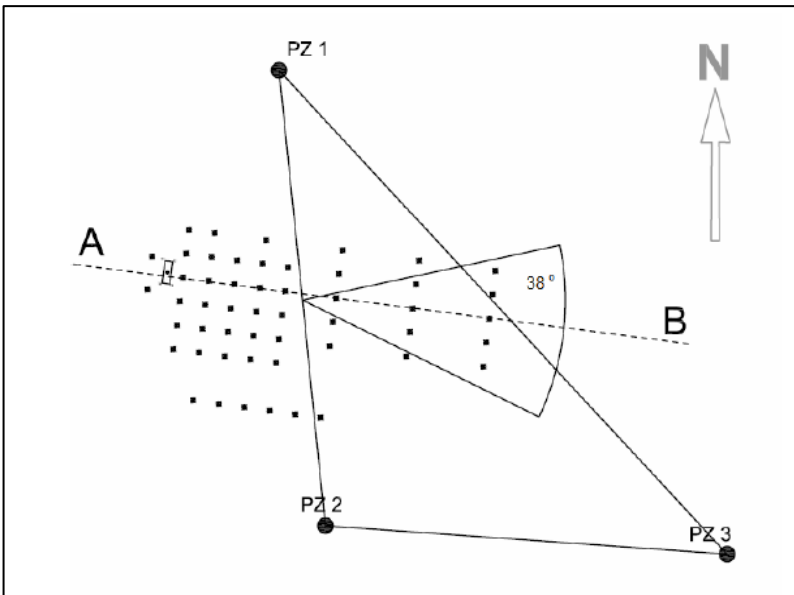


Figura 16: Variação na direção do fluxo da água subterrânea.

Fonte: CORSEUIL *et al.*, 2011.

Mesmo com a grande diferença entre as massas iniciais e as recuperadas pelo método, pode-se observar a redução da massa dissolvida dos compostos BTEX na região da fonte, que se deu após o desaparecimento do etanol na fonte (2,7 anos). A Tabela 11 apresenta

os resultados da redução de massa para cada composto BTEX na região da fonte de contaminação. A massa dos compostos BTEX sofre uma redução total de 98,5% entre 2,7 e 10,5 anos. Vale ressaltar que a massa dissolvida dos 4 compostos foi praticamente intemperizada nesse período, sendo que o percentual mínimo de decaimento foi apresentado pelos xilenos.

Tabela 11: Redução da massa dos compostos BTEX na região da fonte através do método do fluxo de massa.

Composto	Massa Máxima (g) 2,7 anos	Massa final (g) 10,5 anos	Redução de massa (%)
Benzeno	19,3	0,2	99,1%
Tolueno	52,6	0,4	99,2%
Etilbenzeno	6,3	0,2	97,4%
Xilenos	25,4	0,9	96,6%
BTEX	103,5	1,6	98,5%

A massa máxima de benzeno, recuperada pelo método do fluxo de massa, ocorreu aos 2,7 anos e foi equivalente a 19,3 gramas. A massa recuperada em 10,5 anos correspondeu a 0,2 gramas, ou seja, menos de 1% da massa de pico (2,7 anos). Portanto, houve uma redução percentual de 99,1% na massa dissolvida de benzeno na região da fonte ao longo dos 10 anos.

Aos 32 meses, a massa máxima de tolueno foi recuperada pelo método do fluxo de massa, sendo equivalente a 52,6 gramas. A massa recuperada em 10,5 anos correspondeu a 0,4 gramas, ou seja, menos de 1% da massa de pico (2,7 anos). Assim, houve uma redução percentual de 99,2% na massa dissolvida de tolueno na região da fonte ao longo dos 10 anos.

A massa máxima de etilbenzeno, recuperada pelo método do fluxo de massa, ocorreu aos 2,7 anos e foi equivalente a 6,28 gramas. A massa recuperada em 10,5 anos correspondeu a 0,2 gramas. Deste modo, a redução percentual na massa dissolvida de etilbenzeno na região da fonte, ao longo dos 10 anos, foi de 97,4%.

A massa máxima de xilenos, recuperada pelo método do fluxo de massa, ocorreu também aos 2,7 anos e foi equivalente a 25,41

gramas. A massa recuperada em 10,5 anos correspondeu a 0,9 gramas. Portanto, houve uma redução percentual de 96,6% na massa dissolvida de xileno na região da fonte ao longo dos 10 anos.

5.3.3. Coeficientes de decaimento dos compostos BTEX

O coeficiente de decaimento equivale à taxa com que os contaminantes estão sendo atenuados e, portanto, demonstra a redução da pluma.

A taxa de atenuação determinada corresponde ao período entre 974 dias e 3828 dias (2,7 anos e 10,5 anos), ou seja, período sem a presença de etanol. Assim, esse coeficiente de atenuação inclui, além dos mecanismos de transporte do contaminante, a taxa de biodegradação dos mesmos.

A partir da equação da linha de tendência dos gráficos a seguir (Figura 17 e Tabela 12), obteve-se o coeficiente de decaimento dos compostos BTEX, o qual é igual ao coeficiente angular da reta.

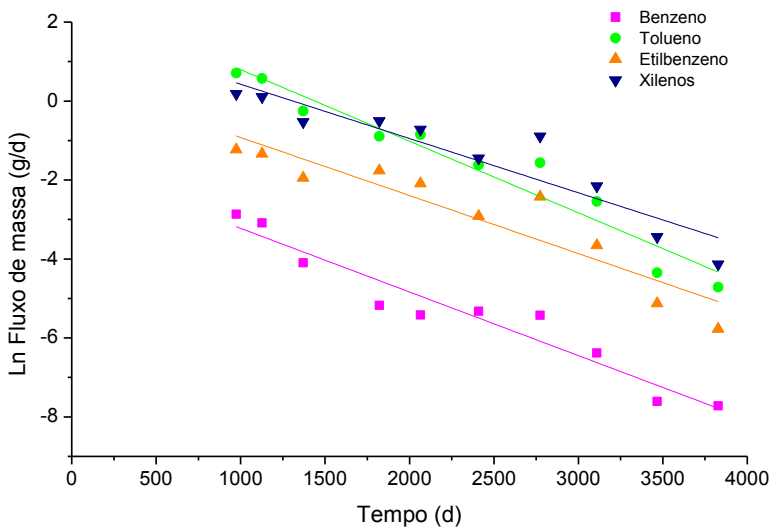


Figura 17: Gráficos do logaritmo natural do fluxo de massa dos compostos BTEX versus tempo.

Tabela 12: Equação da linha de tendência linear e o coeficiente de determinação (R^2) para cada composto BTEX.

Composto	R²	Equação
Benzeno	0,93	$Y = -0,0016 X - 1,6$
Tolueno	0,93	$Y = -0,0018X + 2,6$
Etilbenzeno	0,85	$Y = -0,0014X + 0,5$
Xilenos	0,85	$Y = -0,0013X + 1,9$

Os valores dos coeficientes de decaimento ou atenuação para os compostos BTEX apresentaram a seguinte ordem decrescente: tolueno ($0,65 \text{ anos}^{-1}$), benzeno ($0,58 \text{ anos}^{-1}$), etilbenzeno ($0,50 \text{ anos}^{-1}$) e xileno ($0,47 \text{ anos}^{-1}$), conforme a Tabela 13. Esses valores de coeficientes indicam que as massas de tolueno e benzeno foram atenuadas mais rapidamente que as massas de etilbenzeno e xilenos. Este fato é explicado pela maior solubilidade apresentada pelo benzeno e tolueno.

Tabela 13: Coeficientes de decaimento dos compostos BTEX obtidos através do método do fluxo de massa.

Composto	Coef. de decaimento (d^{-1})	Coef. de decaimento (ano^{-1})
Benzeno	0,0016	0,58
Tolueno	0,0018	0,65
Etilbenzeno	0,0014	0,50
Xilenos	0,0013	0,47

Conforme o item 3.5.1., os coeficientes de decaimento de primeira ordem encontrados por FARHAT *et al.* (2011) foram de 0,22; 0,41; 0,18 e 0,25 anos^{-1} para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Tomando esses valores como referência, os coeficientes obtidos neste trabalho foram superiores para todos os compostos BTEX.

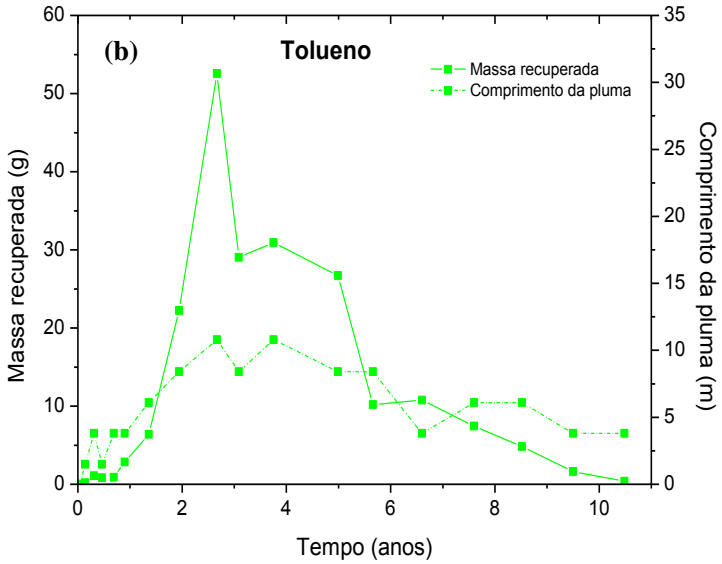
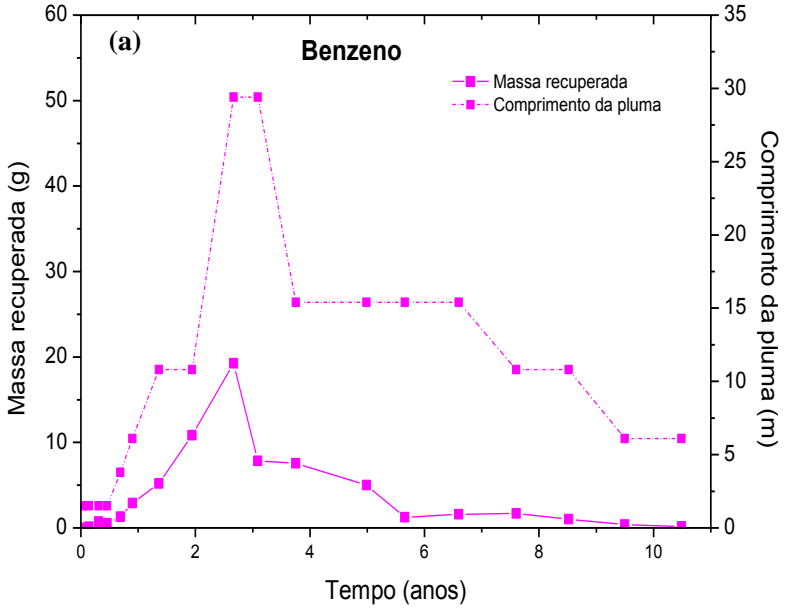
A diferença entre os valores encontrados pode ser devido às diferentes metodologias aplicadas na obtenção da taxa de decaimento, às características hidrogeológicas específicas das áreas contaminadas e, também, aos diferentes combustíveis derramados. Em FARHAT *et al.*

(2011), foram estudados derramamentos de derivados de petróleo e, neste trabalho, é analisada uma contaminação pelo derramamento da mistura gasolina e etanol. A presença de etanol é, possivelmente, o principal fator que levou às maiores taxas de decaimento dos compostos BTEX aqui obtidas. Segundo Corseuil *et al.* (2011), a atenuação natural dos compostos BTEX em derramamentos da gasolina brasileira (com adição de etanol) ocorre em taxas maiores se comparadas às contaminações de gasolina pura.

5.4. Avaliação do intemperismo da fonte e a sua correspondência com o movimento de retração e expansão das plumas de contaminação

O intemperismo da região da fonte é dado pela variação da massa dissolvida dos compostos BTEX ali presentes. O comprimento da pluma desses compostos dissolvidos, por sua vez, pode estar relacionado à variação de massa dos mesmos na região da fonte. Partindo dessa hipótese, os gráficos da Figura 18 foram elaborados para se demonstrar que o intemperismo dos contaminantes na região da fonte tem correspondência com o comportamento de suas plumas.

Ao longo dos 10 anos de monitoramento, o movimento de expansão e retração das plumas dos quatro compostos BTEX seguiu, em geral, a variação da massa dissolvida desses compostos na região da fonte. Até 2,7 anos após a contaminação, a massa recuperada pelo método do fluxo de massa aumenta com o tempo e, nesse mesmo período, ocorre a expansão das plumas dos compostos analisados. A partir da redução da massa de BTEX dissolvida na região da fonte, as plumas também começam a reduzir de tamanho (Figura 18).



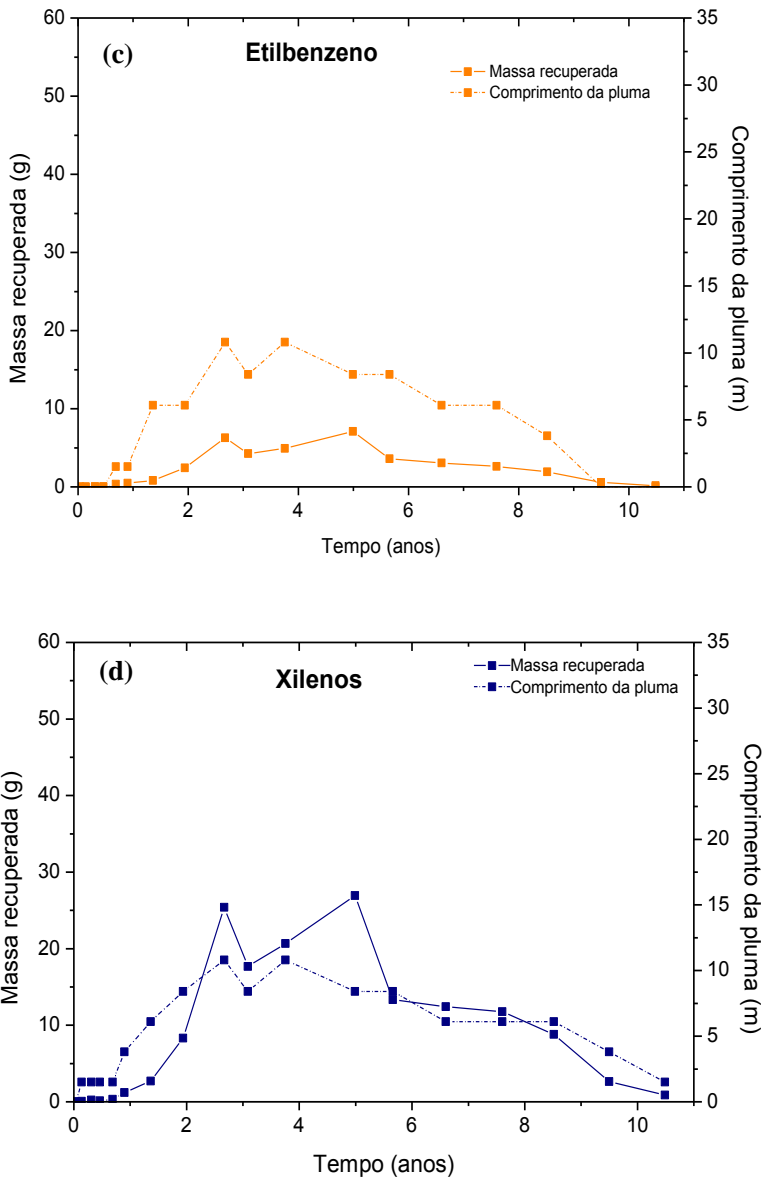


Figura 18: Correspondência entre a massa recuperada de BTEX e o comprimento de suas respectivas plumas: (a) Benzeno, (b) Tolueno, (c) Etilbenzeno, (d) Xilenos.

A análise dos gráficos acima confirma a hipótese de que o movimento de retração e expansão das plumas de BTEX corresponde à intemperização de suas massas na região da fonte. Deste modo, o método do fluxo de massa aplicado à região da fonte pode representar uma ferramenta de previsão do comportamento de plumas, ou seja, a partir da variação da massa recuperada é possível determinar se a pluma está aumentando ou reduzindo de tamanho.

Da mesma forma que os resultados aqui apresentados, o “Guia Técnico da Atenuação Natural Monitorada”, elaborado pela NJDEP (2012), também aponta que o método do fluxo de massa pode ser usado na estimativa do comportamento da pluma de contaminantes, bem como, da capacidade de atenuação do aquífero.

5.5. Utilização do método de fluxo de massa como alternativa eficaz e econômica na avaliação do intemperismo da fonte

5.5.1. Recuperação da massa dos compostos BTEX

A eficácia do método do fluxo de massa na recuperação da massa dos compostos BTEX foi avaliada pela comparação com a massa obtida pela interpolação espacial. Tal método foi adotado como referência, visto que o mesmo utiliza maior número de dados e não depende de variáveis hidrodinâmicas. Portanto, a massa utilizada como referência não corresponde à massa real presente na área, e sim, à massa interpolada. Vale ressaltar que a massa máxima interpolada de BTEX foi 602g (aos 2,7 anos), o que representa apenas 9% da massa inicial derramada na fonte (7025g). Isso ocorre pois a solubilização dos compostos BTEX se dá de forma lenta, e a transferência de massa da fonte para o meio ainda está em curso durante o processo de biodegradação (após 2,7 anos).

O quociente (Q_m) entre as massas obtidas pelos dois métodos, ao longo do tempo, pode ser visualizado no gráfico da Figura 19. Como discutido anteriormente (item 5.2), o método do fluxo de massa apresenta um grande erro na recuperação da massa de brometo dissolvido na água subterrânea. Aqui, a massa de contaminantes recuperada por esse método numérico-analítico é, de fato, bem menor que a massa recuperada pelo método de interpoladores espaciais. Em praticamente todo o período amostrado (6,6 anos), a massa obtida pelo

método do fluxo de massa foi inferior a 40% da massa determinada pelo método tomado como referência.

Essa grande diferença de massa recuperada entre os dois métodos pode ser explicada pela variação da direção do fluxo da água subterrânea. Conforme explicado no item 5.3.2, o método do fluxo de massa considera a direção do fluxo constante, o que não ocorreu na realidade. Como as plumas de contaminação se deslocam no mesmo sentido que a água subterrânea, os contaminantes não foram totalmente recuperados nos poços de monitoramento. Assim, o método do fluxo de massa não recupera toda a massa que passa pela primeira seção transversal, uma vez que esse método só recupera a massa dos poços amostrados. Já o método de interpolação considera todos os pontos da área e obtém valores de concentração para locais não amostrados. Nyer *et al.* (1998) afirma que os métodos de interpolação são independentes das variáveis hidrodinâmicas e, portanto, são mais efetivos como indicadores da atenuação natural.

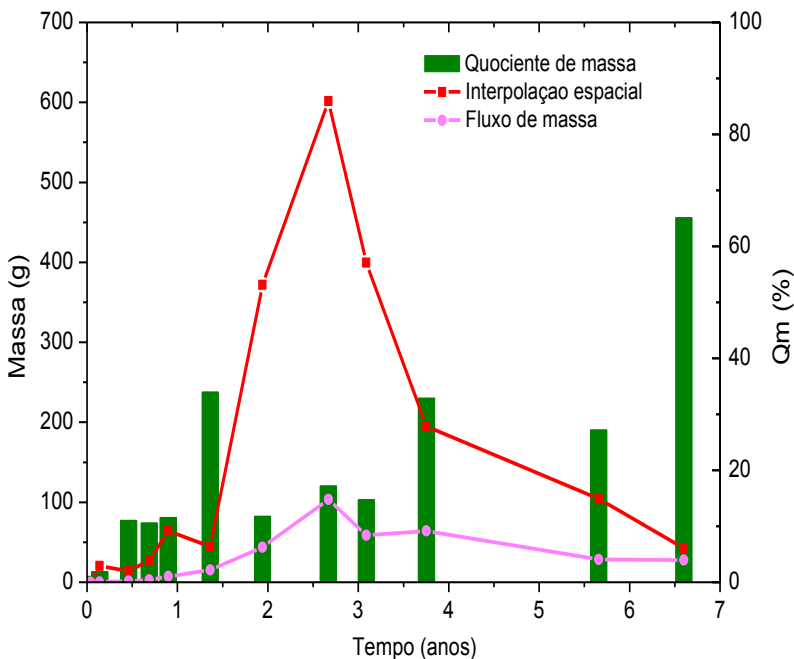
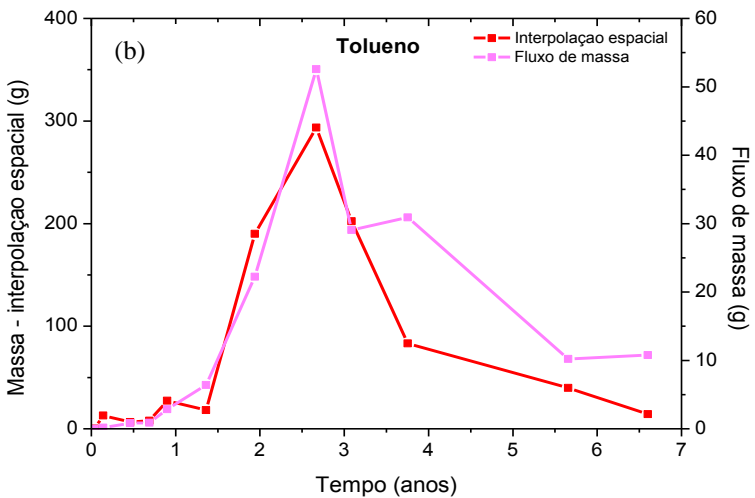
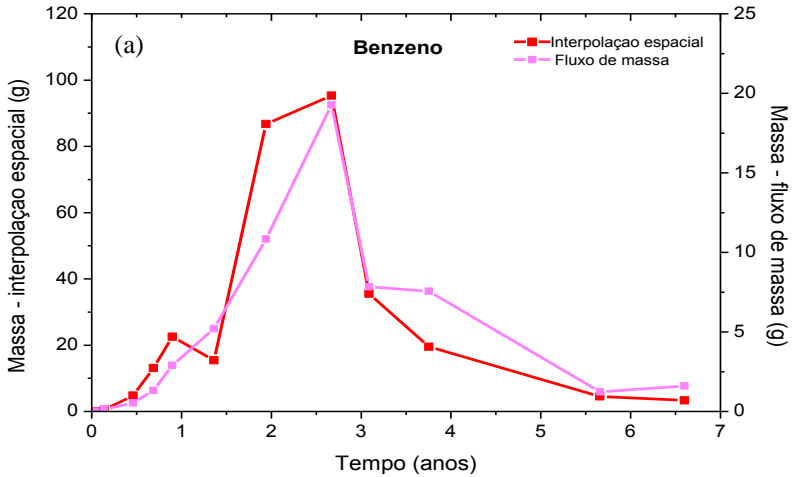


Figura 19: Comparação entre as massas obtidas pelo método do fluxo de massa e pelo método de interpolação espacial.

Mesmo que as massas recuperadas pelos dois métodos sejam bem diferentes, foi possível observar que a variação da massa pelo método do fluxo de massa seguiu a mesma tendência que a variação da massa apresentada pela interpolação espacial (Figura 20).



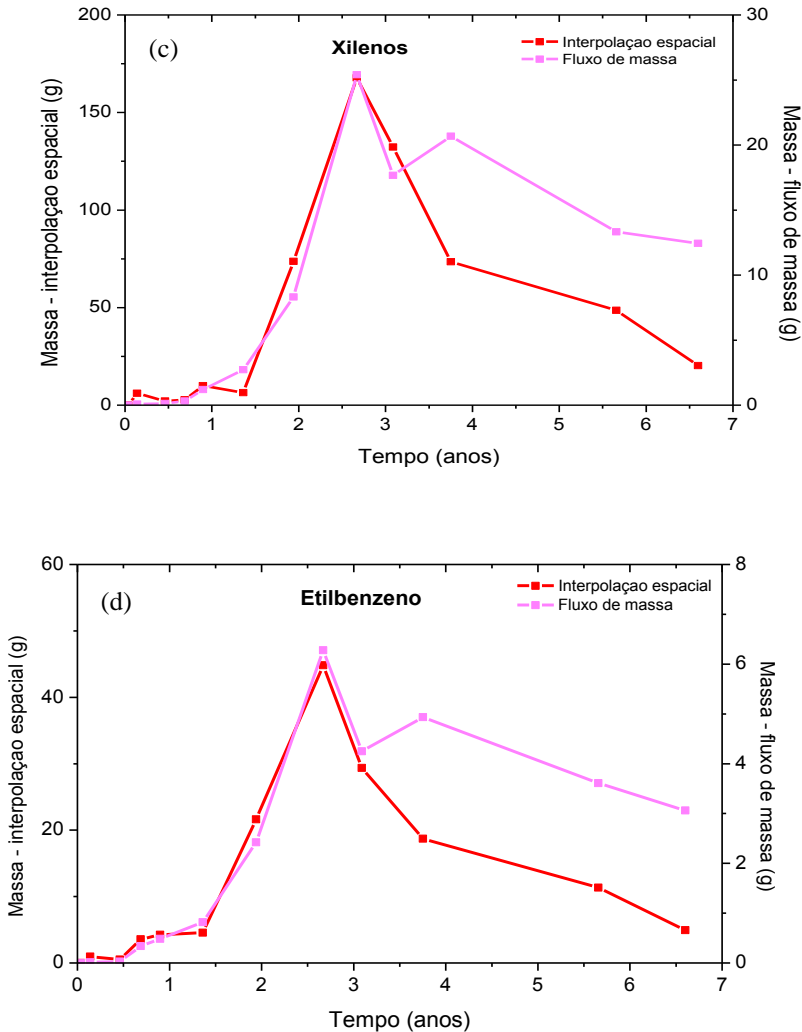


Figura 20: Variação da massa recuperada de BTEX pelos dois métodos: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno, (d) xilenos.

Deste modo, conforme os gráficos expostos (Figura 20), os períodos de aumento e diminuição de massa recuperada dos compostos

BTEX coincidiram, em termos gerais, para os dois métodos em questão. Isso pode ser visualizado pela sobreposição das curvas, colocadas em escalas diferentes, já que a massa não é a mesma para os métodos.

O método do fluxo de massa aplicado à região da fonte não se mostrou eficaz, portanto, para a recuperação da massa dos compostos BTEX que estão dissolvidos na água subterrânea. Entretanto, através desse método, pode-se determinar com maior confiabilidade a tendência de variação da massa ao longo do tempo, isto é, a diminuição ou aumento da massa dos contaminantes no meio subterrâneo.

5.5.2. Coeficiente de decaimento

O coeficiente de decaimento da massa dos compostos BTEX é um dado importante na avaliação da atenuação desses compostos na água subterrânea. Comparando-se os coeficientes obtidos pelos métodos do fluxo de massa e de interpolação espacial, os valores calculados foram similares, considerando os desvios-padrão (Tabela 14).

Tabela 14: Comparação dos coeficientes de decaimento obtidos pelos métodos do fluxo de massa (F.M.) e de interpolação espacial (I.E.)

Composto	Coef. de decaimento	Coef. de decaimento
	F.M. (ano ⁻¹)	I.E. (ano ⁻¹)*
Benzeno	0,58 ± 0,05	0,81 ± 0,34
Tolueno	0,65 ± 0,06	0,73 ± 0,11
Etilbenzeno	0,50 ± 0,07	0,55 ± 0,15
Xilenos	0,47 ± 0,07	0,48 ± 0,11

*Dados obtidos em Corseuil *et al.*, 2011.

Observando-se os valores centrais, os coeficientes de decaimento obtidos pelo fluxo de massa foram mais conservadores para os compostos mais solúveis (benzeno e tolueno) que aqueles calculados pelo método de interpolação. Para os compostos menos solúveis, os valores encontrados foram equivalentes. Deste modo, quanto maior a solubilidade de um composto, menor é a eficácia do método do fluxo de massa na determinação do seu coeficiente de decaimento.

5.5.3. Expansão e retração da pluma de contaminação

Neste item, comparou-se a eficácia do método do fluxo de massa e do método de interpolação espacial em relação aos dados reais de campo (comprimento da pluma). Os intervalos amostrais (T) estão na Tabela 5.

Para todos os períodos em que a pluma de benzeno apresentou movimento de expansão ou retração, a variação da massa pelo método do fluxo de massa teve correspondência a esse comportamento da pluma (expansão da pluma e aumento da massa, redução da pluma e diminuição da massa). Já o método de interpolação espacial apresentou um período (T6-T7), em que não houve essa correspondência, ou seja, a pluma expandiu e, no entanto, a massa dissolvida diminuiu na área (Tabela 15). Portanto, a variação da massa de benzeno calculada pelo método do fluxo de massa melhor correspondeu à variação do movimento da pluma deste contaminante.

Tabela 15: Correspondência entre o movimento da pluma de benzeno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos

Tempo	Movimento da pluma (Dados de campo)	Variação da massa dissolvida		Comparação Mov. da pluma e F.M.	Comparação Mov. da pluma e I.E.
		F.M.	I.E.		
T1-T2	=	+	+		
T2-T4	=	+	+		
T4-T5	+	+	+		
T5-T6	+	+	+		
T6-T7	+	+	-		
T7-T8	=	+	+		
T8-T9	+	+	+		
T9-T10	=	-	-		
T10-T11	-	-	-		
T11-T13	=	-	-		
T13-T14	=	+	-		

Legenda:

T: Tempo (Coleta) F.M.: Fluxo de massa I.E.: Interpolação espacial

Movimento da pluma: (=) Estável; (+) Expandindo; (-) Reduzindo.

Variação da massa: (+) Aumentando; (-) Diminuindo.

Apresenta correspondência.

Não apresenta correspondência.

No caso do tolueno (Tabela 16), o número de intervalos de tempo em que a variação da massa correspondeu ao movimento da pluma foi maior para o método do fluxo de massa. A massa obtida pelo fluxo de massa não apresentou a mesma variação que o movimento da pluma somente para um período, referente ao intervalo entre a coleta 13 e 14. Enquanto, a massa pela interpolação espacial conta com dois períodos sem apresentar a mesma variação (T6-T7; T10-T11). Nos períodos T2-T4 e T5-T6, a pluma se manteve estável, não possibilitando uma associação com a variação da massa de tolueno.

Deste modo, a variação do comportamento da pluma de tolueno está mais relacionada à variação da massa desse composto obtida pelo método do fluxo de massa.

Tabela 16: Correspondência entre o movimento da pluma de tolueno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos

Tempo	Movimento da pluma (Dados de campo)	Variação da massa dissolvida		Comparação Mov. da pluma e F.M.	Comparação Mov. da pluma e I.E.
		F.M.	I.E.		
T1-T2	+	+	+		
T2-T4	=	+	-		
T4-T5	+	+	+		
T5-T6	=	+	+		
T6-T7	+	+	-		
T7-T8	+	+	+		
T8-T9	+	+	+		
T9-T10	-	-	-		
T10-T11	+	+	-		
T11-T13	-	-	-		
T13-T14	-	+	-		

Legenda:

T: Tempo (Coleta) F.M.: Fluxo de massa I.E.: Interpolação espacial

Movimento da pluma: (=) Estável; (+) Expandindo; (-) Reduzindo.

Variação da massa: (+) Aumentando; (-) Diminuindo.

Apresenta correspondência.

Não apresenta correspondência.

Igualmente como para o benzeno, o comportamento da pluma do etilbenzeno seguiu a variação da massa recuperada pelo método do fluxo de massa em todos os intervalos de tempo, exceto naqueles em que a pluma permaneceu estável. Já a massa determinada pela interpolação não apresentou a mesma variação que o movimento da pluma entre as coletas 10 e 11 (Tabela 17).

Tabela 17: Correspondência entre o movimento da pluma de etilbenzeno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos

Tempo	Movimento da pluma	Variação da massa dissolvida		Comparação Mov. da pluma e F.M.	Comparação Mov. da pluma e I.E.
		F.M.	I.E.		
T1-T2	=	+	+		
T2-T4	=	+	-		
T4-T5	+	+	+		
T5-T6	=	+	+		
T6-T7	+	+	+		
T7-T8	=	+	+		
T8-T9	+	+	+		
T9-T10	-	-	-		
T10-T11	+	+	-		
T11-T13	-	-	-		
T13-T14	-	-	-		

Legenda:

T: Tempo (Coleta) F.M.: Fluxo de massa I.E.: Interpolação espacial

Movimento da pluma: (=) Estável; (+) Expandindo; (-) Reduzindo.

Variação da massa: (+) Aumentando; (-) Diminuindo.

Apresenta correspondência.

Não apresenta correspondência.

O movimento da pluma dos xilenos também corresponde melhor à variação da massa determinada pelo método do fluxo de massa, como pode ser visto na Tabela 18. Em dois intervalos de tempo, a massa interpolada não apresentou a mesma variação que o movimento da pluma (T6-T7; T10-T11).

Para todos os compostos BTEX, o método do fluxo de massa se mostrou eficaz em obter a variação do movimento da pluma (retração ou expansão) a partir da variação da massa dissolvida. Assim, cada aumento na massa recuperada por esse método corresponde, em geral,

ao aumento do comprimento da pluma, e vice-versa. Vale ressaltar que, na maioria dos intervalos de tempo que não apresentaram correspondência (cor vermelha), a pluma de contaminação se manteve estável. Nesses intervalos, a variação da massa dos BTEX foi pequena, o que pode explicar a estabilidade da pluma.

Tabela 18: Correspondência entre o movimento da pluma de xileno e a variação da massa recuperada deste contaminante pelos dois métodos


Tempo	Movimento da pluma	Variação da massa dissolvida		Comparação Mov. da pluma e F.M.	Comparação Mov. da pluma e I.E.
		F.M.	I.E.		
T1-T2	+	+	+		
T2-T4	=	+	-		
T4-T5	=	+	+		
T5-T6	+	+	+		
T6-T7	+	+	-		
T7-T8	+	+	+		
T8-T9	+	+	+		
T9-T10	-	-	-		
T10-T11	+	+	-		
T11-T13	-	-	-		
T13-T14	-	-	-		


Legenda:

T: Tempo (Coleta) F.M.: Fluxo de massa I.E.: Interpolação espacial

Movimento da pluma: (=) Estável; (+) Expandindo; (-) Reduzindo.

Variação da massa: (+) Aumentando; (-) Diminuindo.

 Apresenta correspondência.

 Não apresenta correspondência.

5.5.4. Custos envolvidos

Sabe-se que quanto maior o número de poços a serem monitorados, maiores são os gastos com a implantação dos mesmos e, também, maiores os gastos com as análises físico-químicas das amostras. Ainda se somam a esses, os gastos com a coleta das amostras, o transporte das mesmas, etc. Vale ressaltar que, o custo envolvendo esse tipo de análise é elevado, podendo custar 270,00 reais por amostra (ANASOL, 2012). Deste modo, a aplicação de um

método que utilize um número menor de poços de monitoramento, para avaliação do intemperismo da fonte, passa a ser uma melhor opção do ponto de vista econômico.

Neste trabalho, a avaliação do custo envolvido nos métodos foi realizada com base no número de poços analisados. O gráfico da Figura 21 apresenta o número de poços analisados na aplicação dos métodos do fluxo de massa e de interpolação espacial.

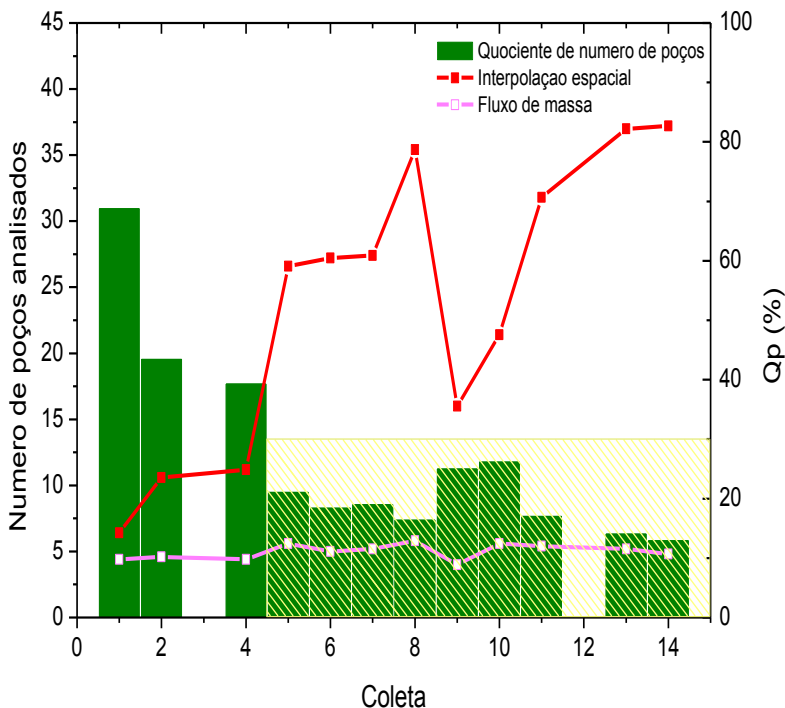


Figura 21: Comparação dos custos envolvidos nos métodos do fluxo de massa e de interpolação espacial

O número de poços de monitoramento empregados no método do fluxo de massa foi praticamente constante em todo o período amostrado, variando entre 4 a 6 poços. Para o caso da interpolação, o número de poços analisados, em geral, aumentou no decorrer das coletas, em função da expansão da pluma. Portanto, o quociente entre o

número de poços analisados nos dois métodos diminuiu com o tempo (Equação 08), isto é, a utilização do método do fluxo de massa representou uma redução progressiva nos custos, alcançando valores 80% menores que os do método de interpolação espacial.

Ressalta-se que o custo do método do fluxo de massa se manteve menor que 30% do custo do método de referência na maior parte do período amostrado, correspondente à parte destacada no gráfico. Somente nas primeiras coletas, a diferença entre os custos envolvidos na aplicação dos dois métodos não é tão significativa. Deste modo, a aplicação do método do fluxo de massa se mostrou vantajosa em termos de custos envolvidos no decorrer dos anos.

6. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou o intemperismo de fontes de contaminação em águas subterrâneas, por derramamento de gasolina e etanol, através do método do fluxo de massa. A base de dados utilizada nos cálculos foi cedida pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina), e é relativa ao monitoramento periódico, ao longo de 10 anos, de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira em ambiente subterrâneo. A atenuação natural, ou intemperismo, da fonte de contaminação foi avaliada pelo decaimento dos compostos BTEX dissolvidos nessa região. Avaliou-se, também, a correspondência da variação da massa dissolvida dos compostos BTEX, ao longo do tempo, com o movimento de expansão e retração das plumas. Ainda, a aplicação do método do fluxo de massa foi investigada quanto à sua eficácia e ao custo envolvido.

O cálculo do fluxo de massa permitiu demonstrar a ocorrência da intemperização dos compostos BTEX, ao longo dos 10 anos de monitoramento, na região da fonte. Já o cálculo do fluxo de massa do etanol permitiu definir a influência deste biocombustível na intemperização do BTEX. O decaimento dos compostos BTEX se iniciou somente após a degradação completa do etanol aos 2,7 anos, o que evidencia o fato do etanol ser o substrato preferencial dos microrganismos em relação aos componentes da gasolina. Deste modo, a presença do etanol representou uma influência negativa na atenuação da região da fonte. Por outro lado, a taxa com que os BTEX foram degradados, após o desaparecimento do biocombustível, foi superior às obtidas na literatura para derramamentos de gasolina pura. Isso confirma que os coeficientes de atenuação desses compostos são mais altos em contaminações com a presença de etanol, o que representa um aspecto positivo do mesmo. Após o desaparecimento do etanol, a massa dissolvida dos compostos BTEX sofreu uma redução de 98,5%. Assim, no final dos 10 anos de monitoramento, os compostos BTEX já estavam praticamente intemperizados na região da fonte, uma vez que o fluxo de massa se apresentou bastante próximo de zero.

Durante o período avaliado, o movimento de expansão e retração das plumas dos compostos BTEX seguiu, em geral, a variação da massa recuperada na primeira linha de poços da área experimental. O que confirma a hipótese levantada de que o movimento de retração e expansão das plumas de BTEX está relacionado à intemperização de

suas massas na região da fonte. Deste modo, o método do fluxo de massa, aplicado à região da fonte, pode representar uma ferramenta de previsão do comportamento de plumas, ou seja, a partir da variação da massa recuperada, é possível determinar se a pluma está aumentando ou reduzindo de tamanho.

O método do fluxo de massa foi comparado com o método de interpolação espacial, para se investigar a sua aplicação como alternativa eficaz e econômica na avaliação do intemperismo de fontes de contaminação. Partiu-se do princípio de que o método de interpolação é mais eficaz por utilizar um número maior de dados, não depender das variáveis hidrodinâmicas e apresentar um erro percentual menor na recuperação do íon brometo.

A massa de compostos BTEX recuperada pelo método do fluxo de massa foi bem menor que a massa recuperada pelo uso do método de interpoladores espaciais. Possivelmente, o principal motivo da grande diferença entre as massas obtidas é a variação na direção do fluxo da água subterrânea ao longo dos anos. Devido a essa variação, o método do fluxo de massa, que depende das variáveis hidrodinâmicas, não conseguiu recuperar grande parte da massa de contaminantes que era transferida para a água subterrânea. Mesmo que as massas recuperadas pelos dois métodos sejam bem diferentes, foi possível observar que a variação da massa pelo método do fluxo de massa seguiu a mesma tendência que a variação da massa apresentada pela interpolação espacial. Deste modo, o método do fluxo de massa é eficaz para determinar a tendência de variação da massa ao longo do tempo, isto é, a redução ou aumento da massa dos contaminantes no meio subterrâneo.

Os coeficientes de decaimento obtidos pelo fluxo de massa foram mais conservadores para os compostos mais solúveis (benzeno e tolueno) que aqueles calculados pelo método de interpolação. Para os compostos menos solúveis, os valores encontrados foram equivalentes. Assim, observou-se que quanto maior a solubilidade de um composto, menor é a eficácia do método do fluxo de massa na determinação do seu coeficiente de decaimento.

Para todos os compostos BTEX, o método do fluxo de massa foi eficaz em obter o movimento da pluma (retração ou expansão) a partir da variação da massa dissolvida. Assim, cada aumento na massa recuperada por esse método corresponde, em geral, ao aumento do comprimento da pluma, e vice-versa. Destaca-se que, para a determinação do comportamento da pluma, o resultado do método do

fluxo de massa pode ser considerado equivalente ao de interpolação espacial.

A utilização do método do fluxo de massa configurou uma redução progressiva nos custos, alcançando valores 80% menores que os do método de interpolação espacial. Deste modo, a aplicação do método do fluxo de massa se mostrou vantajosa em termos econômicos no decorrer dos anos.

Considerando a variação da massa dos contaminantes e o comportamento da pluma, o método do fluxo de massa representa uma alternativa econômica e eficaz para a avaliação do intemperismo de fontes de contaminação em águas subterrâneas. No entanto, a aplicação do método do fluxo de massa não se mostra eficaz para avaliações quantitativas que impliquem na recuperação da massa derramada dos contaminantes.

Este trabalho enfatiza a necessidade do aprimoramento de alternativas de baixo custo para se avaliar a atenuação natural de contaminantes e, assim, evitar os impactos causados pelos derramamentos de gasolina e etanol em águas subterrâneas.

7. BIBLIOGRAFIA

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Conjuntura de recursos hídricos no Brasil**, 2009. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/> Acesso em: 06 junho 2011.

ANASOL – Analytical Solutions. <http://www.anasol.com.br/>. Acesso em: 15 dezembro 2012.

ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **Orientações para a utilização de águas subterrâneas no estado de São Paulo**. Brasil, setembro 2005.

ALVAREZ, P.J.J. & HUNT, C.S. **The Effect of Fuel Alcohol on Monoaromatic Hydrocarbon Biodegradation and Natural Attenuation**. Revista Latinoamericana de Microbiologia, v. 44, n. 2, p. 83-104, abril - junho 2002.

ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology**. Estados Unidos: Academia Americana de Engenheiros Ambientais, 1995. 288p.

ANDREONI, V.; GIANFREDA, L. **Bioremediation and monitoring of aromatic-polluted habitats**. Springer, 76, p. 287-308, 2007.

API - AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Groundwater Remediation Strategies Tool**. Regulatory Analysis & Scientific Affairs Department, Publication Number 4730, EUA, December 2003.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 542p., 1994.

BORDEN, R.C., DANIEL, R.A., LEBRUN, L.E. DAVIS, C.W., **Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer**, Water Resources Research, Vol. 33, No. 5, p. 1105-1115, 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria Nº. 2914** de dezembro de 2011. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: dezembro de 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria ministerial Nº51**, de 22 de fevereiro de 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/>. Acesso em: junho 2011.

BUSCHEK, T.E. & ALCANTAR, C.M. **Regression Techniques and Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation**. In: Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference, Huston, Texas. P.25-31,1995.

CETESB. **Prevenção e Atendimento a Vazamentos em Postos de Combustíveis**. São Paulo. 2002.

CHAPELLE, F. H.; BRADLEY, P.M.; LOVLEY, D.; VROBLESKY, D. **Measuring Rates of Biodegradation in a Contaminated Aquifer Using Field and Laboratory Methods**. Ground-water, v. 34, n. 4, p. 691-698, 1996.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.H.; ALBRECHTSEN, G.H.-J. **Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes**. Journal of Contaminant Hydrology, v. 45, p. 165-341, 2000.

COOPER, R.M.; ISTOK, J.D. **Geostatistics applied to Groundwater contamination. I: Methodology**. Journal of Environmental Engineering, v. 114, n. 2, p. 270-287, 1988.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M.D. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave?** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), n. 22, p. 50-54, 1997.

CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S., SANTOS, R.C.F, ALVAREZ, P.J.J. **The influence of oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation**, Water Research, Vol.32, No.7, pp.2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. **Efeito do etanol no aumento da solubilidade de compostos aromáticos presentes na gasolina brasileira**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 4, n.1, p. 71-75, 1999.

CORSEUIL, H. X., SCHNEIDER, M. R., ROSÁRIO, M. **Natural attenuation rates of etanol and BTEX compounds in groundwater**

contaminated with gasohol. In: International Solid Waste Association, Istanbul, 2002.

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A.; FERNANDES, M. **Cosolvency Effect in Subsurface Systems Contaminated with Petroleum Hydrocarbons and Ethanol.** Water Research. v. 38, n. 6, p. 1449-1456, março 2004.

CORSEUIL, H.X.; MONIER, A.L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M.R.; NUNES, C.C.; ROSARIO, M. & ALVAREZ, P.J.J. **BTEX Plume dynamics following an ethanol blend release: Geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation.** Environ. Sci. Technol., 45:3422-3429, 2011.

CORSEUIL, H.X.; MONIER, A.L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M.R.; NUNES, C.C.; ROSARIO, M. & ALVAREZ, P.J.J. **Supporting Information: BTEX Plume dynamics following an ethanol blend release: Geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation.** Environ. Sci. Technol., 45:3422-3429, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/es104055q>.

COSTA, A. H. R. **Bioestimulação com Injeção de ítrato em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamento de Gasolina com Etanol.** Florianópolis, 2008.

CUNNINGHAM, J.F.; RAHME, H.; HOPKINS, C.L.; LEBRON, C.; REINHARD, M. **Enhanced In Situ Bioremediation of BTEX-Contaminated Groundwater by Combined Injection of Nitrate and Sulfate.** Environmental Science and Technology, v. 35, n. 8, p. 1663-1670. Março, 2001.

DOUGLAS, G.S.; BENCE, A.E.; PRINCE, R.C.; MCMILLEN, S.J.; BUTLER, E.L. **Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios.** Environ. Sci. Technol., 30, 2332-2339, 1996.

FARHAT, S.K., NEWELL, C.J., Deblanc, P.C., GONZALES, J.R., 2002. **Source Attenuation Decision Support System and Database for Estimating Remediation Timeframes.** Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds. Battelle Press, August 2011.

FERNANDES, M. **Atenuação natural da contaminação de aquíferos submetido a derramamento de gasolina,** 2002. 212p. Tese

(Doutorado em Química) – Departamento de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

HUNTLEY, D., HAWK, R.N., and CORLEY, H.P. **Nonaqueous phase hydrocarbon in a finegrained sandstone - 1.Comparison between measured and predicted saturations and mobility**. Ground Water, v. 32, no. 4, p. 626-634, 1994.

KAO, C. M.; WANG, C. C. **Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site**. Water Research, v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.

NEWELL, C.J., K.R. M CLEOD, J.R. GONZALES, AND J.T. WILSON. **BIOSCREEN version 1.3 user's manual: Natural Attenuation Decision Support System**. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Cincinnati, OH. 1996.

NEWELL, C. J., RIFAI, H.S., WILSON, J.T., CONNOR, J.A., AZIZ, J.A., and SUAREZ, M.P. **Calculation and Use of First-Order Rate Constants for Monitored Natural Attenuation Studies**. 2002.

NJDEP - New Jersey Department of Environmental Protection. **Monitored Natural Attenuation -Technical Guidance**. 2012.

NUNES, C.C. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol**. 2006. 244 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

NYER, E.P.; MAYFIELD, P.; HUGHES, J. **Beyond the AFCEE protocol for natural attenuation**. Ground Water Monitoring & Remediation, v. 18, n. 3, p. 70-77, 1998.

POWERS, S.E., CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S., HEERMANN, S.E., RICE, D., ALVAREZ, P.J.J. **The transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol**. Critical Reviews In Environmental Science And Technology, Vol. 31, No.1, pp. 79-131, 2001.

SANTOS, M. A. **Avaliação de risco a saúde humana por exposição ambiental a hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos – estudo de**

caso. 2009. 138 f. (Dissertação) – Universidade de Brasília. Brasília, 2009.

SCHNEIDER, Márcio R. **Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol em ambientes subsuperficiais.** 92 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

SCHNEIDER, Márcio R. A. **Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina e Álcool e a Influência sobre o Risco à Saúde Humana.** 2005. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, UFSC, 2005.

SMITH, R.L. **Determining the terminal electron-accepting reaction in the saturated subsurface.** In HURST, C.J.; KNUDSEN, G.R.; McINERNEY, M.J.; STETZENBACH, L.D. & WALTER, M.V. (Eds.). *Manual of Environmental Microbiology.* Washington: ASM Press, p. 577-585, 1997.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Office of Emergency and Remedial Responses.** Soil Screening Guidance: Technical Background Document. EPA/540/R-95/128. Washington, DC. 1996.

USEPA. **Monitored Natural Attenuation for Groundwater,** Seminar Notes, EPA/625/K-98/001, Washington, DC. Setembro, 1998.

USEPA. **Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites.** OSWER 9285.6-10. Dezembro, 2002.

USEPA. **An Approach for Evaluating the Progress of Natural Attenuation in Groundwater.** EPA/600/R-11/204. Dezembro, 2011.

WIEDEMEIER, T.H., SWANSON, M.A., WILSON, J.T., KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N., HANSEN, J.E., **Approximation of Biodegradation Rate Constants for Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Ground Water,** Ground Water Monitoring and Remediation, Vol. 16, pp. 186-194, 1996.

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

Wisconsin Department of Natural Resources (DNR). **Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases**. Bureau for Remediation and Redevelopment. PUB-RR-614. Setembro 2012.

Tabela 8.2: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a segunda coleta.

Amostra		Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)
Segunda Coleta (01/1999)									
PM-3C	n = 1,0	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	1,7	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-3C			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PM-3	n = 1,0	1,7	2,808	0,438	0,438	0,001	0,069	0,945	-
	n = 2,0	1,7	1,254	0,067	0,078	0,001	0,001	0,148	0,253
	n = 2,5	1,7	1,254	0,036	0,001	0,001	0,001	0,040	0,125
	n = 3,5	1,7	1,672	0,051	0,071	0,002	0,002	0,125	0,167
	n = 4,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3			8,659	0,594	0,590	0,007	0,075	1,265	0,713
PM-4	n = 1,0	1,7	289,024	3,335	4,388	0,330	1,514	9,567	0,513
	n = 2,0	1,7	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	1,7	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-4			294,875	3,341	4,394	0,336	1,520	9,590	1,098
PM-5	n = 1,0	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	1,7	5,266	0,175	0,306	0,001	0,095	0,577	0,125
	n = 2,5	1,7	5,767	0,132	0,283	0,001	0,080	0,496	0,125
	n = 3,5	1,7	5,015	0,182	0,344	0,002	0,090	0,617	0,167
	n = 4,5	1,7	8,024	0,211	0,415	0,002	0,117	0,745	0,167
Fluxo de massa PM-5			24,071	0,700	1,348	0,006	0,382	2,436	0,585
PM-6	n = 1,0	1,7	296,747	2,219	2,710	0,231	1,832	6,992	0,117
	n = 2,0	1,7	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	1,7	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-6			302,598	2,224	2,716	0,237	1,838	7,015	0,702
PM-7	n = 1,0	1,7	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	1,7	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	1,7	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	1,7	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-7			5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	0,585
Fluxo de Massa Total			636,053	6,865	9,054	0,591	3,821	20,331	3,683

Tabela 8.3: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a terceira coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Terceira Coleta (03/1999)									
PM-3C	n = 1,0	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,5	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 3,5	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 4,5	3,7	-	-	-	-	-	-	
Fluxo de massa PM-3C		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
PM-3	n = 1,0	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	3,7	1,254	0,016	0,028	0,001	0,014	0,058	0,339
	n = 2,5	3,7	1,254	0,016	0,028	0,001	0,013	0,058	0,125
	n = 3,5	3,7	1,672	0,025	0,047	0,004	0,027	0,103	0,167
	n = 4,5	3,7	1,672	0,023	0,040	0,004	0,024	0,092	0,167
Fluxo de massa PM-3		5,851	0,080	0,142	0,011	0,078	0,312	0,798	
PM-4	n = 1,0	3,7	179,265	2,904	4,175	0,445	2,174	9,698	0,569
	n = 2,0	3,7	1,254	0,012	0,025	0,007	0,025	0,069	0,125
	n = 2,5	3,7	1,254	0,011	0,023	0,004	0,012	0,050	0,125
	n = 3,5	3,7	1,672	0,015	0,030	0,005	0,014	0,063	0,167
	n = 4,5	3,7	1,672	0,016	0,033	0,004	0,014	0,067	0,167
Fluxo de massa PM-4		185,116	2,957	4,286	0,464	2,239	9,947	1,154	
PM-5	n = 1,0	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	3,7	13,791	0,155	0,384	0,025	0,138	0,702	0,125
	n = 2,5	3,7	14,292	0,158	0,394	0,028	0,140	0,720	0,125
	n = 3,5	3,7	17,385	0,227	0,505	0,033	0,167	0,932	0,167
	n = 4,5	3,7	17,051	0,211	0,495	0,032	0,174	0,912	0,167
Fluxo de massa PM-5		62,519	0,751	1,777	0,118	0,619	3,266	0,585	
PM-6	n = 1,0	3,7	16,148	1,179	1,222	0,070	0,480	2,951	0,784
	n = 2,0	3,7	1,254	0,006	0,014	0,001	0,007	0,028	0,125
	n = 2,5	3,7	1,254	0,007	0,019	0,001	0,009	0,036	0,125
	n = 3,5	3,7	1,672	0,014	0,040	0,004	0,022	0,081	0,167
	n = 4,5	3,7	1,672	0,013	0,032	0,004	0,020	0,070	0,167
Fluxo de massa PM-6		21,999	1,219	1,327	0,081	0,538	3,166	1,369	
PM-7	n = 1,0	3,7	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	3,7	1,254	0,001	3,761	0,001	0,001	3,765	0,344
	n = 2,5	3,7	1,254	3,260	3,761	0,001	0,001	7,023	0,125
	n = 3,5	3,7	1,672	4,012	5,349	0,002	0,002	9,364	0,167
	n = 4,5	3,7	1,672	4,012	5,349	0,002	0,002	9,364	0,167
Fluxo de massa PM-7		5,851	11,285	18,221	0,006	0,006	29,517	0,803	
Fluxo de Massa Total		281,334	16,293	25,753	0,680	3,480	46,207	4,709	

Tabela 8.4: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a quarta coleta.

Amostra		Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)
Quarta Coleta (05/1999)									
PM-3C	n = 1,0	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	5,5	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-3C			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PM-3	n = 1,0	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,328
	n = 2,5	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3			5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	0,788
PM-4	n = 1,0	5,5	113,503	2,404	3,170	0,291	1,095	6,960	5,420
	n = 2,0	5,5	208,368	0,264	0,297	0,001	0,026	0,588	8,949
	n = 2,5	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,321
	n = 3,5	5,5	10,364	0,002	0,091	0,002	0,002	0,096	0,167
	n = 4,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-4			335,161	2,673	3,561	0,297	1,125	7,657	15,024
PM-5	n = 1,0	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	5,5	12,537	0,116	0,125	0,001	0,001	0,243	0,895
	n = 2,5	5,5	3,009	0,001	0,077	0,001	0,001	0,081	0,125
	n = 3,5	5,5	1,672	0,002	0,081	0,002	0,002	0,086	0,167
	n = 4,5	5,5	1,672	0,002	0,078	0,002	0,002	0,083	0,167
Fluxo de massa PM-5			18,889	0,120	0,361	0,006	0,006	0,493	1,355
PM-6	n = 1,0	5,5	49,614	0,593	0,679	0,045	0,200	1,517	0,835
	n = 2,0	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-6			55,465	0,599	0,685	0,051	0,206	1,540	1,421
PM-7	n = 1,0	5,5	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,316
	n = 2,5	5,5	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	5,5	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-7			5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	0,776
Fluxo de Massa Total			421,216	3,404	4,619	0,366	1,348	9,737	19,364

Tabela 8.5: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a quinta coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Totais	Brometo	
		(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	
Quinta Coleta (08/1999)									
PM-3C	n = 1,0	8,3	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	8,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	8,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3C		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	0,702	
PM-3	n = 1,0	8,3	1,170	0,213	0,073	0,001	0,033	0,319	2,230
	n = 2,0	8,3	1,254	0,120	0,115	0,001	0,001	0,238	0,125
	n = 2,5	8,3	1,254	0,070	0,068	0,001	0,001	0,140	0,125
	n = 3,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3		7,021	0,407	0,259	0,007	0,039	0,711	2,815	
PM-4	n = 1,0	8,3	4,915	0,001	0,001	0,070	0,001	0,073	33,223
	n = 2,0	8,3	3312,576	21,170	9,842	6,770	3,999	41,781	35,031
	n = 2,5	8,3	1168,215	3,814	3,719	0,772	1,096	9,400	0,514
	n = 3,5	8,3	1,672	0,127	0,237	0,002	0,057	0,423	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,064	0,187	0,002	0,050	0,303	0,167
Fluxo de massa PM-4		4489,049	25,176	13,986	7,616	5,203	51,981	69,102	
PM-5	n = 1,0	8,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	8,3	106,065	1,818	1,382	0,115	0,356	3,671	0,476
	n = 2,5	8,3	1,254	0,349	0,351	0,045	0,188	0,933	3,939
	n = 3,5	8,3	1,672	0,167	0,415	0,002	0,204	0,787	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,154	0,381	0,002	0,191	0,727	0,167
Fluxo de massa PM-5		110,662	2,487	2,528	0,164	0,939	6,118	4,750	
PM-6	n = 1,0	8,3	1,170	0,311	0,187	0,033	0,096	0,627	0,681
	n = 2,0	8,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	8,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,317	0,193	0,039	0,102	0,651	1,266	
PM-7	n = 1,0	8,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	8,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	8,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-7		5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	0,585	
Fluxo de Massa Total		4626,623	28,400	16,979	7,838	6,295	59,512	79,221	

Tabela 8.6: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a sexta coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Totais	Brometo	
		(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	
Sexta Coleta (11/1999)									
PM-3C	n = 1,0	8,3	1,170	0,009	0,005	0,001	0,001	0,016	0,117
	n = 2,0	8,3	15,797	0,434	0,554	0,017	0,087	1,092	0,125
	n = 2,5	8,3	1,254	0,293	0,369	0,010	0,046	0,718	0,125
	n = 3,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3C			21,564	0,740	0,931	0,032	0,138	1,840	0,702
PM-3	n = 1,0	8,3	1,170	0,239	0,119	0,026	0,190	0,573	1,947
	n = 2,0	8,3	47,641	3,114	4,416	0,248	1,143	8,921	0,125
	n = 2,5	8,3	37,612	3,478	4,759	0,376	1,773	10,386	0,286
	n = 3,5	8,3	1,672	0,040	0,167	0,012	0,072	0,291	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,019	0,090	0,006	0,034	0,149	0,167
Fluxo de massa PM-3			89,766	6,890	9,551	0,668	3,211	20,321	2,693
PM-4	n = 1,0	8,3	18,956	2,256	2,502	0,311	1,711	6,780	14,678
	n = 2,0	8,3	5210,455	13,001	14,984	1,349	6,341	35,676	97,715
	n = 2,5	8,3	1,254	0,514	0,624	0,048	0,241	1,427	2,114
	n = 3,5	8,3	1,672	0,077	0,227	0,017	0,100	0,421	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,094	0,271	0,021	0,124	0,510	0,167
Fluxo de massa PM-4			5234,008	15,942	18,609	1,746	8,516	44,813	114,841
PM-5	n = 1,0	8,3	1,170	2,230	2,972	0,166	2,635	8,004	4,894
	n = 2,0	8,3	619,337	18,186	21,923	1,795	8,405	50,309	14,002
	n = 2,5	8,3	40,119	2,465	2,222	0,211	1,063	5,960	0,905
	n = 3,5	8,3	367,758	0,120	0,395	0,030	0,271	0,815	0,167
	n = 4,5	8,3	4159,003	0,277	0,558	0,053	0,415	1,304	0,167
Fluxo de massa PM-5			5187,387	23,279	28,069	2,255	12,789	66,392	20,135
PM-6	n = 1,0	8,3	-	-	-	-	-	-	0,276
	n = 2,0	8,3	-	-	-	-	-	-	0,125
	n = 2,5	8,3	-	-	-	-	-	-	0,125
	n = 3,5	8,3	-	-	-	-	-	-	0,167
	n = 4,5	8,3	-	-	-	-	-	-	0,167
Fluxo de massa PM-6			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,861
PM-7	n = 1,0	8,3	1,170	0,044	0,003	0,003	0,006	0,056	0,117
	n = 2,0	8,3	1,254	0,005	0,001	0,001	0,001	0,009	0,125
	n = 2,5	8,3	1,254	0,003	0,001	0,001	0,001	0,007	0,125
	n = 3,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	8,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-7			7,021	0,056	0,009	0,009	0,011	0,085	0,702
Fluxo de Massa Total			10539,746	46,907	57,169	4,710	24,665	133,451	139,934

Tabela 8.7: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a sétima coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Sétima Coleta (04/2000)									
PM-3C	n = 1,0	16,3	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	16,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	16,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	16,3	1,672	0,104	0,094	0,002	0,147	0,346	0,167
	n = 4,5	16,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3C			4.513	0,106	0,096	0,005	0,150	0,357	0,451
PM-3	n = 1,0	16,3	1,170	0,075	0,068	0,061	0,117	0,321	0,117
	n = 2,0	16,3	24,322	0,158	0,098	0,070	0,155	0,481	0,256
	n = 2,5	16,3	108,321	0,404	0,256	0,143	0,361	1,163	0,125
	n = 3,5	16,3	1,672	0,097	0,100	0,002	0,150	0,349	0,167
	n = 4,5	16,3	1,672	0,002	0,097	0,002	0,147	0,247	0,515
Fluxo de massa PM-3			137,157	0,735	0,619	0,277	0,931	2,562	1,180
PM-4	n = 1,0	16,3	57,337	1,037	1,767	0,271	0,850	3,925	-
	n = 2,0	16,3	5499,312	5,750	7,119	0,938	2,184	15,990	136,317
	n = 2,5	16,3	76,477	0,165	0,268	0,088	0,171	0,692	1,690
	n = 3,5	16,3	41,122	0,147	0,271	0,104	0,204	0,725	0,167
	n = 4,5	16,3	38,782	0,134	0,231	0,100	0,194	0,659	0,495
Fluxo de massa PM-4			5713,029	7,233	9,655	1,501	3,602	21,991	138,669
PM-5	n = 1,0	16,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	16,3	2789,524	5,045	6,321	2,585	1,547	15,498	80,830
	n = 2,5	16,3	227,425	0,431	0,624	0,123	0,276	1,454	3,340
	n = 3,5	16,3	47,140	0,150	0,264	0,100	0,197	0,712	0,167
	n = 4,5	16,3	35,438	0,134	0,221	0,097	0,187	0,639	0,167
Fluxo de massa PM-5			3099,527	5,760	7,430	2,905	2,207	18,303	84,504
PM-6	n = 1,0	16,3	1,170	0,080	0,080	0,061	0,108	0,328	0,777
	n = 2,0	16,3	216,643	0,507	0,431	0,128	0,261	1,326	0,125
	n = 2,5	16,3	41,122	0,165	0,088	0,078	0,143	0,474	0,125
	n = 3,5	16,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	16,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-6			262,278	0,755	0,602	0,270	0,515	2,141	1,362
PM-7	n = 1,0	16,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	16,3	25,576	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	16,3	1,254	0,095	0,070	0,001	0,108	0,275	0,125
	n = 3,5	16,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	16,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-7			30,173	0,100	0,075	0,006	0,112	0,293	0,585
Fluxo de Massa Total			9246,677	14,689	18,478	4,964	7,517	45,648	226,751

Tabela 8.8: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a oitava coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Oitava Coleta (11/2000)									
PM-3C	n = 1,0	23,3	1,170	0,001	0,037	0,023	0,047	0,109	0,040
	n = 2,0	23,3	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	23,3	462,472	3,892	8,092	1,186	4,009	17,178	4,528
	n = 3,5	23,3	120,758	1,561	3,096	0,174	0,996	5,827	6,713
	n = 4,5	23,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3C		586,072	5,456	11,226	1,385	5,054	23,121	11,449	
PM-3	n = 1,0	23,3	1,170	0,001	0,143	0,001	0,063	0,208	2,263
	n = 2,0	23,3	1293,712	9,125	17,372	1,610	6,715	34,821	-
	n = 2,5	23,3	752,607	9,749	21,491	2,192	8,881	42,313	23,502
	n = 3,5	23,3	1,672	0,002	0,381	0,080	0,134	0,597	0,167
	n = 4,5	23,3	1,672	0,002	0,405	0,080	0,097	0,583	0,167
Fluxo de massa PM-3		2050,833	18,878	39,791	3,963	15,890	78,522	26,100	
PM-4	n = 1,0	23,3	1,170	0,271	0,555	0,030	0,267	1,123	2,645
	n = 2,0	23,3	2577,345	28,612	54,426	3,959	16,622	103,620	22,334
	n = 2,5	23,3	88,939	0,474	1,324	0,226	0,837	2,861	2,836
	n = 3,5	23,3	1,672	0,247	1,621	0,110	0,588	2,568	0,167
	n = 4,5	23,3	1,672	0,204	1,494	0,107	0,545	2,350	0,167
Fluxo de massa PM-4		2670,737	29,809	59,421	4,433	18,859	112,522	28,148	
PM-5	n = 1,0	23,3	1,170	0,807	2,602	0,178	3,400	6,988	19,745
	n = 2,0	23,3	858,873	25,029	59,258	5,777	18,743	108,808	47,917
	n = 2,5	23,3	306,058	7,051	18,655	2,061	8,385	36,152	1,289
	n = 3,5	23,3	1,672	0,134	1,307	0,064	0,659	2,163	0,167
	n = 4,5	23,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-5		1169,444	33,023	81,825	8,081	31,189	154,118	69,285	
PM-6	n = 1,0	23,3	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	1,215
	n = 2,0	23,3	1,254	0,479	0,050	0,073	0,138	0,740	0,537
	n = 2,5	23,3	1,254	0,424	0,001	0,053	0,123	0,601	0,830
	n = 3,5	23,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,418
	n = 4,5	23,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	2,935
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,907	0,056	0,130	0,265	1,358	5,934	
PM-7	n = 1,0	23,3	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,491
	n = 2,0	23,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,253
	n = 2,5	23,3	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,291
	n = 3,5	23,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	23,3	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-7		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	1,370	
Fluxo de Massa Total		6491,187	88,080	192,326	17,999	71,265	369,670	142,286	

Tabela 8.9: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a nona coleta.

Amostra		Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)
Nona Coleta (08/2001)									
PM-3C	n = 1,0	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	32	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-3C			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PM-3	n = 1,0	32	1,170	5,277	13,280	2,095	10,624	31,277	3,782
	n = 2,0	32	1,254	0,082	0,027	0,001	0,001	0,112	5,351
	n = 2,5	32	1,254	0,265	0,721	0,173	1,254	2,414	13,929
	n = 3,5	32	1,672	2,052	5,077	0,769	3,995	11,893	5,259
	n = 4,5	32	1,672	0,153	0,047	0,002	0,060	0,262	5,279
Fluxo de massa PM-3			7,021	7,830	19,151	3,041	15,935	45,957	33,599
PM-4	n = 1,0	32	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	10,889
	n = 2,0	32	1,254	1,392	2,407	0,350	1,590	5,739	-
	n = 2,5	32	1,254	16,486	50,989	6,365	25,867	99,707	-
	n = 3,5	32	1,672	0,770	1,412	0,204	0,869	3,255	5,236
	n = 4,5	32	1,672	0,260	1,310	0,218	0,919	2,707	5,142
Fluxo de massa PM-4			7,021	18,909	56,118	7,139	29,246	111,413	21,267
PM-5	n = 1,0	32	1,170	11,517	51,274	7,257	28,044	98,092	-
	n = 2,0	32	1,254	2,889	9,080	2,053	7,959	21,981	-
	n = 2,5	32	1,254	13,917	62,813	8,750	34,277	119,756	-
	n = 3,5	32	1,672	1,032	3,085	0,666	2,631	7,413	5,266
	n = 4,5	32	1,672	0,186	1,387	0,255	1,153	2,981	5,119
Fluxo de massa PM-5			7,021	29,541	127,639	18,980	74,063	250,224	10,384
PM-6	n = 1,0	32	1,170	0,056	0,001	0,001	0,001	0,060	0,117
	n = 2,0	32	1,254	0,088	0,001	0,001	0,120	0,211	-
	n = 2,5	32	1,254	0,218	0,001	0,027	0,386	0,633	-
	n = 3,5	32	1,672	0,161	0,002	0,002	0,002	0,166	6,188
	n = 4,5	32	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	5,182
Fluxo de massa PM-6			7,021	0,525	0,007	0,033	0,511	1,077	11,487
PM-7	n = 1,0	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	32	-	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	32	-	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-7			0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluxo de Massa Total			28,083	56,806	202,915	29,193	119,755	408,669	76,738

Tabela 8.10: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Totais	Brometo
		(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)
Décima Coleta (01/2002)								
PM-3C	n = 1,0	37,1	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	37,1	1,254	0,015	0,001	0,001	0,001	0,019
	n = 2,5	37,1	1,254	0,391	0,799	0,080	0,399	1,668
	n = 3,5	37,1	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
	n = 4,5	37,1	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
Fluxo de massa PM-3C		5,851	0,409	0,804	0,084	0,403	1,700	6,127
PM-3	n = 1,0	37,1	1,170	0,032	0,001	0,001	0,001	0,036
	n = 2,0	37,1	1,254	0,183	0,560	0,190	1,513	2,446
	n = 2,5	37,1	1,254	2,374	6,081	1,043	5,828	15,326
	n = 3,5	37,1	1,672	0,047	0,078	0,002	0,122	0,249
	n = 4,5	37,1	1,672	0,051	0,078	0,002	0,143	0,274
Fluxo de massa PM-3		7,021	2,688	6,799	1,237	7,607	18,331	13,488
PM-4	n = 1,0	37,1	1,170	1,439	2,880	0,535	2,130	6,984
	n = 2,0	37,1	1,254	14,153	46,533	5,934	24,416	91,035
	n = 2,5	37,1	1,254	1,004	2,274	0,370	1,497	5,145
	n = 3,5	37,1	6,007	0,279	1,824	0,280	1,247	3,630
	n = 4,5	37,1	1,672	0,265	1,761	0,277	1,232	3,536
Fluxo de massa PM-4		11,356	17,140	55,273	7,396	30,521	110,330	21,183
PM-5	n = 1,0	37,1	1,170	-	-	-	-	-
	n = 2,0	37,1	1,254	10,036	45,266	6,960	28,809	91,071
	n = 2,5	37,1	1,254	2,158	9,239	1,616	6,620	19,633
	n = 3,5	37,1	1,672	12,917	58,076	8,778	36,137	115,908
	n = 4,5	37,1	1,672	0,141	1,395	0,255	1,144	2,935
Fluxo de massa PM-5		7,021	25,252	113,976	17,610	72,710	229,547	13,719
PM-6	n = 1,0	37,1	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 2,0	37,1	1,254	0,013	0,001	0,001	0,001	0,017
	n = 2,5	37,1	1,254	0,041	0,001	0,001	0,001	0,045
	n = 3,5	37,1	1,672	0,043	0,002	0,002	0,002	0,048
	n = 4,5	37,1	1,672	0,029	0,002	0,002	0,002	0,034
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,127	0,007	0,007	0,007	0,148	2,088
PM-7	n = 1,0	37,1	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 2,0	37,1	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 2,5	37,1	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 3,5	37,1	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
	n = 4,5	37,1	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
Fluxo de massa PM-7		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	1,474
Fluxo de Massa Total		45,290	45,623	176,865	26,341	111,255	360,084	58,077

Tabela 8.11: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima primeira coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Décima Primeira Coleta (10/2002)									
PM-3C	n = 1,0	45	1,170	0,001	0,003	0,001	0,001	0,006	0,117
	n = 2,0	45	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	45	1,254	0,289	0,529	0,106	0,434	1,359	0,925
	n = 3,5	45	1,672	0,018	0,009	0,016	0,085	0,129	0,167
	n = 4,5	45	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3C			5,767	0,310	0,543	0,125	0,522	1,501	1,377
PM-3	n = 1,0	45	1,170	0,024	0,057	0,026	0,093	0,200	0,630
	n = 2,0	45	1,254	0,100	0,535	0,224	1,732	2,591	0,371
	n = 2,5	45	1,254	1,150	2,767	0,504	2,786	7,207	5,745
	n = 3,5	45	1,672	0,002	0,028	0,024	0,090	0,143	0,167
	n = 4,5	45	1,672	0,018	0,032	0,025	0,106	0,181	0,167
Fluxo de massa PM-3			7,021	1,295	3,419	0,802	4,807	10,323	7,079
PM-4	n = 1,0	45	1,170	0,316	1,101	0,196	0,730	2,343	1,102
	n = 2,0	45	0,826	11,840	35,873	4,370	17,753	69,837	10,845
	n = 2,5	45	1,254	0,480	1,310	0,293	1,111	3,194	1,642
	n = 3,5	45	1,672	0,298	1,577	0,383	1,468	3,726	0,167
	n = 4,5	45	2,001	0,176	2,211	0,534	2,137	5,057	0,167
Fluxo de massa PM-4			6,922	13,110	42,072	5,776	23,199	84,157	13,924
PM-5	n = 1,0	45	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	45	1,254	1,546	26,667	5,834	23,588	57,635	6,371
	n = 2,5	45	1,254	0,146	2,951	1,045	4,140	8,282	0,125
	n = 3,5	45	1,672	0,027	0,655	0,260	0,987	1,928	0,167
	n = 4,5	45	1,672	0,046	1,287	0,422	1,663	3,418	0,167
Fluxo de massa PM-5			5,851	1,764	31,560	7,561	30,378	71,263	6,831
PM-6	n = 1,0	45	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	45	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,301
	n = 2,5	45	1,254	0,055	0,004	0,011	0,020	0,089	0,293
	n = 3,5	45	1,672	0,017	0,002	0,002	0,002	0,022	0,866
	n = 4,5	45	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,565
Fluxo de massa PM-6			7,021	0,075	0,009	0,017	0,026	0,127	2,142
PM-7	n = 1,0	45	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	45	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,253
	n = 2,5	45	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	45	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	45	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	12,851
Fluxo de massa PM-7			5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	13,397
Fluxo de Massa Total			38,433	16,560	77,609	14,287	58,937	167,394	44,750

Tabela 8.12: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima segunda coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)
Décima Segunda Coleta (12/2003)								
PM-3C	n = 1,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	59,9	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-3C		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PM-3	n = 1,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	59,9	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-3		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PM-4	n = 1,0	59,9	1,170	0,001	0,222	0,063	0,223	0,509
	n = 2,0	59,9	1,254	0,959	23,384	7,872	28,339	60,553
	n = 2,5	59,9	1,254	0,671	1,338	0,490	1,633	4,133
	n = 3,5	59,9	1,672	0,062	0,523	0,292	1,040	1,917
	n = 4,5	59,9	1,672	0,063	0,513	0,279	0,993	1,848
Fluxo de massa PM-4		7,021	1,757	25,980	8,997	32,227	68,961	2,232
PM-5	n = 1,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	59,9	1,254	2,182	13,703	7,086	24,502	47,473
	n = 2,5	59,9	1,254	0,006	0,711	0,701	2,260	3,678
	n = 3,5	59,9	1,672	1,672	0,195	0,194	0,642	2,703
	n = 4,5	59,9	1,672	0,006	0,260	0,237	0,812	1,315
Fluxo de massa PM-5		5,851	3,865	14,869	8,219	28,216	55,169	2,265
PM-6	n = 1,0	59,9	1,170	0,035	0,001	0,001	0,001	0,039
	n = 2,0	59,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 2,5	59,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 3,5	59,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
	n = 4,5	59,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,041	0,007	0,007	0,007	0,062	0,577
PM-7	n = 1,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 3,5	59,9	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	59,9	-	-	-	-	-	-
Fluxo de massa PM-7		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fluxo de Massa Total		19,892	5,663	40,856	17,223	60,450	124,192	5,073

Tabela 8.13: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima terceira coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Totais	Brometo	
		(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	
Décima Terceira Coleta (08/2004)									
PM-3C	n = 1,0	67,9	-	0,001	0,001	0,001	0,001	-	0,117
	n = 2,0	67,9	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,5	67,9	-	0,419	4,072	0,775	3,949	-	1,153
	n = 3,5	67,9	-	0,002	0,010	0,002	0,010	-	0,368
	n = 4,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,167
Fluxo de massa PM-3C		0,000	0,423	4,085	0,779	3,962	0,000	1,805	
PM-3	n = 1,0	67,9	-	0,001	0,001	0,001	0,001	-	0,117
	n = 2,0	67,9	-	0,133	0,379	1,615	1,078	-	1,053
	n = 2,5	67,9	-	0,507	5,840	0,955	4,486	-	2,357
	n = 3,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,167
	n = 4,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	-	0,167
Fluxo de massa PM-3		0,000	0,644	6,223	2,575	5,569	0,000	3,861	
PM-4	n = 1,0	67,9	-	0,001	0,452	0,001	0,035	0,489	0,421
	n = 2,0	67,9	-	1,424	23,718	3,220	14,889	43,251	2,207
	n = 2,5	67,9	-	0,083	0,529	0,261	1,201	2,074	0,426
	n = 3,5	67,9	-	0,002	0,411	0,033	0,364	0,811	0,167
	n = 4,5	67,9	-	0,002	0,381	0,027	0,344	0,754	0,167
Fluxo de massa PM-4		0,000	1,511	25,491	3,542	16,834	47,378	3,388	
PM-5	n = 1,0	67,9	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	67,9	-	1,562	6,454	4,827	19,686	32,529	0,677
	n = 2,5	67,9	-	0,288	0,494	0,597	2,332	3,711	0,276
	n = 3,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,124	0,129	0,167
	n = 4,5	67,9	-	0,002	0,002	0,023	0,264	0,291	0,167
Fluxo de massa PM-5		0,000	1,854	6,951	5,449	22,406	36,660	1,287	
PM-6	n = 1,0	67,9	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	67,9	-	-	-	-	-	-	0,125
	n = 2,5	67,9	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-6		0,000	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	0,702	
PM-7	n = 1,0	67,9	-	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	67,9	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	67,9	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,869
	n = 4,5	67,9	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,468
Fluxo de massa PM-7		0,000	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	1,588	
Fluxo de Massa Total		0,000	4,444	42,762	12,356	48,782	84,084	12,632	

Tabela 8.14: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima quarta coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos Totais	BTEX Totais	Brometo	
		(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	(mg.d ⁻¹)	
Décima Quarta Coleta (07/2005)									
PM-3C	n = 1,0	79,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	79,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,5	79,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 3,5	79,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 4,5	79,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,368
Fluxo de massa PM-3C		1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,368	
PM-3	n = 1,0	79,2	1,170	0,001	0,012	0,001	0,001	0,015	0,117
	n = 2,0	79,2	1,254	0,048	0,183	0,043	0,223	0,496	0,276
	n = 2,5	79,2	1,254	0,935	3,854	0,602	2,630	8,021	1,805
	n = 3,5	79,2	1,672	0,002	0,037	0,002	0,020	0,060	0,167
	n = 4,5	79,2	1,672	0,002	0,040	0,002	0,033	0,077	0,167
Fluxo de massa PM-3		7,021	0,987	4,126	0,649	2,908	8,670	2,533	
PM-4	n = 1,0	79,2	1,170	0,082	0,662	0,075	0,372	1,191	0,281
	n = 2,0	79,2	1,254	3,074	12,637	1,971	9,062	26,744	1,153
	n = 2,5	79,2	1,254	0,133	0,291	0,133	0,471	1,028	0,376
	n = 3,5	79,2	1,672	0,050	0,431	0,087	0,381	0,949	0,167
	n = 4,5	79,2	1,672	0,027	0,274	0,060	0,274	0,635	0,167
Fluxo de massa PM-4		7,021	3,366	14,296	2,326	10,561	30,548	2,145	
PM-5	n = 1,0	79,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	79,2	1,254	0,436	1,244	2,021	8,493	12,194	0,401
	n = 2,5	79,2	1,254	0,073	0,138	0,296	1,051	1,557	0,125
	n = 3,5	79,2	1,672	0,002	0,010	0,064	0,257	0,333	0,334
	n = 4,5	79,2	1,672	0,002	0,007	0,057	0,234	0,299	0,167
Fluxo de massa PM-5		5,851	0,512	1,398	2,437	10,035	14,383	1,028	
PM-6	n = 1,0	79,2	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	-
	n = 2,0	79,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	79,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	79,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,334
	n = 4,5	79,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	0,752	
PM-7	n = 1,0	79,2	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	-
	n = 2,0	79,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	79,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	79,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,736
	n = 4,5	79,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,468
Fluxo de massa PM-7		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	1,454	
Fluxo de Massa Total		35,606	4,881	19,836	5,428	23,519	53,664	8,280	

Tabela 8.15: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima quinta coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)
Décima Quinta Coleta (07/2006)								
PM-3C	n = 1,0	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	91,2	1,254	0,582	2,929	0,639	2,944	0,507
	n = 2,5	91,2	1,254	0,489	2,199	0,853	4,087	0,748
	n = 3,5	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 4,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
Fluxo de massa PM-3C		4,179	1,072	5,129	1,494	7,033	0,007	1,814
PM-3	n = 1,0	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	91,2	1,254	0,153	0,564	0,256	1,256	2,229
	n = 2,5	91,2	1,254	2,312	13,312	2,154	9,478	1,671
	n = 3,5	91,2	1,672	0,017	0,181	0,067	0,338	0,602
	n = 4,5	91,2	1,672	0,020	0,181	0,070	0,354	0,625
Fluxo de massa PM-3		5,851	2,502	14,237	2,547	11,426	30,712	2,557
PM-4	n = 1,0	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	91,2	1,254	0,316	0,517	1,206	5,973	8,011
	n = 2,5	91,2	1,254	0,276	0,281	0,394	1,407	2,357
	n = 3,5	91,2	1,672	0,040	0,104	0,107	0,525	0,776
	n = 4,5	91,2	1,672	0,033	0,090	0,094	0,465	0,682
Fluxo de massa PM-4		5,851	0,665	0,991	1,800	8,369	11,826	1,542
PM-5	n = 1,0	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	91,2	1,254	0,128	0,564	2,595	12,332	15,619
	n = 2,5	91,2	1,254	0,018	0,028	0,243	1,036	1,324
	n = 3,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,074	0,364	0,441
	n = 4,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,077	0,374	0,455
Fluxo de massa PM-5		5,851	0,149	0,595	2,989	14,106	17,839	0,857
PM-6	n = 1,0	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	91,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 2,5	91,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 3,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
	n = 4,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
Fluxo de massa PM-6		5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	0,585
PM-7	n = 1,0	91,2	-	-	-	-	-	-
	n = 2,0	91,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 2,5	91,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
	n = 3,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
	n = 4,5	91,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007
Fluxo de massa PM-7		5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	2,540
Fluxo de Massa Total		33,433	4,400	20,965	8,841	40,946	60,430	9,896

Tabela 8.16: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima sexta coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Décima Sexta Coleta (06/2007)									
PM-3C	n = 1,0	102,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	102,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,5	102,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 3,5	102,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 4,5	102,2	-	-	-	-	-	-	
Fluxo de massa PM-3C		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
PM-3	n = 1,0	102,2	-	0,001	0,040	0,001	0,001	0,043	0,630
	n = 2,0	102,2	1,254	0,013	0,035	0,001	0,048	0,097	4,294
	n = 2,5	102,2	1,254	1,484	7,517	1,326	5,810	16,138	1,720
	n = 3,5	102,2	1,672	0,002	0,057	0,002	0,030	0,090	1,618
	n = 4,5	102,2	1,672	0,002	0,057	0,002	0,033	0,094	0,537
Fluxo de massa PM-3		5,851	1,501	7,706	1,332	5,922	16,462	8,800	
PM-4	n = 1,0	102,2	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	102,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,068	0,071	0,922
	n = 2,5	102,2	1,254	0,163	0,078	0,374	1,362	1,976	2,430
	n = 3,5	102,2	1,672	0,002	0,017	0,002	0,017	0,037	0,935
	n = 4,5	102,2	1,672	0,010	0,017	0,002	0,017	0,045	1,080
Fluxo de massa PM-4		7,021	0,177	0,114	0,379	1,464	2,134	5,484	
PM-5	n = 1,0	102,2	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	102,2	1,254	0,001	0,001	0,767	3,801	4,571	1,066
	n = 2,5	102,2	1,254	0,001	0,001	0,090	0,288	0,381	1,894
	n = 3,5	102,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,043	0,048	2,438
	n = 4,5	102,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,043	0,048	1,388
Fluxo de massa PM-5		5,851	0,006	0,006	0,861	4,177	5,049	6,787	
PM-6	n = 1,0	102,2	-	-	-	-	-	0,117	
	n = 2,0	102,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	102,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,556
	n = 3,5	102,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	1,446
	n = 4,5	102,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	1,262
Fluxo de massa PM-6		5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	3,506	
PM-7	n = 1,0	102,2	-	-	-	-	-	0,245	
	n = 2,0	102,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	102,2	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	102,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	4,010
	n = 4,5	102,2	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	4,008
Fluxo de massa PM-7		5,851	0,006	0,006	0,006	0,006	0,023	8,513	
Fluxo de Massa Total		30,424	1,696	7,837	2,584	11,574	23,691	33,091	

Tabela 8.17: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima sétima coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Décima Sétima Coleta (05/2008)									
PM-3C	n = 1,0	114	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	114	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,5	114	-	-	-	-	-	-	
	n = 3,5	114	-	-	-	-	-	-	
	n = 4,5	114	-	-	-	-	-	-	
Fluxo de massa PM-3C		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
PM-3	n = 1,0	114	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	1,568
	n = 2,0	114	1,254	0,323	1,034	0,339	1,557	3,252	0,251
	n = 2,5	114	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	1,163
	n = 3,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,654
Fluxo de massa PM-3		7,021	0,329	1,039	0,344	1,562	3,275	3,803	
PM-4	n = 1,0	114	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	114	1,254	0,088	0,226	0,056	0,928	1,297	0,565
	n = 2,5	114	1,254	0,018	0,003	0,037	0,089	0,147	0,495
	n = 3,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,853
	n = 4,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	1,160
Fluxo de massa PM-4		7,021	0,110	0,233	0,097	1,021	1,462	3,190	
PM-5	n = 1,0	114	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	114	1,254	0,045	0,009	0,141	0,606	0,801	0,882
	n = 2,5	114	1,254	0,001	0,001	0,001	0,007	0,011	0,125
	n = 3,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,605
	n = 4,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	1,751
Fluxo de massa PM-5		5,851	0,050	0,014	0,145	0,616	0,825	3,364	
PM-6	n = 1,0	114	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,292
	n = 2,0	114	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	114	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,703
	n = 3,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	1,381
	n = 4,5	114	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	2,898
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	5,400	
PM-7	n = 1,0	114	-	-	-	-	-	0,483	
	n = 2,0	114	-	-	-	-	-	0,125	
	n = 2,5	114	-	-	-	-	-	0,046	
	n = 3,5	114	-	-	-	-	-	2,867	
	n = 4,5	114	-	-	-	-	-	2,748	
Fluxo de massa PM-7		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	6,269	
Fluxo de Massa Total		26,913	0,496	1,294	0,594	3,207	5,590	22,026	

Tabela 8.18: Cálculo do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo para a décima oitava coleta.

Amostra	Tempo (meses)	Etanol (mg.d ⁻¹)	Benzeno (mg.d ⁻¹)	Tolueno (mg.d ⁻¹)	Etilbenzeno (mg.d ⁻¹)	Xilenos Totais (mg.d ⁻¹)	BTEX Totais (mg.d ⁻¹)	Brometo (mg.d ⁻¹)	
Décima Oitava Coleta (05/2009)									
PM-3C	n = 1,0	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,5	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 3,5	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 4,5	125,9	-	-	-	-	-	-	
Fluxo de massa PM-3C		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
PM-3	n = 1,0	125,9	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	125,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,002	0,006	0,125
	n = 2,5	125,9	1,254	0,217	0,756	0,228	1,187	2,387	0,398
	n = 3,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-3		7,021	0,222	0,762	0,234	1,193	2,410	0,975	
PM-4	n = 1,0	125,9	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	125,9	1,254	0,202	0,099	0,031	0,306	0,639	0,125
	n = 2,5	125,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-4		7,021	0,208	0,105	0,037	0,312	0,662	0,702	
PM-5	n = 1,0	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	125,9	1,254	0,001	0,019	0,030	0,084	0,133	0,125
	n = 2,5	125,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
Fluxo de massa PM-5		5,851	0,006	0,023	0,034	0,088	0,152	0,585	
PM-6	n = 1,0	125,9	1,170	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,117
	n = 2,0	125,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 2,5	125,9	1,254	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005	0,125
	n = 3,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,167
	n = 4,5	125,9	1,672	0,002	0,002	0,002	0,002	0,007	0,686
Fluxo de massa PM-6		7,021	0,007	0,007	0,007	0,007	0,028	1,221	
PM-7	n = 1,0	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,0	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 2,5	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 3,5	125,9	-	-	-	-	-	-	
	n = 4,5	125,9	-	-	-	-	-	-	
Fluxo de massa PM-7		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fluxo de Massa Total		26,913	0,443	0,896	0,312	1,600	3,252	3,483	

Tabela 8.19: Variação do comprimento da pluma do benzeno.

Tempo (d)	Comprimento da pluma do benzeno (m)
14	1,5
51	1,5
113	1,5
168	1,5
251	3,80
328	6,1
497	10,8
708	10,8
974	29,4
1127	29,4
1370	15,40
1821	15,4
2065	15,40
2409	15,4
2774	10,8
3109	10,80
3467	6,1
3828	6,1

Tabela 8.20: Variação do comprimento da pluma do tolueno.

Tempo (d)	Comprimento da pluma do tolueno (m)
14	0
51	1,5
113	3,8
168	1,5
251	3,80
328	3,8
497	6,1
708	8,4
974	10,8
1127	8,4
1370	10,8
1821	8,4
2065	8,4
2409	3,8
2774	6,1
3109	6,1
3467	3,8
3828	3,8

Tabela 8.21: Variação do comprimento da pluma do etilbenzeno.

Tempo (d)	Comprimento da pluma do etilbenzeno (m)
14	0
51	0
113	0
168	0
251	1,50
328	1,5
497	6,1
708	6,1
974	10,8
1127	8,4
1370	10,8
1821	8,4
2065	8,4
2409	6,1
2774	6,1
3109	3,8
3467	0
3828	0

Tabela 8.22: Variação do comprimento da pluma do xileno.

Tempo (d)	Comprimento da pluma do xileno (m)
14	0
51	1,5
113	1,5
168	1,5
251	1,50
328	3,8
497	6,1
708	8,4
974	10,8
1127	8,4
1370	10,8
1821	8,4
2065	8,4
2409	6,1
2774	6,1
3109	6,1
3467	3,8
3828	1,5

Tabela 8.23: Número de poços analisados no método do fluxo de massa.

Coleta	Nível					Média
	1	2	2,5	3,5	4,5	
t1	5	4	4	4	5	4
t2	3	5	5	5	5	5
t3	2	5	5	5	5	4
t4	2	5	5	5	5	4
t5	4	6	6	6	6	6
t6	5	5	5	5	5	5
t7	4	5	5	6	6	5
t8	6	5	6	6	6	6
t9	4	4	4	4	4	4
t10	4	6	6	6	6	6
t11	4	5	6	6	6	5
t12	2	3	3	3	3	3
t13	4	4	6	6	6	5
t14	4	5	5	5	5	5

9. ANEXO

Tabela 9.1: Massa recuperada pelo método de interpolação espacial. Fonte: Corseuil *et al.*, 2011.

Coleta	Tempo (dia)	Massa (g)				
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno	BTEX
t1	14	0,02	0,14	0,003	0,02	0,18
t2	51	0,49	12,95	0,97	6,11	20,51
t4	168	4,81	6,54	0,52	2,07	13,94
t5	251	13,08	7,82	3,55	2,78	27,24
t6	328	22,55	27,39	4,25	10,01	64,2
t7	497	15,44	18,24	4,56	6,36	44,58
t8	708	86,74	189,93	21,62	73,71	372
t9	974	95,29	293,69	44,81	167,79	601,58
t10	1127	35,51	202,32	29,35	132,32	399,5
t11	1370	19,53	83,3	18,72	73,48	195,03
t13	2065	4,53	39,75	11,35	48,66	104,29
t14	2409	3,35	14,3	4,92	20,25	42,81

Tabela 9.2: Número de poços analisados no método de interpolação espacial. Fonte: Corseuil *et al.*, 2011.

Coleta	Nível					Média
	1	2	2,5	3,5	4,5	
t1	7	6	6	6	7	6
t2	8	12	12	12	9	11
t4	6	16	12	12	10	11
t5	23	28	28	28	26	27
t6	28	27	28	28	25	27
t7	27	27	28	29	26	27
t8	34	37	40	37	29	35
t9	15	18	16	18	13	16
t10	20	24	23	22	18	21
t11	32	32	32	32	31	32
t13	34	37	41	42	31	37
t14	33	39	41	40	33	37

