

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação de Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DE ZONAS BIORREATIVAS CAUSADAS PELA
DEGRADAÇÃO DO ETANOL EM DERRAMAMENTOS
SUBSUPERFICIAIS DE GASOLINA**

Nara Alonso Salles

**FLORIANOPOLIS, (SC)
JULHO, 2008**

**Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DE ZONAS BIORREATIVAS CAUSADAS PELA
DEGRADAÇÃO DO ETANOL EM DERRAMAMENTOS
SUBSUPERFICIAIS DE GASOLINA**

Nara Alonso Salles

**Trabalho apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para Conclusão
do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental**

**Orientador
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil**

**Co-Orientadora
Dra. Cristina Cardoso Nunes**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2008**

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

**AVALIAÇÃO DE ZONAS BIORREATIVAS CAUSADAS PELA
DEGRADAÇÃO DO ETANOL EM DERRAMAMENTOS
SUBSUPERFICIAIS DE GASOLINA**

NARA ALONSO SALLES

**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)

Engo.
(Membro da Banca)

Prof. Dr.
(Membro da Banca)

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
ABRIL/2008**

Aos meus pais, Sergio e Nanaia.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Henry, pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

A Cristina, pela excelente orientação e força nos momentos difíceis durante a realização do trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório REMAS, sempre dispostos a ajudar, trabalhar e a dar boas risadas.

A minha família, em especial ao meu irmão Caio e a minha prima Mariana, pelo apoio e conforto nas horas de dificuldade.

RESUMO

A contaminação das águas subterrâneas através de vazamentos de petróleo e derivados tem sido alvo de crescente preocupação devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos mono aromáticos presentes (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX). A biorremediação natural é um balanço dinâmico entre doadores e receptores de elétrons. Entretanto, a maioria dos contaminantes se localiza em uma área discreta da pluma já que a sua degradação é limitada pelas condições de redução-oxidação (potencial redox) e/ou pelos microrganismos. Portanto, a formação de zonas biorreativas é fundamental para a biodegradação dos contaminantes, pois nestes locais as condições são mais propícias e conseqüentemente onde existem maiores taxas de degradação dos contaminantes. A partir de dados de uma experiência de campo, com liberação controlada de gasolina brasileira, localizada na fazenda experimental da Ressacada, em Florianópolis, e realizada entre 1998 e 2007, estimou-se a localização das principais zonas biorreativas no processo de biodegradação dos compostos BTEX e etanol. Por meio do cálculo de massa dos contaminantes e subprodutos metabólicos durante mais de 9 anos de monitoramento por regiões (fonte, jusante 1 e jusante 2) e profundidade (seção superior e inferior), pôde-se verificar que foram formadas 2 zonas predominantes de biodegradação, ambas na seção superior da região monitorada. Uma localizada na região da fonte, e outra imediatamente à jusante da fonte. Considerando-se que o etanol é o substrato preferencial e o seu esgotamento na fonte se deu aos 32 meses, os receptores e subprodutos metabólicos utilizados e formados, até esse período, foram devido à sua biodegradação. Após 32 meses, as zonas biorreativas foram então responsáveis pela biodegradação dos BTEX. Para a zona biorreativa localizada na região da fonte, durante todo o período monitorado ocorreram fases distintas de biodegradação, nas quais, foram observados os processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia. Nesta zona biorreativa, a biodegradação aeróbia foi predominante apenas nos primeiros 5 meses de contaminação, sendo que após este período, iniciou-se o processo de ferro-redução que predominou até 16 meses. Entre 16 e 32 meses, ocorreu a concomitância entre a ferro-redução, acetogênese e metanogênese. Após este período a metanogênese tornou-se predominante. A formação das zonas biorreativas é um indicativo da ação de microrganismos e da formação de uma biomassa responsável pela biodegradação do etanol e a posterior biodegradação dos compostos BTEX.

ABSTRACT

Groundwater contamination by petroleum products has been a growing concern due to the high toxicity of monoaromatic hydrocarbons present (benzene, toluene, ethylbenzene and xilenes, also known as BTEX). Natural bioremediation is a dynamic balance between electron donors and receptors. However, most contaminantes are located in a discrete area of the plume since their degradation is limited by redox conditions and microorganisms. Therefore, the formation of bioreactive zones is fundamental for contaminant biodegradation because, in those places, conditions are more favorable and, consequently, there are greater contaminant degradation rates. Starting from the data collected from a field experiment, with a controlled release of Brazilian gasoline, located at Ressacada Experimental Farm, in Florianopolis , carried out from 1998 to 2007, the locations of the main bioreactive zones for BTEX and ethanol biodegradation were estimated. By calculating contaminant and metabolic byproduct mass during 9 years of monitoring by area (source, downgradient 1, downgradient 2) and depth (superior and inferior sections), two biodegradation predominant zones were identified, both in the superior section of the monitoring region. One was located in the source zone and the other immediately downgradient to the source. Up to 32 months, the bioreactive zones were responsible for biodegrading ethanol, as a preferential substrate. After 32 months, the bioreactive zones were responsible for biodegrading BTEX. The formation of bioreactive zones indicates the activity of microorganisms and the formation of a biomass responsible for ethanol biodegradation and subsequent BTEX biodegradation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. <i>COMPOSTOS MONOAROMÁTICOS</i>	3
3.2. <i>ETANOL</i>	4
3.3. <i>FASES DA MIGRAÇÃO DOS COMPOSTOS</i>	5
3.4. <i>TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DOS CONTAMINANTES</i>	6
3.4.1 <i>Sorção</i>	6
3.4.2 <i>Advecção</i>	7
3.4.3 <i>Dispersão Hidrodinâmica</i>	7
3.4.4 <i>Volatilização</i>	7
3.4.5 <i>Degradação Química</i>	7
3.4.6 <i>Biodegradação</i>	8
3.5 <i>ZONAS BIORREATIVAS</i>	13
3.6 <i>MIGRAÇÃO VERTICAL DOS CONTAMINANTES DE PETRÓLEO E BIODEGRADAÇÃO</i>	15
3.7 <i>INTERPOLADORES ESPACIAIS</i>	19
3.7.1 <i>Métodos de interpolação</i>	20
4. METODOLOGIA	21
4.1. <i>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</i>	22
4.2. <i>CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA</i>	22
4.3. <i>CARACTERIZAÇÃO DO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA</i>	23
4.4. <i>INTERVALO DE MONITORAMENTO</i>	24
4.5 <i>PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE</i>	24
4.5.1 <i>Compostos BTEX, Etanol e Metano</i>	24
4.5.2 <i>Oxigênio Dissolvido, pH, Temperatura e Potencial de oxidação-redução</i>	25
4.5.3 <i>Ânion Ferro (II)</i>	25
4.5.4 <i>Ânions Brometo (Br⁻) e Acetato (CH₃COO⁻)</i>	25
4.5.5 <i>Análise da Alcalinidade</i>	25
4.6 <i>TRATAMENTO DOS DADOS</i>	25
4.6.1 <i>Cálculo da Massa</i>	25
5. RESULTADOS	27
5.1 <i>ÁREA INTERPOLADA</i>	27
5.2. <i>ANÁLISE DA LOCALIZAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES E RECEPTORES DE ELÉTRONS</i>	27
5.2.1 <i>Etanol</i>	28
5.2.2 <i>BTEX</i>	30
5.2.3 <i>Localização dos Doadores de Elétrons</i>	33
5.2.4 <i>Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos</i>	34
5.3 <i>ANÁLISES DAS ZONAS BIORREATIVAS – PROCESSOS PREDOMINANTES</i>	42
5.3.1 <i>Região da Fonte</i>	42
5.3.2 <i>Região Jusante 1</i>	44
5.3.3 <i>Região Jusante 2</i>	46
6. CONCLUSÃO	47
7. BIBLIOGRAFIA	49
8. ANEXOS	57

1. INTRODUÇÃO

A contaminação das águas subterrâneas tem sido alvo de crescente preocupação, já que mais da metade do abastecimento público provém de reservas subterrâneas (SILVA, 2003). Só no estado de São Paulo, segundo dados da CETESB de 2007, cerca de 72% dos municípios se utilizam destas fontes. A Figura 1.1 mostra as principais formas de contaminação dos lençóis subterrâneos como fossas sépticas, aterros sanitários, pesticidas usados na agricultura, derramamentos de óleos combustíveis, entre outros.

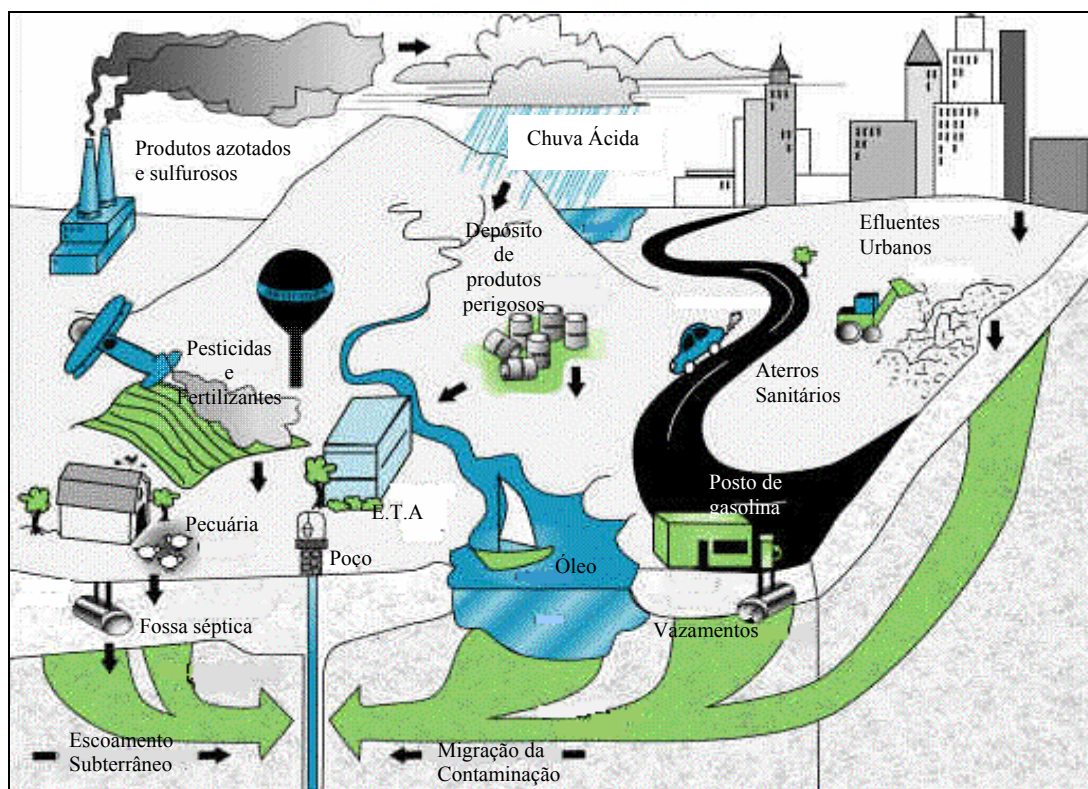


Figura 1.1 – Principais fontes da poluição das águas subterrâneas
(Adaptado - The groundwater foundation, 2000).

Dentre as formas mais impactantes podem ser citadas as indústrias e os postos de combustíveis representando, respectivamente 18 e 69% dos casos (CETESB, 2004). Nestes últimos, a falta de manutenção e má operação dos equipamentos são as principais causas dos derramamentos de petróleo e derivados. Segundo a Agência Nacional de Petróleo, existem hoje no Brasil 31.435 postos de combustíveis (ANP, 2005), sendo a maioria deles construídos na década de 60, sem as preocupações e equipamentos necessários para a realização de monitoramentos e controles operacionais, além de estarem com suas vidas úteis esgotadas ou próximas de se esgotarem. Além dos acidentes com os postos revendedores, a extensa malha de dutos da Petrobras representando 27.120 Km para transporte de combustível pode vir a representar um grande impacto para os ambientes subterrâneos em todo o país (PETROBRAS, 2005).

A grande preocupação com os vazamentos de petróleo e derivados é devido à alta toxicidade de seus componentes, principalmente os hidrocarbonetos

monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Segundo NETTO (2000), os hidrocarbonetos monoaromáticos são substâncias tóxicas para a saúde humana, sendo que o benzeno pode causar leucemia.

Além da preocupação com os riscos à saúde humana, devemos considerar o elevado custo para a recuperação das áreas impactadas, que segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), chega a valores superiores a R\$ 120.000,00. Portanto, há a necessidade de se desenvolver as metodologias de remediação de áreas impactadas diminuindo seus custos e melhorando resultados. Assim, o Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas – REMAS da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), desde 1998, complementa a essa demanda, com pesquisas consideradas pioneiras pelo fato de estudar os efeitos do etanol presente na gasolina brasileira, e também, por implementar experimentos em escala real e a longo prazo.

No caso específico do Brasil, além dos produtos acima citados encontramos também o etanol, já que são adicionados de 20 a 25% em volume do composto à gasolina, afetando diretamente a degradação dos contaminantes. Uma vez que o etanol encontra-se presente, ele produz o efeito da co-solvência, fenômeno que aumenta a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo e derivados, influenciando na degradação, migração e destino dos contaminantes (CORSEUIL et al., 2004).

Os hidrocarbonetos de petróleo, no caso de um derramamento, podem ser encontrados em três fases: a fase livre, conhecida também como LNAPL (líquido leve de fase não aquosa – light nonaqueous phase liquid) por apresentar densidade menor que a água; a fase dissolvida na água do solo e a fase de vapor no ar intersticial. Na fase livre, as flutuações sazonais do lençol freático devido à recarga pela chuva, ou em função dos bombeamentos locais, poderão provocar um espalhamento vertical da pluma de contaminação. Segundo WEAVER e WILSON, (1998), o espalhamento vertical da pluma depende da recarga localizada, do fluxo da água subterrânea, da distribuição dos contaminantes e de suas viscosidades e densidade.

No momento em que os hidrocarbonetos de petróleo encontram-se dissolvidos na água, eles sofrem a ação de mecanismos de transporte como a dispersão hidrodinâmica ocorrendo o espalhamento vertical, transversal e longitudinal da pluma de contaminação. Esta sofre a ação de mecanismos de transformação química, física ou biológica. Sendo a biológica, ou seja, a biodegradação, o principal mecanismo de transformação dos contaminantes em subprodutos metabólicos pela ação de microrganismos que se utilizam de receptores de elétrons. Os principais receptores de elétrons encontrados na subsuperfície são: oxigênio, nitrato, ferro(III), sulfato e dióxido de carbono. O produto final das reações de biodegradação depende do receptor de elétrons utilizado. Se este for o oxigênio, o subproduto metabólico será dióxido de carbono e água, e ainda ocorre o crescimento da biomassa celular. Quando ocorre ausência de oxigênio, os microrganismos se utilizam dos outros receptores acima citados, e seus subprodutos podem ser o nitrogênio gasoso, ferro ferroso, ácido sulfúrico, metano e acetato. (CHAPELLE, 1993).

Contudo, a existência de regiões onde a o processo de biodegradação é predominante, ou seja, as chamadas zonas biorreativas, são essenciais para o decaimento da concentração dos contaminantes de petróleo (BTEX) e o etanol. Quanto à localização vertical destas zonas, Essaid et al. (2003) observaram que para o estudo com óleo cru, elas encontram-se próximas ao nível do lençol freático. E considerando que a localização e distribuição dos contaminantes são de extrema

importância para as metodologias de avaliação de risco e aplicação de tecnologias de remediação de áreas impactadas, o presente trabalho pretende avaliar a distribuição vertical da contaminação e o processo de biodegradação, através de análises da massa dos contaminantes em diferentes níveis de profundidade num experimento de campo, com liberação controlada de gasolina e etanol.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

O objetivo geral deste trabalho é determinar os principais locais de zonas biorreativas através dos dados do monitoramento de um derramamento controlado de gasolina brasileira na Fazenda Experimental da Ressacada no período entre 1998 e 2007.

Objetivos Específicos:

- Calcular a massa dos compostos BTEX e etanol, para todos os níveis verticais, durante todo o processo em que ocorre a migração e a biodegradação.
- Determinar os principais locais de zonas biorreativas através da quantificação dos receptores de elétrons utilizados;
- Calcular a massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos por nível monitorado e correlacionar com a variação de massa dos contaminantes por nível;
- Verificar as diferenças no processo predominante de biodegradação (aeróbio, ferro-redução e metanogênese) por nível analisado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Compostos Monoaromáticos

No caso de derramamentos de combustíveis, os principais compostos contaminantes são os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), devido à sua alta toxicidade, solubilidade e impacto na água subterrânea (CORSEUIL *et al*, 2002). Os hidrocarbonetos monoaromáticos são tóxicos a saúde humana e podem afetar o sistema nervoso central. Abaixo seguem algumas características de cada um dos compostos acima citados.

➤ Benzeno:

O benzeno é um hidrocarboneto aromático, de coloração clara e odor característico. O contato dermal pode causar irritações na pele e olhos. Com a inalação do composto podem ocorrer intoxicações neurológicas e pulmonares. E a ingestão do hidrocarboneto pode ocasionar intoxicação gastrointestinal e neurológica. Além disso, a exposição crônica ao benzeno pode causar leucemia. Segundo Portaria 518, do Ministério da Saúde, 25 de março de 2004, a concentração máxima permitida para o benzeno é 5µg/L.

➤ Tolueno:

O tolueno, $C_6H_5CH_3$, também conhecido como metilbenzeno, é um hidrocarboneto aromático que não apresenta coloração e com odor suave. A inalação do tolueno causa fadiga, irritação nos olhos, náuseas entre outros. Quanto ao contato dérmico, pode causar dermatites. Não apresenta propriedades carcinogênicas segundo a EPA. Segundo Portaria 518, do Ministério da Saúde, 25 de março de 2004, a concentração máxima permitida para o tolueno é $170\mu\text{g/L}$.

➤ Etilbenzeno:

O etilbenzeno é um composto orgânico monoaromático inflamável e de coloração transparente. A sua ingestão causa depressão do sistema nervoso central, desconforto gástrico e vômitos; a inalação provoca irritações nos olhos e no sistema respiratório. Segundo a EPA, o etilbenzeno é classificado como não-carcinogênico. Segundo Portaria 518, do Ministério da Saúde, 25 de março de 2004, a concentração máxima permitida para o etilbenzeno é $200\mu\text{g/L}$.

➤ Xilenos:

Também é um hidrocarboneto monoaromático incolor e inflamável. Pode ser inalado, ingerido ou por contato dermal. Os dois primeiros podem causar congestão pulmonar e até a morte por problemas respiratórios. Em níveis não letais pode causar irritações nos olhos, nariz e garganta e, o contato dermal pode resultar em dermatites. Segundo Portaria 518, do Ministério da Saúde, 25 de março de 2004, a concentração máxima permitida para os xilenos é $300\mu\text{g/L}$.

A Tabela 3.1 apresenta algumas características dos BTEX acima citados

Tabela 3.1- Características dos BTEX

Propriedades	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Etilbenzeno</i>	<i>o-xileno</i>	<i>m-xileno</i>	<i>p-xileno</i>
Fórmula	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}
Peso Molecular	78,11	92,14	106,17	106,16	106,16	106,16
Densidade Relativa	0,878	0,866	0,867	0,880	0,864	0,861
Solubilidade (mg/L) /25°C	1750	526	169	178	161	162
Pressão de Vapor (mmHg) / 25°C	94,8	28,4	9,53	6,61	8,29	8,84

Fonte: ATSDR (2006)

3.2. Etanol

O etanol é caracterizado como um álcool de cadeia curta apresentando em sua fórmula molecular dois carbonos, cinco hidrogênios e um radical OH (C_2H_5OH). É bastante utilizado como combustível puro ou também adicionado a outros combustíveis, como a gasolina. Desde 1931, tem sido adicionado à gasolina comercial brasileira como sendo um aditivo antidetonante, inicialmente apresentando apenas 5% em volume e atualmente chega a concentrações na faixa de 20 a 25% em volume (BRASIL, 2003). Ele também aumenta a octanagem da gasolina, melhora a eficiência da combustão, diminui a demanda interna de gasolina no Brasil e diminui as emissões de gases do efeito estufa (MCT, 2002).

Quando presente no sistema solo e água subterrânea, o etanol migra totalmente para a fase aquosa, ocorrendo a formação de um reservatório subterrâneo do contaminante. E, contudo, o etanol se separa do combustível, sendo este menos solúvel em água, e desloca-se, portanto, mais rapidamente (KAIPPER, 2003).

Segundo Chapelle (1993), o etanol pode ser degradado aeróbica e anaerobicamente com mais facilidade que os hidrocarbonetos de petróleo. Ou seja, enquanto o etanol estiver presente, ele será degradado preferencialmente aos hidrocarbonetos. Essa preferência, por mais que possa prejudicar a biodegradação dos BTEX, o período de permanência do etanol no meio gera uma quantidade de microorganismos, que após o seu esgotamento, pode intensificar a biodegradação anaeróbica dos hidrocarbonetos (NUNES e CORSEUIL, 2007).

Outro efeito da presença do etanol na gasolina no caso de uma contaminação das águas subterrâneas é o efeito da co-solvência. Este efeito ocorre devido às características físico-químicas do etanol e principalmente à sua característica hidrofílica que pode interferir na solubilidade dos compostos orgânicos (CORSEUIL, et al. 1999). Segundo Corseuil et al. (2004), para que haja um aumento significativo da solubilidade dos compostos orgânicos em meio subterrâneo, o etanol deve apresentar concentração superior a 10%. Portanto, no caso de um derramamento de gasolina brasileira, com uma concentração de etanol entre 20 e 25%, a capacidade de migração dos BTEX pode ser aumentada, e conseqüentemente o alcance da pluma de contaminação também será.

3.3. Fases da migração dos compostos

No caso de um vazamento de petróleo e derivados, os contaminantes, em sua grande maioria, escoam ou se acumulam na superfície do terreno, outra pequena parte se volatiliza e o restante migra através do solo, alcançando muitas vezes as águas subterrâneas (SCHNEIDER, 2005).

Quando ocorre a contaminação do lençol freático, os hidrocarbonetos podem ser encontrados em quatro fases distintas como na forma adsorvida em sólidos e/ou dissolvidos na água subterrânea e/ou em forma de vapor depois de sua volatilização, e/ou em sua fase imiscível em água, mais conhecida como LNAPL – líquido leve de fase não aquosa (light non-aqueous phase liquids) (TESTA & WINEGARDNER, 2000). Os LNAPL, por apresentarem baixa solubilidade em água, formam plumas de contaminação que escoam com o lençol freático e espalham-se lateralmente seguindo as mudanças da direção do gradiente hidráulico e da permeabilidade relativa causando muita preocupação quanto à recuperação das áreas contaminadas, já que apresentam uma habilidade muito grande de contaminar grandes volumes de solo e água subterrânea (KIM et CORAPCIOGLU, 2003).

Conforme Mercer e Cohen (1990), existem características que regem a movimentação do LNAPL na região subsuperficial. Entre elas está o tipo de solo e as características do fluido, flutuações do lençol freático, entre outros. Sendo que verticalmente ela é regida pela viscosidade e densidade dos contaminantes sob ação da força gravitacional.

Segundo Kim e Corapcioglu (2003) existe a zona do NAPL, que é o local onde se encontra o LNAPL, sendo que este pode estar presente em sua forma sólida, residual e móvel, como representado na figura 3.1. A forma sólida do NAPL pode ser considerada como a fonte da contaminação. Já a forma residual será formada devido

à ação de tensões superficiais entre solo/água e solo/ar e devido à ação de tensões capilares, mantendo presas massas de resíduos de LNAPL em poros do solo por grandes períodos de tempo (POWERS et al., 1991; SEAGREN et al., 1994). Já a fase móvel, ou também conhecida como fase livre, é a parte do NAPL que escoou junto com o lençol freático e que forma a maior parte das zonas de contaminação.

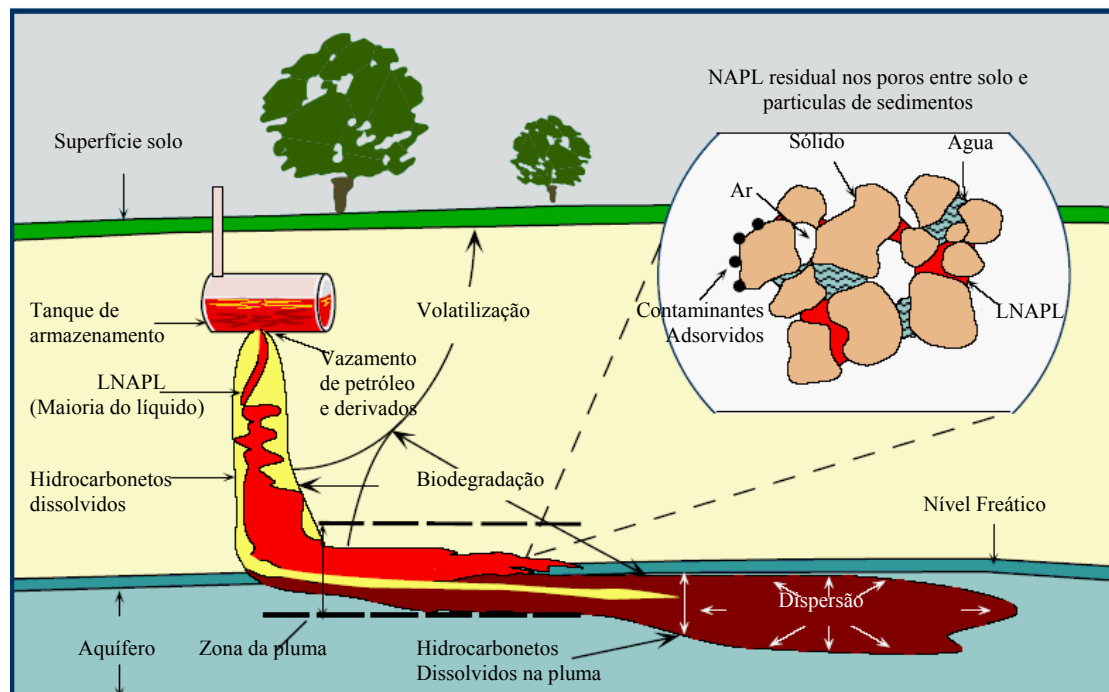


Figura 3.1 – Representação da migração dos contaminantes em derramamento de hidrocarbonetos de petróleo (Adaptado STEWART, 2005).

3.4. Transporte e Transformação dos Contaminantes

Quando os hidrocarbonetos de petróleo e derivados estão presentes no solo, os mais solúveis se dissolvem na água subterrânea e formam a pluma de contaminação. Esta sofre a influência de mecanismos de transformação (química, física e biológica) e de transporte (advecção, dispersão e sorção) e que vão dispersar ou retardar seu movimento no meio, variando sua concentração no tempo e no espaço e, conseqüentemente, variando também a forma e tamanho da pluma.

Esses mecanismos de transformação e transporte dependem de características do meio tais como permeabilidade, potencial de hidrogênio (pH), velocidade do fluxo, porosidade, entre outros. Abaixo estão descritos os principais mecanismos anteriormente citados:

3.4.1 Sorção

É o mecanismo de aderência entre o contaminante dissolvido e compostos orgânicos (carbono orgânico) e inorgânicos (minerais de argila) da matriz do aquífero. Os compostos hidrofóbicos são sorvidos pelo carbono orgânico ou pelos minerais de argila, afetando a migração dos compostos químicos na água, à medida

que se movimentam mais lentamente que o fluxo da água subterrânea. (FETTER, 1994, Ministry for the Environment, 1999, WEIDEMEIER, 1999, UFSC, 2002).

3.4.2 Advecção

A advecção é um dos mecanismos mais importantes na migração de contaminantes. (MACKAY et al., 1985). É um mecanismo que acontece junto com o movimento da água subterrânea e de acordo com a velocidade intersticial do meio poroso e que, em geral, não gera a redução da massa dos contaminantes. Depende de uma série de variáveis do local como porosidade efetiva (η_e), gradiente hidráulico (dh/dl) e condutividade hidráulica (K). (FETTER, 1994, WEIDEMEIER, 1999, UFSC, 2002).

3.4.3 Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica tem um papel importante na migração dos contaminantes na água subterrânea à medida que é responsável pelo transporte vertical, longitudinal e transversal da pluma de contaminantes. Ela é resultante da ação da dispersão mecânica e da difusão molecular (WEIDEMEIER et al., 1999).

3.4.3.1 Dispersão Mecânica

É composta pela dispersão longitudinal e dispersão transversal. A longitudinal é o espalhamento de um composto paralelamente à direção do fluxo da água subterrânea. A transversal é o espalhamento de um composto perpendicularmente à direção do fluxo da água subterrânea. Com o resultado destas duas dispersões tem-se o espalhamento e mistura da pluma de contaminação com a água subterrânea. (FETTER, 1994, WEIDEMEIER, 1999, UFSC, 2002).

3.4.3.2 Difusão Molecular

A difusão molecular ocorre devido à existência de gradientes de concentração causando a movimentação e migração dos compostos de uma área de alta concentração para uma de baixa concentração, resultando em movimentos moleculares de translação, rotação e de vibração do soluto na água (SCHOONOR, 1996).

3.4.4 Volatilização

Processo físico em que o composto passa da fase líquida na água subterrânea para uma fase de vapor no solo. Ocorre o transporte dos compostos da água subterrânea solúvel para a zona vadosa em forma de gás, através da franja capilar. Este processo pode ser importante, pois permite o transporte dos contaminantes para áreas oxigenadas podendo ocorrer a biodegradação. (WEIDEMEIER, 1999, UFSC, 2002).

3.4.5 Degradação Química

Através da ocorrência natural de reações químicas, podem ocorrer processos de oxidação, redução e hidrólise da pluma de contaminantes, atenuando-a naturalmente.

3.4.6 Biodegradação

O termo biodegradação é geralmente utilizado para o conjunto de processos biológicos que através da ação de microrganismos transformam a matéria orgânica, presente nos contaminantes, em produtos metabólicos. A biodegradação pode ocorrer pela redução ou oxidação dos contaminantes pelos microrganismos, ou então, pela utilização de receptores de elétrons e nutrientes. Portanto, para que a biodegradação possa ocorrer, deve haver requisitos essenciais, como: presença de biota capaz de biodegradar, fonte de carbono, de energia, presença de receptores de elétrons (O_2 , NO_3^- , Fe_3^+ , SO_4^{2-} e CO_2) e de macro e micro-nutrientes (cálcio, nitrogênio e fósforo) e ainda, condições ambientais favoráveis ao crescimento bacteriano como pH, temperatura, salinidade, etc.

O produto final das reações de biodegradação depende do receptor de elétrons utilizado. Se este for o oxigênio, o processo intitula-se respiração aeróbia e produz dióxido de carbono e água, e ainda ocorre o crescimento da biomassa celular. Quando ocorre ausência de oxigênio, os microrganismos se utilizam dos receptores acima citados, e seus subprodutos podem ser o nitrogênio gasoso, ferro ferroso, ácido sulfúrico e metano. Este processo é intitulado respiração anaeróbia. (CHAPELLE, 1993).

Diversos estudos já constataram que uma das causas do decaimento das concentrações dos compostos BTEX é a biodegradação (CHAPELLE, 1993; ALEXANDER, 1994; CORSEUIL et al. 1998; WIEDEMEIER, 1999). As reações de biodegradação dos compostos BTEX e etanol podem ocorrer em condições aeróbias ou anaeróbias, dependendo da presença de receptores de elétrons. (ALEXANDER, 1994 e WIEDEMEIER, 1995). Os principais receptores de elétrons encontrados na subsuperfície são: oxigênio, nitrato, ferro(III), sulfato e dióxido de carbono.

3.4.6.1 Biodegradação Aeróbia

Durante os processos de biodegradação aeróbia, devido ao consumo constante de oxigênio dissolvido há, portanto, a diminuição de sua concentração. Seus níveis podem chegar a concentrações superiores a $0,5mg.L^{-1}$, incapacitando os microrganismos anaeróbios (obrigatórios) de atuarem.

As equações 1; 2; 3 e 4 caracterizam a oxidação pela respiração aeróbia dos compostos BTEX quando não há produção microbiana (WIEDEMEIER et al., 1999b).

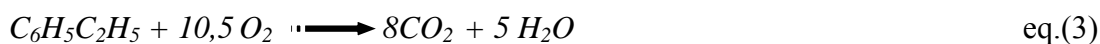
- ***Benzeno***



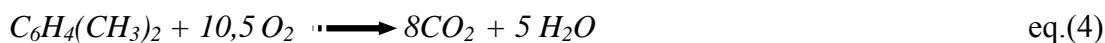
- ***Tolueno***



- ***Etilbenzeno***



- ***Xilenos***

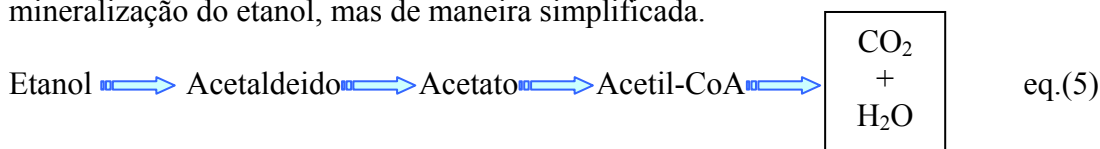


A Tabela 3.2 mostra a análise de massa entre os hidrocarbonetos de petróleo e o oxigênio requerido para realizar as suas oxidações.

Tabela 3.2 – Relação entre massas de oxigênio e hidrocarbonetos de petróleo.

Hidrocarbonetos	Relação de massa (oxigênio/ hidrocarboneto)
Benzeno	3,08:1
Tolueno	3,13:1
Etilbenzeno	3,17:1
Xilenos	3,17:1

A oxidação do etanol acontece por ação de bactérias aeróbias que o mineralizam através do Ciclo de Krebs. Os produtos finais destas reações são o gás carbônico e água, mas antes disso o etanol é convertido em vários subprodutos como representado pela equação 5. A equação 6, representa também a reação de mineralização do etanol, mas de maneira simplificada.



O etanol por sua característica de ser o substrato preferencial dos microrganismos pode retardar o começo da biodegradação dos compostos BTEX, com o esgotamento do oxigênio dissolvido e/ou outros receptores de elétrons. Segundo Silva et al. (1998), a taxa de biodegradação dos compostos benzeno e tolueno é reduzida em até 60% e 75%, respectivamente.

3.4.6.2 Biodegradação Anaeróbia

Com o aumento da demanda bioquímica de oxigênio pela comunidade microbiana, após a contaminação do ambiente subterrâneo por hidrocarbonetos de petróleo, o oxigênio dissolvido acaba, estabelecendo, no interior das plumas de contaminação, um ambiente anaeróbio. Com isso, o principal critério para que se inicie a ação dos microrganismos anaeróbios foi satisfeita. Entretanto, existem outras características no meio que devem estar presentes, como a disponibilidade de fontes de carbono (no caso do derramamento de gasolina, os compostos BTEX e etanol), de receptores de elétrons e de nutrientes essenciais. Deve haver também, variações favoráveis do pH do meio, da temperatura e do potencial redox (oxidação-redução). O nitrato, o íon Ferro(III), o sulfato e os gases carbônicos são utilizados pelos microrganismos anaeróbios para oxidar os contaminantes quando há ausência de oxigênio no meio. O uso de cada receptor de elétrons é segregado em zonas distintas (Figura 3.2), baseadas na disponibilidade do receptor de elétrons e na competição entre os tipos de microrganismos pelos receptores (LOVLEY, 2003).

A transformação anaeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo produz compostos hidrolisados de baixo peso molecular que servem como alimento para microrganismos anaeróbios como as arqueas e as bactérias. Associa-se ao acúmulo de ácidos graxos, de metano, de Ferro (II) [solubilização do Ferro (III)], a redução do nitrato e do sulfato à destruição de compostos mais perigosos como os compostos BTEX. (COZZARELLI et al, 1990; WILSON et al, 1990). Segundo Lovley (2003), na área da fonte de contaminação a produção de metano acaba sempre predominando, com produção de acetato e hidrogênio em reações intermediárias. Quanto ao etanol, sua biodegradação também pode ocorrer anaerobicamente através de receptores de elétrons como ferro(III), nitrato e sulfato.

Como visto anteriormente, a biodegradação anaeróbica pode ocorrer através da desnitrificação, solubilização do ferro (III), metanogênese ou da redução do sulfato dependendo do receptor de elétrons presente e das características do meio. Entretanto, como nos dados iniciais do experimento analisado no presente trabalho não apareceram quantidades significativas de sulfato e nitrato que pudessem ser utilizadas para a biodegradação, tais compostos não foram considerados nas análises dos resultados.

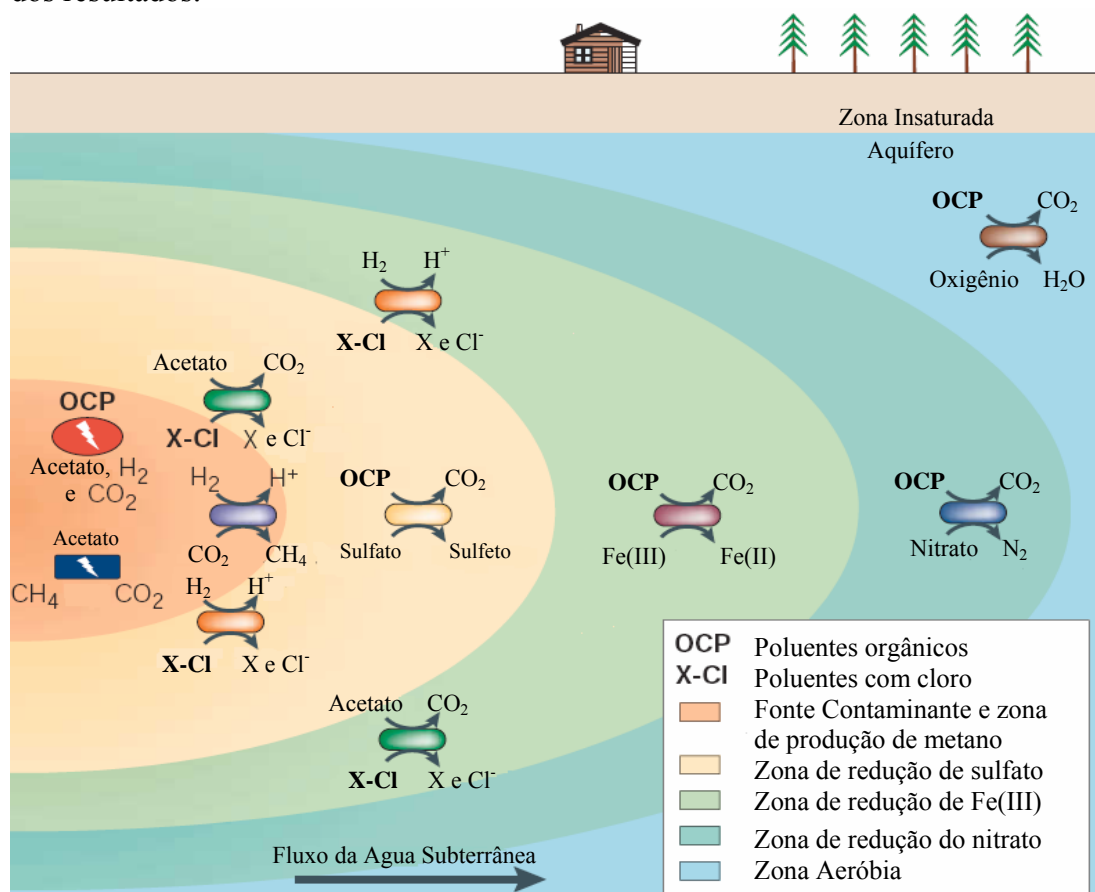


Figura 3.2 – Reações biodegradativas de contaminantes em águas subterrâneas (Adaptado de LOVLEY, 2003).

3.4.6.3 Subprodutos Metabólicos

O composto metano, íon Ferro (II) e acetato, em casos de contaminação de água subterrânea e quando se encontram em alta concentração, podem ser

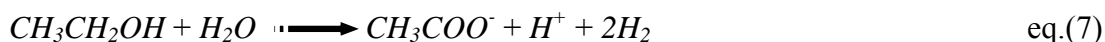
considerados subprodutos metabólicos resultantes das reações de biodegradação dos compostos BTEX e etanol.

❖ Acetato

A capacidade de acumulação do acetato em águas subterrâneas permitindo a avaliação da biodegradação dá importância ao papel do acetato como subproduto metabólico.

Segundo Abrams (2000), o acetato pode ser produzido no processo de biodegradação fermentativa de compostos orgânicos, como também ser produto final da biodegradação anaeróbia do etanol (POWERS et al., 2001). As equações 7, 8 e 9 representam as etapas da metanogênese com a produção de acetato. a primeira etapa não é favorável termodinamicamente ($\Delta G = +9,6$ kJ/mol) e a segunda só acontece se o H_2 for retirado do meio (POWERS et al., 2001).

- Primeira etapa



- Segunda Etapa



A biodegradação dos compostos tolueno e o-xileno, em culturas metanogênicas, pode ser afetada pela presença do acetato, já que este é preferencialmente biodegradado em relação aos hidrocarbonetos acima citados (EDWARDS et GRBIC' -GALIC', 1994).

❖ Metano

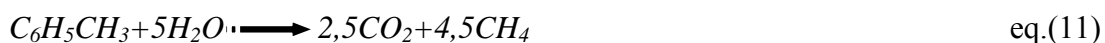
O processo de produção do metano, conhecido como metanogênese, acontece geralmente, quando o oxigênio dissolvido, íon ferro (III), nitrato e sulfato já foram consumidos no meio. Isso se deve ao baixo rendimento energético de sua produção quando comparado aos outros compostos químicos. Para que a metanogênese aconteça os microrganismos utilizam o acetato e/ou o gás carbônico como receptores de elétrons.

As reações de oxidação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e m-xileno estão representadas pelas equações 10, 11, 12 e 13.

- *Benzeno*



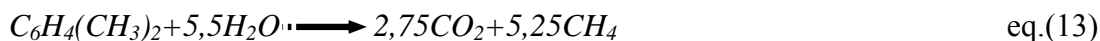
- *Tolueno*



- *Etilbenzeno*



- *Xileno*



A Tabela 3.3 a seguir mostra a análise de massa feita entre a massa de metano produzida pela massa de hidrocarboneto degradado, sem que haja produção de massa microbiana.

Tabela 3.3 – Relação entre massa de metano produzida por massa de hidrocarboneto degradado.

Hidrocarbonetos	Relação de massa (metano/ hidrocarboneto)
Benzeno	0,77:1
Tolueno	0,78:1
Etilbenzeno	0,79:1
Xilenos	0,79:1

Segundo Wiedemeier et.al. (1999b), baseando-se nas relações de massa acima citados, a razão média de massa de metano produzido por mol de compostos BTEX degradados é 0,78:1.

O metano é o único composto orgânico no ciclo do carbono que é estável termodinamicamente, e por isso sua detecção acontece mais facilmente. Apresenta uma concentração de saturação em água a 25°C igual a 22 mg.L⁻¹ (YALKOWSKY e HE, 2003). Quando presente em água subterrânea, o metano é um indicativo bastante forte das condições altamente redutoras.

A metanogênese através da oxidação do etanol se dá através das etapas apresentadas nas equações 7,8 e 9. Sua relação de massa entre metano produzido e etanol biodegradado é de 0,52:1. Por não produzir muita energia livre, a produção de metano em ambientes anaeróbios não é muito favorecida, mas acontece quando há ausência de receptores de elétrons.

❖ Íon Ferro II

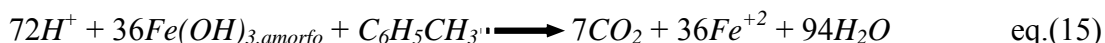
A produção do íon ferro(II) (forma solúvel em água) acontece através da redução do íon férrico(ferro III – forma insolúvel) pela ação de microrganismos que utilizam o íon ferroso como receptor de elétrons para oxidar a matéria orgânica, quando em ambientes onde o oxigênio dissolvido foi esgotado e quando não há presença de nitrato.

Segundo Wiedemeier et al.(1999b), as equações 14, 15, 16 e 17 representam as reações de mineralização dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) na ausência de produção microbiana.

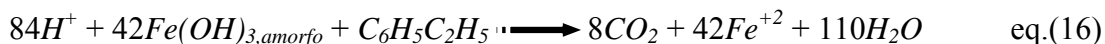
-*Benzeno*



-Tolueno



-Etilbenzeno



- Xileno



Quando existem altas concentrações do íon ferro(II) e, no mesmo local, existem altas concentrações de contaminantes comparadas às concentrações à montante, pode-se considerar que a biodegradação destes compostos está ocorrendo por redução do ferro. A produção de aproximadamente 21.8 mg.L⁻¹ do íon ferro(II) é resultante da degradação de 1 mg.L⁻¹ de compostos BTEX. As relações de massa encontradas entre o íon ferro (II) e os hidrocarbonetos estão descritas na tabela 3.4.

Para a reação de oxidação do etanol, representada pela equação 18, foi encontrada uma relação de massa de íon ferro (II) produzido por etanol degradado de 14,57:1.

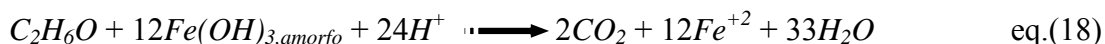


Tabela 3.4 – Relação entre massa de íon ferro (II) produzida por massa de hidrocarboneto degradado.

Hidrocarbonetos	Relação de massa (ferro/ hidrocarboneto)
Benzeno	21,5:1
Tolueno	21,86:1
Etilbenzeno	22:1
Xilenos	21,8:1

3.5 Zonas Biorreativas

Como visto anteriormente, a biorremediação natural é um balanço dinâmico entre doadores e receptores de elétrons. Entretanto, a maioria dos contaminantes se localiza em uma área discreta da pluma já que a sua degradação é limitada pelas condições de redução-oxidação (potencial redox) e/ou pelos microrganismos (Lyngkilde & Christensen 1992; Rügge et al. 1995; Davis et al. 1999; Cozzarelli et al. 2001). Portanto, as zonas biorreativas correspondem às áreas onde as condições para a biodegradação dos contaminantes estão mais propícias e conseqüentemente onde existem maiores taxas de degradação dos contaminantes.

Segundo Takahata et al. (2006), as análises dos BTX das zonas contaminadas na água subterrânea não apresentam uma taxa significativa de biodegradação. Enquanto que as análises de BTX das zonas limitantes da pluma de contaminação (boundary

zone) são eficientemente degradadas sem alguma suplementação de nutrientes. E contudo, apresenta populações distintas de bactérias que contribuem na atenuação dos BTX e que migraram da zona contaminada para a zona limite da pluma de contaminação.

Robertson et al. (2000), também constatou que a água subterrânea coletada logo após a pluma de contaminação da gasolina, ou seja, a zona limitante da pluma, possui uma maior capacidade de mineralização do tolueno do que a coletada dentro da contaminação.

❖ Comunidades Microbianas em Zonas Biorreativas

A presença das comunidades microbianas nas zonas biorreativas é essencial para que aconteça a oxidação dos contaminantes. É através da ação dos microrganismos que todo o processo de atenuação natural da contaminação ocorre.

Existem organismos específicos que podem oxidar compostos orgânicos, outros que oxidam compostos clorados, aromáticos, ou seja, não são todos os microrganismos que possuem a característica de biodegradar contaminantes de petróleo. Entre as diferentes zonas de biodegradação (figura 3) como a aeróbia, de ferro redução e zonas metanogênicas, são encontradas diferenças marcantes na composição das comunidades microbianas presentes em cada área (LOVLEY et al. 1996). Portanto, é importante que se conheçam as principais espécies microbianas capazes de reduzir e/ou acabar com as possíveis contaminações na área subsuperficial para que haja a melhoria das técnicas de biorremediação.

Estudos sobre a degradação anaeróbia do benzeno, realizados por Lovley et al. (1999), em aquífero contaminado com óleo cru, constataram um aumento no número de espécies *Geobacter* spp que estariam associadas à redução do Ferro (III). Estas espécies são os únicos organismos conhecidos que têm disponibilidade para oxidar compostos aromáticos através da redução do Ferro(III) (LOVLEY et al. 1997). Encontrou-se também comunidades de *Geothrix* sp e *V. Paradoxus* e supoe-se que as três comunidades microbiológicas encontradas agem em consórcio.

Sabe-se também que espécies de *Pseudomonas* têm capacidade de degradar aerobicamente diversos contaminantes. Quanto à utilização do sulfato como receptor de elétrons, microrganismos como *Desulfobacula* e espécies de *Desulfobacterium* são conhecidos (LOVLEY, 2003). A tabela 3.5 apresenta alguns exemplos de microrganismos que se caracterizam por degradar compostos monoaromáticos.

Tabela 3.5 – microrganismos envolvidos na degradação de poluentes monoaromáticos. (Adaptado de LARROCHE et al., 2008).

<i>Organismo</i>	Tipo de Poluente
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	BTEX
<i>Pseudomonas</i> sp. ATCC 55595	BT (p-) X
<i>Pseudomonas putida</i>	BTE(o-)X
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	
<i>Rhodococcus</i> sp. RR1 and RR2	BTE (m-/p-) X
<i>Pseudomonas putida</i> F1	BTE, TCE
<i>Ralstonia pickettii</i> PKO1	T
<i>Burkholderia cepacia</i> G4	T
<i>Pseudomonas putida</i>	BTEX
<i>Rhodococcus</i> sp. strain DK17	BTE (o-) X

<i>Pseudomonas putida</i> strain mt-2	T (m-/p-) X
<i>Ralstonia pickettii</i> strain PKO1	T
<i>Cladophialophora</i> sp. strain	T1 BTEX
<i>Blastochloris sulfoviridis</i> ToP1	T
<i>Azoarcus</i> sp. strain EB1	E
<i>Azoarcus tolulyticus</i> Td15	T (m-) X
<i>Dechloromonas</i> sp. strain RCB	BT
<i>Thauera aromatica</i> K172	T
<i>Geobacter grbiciae</i> TACP-2T	T
<i>Geobacter metallireducens</i> GS15	T

3.6 Migração vertical dos contaminantes de petróleo e biodegradação

No histórico de estudos realizados na Fazenda Experimental da Ressacada sobre hidrocarbonetos de petróleo com a presença de etanol, Schneider (2001) avaliou as taxas de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol. Fernandes (2002) analisou a atenuação natural em aquíferos contaminados com gasolina, Schneider (2005) considerou o intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos compactados por gasolina e etanol e, por último, Nunes (2006) avaliou a dinâmica da variação dos receptores de elétrons em águas subterrâneas impactadas por gasolina com etanol. Nenhum deles abordou diretamente a relação entre a biodegradação (zonas biorreativas) e os níveis de profundidade.

Estudos realizados sobre a migração dos contaminantes de petróleo discutem diversas variáveis físico-químicas que sejam relevantes ao transporte vertical dos contaminantes. Segundo Saylor (2001), a viscosidade e densidade dos compostos BTEX são determinantes na velocidade de migração vertical desses compostos. Através de simulações com o programa *SWANFLOW* determinaram que quando havia um aumento na viscosidade do LNAPL, resultava em decréscimo, na maior parte das vezes, da migração lateral e um aumento na migração vertical dos contaminantes. Além da viscosidade e densidade, a migração vertical depende, segundo WEAVER e WILSON (1999), da recarga do aquífero, da taxa do fluxo da água subterrânea e da distribuição dos contaminantes.

Quanto à localização vertical majoritária dos contaminantes, para uma área impactada com gasolina e etanol, Fernandes (2002), para a área da fonte, e Nunes (2006) para toda a área monitorada, por meio de análise estatística das coletas ao longo do tempo (1998-2006) verificaram que as maiores concentrações dos compostos BTEX se localizaram entre os níveis 2,0 e 2,5 metros de profundidade.

Por outro lado, Hurt (1999) verificou altas concentrações dos compostos BTEX entre os níveis 0,5 e 1,5 metros, como mostra Figura 3.3 abaixo.

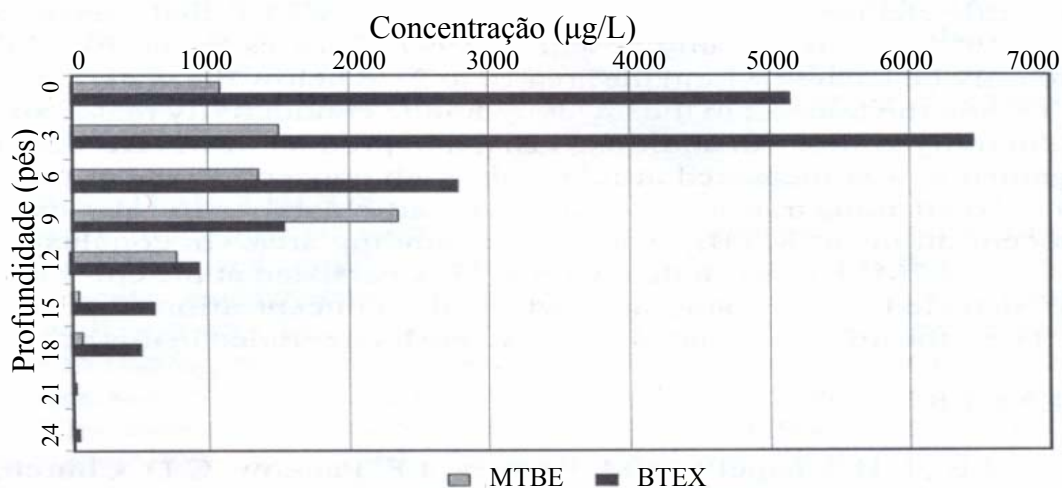


Figura 3.3 - Concentração de BTEX em níveis verticais
Fonte: Hurt (1999).

Uma pesquisa realizada por Lueders et al., (2008) em aquífero arenoso contaminado com piche em Düsseldorf-Flingern, na Alemanha, detectaram uma pluma de contaminação com altas concentrações de tolueno, representando dois terços da concentração de BTEX total detectada na área, localizada muito próximo ao nível freático, cerca de 30cm abaixo do nível. Debaixo desta pluma, foi detectado em torno de 6,75 e 7 metros, um alto gradiente de concentração dos contaminantes e concentração elevada de sulfeto (produto da redução do sulfato em processos de biodegradação). Contudo, essa área foi caracterizada como uma zona biorreativa de degradação dos compostos BTEX através da utilização do sulfato como receptor de elétrons (figura 3.4-A). A zona biorreativa foi também caracterizada pela elevação das concentrações de ferro ferroso (ferro II) na água subterrânea (figura 3.4-B).

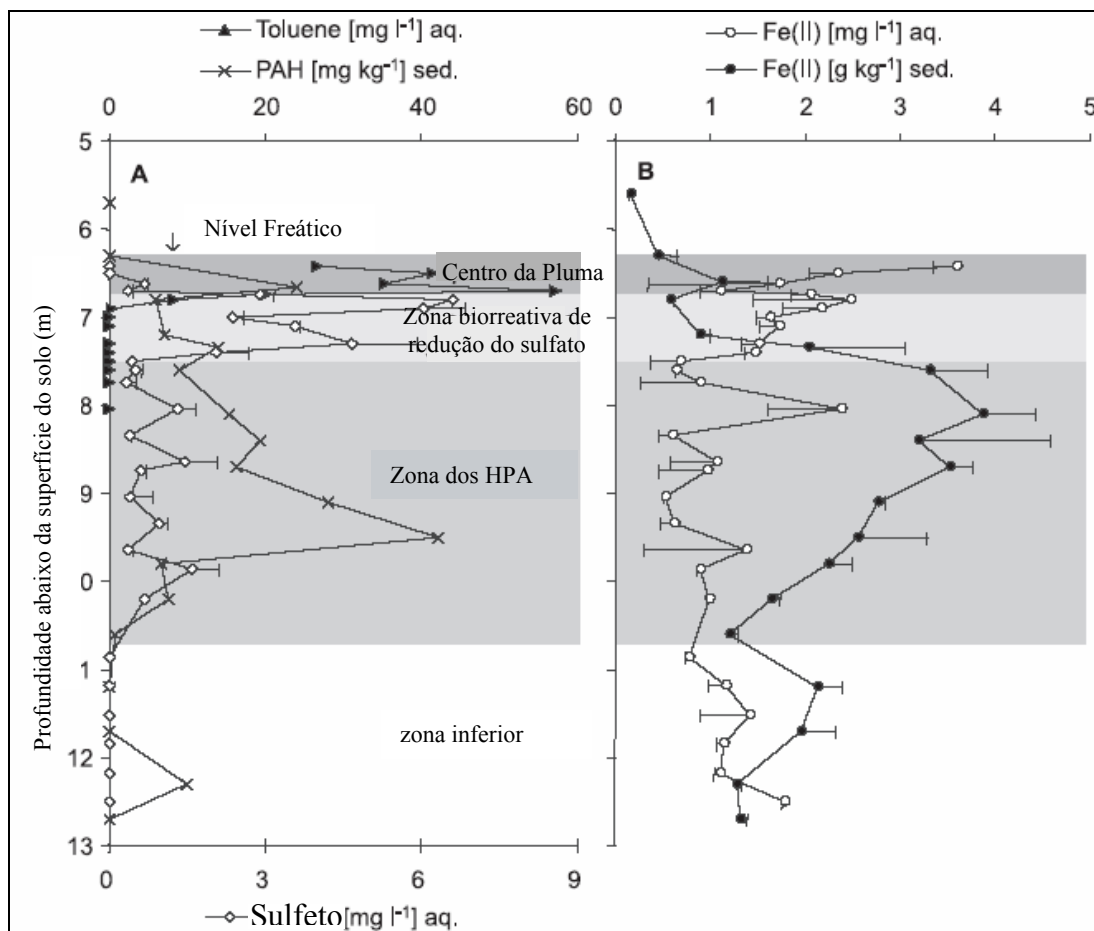


Figura 3.4 – Localização vertical dos HPAs, Tolueno e subprodutos metabólicos. (adaptado de Lueders et al., 2008).

Cozzarelli et al. (2001), constataram o espalhamento vertical da pluma de contaminantes ao longo do tempo, em aquífero contaminado em Minnesota, através da análise das concentrações de Fe(II), CH₄ e BTEX. No centro anóxico da pluma, embora as máximas concentrações de metano e ferro se mantiveram aproximadamente as mesmas, suas profundidades aumentaram (Figura 3.5). Essa evolução da pluma está intimamente relacionada às mudanças das propriedades do aquífero como também das comunidades microbianas presentes.

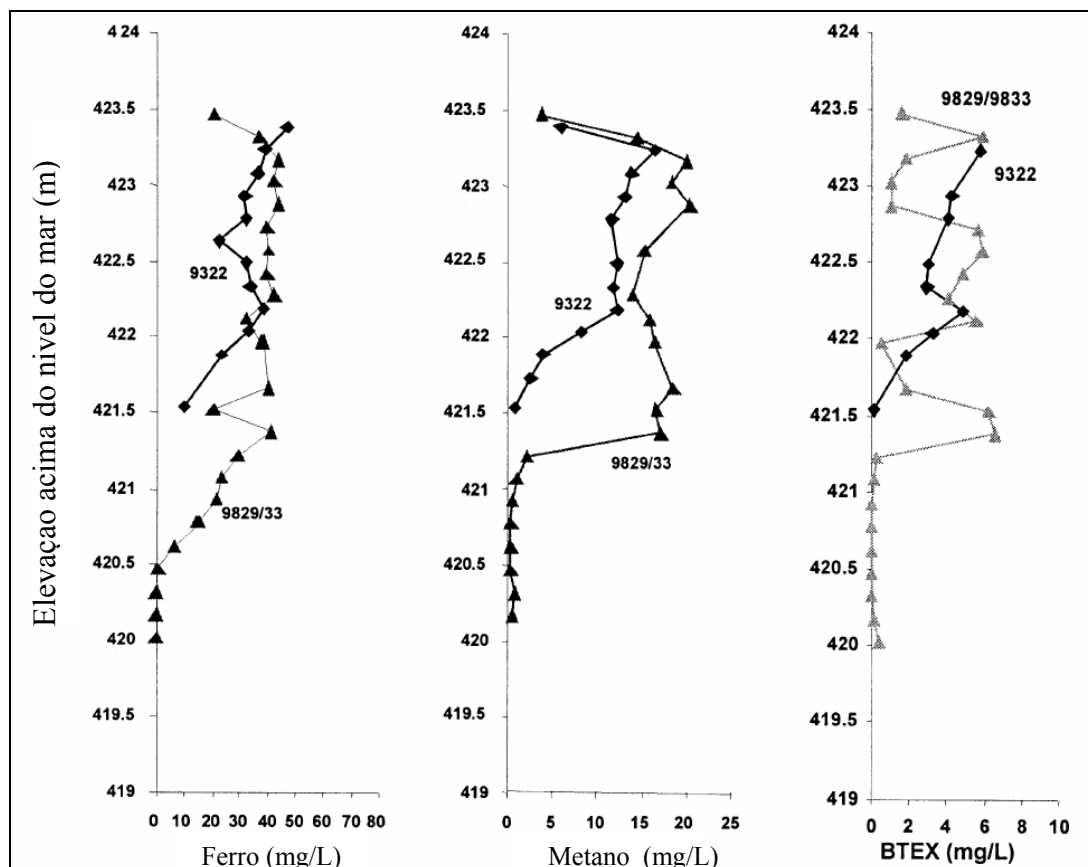


Figura 3.5 – Concentrações dos BTEX dissolvidos, ferro e metano no centro anoxico da pluma em dois momentos, um em 1993 (9322) e outro, 5 anos depois, em 1998 (9829/33). (Adaptado Cozzareli et.al, 2001).

Por último, estudos realizados por Essaid et al. (2003) verificaram que os coeficientes de biodegradação variavam anualmente, sendo que em geral são mais elevados no nível do lençol freático do que a uma profundidade de 2 metros (Figura 3.6). Este fato sugere que para a área estudada a biodegradação estaria ocorrendo mais rapidamente no nível do lençol devido à maior quantidade de nutrientes e/ou maior quantidade de doadores de substrato ou doadores de elétrons devido às flutuações do nível do lençol.

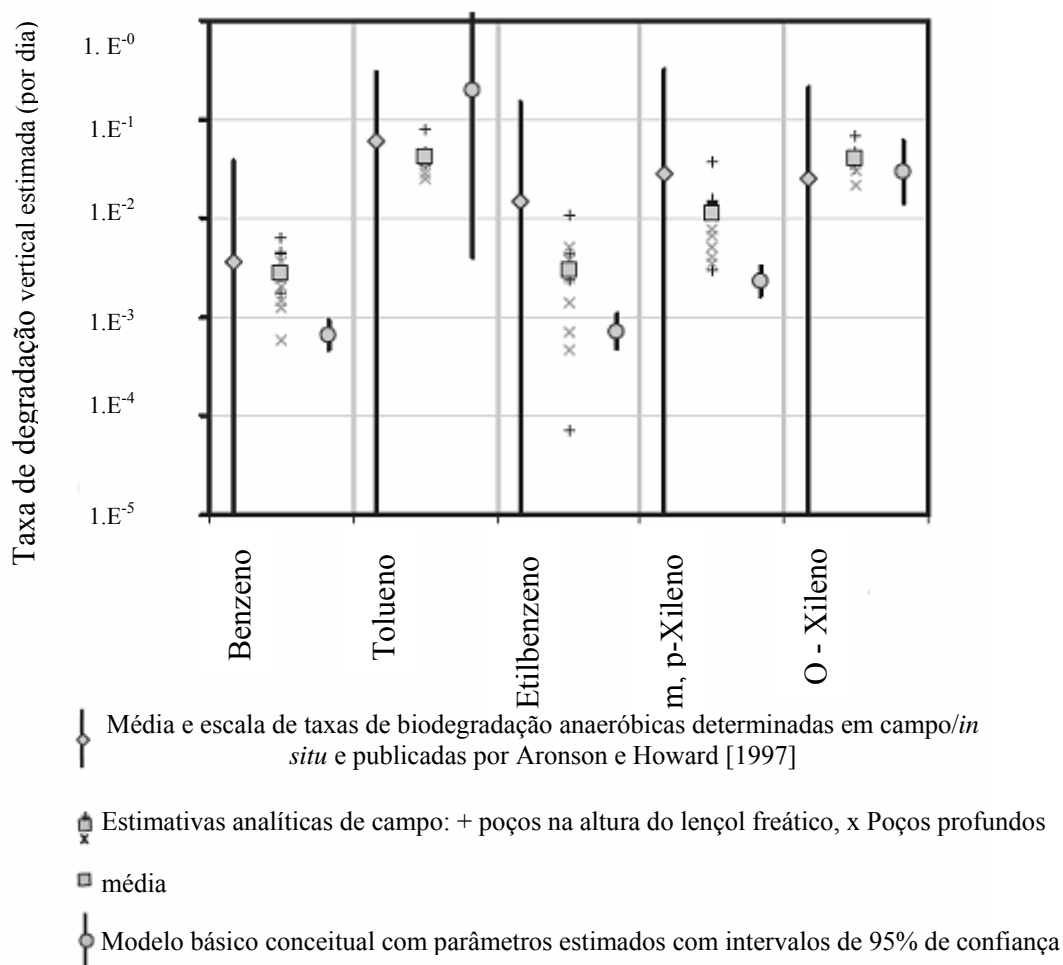


Figura 3.6 – Coeficientes de Biodegradação para os compostos BTEX (USA)
 Fonte: (Adaptado, Essaid et al., 2003).

3.7 Interpoladores Espaciais

Os interpoladores espaciais são largamente utilizados em pesquisas em que se pretende estudar a distribuição espacial de um contaminante, fazer a avaliação de risco de locais contaminados e cálculo da massa de contaminantes.

Em análises ambientais, a importância de se estimar a distribuição espacial de um determinado contaminante, através de interpoladores espaciais, está na determinação de sua concentração e, portanto, analisar se ela não ultrapassou os limites de risco estabelecidos. (CHICA-OLMO E LUQUE-EPINAR, 2002).

Definições:

Interpolação consiste em uma metodologia que estima, através de amostragens numa área e região, valores de uma característica para pontos que não foram amostrados. Os métodos de interpolação podem ser subdivididos em globais ou locais; determinísticos ou estocásticos; exatos ou aproximados e de transição gradual ou abrupta. (BURROUGH, 1986).

Os interpoladores globais utilizam uma única função a toda uma região a ser interpolada. Se um valor de entrada é modificado, todo o mapa de superfície se altera. Já os interpoladores locais se utilizam de algoritmos que se repetem a subconjuntos de pontos próximos do conjunto total de pontos considerados e caso se modifique algum valor de entrada, o resultado apenas será alterado localmente (NUNES, 2006).

Os interpoladores escolásticos (probabilísticos) atribuem a cada variável uma determinada distribuição de probabilidades. Caso esta distribuição não varie com o tempo, então o processo é estacionário. Enquanto os interpoladores determinísticos não agregam nenhum atributo probabilístico e, portanto, não estima valores que desconhece e nem avalia a qualidade da estimativa para intervalos de confiança estabelecidos. Com isso, é necessário um amplo conhecimento do fenômeno e sua descrição quantitativa. Estes métodos determinísticos não se baseiam diretamente nos dados medidos na vizinhança e/ou em fórmulas matemáticas aplicadas a estes mesmos valores.

A interpolação exata segue os valores pontuais aos quais ela está baseada e então a superfície passa por todos os pontos cujos valores são conhecidos, não apresentando resíduos. Os interpoladores aproximados são utilizados quando as superfícies de dados podem ser um tanto incertas e consideram a possibilidade de que em muitos valores existem tendências globais, com pequenas variações e flutuações locais, variando rapidamente e produzindo erros (incertezas) nos dados amostrados (DAVIS, 1975). Os interpoladores aproximados apresentam resíduos entre a superfície gerada e os valores originais. A variação das superfícies produzidas pelos interpoladores pode ocorrer de forma abrupta ou gradual.

A utilização de interpoladores espaciais é explicada pela necessidade de se encontrar métodos que independam da precisão do cálculo das variáveis hidrodinâmicas (velocidade da água subterrânea, condutividade hidráulica, etc.), que utilizem um grande número de dados de campo e que tenham como base o cálculo da massa total. Geralmente, os métodos mais utilizados para análise ambiental são: o vizinho mais próximo, o inverso da distância ponderada e a krigagem (SULLIVAN e ARMSTRONG, 2000).

3.7.1 Métodos de interpolação

- Interpolação Polinomial

A interpolação polinomial se classifica como um método global, estocástico, aproximado e de transição gradual. Utilizando-se uma regressão múltipla de valores do atributo em função da localização geográfica e pelo ajuste de um polinômio de dados pontuais, encontra-se uma superfície aproximada. O polinômio é então usado para estimar valores de pontos numa malha regular num dado local.

As vantagens da utilização da regressão polinomial estão relacionadas com as fáceis definições de parâmetros e a estimativa de valores acima e abaixo dos amostrados. Para se utilizar este método, o número de pontos amostrados deve ser sempre maior que o número de coeficientes da respectiva ordem do polinômio.

- Método da Distância Ponderada

É um método classificado como interpolador local, determinístico, de transição gradual e exata. O algoritmo do inverso da distância ponderada faz a estimativa de valores desconhecidos através de valores vizinhos conhecidos.

- Método das Mínimas Curvaturas

É um interpolador local, determinístico, de transição gradual e exata. Através do uso de polinômios, cria-se uma superfície que tem sua curvatura minimizada, o que resulta em uma superfície suavizada. Para que a malha final seja gerada se faz necessário quatro passos: (i) deve-se ajustar uma regressão de mínimos quadrados às observações; (ii) calculam-se os resíduos em relação aos valores originais; (iii) interpola-se os resíduos nos nós da malha de observação através do modelo de mínima curvatura; (iv) Adiciona-se aos valores do modelo de regressão, encontrados nos nós da malha, os valores dos resíduos interpolados, assim, encontra-se a superfície final.

- Método da Krigagem

Segundo (ZHENG et al., 2003), a krigagem é o melhor método estimativo linear imparcial (BLUE – *best linear unbiased estimator*). Ele possui algumas propriedades únicas, incluindo imparcialidade condicional, aditividade e interpolação exata. Tem sido aplicada para estimar variáveis hidrogeológicas, como condutividade hidráulica e permeabilidade, em locais não amostrados (Lavenue and Pickens, 1992; McKinney and Loucks, 1992; Eggleston et al., 1996; Fabbri, 1997) e concentração de contaminantes (Zhu et al., 1997; Reed et al., 2000a).

→ Ordinária

É um interpolador local, estocástico, exato e de transição gradual. Este método utiliza a teoria das variáveis regionalizadas, na qual os valores dependem da localização espacial e tendo características intermédias entre as variáveis aleatórias e as variáveis determinísticas. A teoria das variáveis regionalizadas pressupõe que a alteração de uma variável pode ser encontrada pela adição de três componentes: (i) componente estrutural, relacionada a um valor médio constante; (ii) componente aleatória (correlacionada no espaço); e (iii) um erro residual. (BURROUGH, 1986).

→ Krigagem Indicativa

Diferente da krigagem ordinária que estima um valor, a krigagem indicativa pretende definir áreas em que determinado evento tenha maior ou menor probabilidade de ocorrer.

4. METODOLOGIA

Nesta etapa, é apresentada a área onde está situada a presente pesquisa, sua caracterização e formas de desenvolvimento do trabalho proposto. Os dados de campo utilizados neste trabalho foram obtidos entre 1998 e 2007, num trabalho de

parceria entre a UFSC e a Petrobras. A autora deste trabalho participou da coleta de dados entre 2003 e 2007.

4.1. Caracterização da Área de Estudo

A área de estudo está localizada dentro da Fazenda Experimental da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, no município de Florianópolis, no bairro da Tapera, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz.

A área experimental, representada pela Figura 4.1, apresenta a fonte, 45 poços de monitoramento localizados na direção do fluxo da água subterrânea, com exceção de dois estando localizados a montante da fonte de derramamento. Cada um dos poços apresenta cinco níveis de profundidade, sendo eles o nível 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5.

Em 1998, foram derramados na fonte, ao nível do lençol freático, 100 litros de gasolina brasileira, composta por 24% de etanol na sua composição e 1 kg de brometo de potássio como traçador, por ser um composto não biodegradável e estar ausente na água subterrânea antes do derramamento. Na gasolina utilizada estavam presentes na massa solúvel 7025 gramas para os compostos BTEX, dentre eles: 355 gramas de benzeno, 2234 gramas de tolueno, 680 gramas de etilbenzeno e 3756 gramas de xilenos. E ainda 19 kg para o etanol. (SCHNEIDER, 2005).

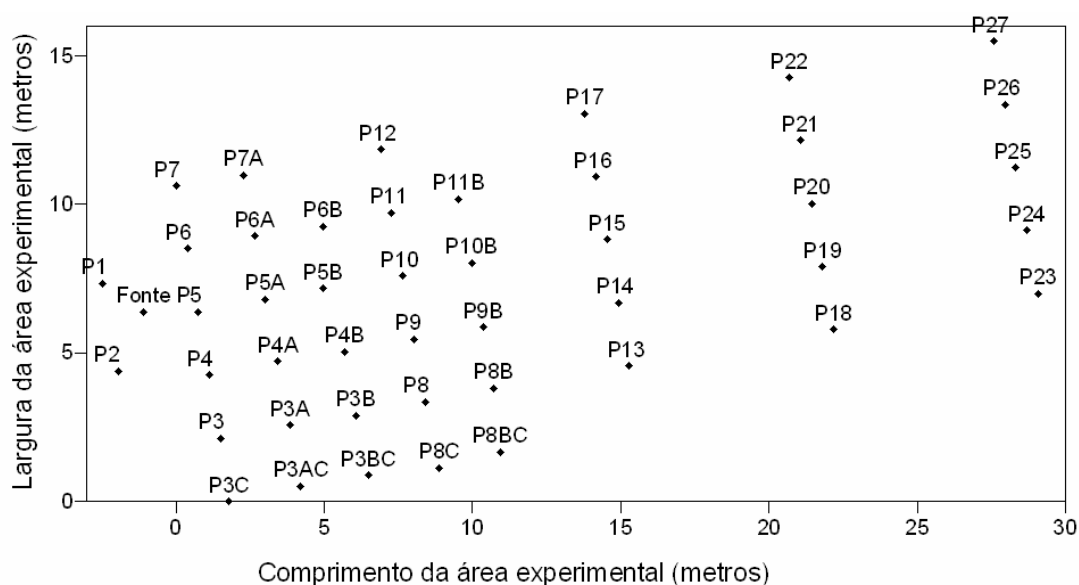


Figura 4.1 - Representação da Área Experimental.

4.2. Caracterização Hidrogeológica

As características hidrogeológicas se basearam em levantamentos topográficos planialtimétricos, sondagens e ensaios de campo e laboratório realizados pela empresa Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda. Na camada da subsuperfície, o solo foi caracterizado como areia fina, cinza, com granulometria uniforme e teor de silte e argila menor que 5%. Na análise da porosidade efetiva (n_e) do solo saturado, encontrou-se 20%. Já para análise da condutividade hidráulica, realizaram-se três

medições em variados níveis de profundidade, indicando um valor médio de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s.

4.3. Caracterização do solo e água subterrânea

A caracterização do solo e água subterrânea da área experimental da Ressacada foi feita anteriormente ao derramamento para avaliar a presença de carbono orgânico e a concentração de nutrientes. Sendo o primeiro importante na determinação da sorção e retardo dos contaminantes; e o segundo, pois estão diretamente relacionados à biodegradação, pelo desenvolvimento da biota necessária. Amostras de solo saturado foram coletadas nos níveis 0,82; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 metros para análise do carbono orgânico e nutrientes, sendo estes: cálcio, magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, enxofre, cobre e alumínio. As análises foram realizadas pelo laboratório de físico-química e biologia da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Os resultados das análises mostraram um baixo teor de carbono orgânico, com apenas 0,06% entre os níveis 2,5 e 3,5 m e baixas concentrações de nutrientes. A Tabela 4.1 mostra os resultados das análises dos nutrientes.

Tabela 4.1- Resultados da caracterização do solo saturado

Profundidades (m)	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	Manganês (ppm)	Alumínio (Cmol/dm ³)	Potássio (ppm)	Sódio (ppm)	Ferro Total (%)	Cobre (ppm)	Enxofre (%)
0,82	0,1	0,1	0,8	0,6	6	Traços	0,18	0,005	0,016
2,00	0,2	0,2	0,7	0,2	3	Traços	0,01	0,005	0,006
2,50	0,3	0,1	0,7	0,4	3	Traços	0,005	0,005	0,01
3,50	0,4	0,2	0,5	0,5	6	Traços	0,005	0,005	0,007
4,00	0,1	0,1	0,8	0,5	5	Traços	0,005	0,005	0,01
Média	0,2	0,1	0,7	0,4	5	Traços	0,035	0,005	0,01

Para que se tenha um valor de referência da concentração local relacionados aos parâmetros hidroquímicos que indicam biodegradabilidade, análises da água subterrânea também foram realizadas, retirando amostras nos seguintes níveis de profundidade: 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m. Os parâmetros analisados foram de Ferro (II), cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, metano, pH, potencial de oxidação-redução e alcalinidade. A Tabela 4.2 apresenta os resultados destas análises.

Tabela 4.2 - Caracterização da água subterrânea

Parâmetros	Valores Medidos
Temperatura (°C)	17 - 24
pH	5,0 - 5,3
Potencial de oxidação-redução (mV)	+32 - +169
Oxigênio dissolvido (mg/L)	3 - 5
Nitrato (mg/L)	0,05 - 0,137
Sulfato (mg/L)	0,3 - 4,3
Ferro (II) (mg/L)	0,0 - 1,64
Fosfato (mg/L)	0,05 - 0,54
Metano (mg/L)	<0,01
Alcalinidade (mg/L)	4 - 30

4.4. Intervalo de monitoramento

Desde dezembro de 1998 a maio de 2007 a área experimental da Ressacada foi monitorada com coletas de água subterrânea em cinco níveis de profundidade, com a finalidade de se analisar os processos de atenuação natural da pluma de contaminantes da gasolina, do brometo (traçador) e dos parâmetros geoquímicos. Os intervalos amostrais estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Intervalos amostrais

Número da Coleta	Data	Tempo após a contaminação
1	dezembro de 1998	14 dias
2	janeiro de 1999	1 mês
3	março de 1999	3 meses
4	maio de 1999	5 meses
5	agosto de 1999	8 meses
6	novembro de 1999	10 meses
7	abril de 2000	16 meses
8	novembro de 2000	23 meses
9	agosto de 2001	32 meses
10	janeiro de 2002	37 meses
11	outubro de 2002	46 meses
12	dezembro de 2003	60 meses
13	agosto de 2004	68 meses
14	julho de 2005	79 meses
15	agosto de 2006	92 meses
16	maio de 2007	101 meses

4.5 Procedimentos de Análise

4.5.1 Compostos BTEX, Etanol e Metano

Para a análise das amostras utilizou-se um cromatógrafo gasoso de marca Hewlett Packard do modelo 5890 e série II, com detector por ionização em chama (FID) que se conecta a um computador Pentium II com o programa ChemStation, versão A.05.01. Prepararam-se as soluções padrão para os compostos BTEX e etanol de acordo com as normas da EPA/8015^A (Environmental Protection Agency, USA) – Aromatic Volatile Organics by Gás Chromatography (1996). Foram utilizados os seguintes valores para os limites de detecção para os compostos BTEX e etanol: benzeno – 0,5µg/L, tolueno - 0,5µg/L, etilbenzeno - 0,5µg/L, m e p-xileno – 0,3 µg/L, o-xileno – 0,6 µg/L, etanol - 73 µg/L.

Para a análise do metano também foi utilizado o cromatógrafo citado anteriormente, com limite de detecção de 1µg/L. Foi preparada solução-padrão com 65% da mistura-padrão de metano e 25% de dióxido de carbono. Borbulhou-se gás padrão em um recipiente contendo água ultra pura até chegar ao equilíbrio entre a fase aquosa e gasosa. Através da pressão parcial e da constante de Henry para o metano e utilizando-se da lei de Henry, foi calculada a concentração de metano na fase aquosa. (STUMM e MORGAN, 1981).

Para a coleta das amostras foi utilizada uma bomba peristáltica Milan com mangueiras Masterflex Tygon e então foram bombeadas para os frascos de vidro, evitando-se a aeração das amostras. (FERNANDES, 2002).

4.5.2 Oxigênio Dissolvido, pH, Temperatura e Potencial de oxidação-redução

Estes parâmetros foram analisados em campo por um analisador de água chamado Micropurge Flow Cell, de modelo FC4000 e com a ajuda de uma bomba peristáltica Milan, modelo 601 (FERNANDES, 2002).

4.5.3 Ânion Ferro (II)

Para análise de Ferro (II) foi utilizado um espectrofotômetro HACH – DR/4000, de acordo com o método 3500-Fe D – 1,10 fenantrolina (APHA, 1992). O limite máximo de detecção foi de 8 µg/L e o reagente utilizado foi da HACH, 1,10 – fenantrolina e bicarbonato de sódio, para análise de 25 mL de amostra.

4.5.4 Ânions Brometo (Br⁻) e Acetato (CH₃COO⁻)

Foram analisados por cromatografia líquida, no cromatógrafo DIONEX, modelo DX-120, com detector de condutividade iônica. O método empregado foi o 4110 B e a coluna foi a AS4A-SC (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Os limites máximos de detecção foram de 8 µg/L e 1 µg/L respectivamente para o brometo e acetato.

4.5.5 Análise da Alcalinidade

Foram utilizados na determinação da alcalinidade os métodos volumétricos 2310B e 2320B de acordo com o Standard Methods (APHA, 1992). Foi utilizado reagente para alcalinidade de ácido sulfúrico 0,04 mol/L, padronizado com Na₂CO₃ 0,05 mol/L. Este último foi adquirido da empresa VETEC e o ácido sulfúrico da MERCK, tendo os compostos pureza acima de 99%. Empregou-se pH-metro da ORION, modelo 9107BN. Os resultados foram apresentados em mg/L de CaCO₃.

4.6 Tratamento dos Dados

4.6.1 Cálculo da Massa

Os dados de concentração obtidos pelas análises de campo quando expressos em unidades de massa como µg.L⁻¹ ou mg.L⁻¹ devem ser transformados em variáveis aditivas multiplicando-os pela porosidade do meio, já que segundo Cooper e Istok (1988b), sem essa transformação elas não representam acumulações verdadeiras, não possuindo, portanto, um caráter aditivo. Além disso, as densidades volumétricas das concentrações (µg.L⁻¹ ou mg.L⁻¹), por serem produto de uma análise bidimensional, tiveram que ser convertidas em densidades por área do aquífero (mg.m⁻² ou g.m⁻²) por meio da multiplicação pela espessura da pluma.

Para o cálculo da massa dos contaminantes e subprodutos metabólicos fez-se uso do programa Surfer 8.0 que trabalha com os dados integrando as variáveis x e y , como mostra a equação 1. Ele considera uma superfície definida por uma região retangular estendendo-se de x_{\min} a x_{\max} e y_{\min} e y_{\max} .

$$\text{Massa} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} f(x, y) dx dy \quad \text{eq.(5)}$$

Sendo x e y coordenadas geográficas e f(x,y) a função utilizada para a interpolação.

A função escolhida foi a mínima curvatura, por apresentar menor erro médio quadrático, segundo Nunes e Corseuil (2007). O Surfer 8.0, programa utilizado, faz uma aproximação para obter as integrais unidimensionais através de algoritmos para integração numérica. O algoritmo escolhido foi o de Simpson (WANG et al., 2005; YENIGÜI, 2006), representado abaixo pelas equações 2 e 3.

$$\text{Área: } A_i = \frac{\Delta x}{3} [G_{i,1} + 4G_{i,2} + 2G_{i,3} + 4G_{i,4} + \dots + 2G_{i,nCol-1} + G_{i,nCol}] \quad \text{eq.(6)}$$

$$\text{Massa} = \frac{\Delta y}{3} [A_1 + 4A_2 + 2A_3 \dots + 2A_{nCol-1} + A_{nCol}] \quad \text{eq.(7)}$$

Sendo, A_i a área total correspondente, representando a soma das áreas das diversas malhas (G) nas diversas colunas nCol. Os Δx e Δy são as distâncias incrementais no plano horizontal.

Por meio da função $C = \max(a, 0)$, os dados foram tratados em relação aos possíveis valores negativos da interpolação, a fim de zerar os valores menores que zero. E também limitamos a área a ser interpolada, com os poços extremos observados, conforme mostra Figura 4.2. Esta delimitação foi feita por meio do comando *blankfile* do programa Surfer 8.0 (NUNES, 2006), o que restringiu a área para que fosse realizado o cálculo da massa, reduzindo influências de pontos não monitorados.

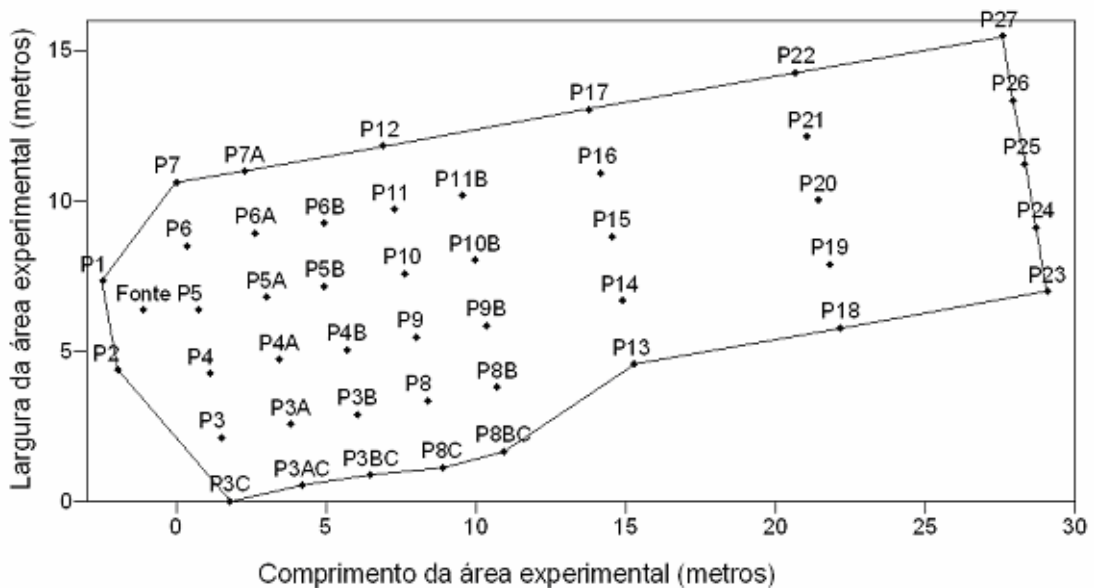


Figura 4.2 - Limites da área interpolada.

5. RESULTADOS

5.1 Área Interpolada

Para o cálculo da massa, a área experimental foi dividida em três seções horizontais (área da fonte, jusante 1 e jusante 2) e duas seções verticais, seção superior e seção inferior, como visto na Figura 5.1. A primeira compreende os níveis verticais 1,0; 2,0 e 2,5 metros, e a seção inferior, os níveis restantes 3,5 e 4,5 metros.

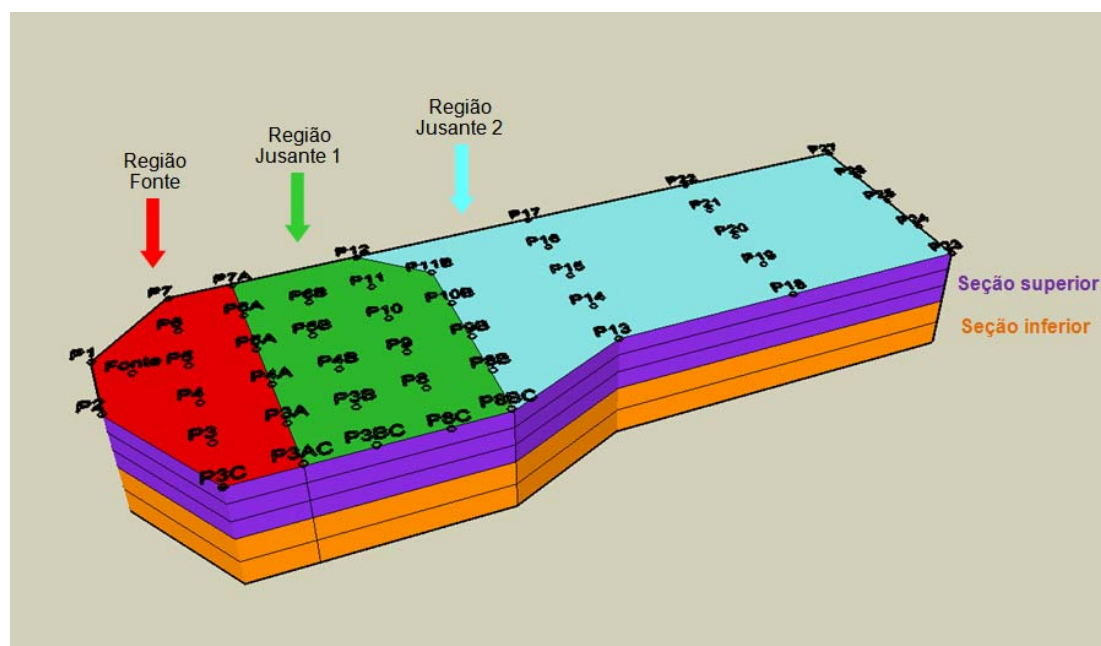


Figura 5.1 – Representação da divisão gráfica da área experimental.

5.2. Análise da Localização e Biodegradação dos Contaminantes e Receptores de Elétrons

O objetivo central do trabalho foi identificar as zonas biorreativas da área monitorada no processo de biodegradação. Consideraram-se zonas biorreativas predominantes aquelas onde houve uma produção significativa de subprodutos metabólicos (ferro, acetato, metano) gerados a partir da biodegradação dos doadores de elétrons (BTEX e etanol). Os subprodutos metabólicos foram gerados durante a biodegradação anaeróbia. A biodegradação aeróbia ocorre imediatamente após a liberação dos contaminantes no meio e não foi considerada aqui para a determinação das zonas reativas dado o processo instantâneo ao qual está submetido, além da ausência e dados de campo para as regiões jusante 1 e 2, durante todo o período monitorado. A ação dos microorganismos explicitada a partir da geração dos subprodutos metabólicos depende da existência de substratos no meio. Assim, a primeira etapa foi identificar a localização predominante dos substratos no meio, os quais serão os responsáveis pela geração das zonas biorreativas. A segunda etapa, foi então determinar a localização predominante ao longo do tempo dos subprodutos metabólicos para haver um indicativo da formação e localização das zonas biorreativas.

A determinação da localização dos doadores (compostos BTEX e etanol) foi estimada a partir da relação percentual de massa entre a respectiva região (fonte,

jusante 1 e jusante 2) e o total de massa na área monitorada, isto é, quanto maior o percentual de massa, maior a quantidade do respectivo composto naquela região. A Tabela 5.1 especifica o cálculo efetuado, considerando dois tipos de somatórios, tipo A e tipo B.

Tabela 5.1 – Somatórios e percentuais utilizados para a análise da localização da massa dos contaminantes.

MASSA					
	Fonte	Jusante 1	Jusante 2	TOTAL	
SOMATÓRIO	TS+TI	TS+TI	TS+TI	ÁREA TOTAL	
TIPO A	$M_{1TS}+M_{1TI}$	$M_{2TS}+M_{2TI}$	$M_{3TS}+M_{3TI}$	M_{total}	
TIPO B	M_1	M_2	M_3	M_{total}	

RELAÇÃO PERCENTUAL DE MASSA					
Fonte		Jusante 1		Jusante 2	
seção superior	seção inferior	seção superior	seção inferior	seção superior	seção inferior
$(M_{1TS}/M_{total}) * 100$	$(M_{1TI}/M_{total}) * 100$	$(M_{2TS}/M_{total}) * 100$	$(M_{2TI}/M_{total}) * 100$	$(M_{3TS}/M_{total}) * 100$	$(M_{3TI}/M_{total}) * 100$
$(M_1/M_{total}) * 100$		$(M_2/M_{total}) * 100$		$(M_3/M_{total}) * 100$	

onde:

TS = Seção superior; TI = Seção inferior; M_{1TS} = Massa da seção superior na região da Fonte; M_{2TS} = Massa da seção superior na região Jusante 1; M_{3TS} = Massa da seção superior na região Jusante 2; M_{1TI} = Massa da seção inferior na região da Fonte; M_{2TI} = Massa da seção inferior na região Jusante 1; M_{3TI} = Massa da seção inferior na região Jusante 2; M_{TOTAL} = Massa total de toda a área monitorada em cada coleta; $M_1 = M_{1TS} + M_{1TI}$; $M_2 = M_{2TS} + M_{2TI}$; $M_3 = M_{3TS} + M_{3TI}$.

A massa e o percentual dos compostos BTEX, etanol, metano, acetato e ferro(II) pelas regiões estudadas (fonte, à jusante 1 e à jusante 2) estão descritas nas tabelas em anexo. Abaixo seguem os gráficos dos compostos analisados por região.

5.2.1 Etanol

Segundo a Tabela 8.2 (Anexos), verificou-se que a partir dos 32 meses, o etanol havia se esgotado na fonte. A massa total de etanol aos 32 meses era apenas 79 gramas. Observando-se a Figura 5.2, verifica-se que durante o período da permanência do etanol na área monitorada (1 a 32 meses), até 23 meses em todos os tempos monitorados, a maior parte da massa se situava na região da fonte. Somente aos 32 meses, quando a massa na fonte havia se esgotado, a massa residual se encontrava na região Jusante 1.

Como a região da fonte é subdividida em seção superior e inferior conforme esquema apresentado na Figura 5.1, entendeu-se como relevante verificar se o etanol se localizou predominantemente na seção superior ou inferior dessa região. Assim, conforme é destacada na Figura 5.3, é possível ainda constatar que a massa do etanol ao longo do período monitorado se localizou preponderantemente na seção superior da área monitorada (níveis 1, 2 e 2,5 metros) da região da fonte, assim como da região jusante 1 (Figura 5.4).

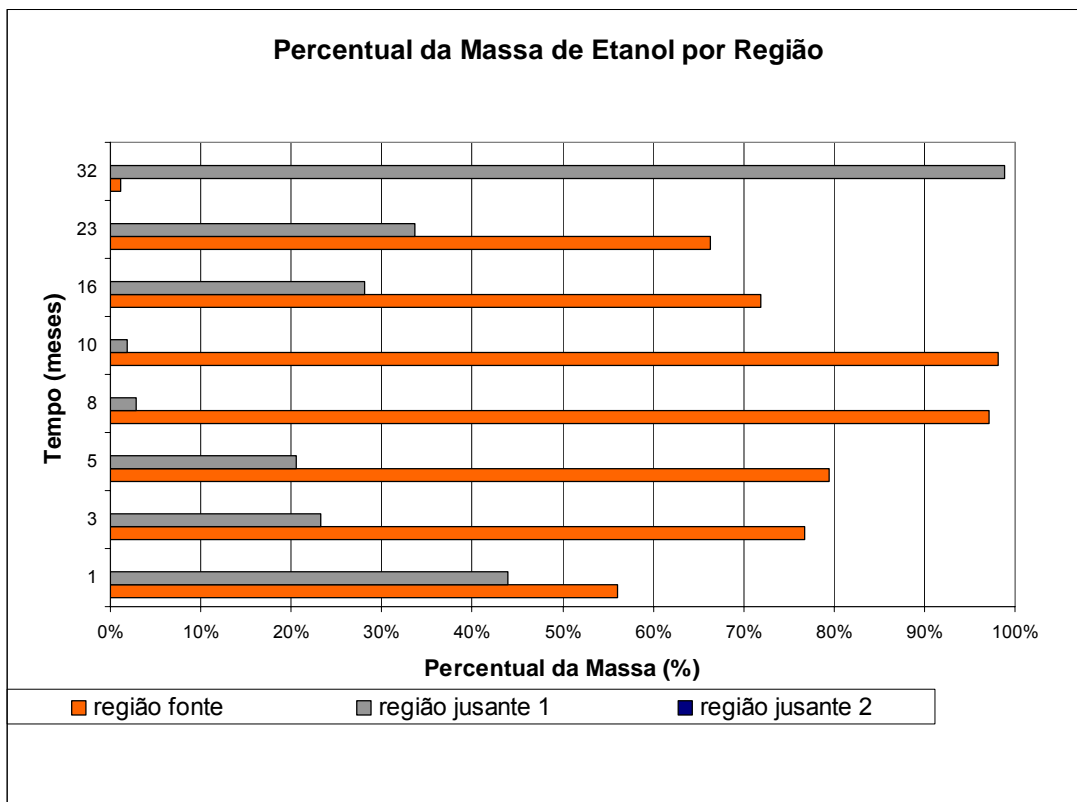


Figura 5.2 – representação do percentual da massa de etanol por região monitorada.

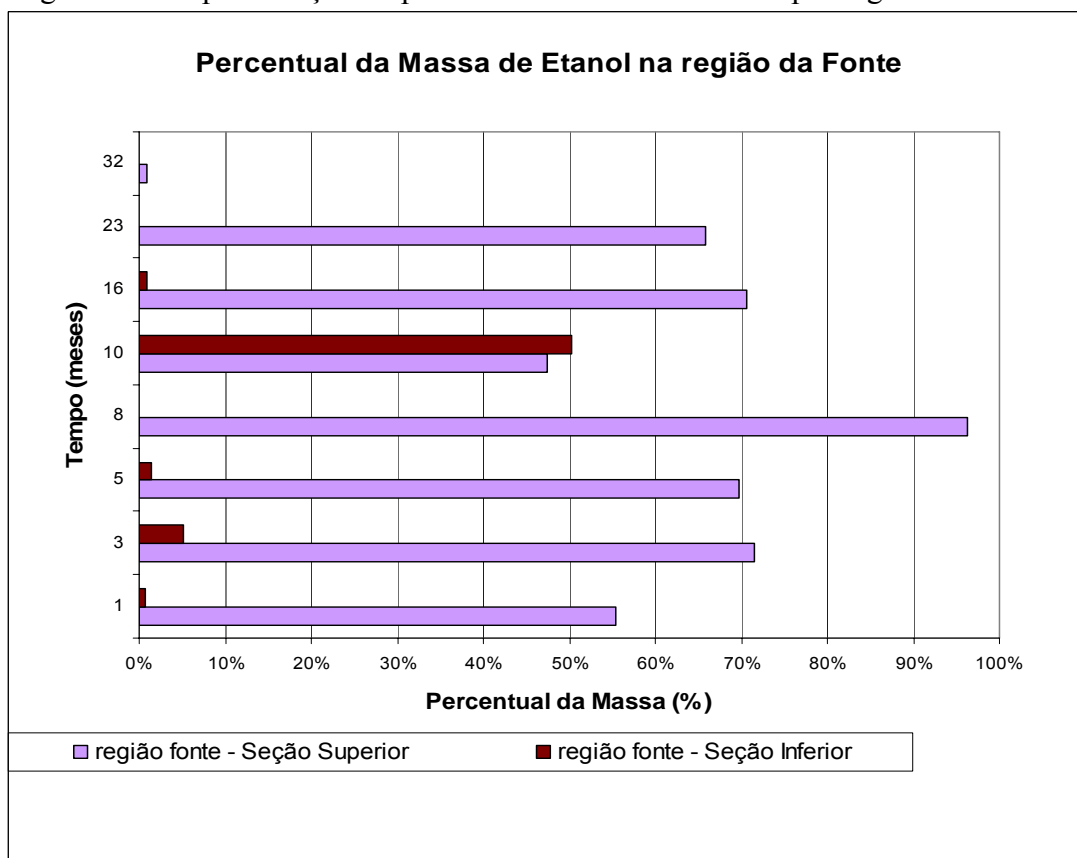


Figura 5.3 - representação do percentual da massa de etanol na região da fonte.

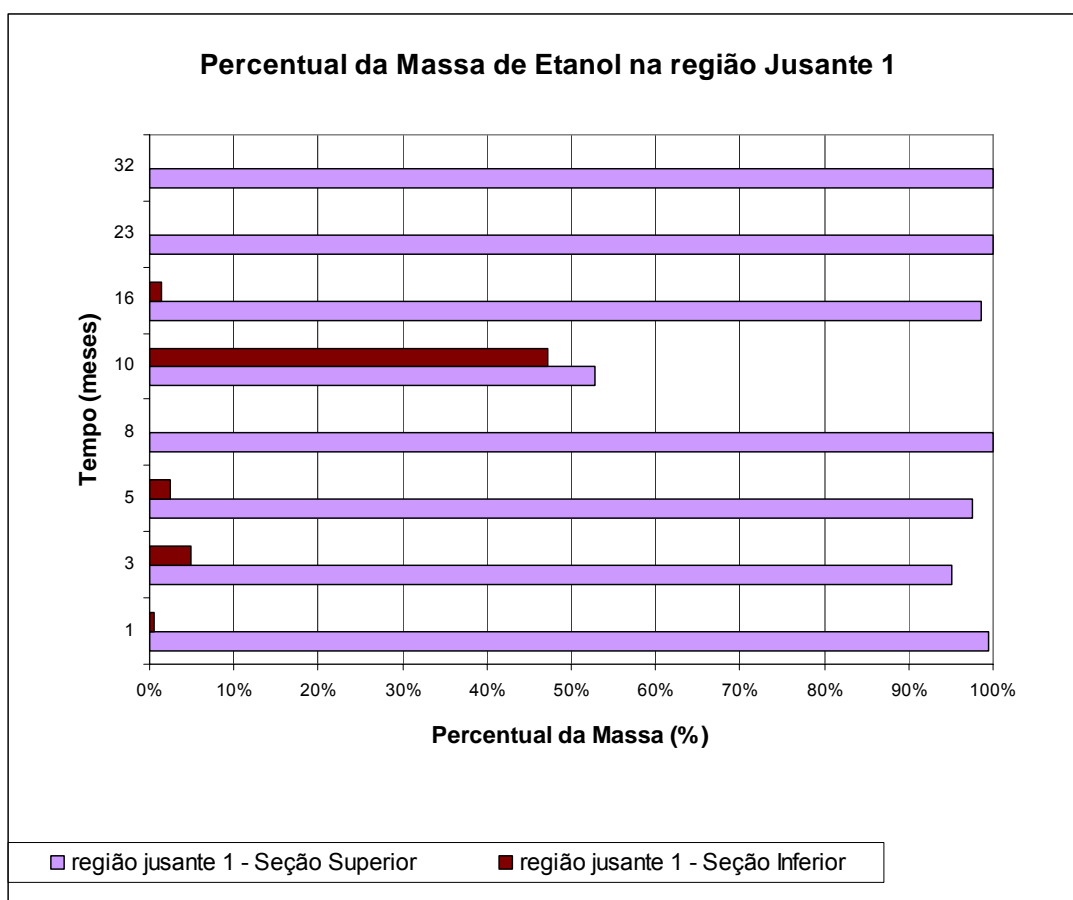


Figura 5.4 - representação do percentual da massa de etanol na região Jusante 1.

5.2.2 BTEX

A Tabela 8.1 (Anexo) e Figura 5.5 apresenta a representação da relação de massa dos compostos BTEX de cada região sobre a massa total ao longo do tempo. Na avaliação dos compostos BTEX, verifica-se que entre 1 a 23 meses, sua massa se localiza predominantemente na região da fonte. A partir dos 23 meses, ocorre o espalhamento dos compostos BTEX para as regiões à jusante 1 e à jusante 2. Essa ocorrência pode estar vinculada tanto ao processo de co-solvência relativa ao aumento de solubilidade desses compostos devido à presença do etanol, e assim, o aumento do comprimento das plumas de BTEX, como também pelo fato desses compostos não estarem sendo biodegradados devido à presença do etanol, que é o substrato preferencial dos microrganismos.

Após o esgotamento do etanol na fonte aos 32 meses, verifica-se que ocorre a diminuição do percentual dos compostos BTEX tanto na região à jusante 1 (central), como à jusante 2 (extrema), como visto nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente. O percentual de compostos BTEX na fonte aumenta, significando que a migração da pluma BTEX se reduziu e a massa se concentra na fonte. A diminuição da massa presente nas regiões à jusante 1 e 2 significa que as plumas dos compostos BTEX estão se reduzindo, representando o processo de biodegradação. Segundo a Tabela 8.1, verificou-se que até os 32 meses, período de permanência do etanol na área, a massa dos compostos BTEX só havia aumentado na fonte. Após este período a

massa começa a diminuir até os 101 meses, apresentando um residual igual a 10,89 gramas. Sendo que, destes 10,89 gramas, 85% está localizado na região da Fonte (Figura 5.6).

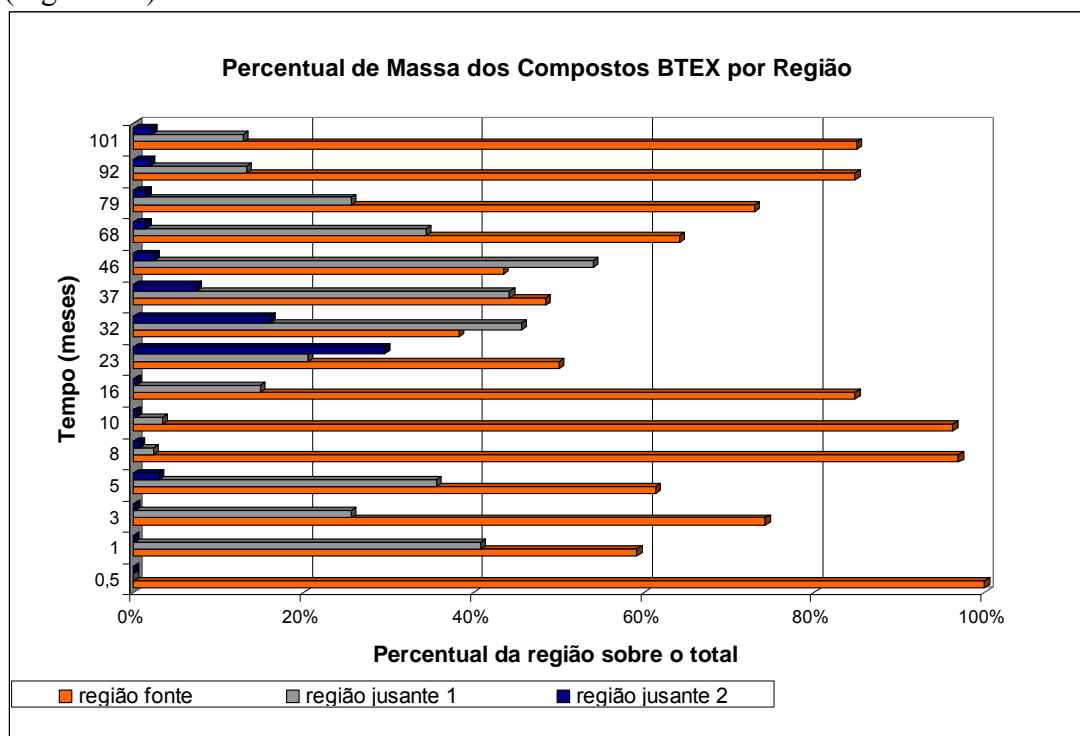


Figura 5.5 – representação do percentual da massa dos compostos BTEX por região monitorada.

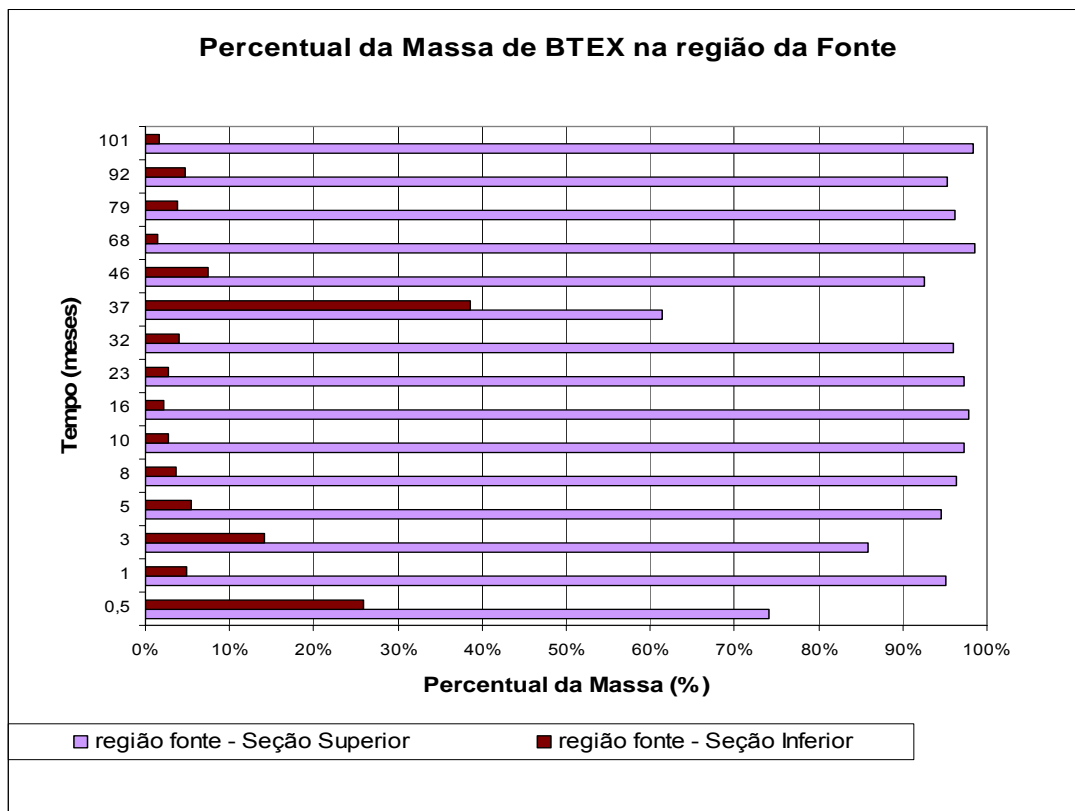


Figura 5.6 – representação do percentual da massa dos compostos BTEX na região da Fonte.

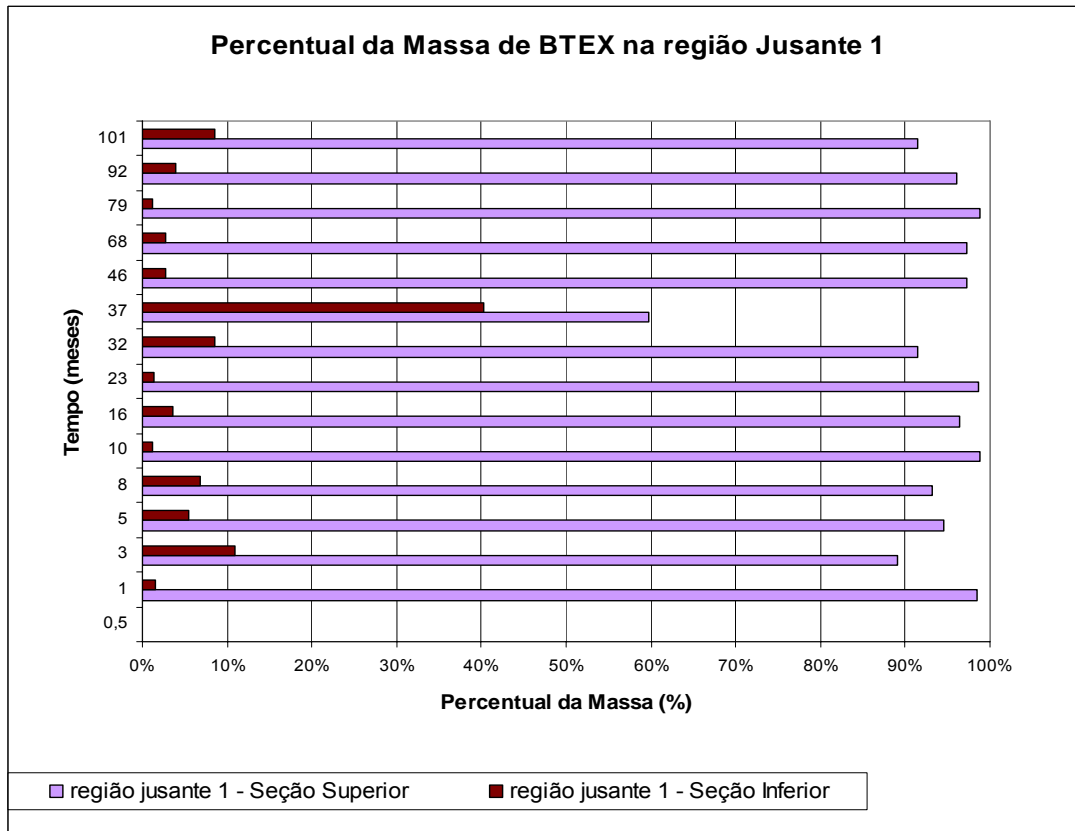


Figura 5.7 - representação do percentual da massa de BTEX na região Jusante 1.

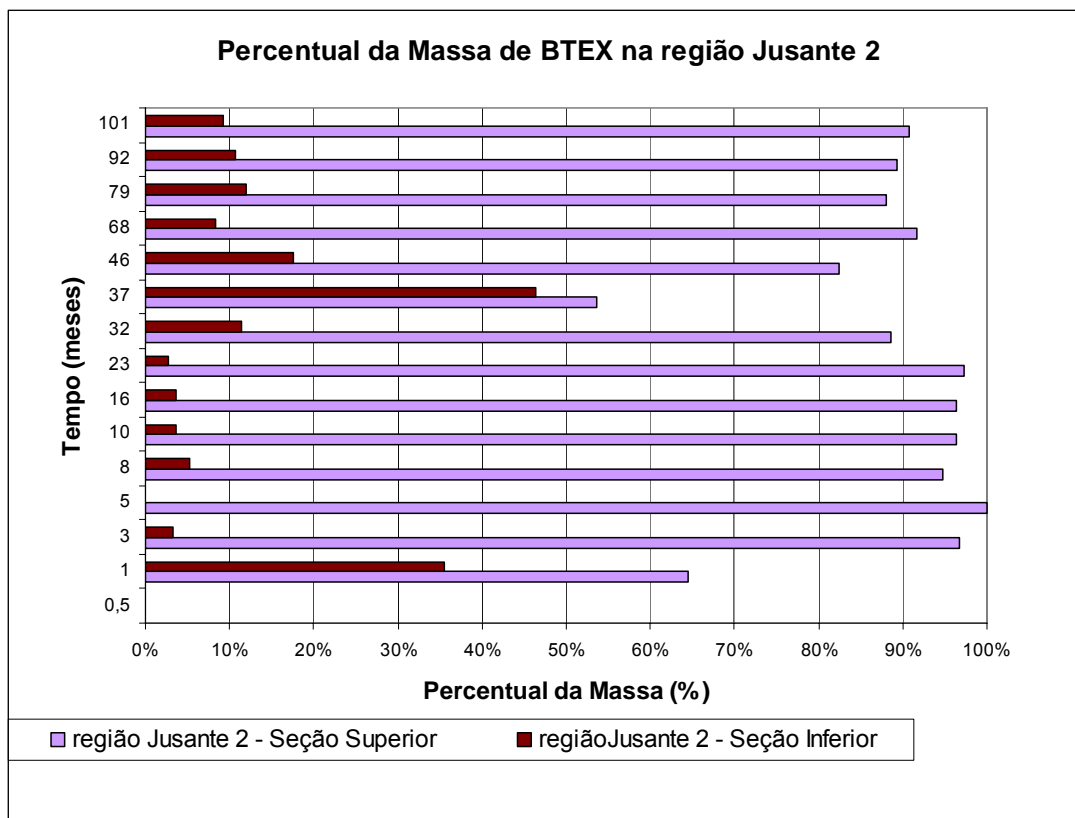


Figura 5.8 - representação do percentual da massa de BTEX na região Jusante 2.

5.2.3 Localização dos Doadores de Elétrons

Quanto à localização de massa dos BTEX entre a seção superior e inferior, a Figura 5.9 mostra que ela se localizou durante todo o período monitorado majoritariamente na seção superior da área monitorada (níveis 1, 2 e 2,5 metros). Assim, tanto para o Etanol, como para os compostos BTEX as áreas prioritárias para sua localização foram a seção superior da região da fonte, em primeiro lugar, apresentando em média 60% da massa total dos doadores de elétrons, e em segundo lugar a seção superior da região jusante 1, apresentando uma média de 25% da massa total de contaminantes (Figura 5.9).

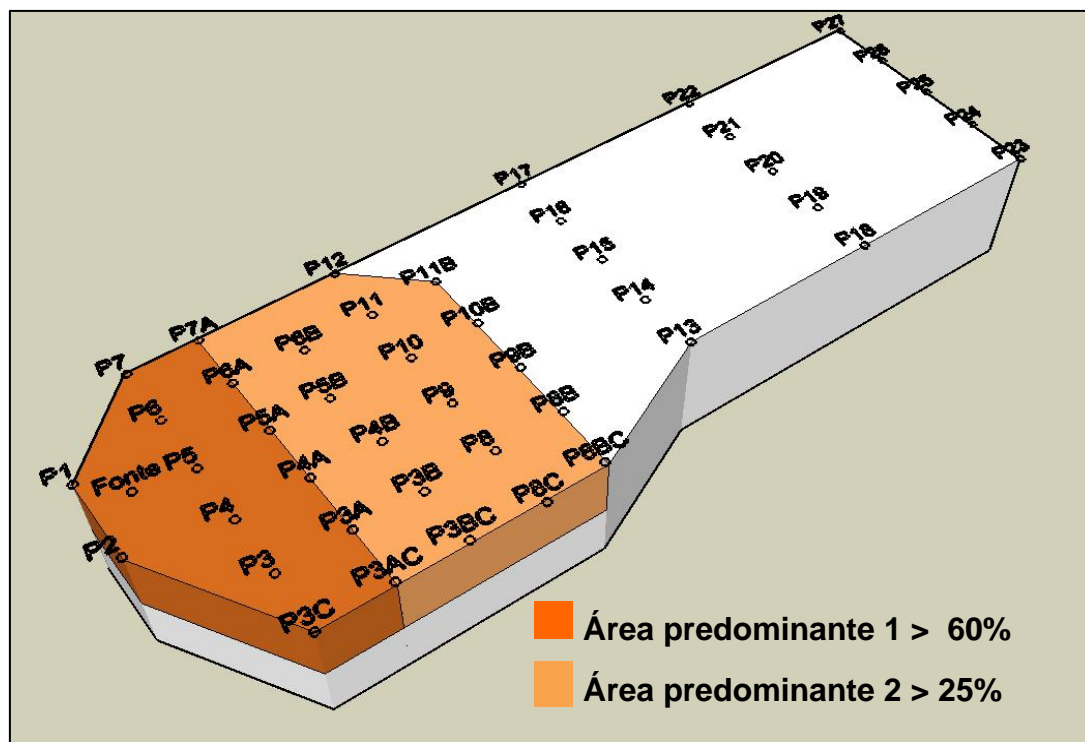


Figura 5.9 - representação espacial das principais regiões de localização dos BTEX e Etanol.

5.2.4 Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos

O monitoramento da área da Ressacada após a liberação dos contaminantes foi organizada para acompanhamento da migração dos compostos BTEX e etanol. Como nos primeiros meses de monitoramento a pluma dos contaminantes se localizava na região da fonte, não foram realizadas análises para receptores de elétrons e subprodutos fora da área onde se encontravam os contaminantes. Para os subprodutos metabólicos (metano e ferro), podemos assumir que eles eram inexistentes e não influenciam no cálculo da massa. Porém para o oxigênio dissolvido, que é um receptor de elétrons que será consumido ao longo do tempo, não há dados que possam subsidiar uma análise das regiões à jusante 1 e 2. Por isso, a avaliação da biodegradação aeróbia só será feita para a região da fonte. Para as regiões jusante 1 e 2, a análise feita será somente sobre a biodegradação anaeróbia, isto é, para o processo com a produção de subprodutos metabólicos.

5.2.4.1 Ferro (II)

A Figura 5.10 apresenta a representação da relação de massa do íon Ferro II de cada região sobre a massa total ao longo do tempo. Segundo a Tabela 8.5, verificou-se que até os 32 meses, a massa de Ferro (II) aumentou ao longo do tempo. Após esse período, houve produção de massa, mas em menor quantidade dado o esgotamento do etanol. Após os 32 meses, extinção do etanol, a produção de ferro (II) se deu devido à biodegradação dos compostos BTEX, mas com uma menor produção de massa do íon, devido à menor massa dos compostos BTEX no meio biodisponível e o processo lento de sua liberação. Enquanto a liberação do etanol é

quase espontânea e é completamente solúvel em água, a liberação dos compostos BTEX é vagarosa e são compostos pouco solúveis em água.

A produção do íon ferro (II) se deu na região da fonte (Figura 5.11), onde se localizava o etanol. No período de permanência do etanol no meio verificou-se uma variação na produção do ferro. Até 10 meses, a massa produzida de ferro se localiza predominantemente na fonte. A diminuição da produção do íon ferro na fonte a partir de 23 meses significa que houve diminuição no processo de ferro-redução e, a metanogênese passou a ser o processo de biodegradação que concomitantemente com a ferro-redução passou a ser responsável pela biodegradação do etanol. Com o completo esgotamento do etanol, houve diminuição de produção de ferro na fonte. A presença crescente do ferro nas regiões à jusante da fonte (1 e 2) ao longo do tempo foi devido ao transporte advectivo.

Quanto à localização de massa do Ferro (II) entre a seção superior e inferior, as Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 mostram que ele se localizou durante todo o período monitorado majoritariamente na seção superior da área monitorada (níveis 1, 2 e 2,5 metros), com exceção para a área da Fonte que aos 101 meses (coleta 16) apresentou a mesma massa do íon nas regiões superior e inferior.

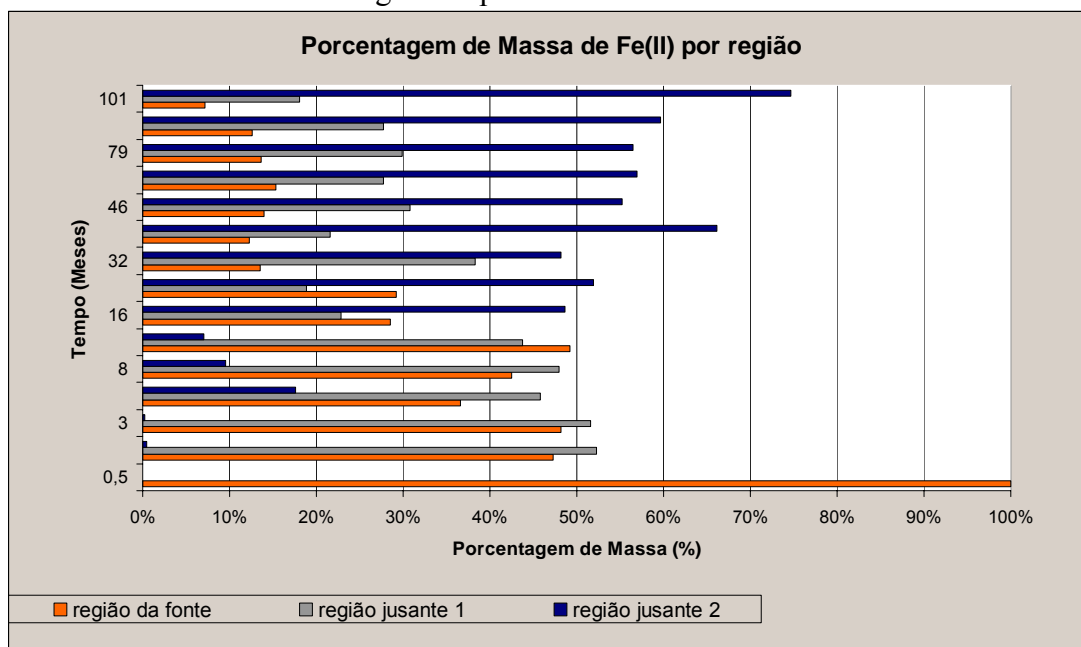


Figura 5.10 – representação do percentual da massa dos compostos Ferro por região monitorada.

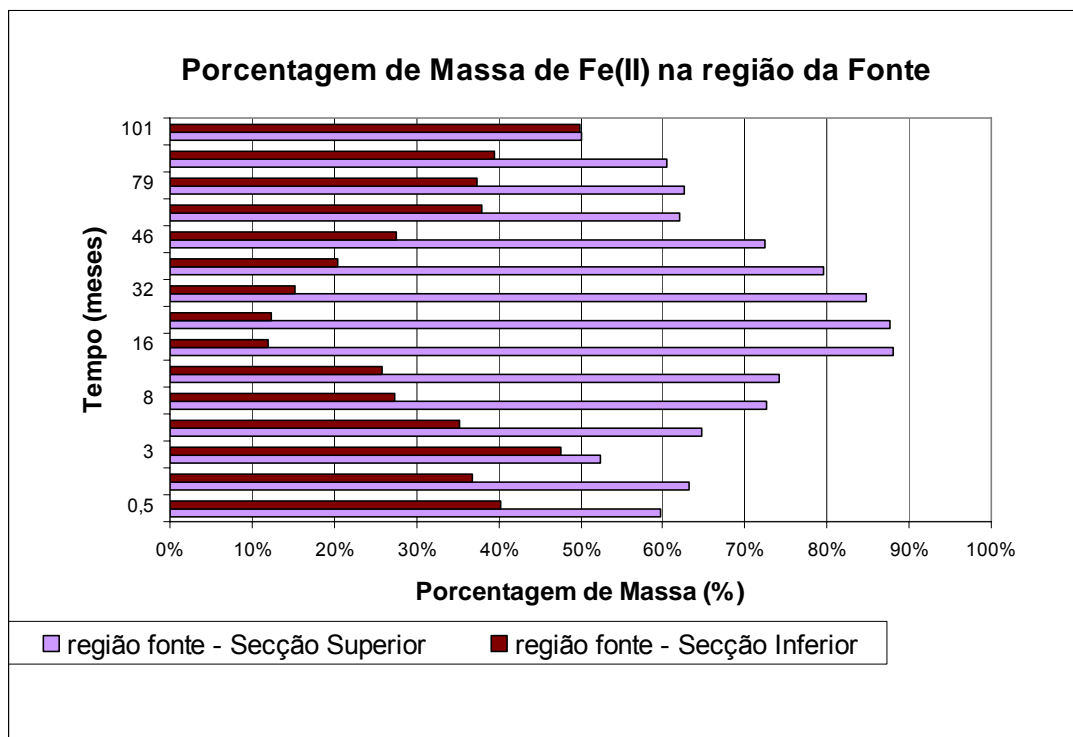


Figura 5.11 – representação do percentual da massa do íon Ferro(II) na região da Fonte.

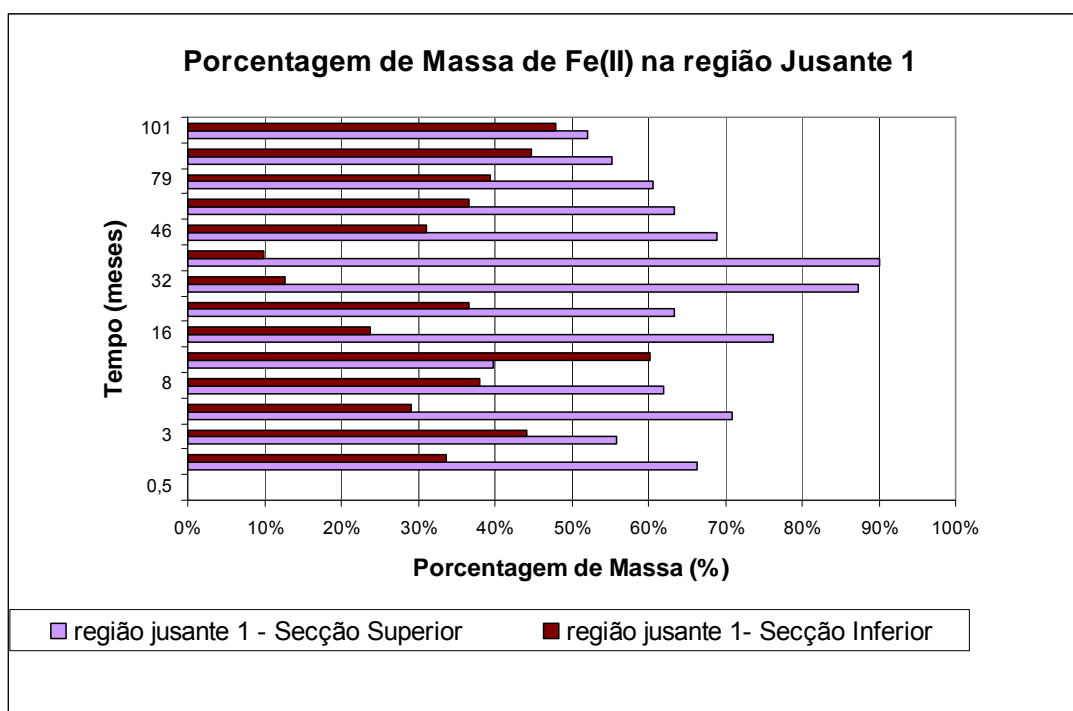


Figura 5.12 – representação do percentual da massa do íon Ferro (II) na região Jusante1.

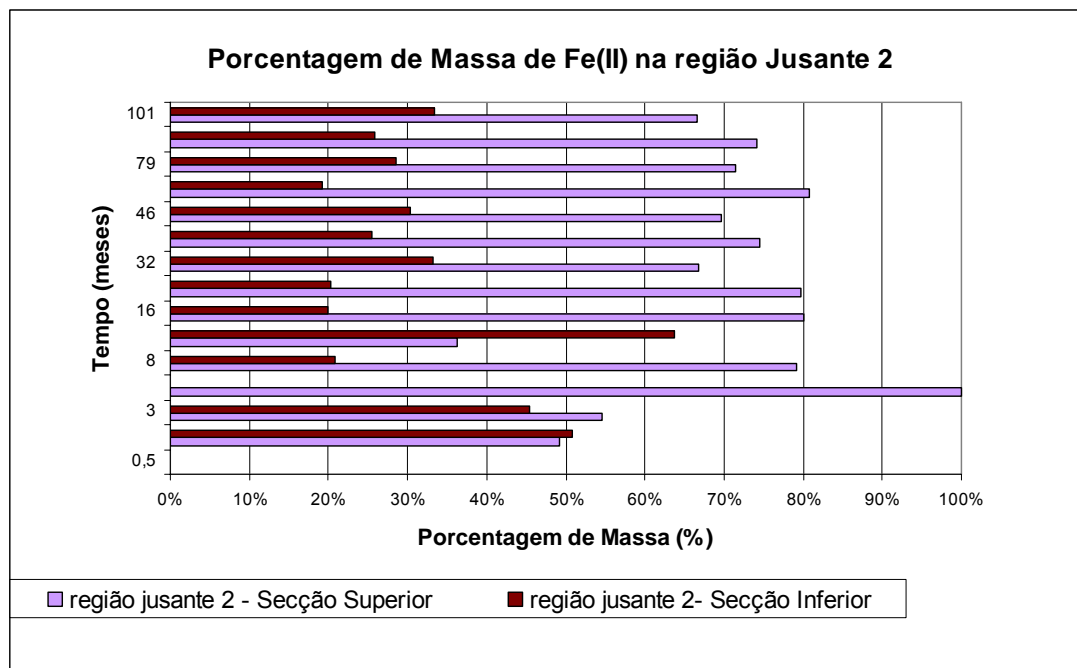


Figura 5.13 – representação do percentual da massa do íon Ferro (II) na região Jusante 2.

5.2.3.2 Metano

A Figura 5.14 apresenta a representação da relação de massa do Metano de cada região sobre a massa total ao longo do tempo. Segundo a Tabela 8.3 (anexo), verificou-se que a maior concentração encontrada de metano na área foi aos 32 meses, fato que pode ser explicado pela biodegradação do etanol. Após este período, a massa de metano encontrada se deu através dos processos de biodegradação dos BTEX.

O metano só passou a ser produzido a partir de 8 meses de monitoramento, sendo que somente a partir de 16 meses (Tabela 8.3) sua massa produzida passou a ser relevante. Até 32 meses, a massa de metano produzida era resultado principalmente da biodegradação do etanol, a partir dessa data, foi proveniente da biodegradação dos BTEX. Até 32 meses, a presença de metano nas regiões a jusante da fonte (1 e 2) não se explica pela presença do etanol nessas regiões, já que esse composto não atingiu a região da fonte à jusante 2 e a região jusante 1, com pouca significância. Assim, o metano verificado nas regiões à jusante da fonte foi também resultado do processo advectivo. A partir de 32, o metano produzido é justificado pela biodegradação dos compostos BTEX. A sua localização nos regiões à jusante da fonte (1 e 2) tampouco podem ser justificadas pela presença dos compostos BTEX nessas regiões. Os compostos BTEX atingiram, conforme Tabela 8.1 e Figuras 5.7 e 5.8, as regiões à jusante da fonte (1 e 2), mas a massa de metano presente nessas regiões não é equivalente às massas dos compostos BTEX nessas regiões. As massas dos compostos BTEX nessas regiões foram muito reduzidas para justificar a massa de metano presente. Assim, a presença de metano nas regiões à jusante da fonte também podem ser justificadas pelo transporte advectivo.

Quanto à localização de massa do Metano entre a seção superior e inferior, as Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 mostram que ele se localizou durante todo o período

monitorado majoritariamente na seção superior da área monitorada (níveis 1; 2 e 2,5).

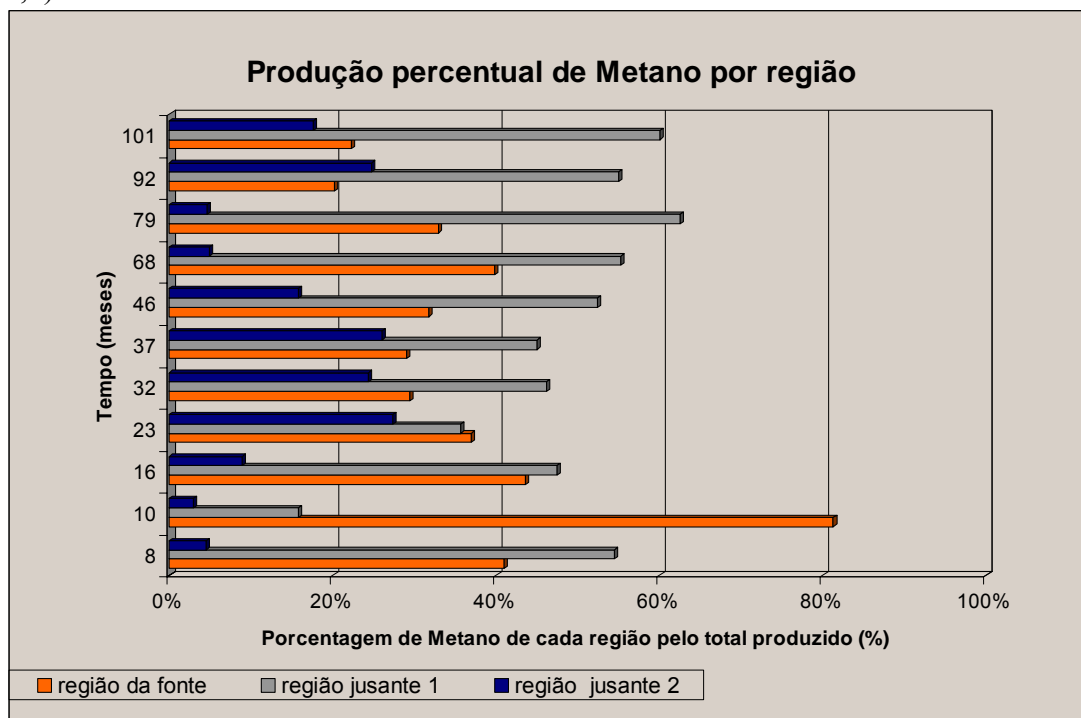


Figura 5.14 – representação do percentual da massa do Metano por região monitorada.

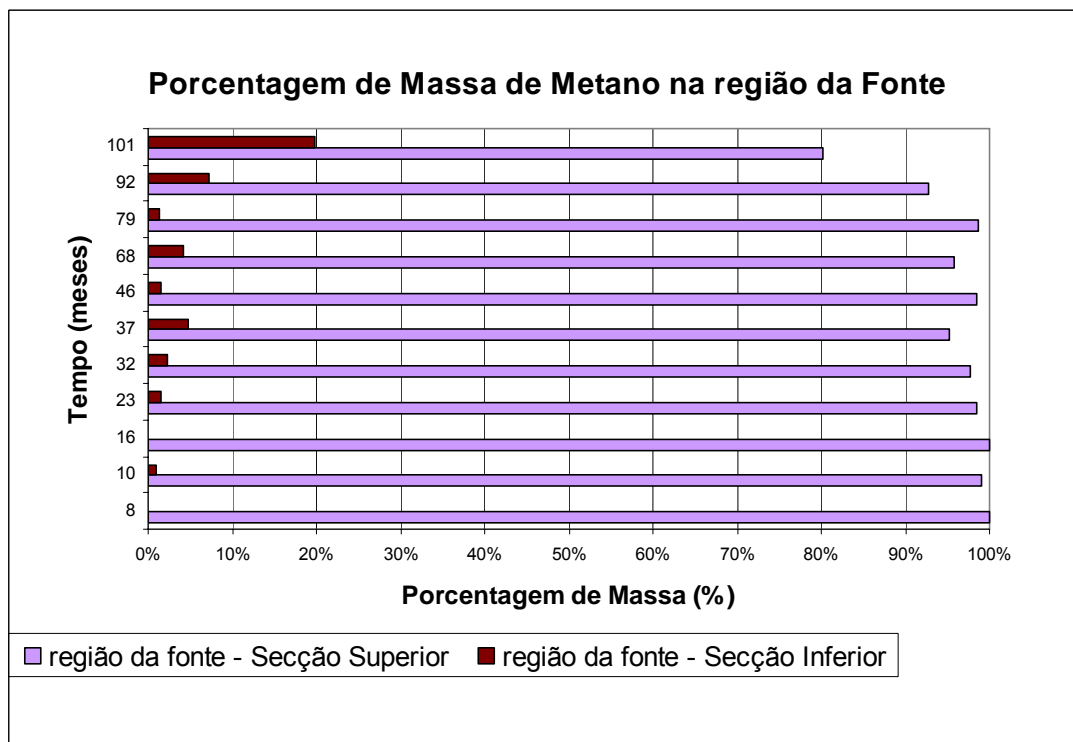


Figura 5.15 – representação do percentual da massa de Metano na região da Fonte.

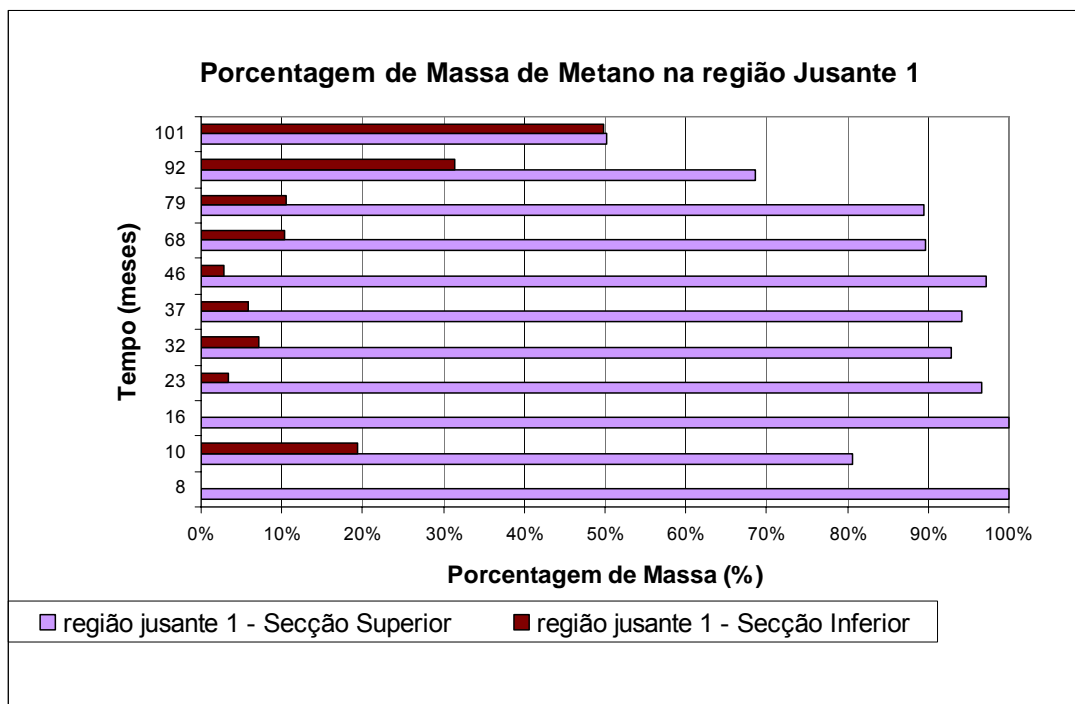


Figura 5.16 – representação do percentual da massa de Metano na região Jusante 1.

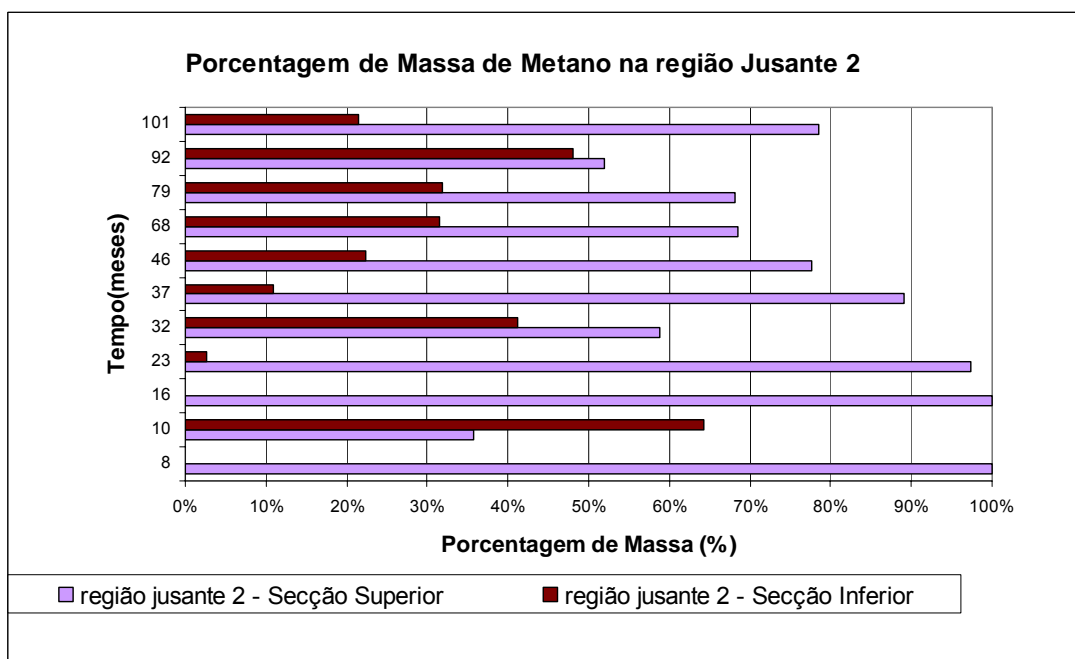


Figura 5.17 – representação do percentual da massa de Metano na região Jusante 2.

5.2.3.3 Acetato

O acetato é resultado das reações de biodegradação fermentativas dos BTEX, como também pode ser produzido através da biodegradação anaeróbia do etanol.

A Figura 5.18 apresenta a representação da relação de massa do Acetato de cada região sobre a massa total ao longo do tempo. Presente majoritariamente na região jusante 1 até os 37 meses, após esse período, a partir dos 46 meses esteve mais

presente na região jusante 2, mas sua presença nessa área não se explica pela biodegradação dos contaminantes e sim pelo transporte advectivo.

Segundo a Tabela 8.4, verificou-se que até os 32 meses a massa de acetato aumentou ao longo do tempo (biodegradação etanol). Após esse período (esgotamento do etanol), a produção de acetato vai continuar mas em menor quantidade devido à biodegradação dos BTEX.

Quanto à localização de massa do Acetato entre a seção superior e inferior, as Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram que ele se localizou durante todo o período monitorado majoritariamente na seção superior da área monitorada (níveis 1, 2 e 2,5 metros).

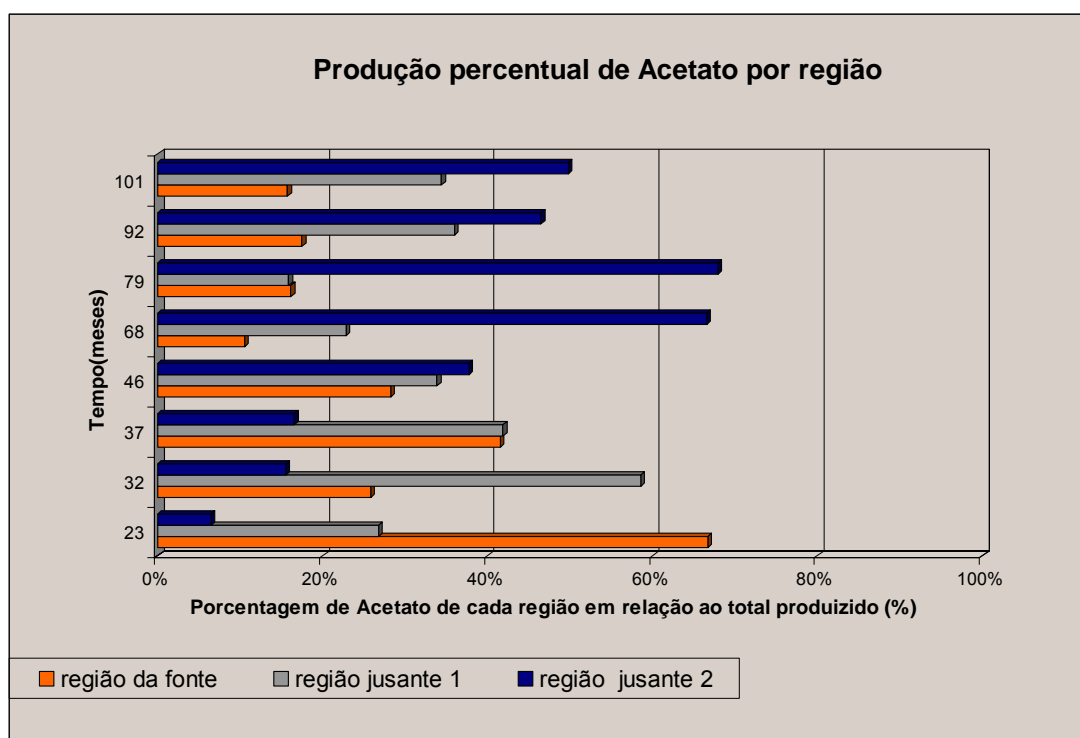


Figura 5.18 – representação do percentual da massa do Acetato por região monitorada.

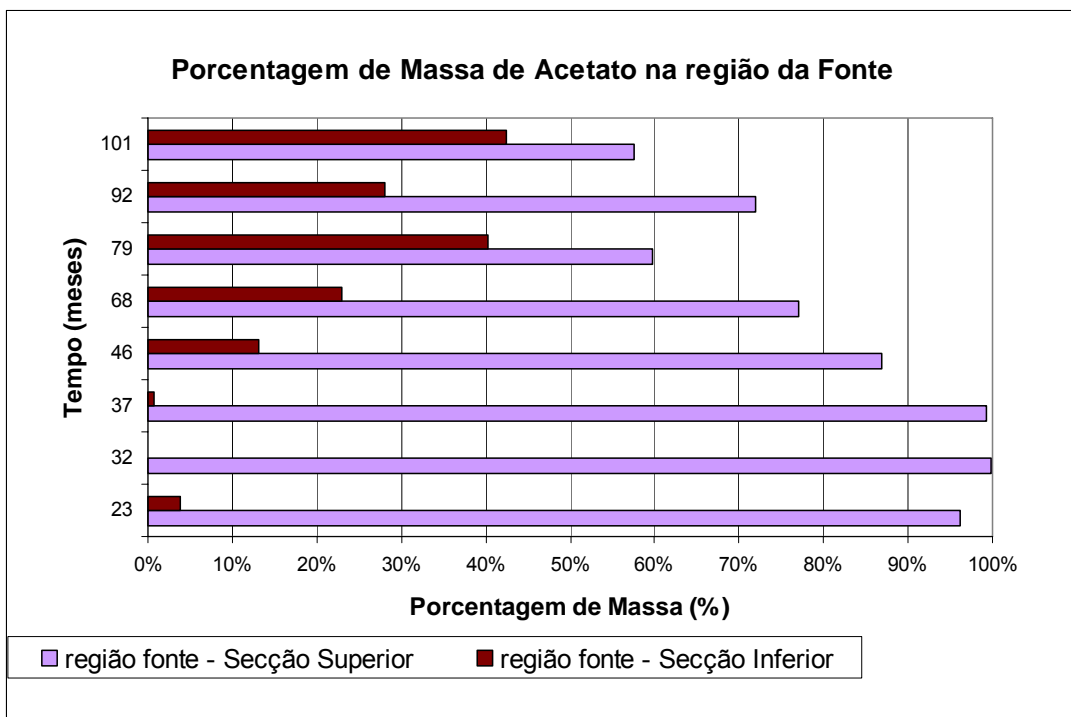


Figura 5.19 – representação do percentual da massa do Acetato na região da Fonte.

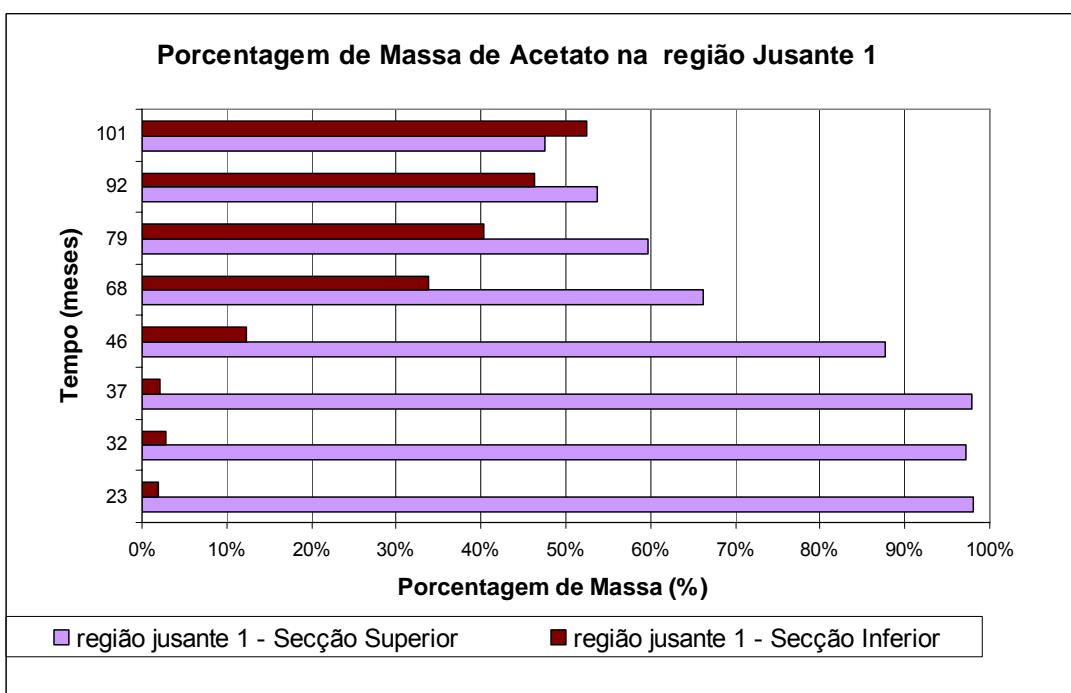


Figura 5.20 – representação do percentual da massa do Acetato na região Jusante 1.

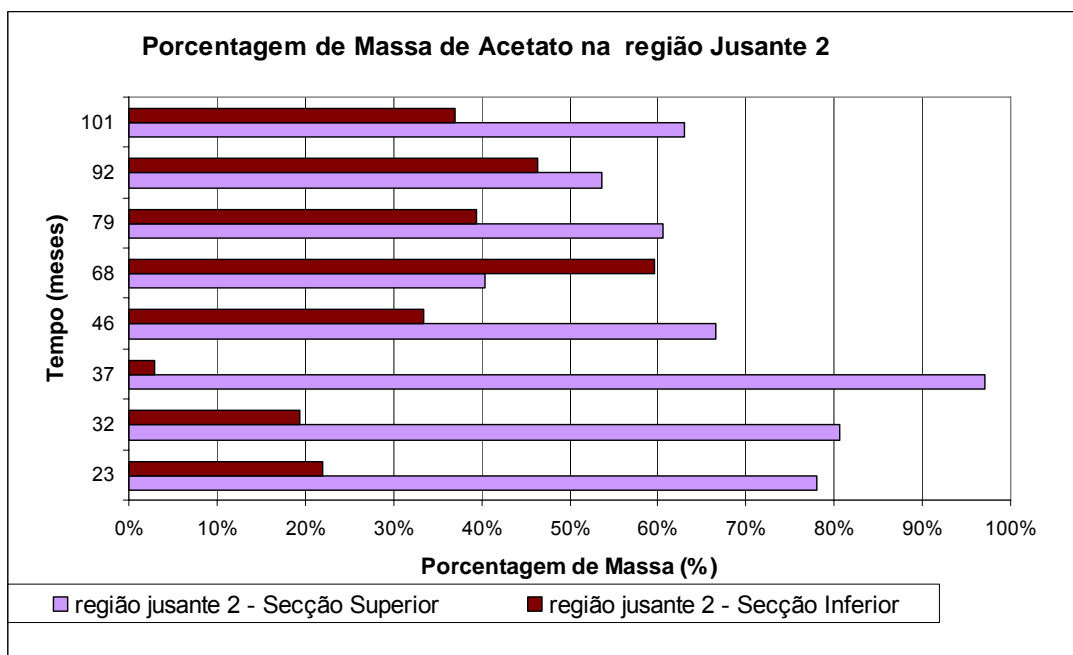


Figura 5.21 – representação do percentual da massa do Acetato na região Jusante 2.

5.3 Análises das Zonas Biorreativas – Processos Predominantes

5.3.1 Região da Fonte

Conforme visto anteriormente, o etanol localizou-se predominantemente na região da fonte, estando presente até os 32 meses após a contaminação. Após este período restava apenas seu residual correspondente a 79 gramas, e que esteve presente na região Jusante 1.

Já os compostos BTEX sofreram um processo de avanço da pluma verificado pela diminuição percentual de massa na região da fonte entre 10 e 32 meses (Figura 5.22), isso se deve ao efeito da co-solvência provocado pela presença do etanol na área. Após esse período, a pluma se retrai, devido a sua biodegradação e a liberação dos compostos na fonte continua aumentando, estes dois fatos justificam o aumento da massa percentual na fonte. Destaca-se que a massa total diminui a partir de 32 meses, como representado na Figura 5.24.

Através da análise de massa ao longo do tempo dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, pudemos observar, segundo Figura 5.23, que entre 0 e 5 meses, houve predominância da biodegradação aeróbia, já que a massa de ferro presente no meio era muito reduzida e não foi considerada. Após 5 meses, a biodegradação aeróbia é reduzida, e inicia-se a ferro-redução, com aumento de massa na fonte até 32 meses. A acetogênese e metanogênese iniciam-se aos 16 meses, ocorrendo concomitantemente com a ferro-redução até 32 meses. A partir de 32 meses, a metanogênese é o processo predominante.

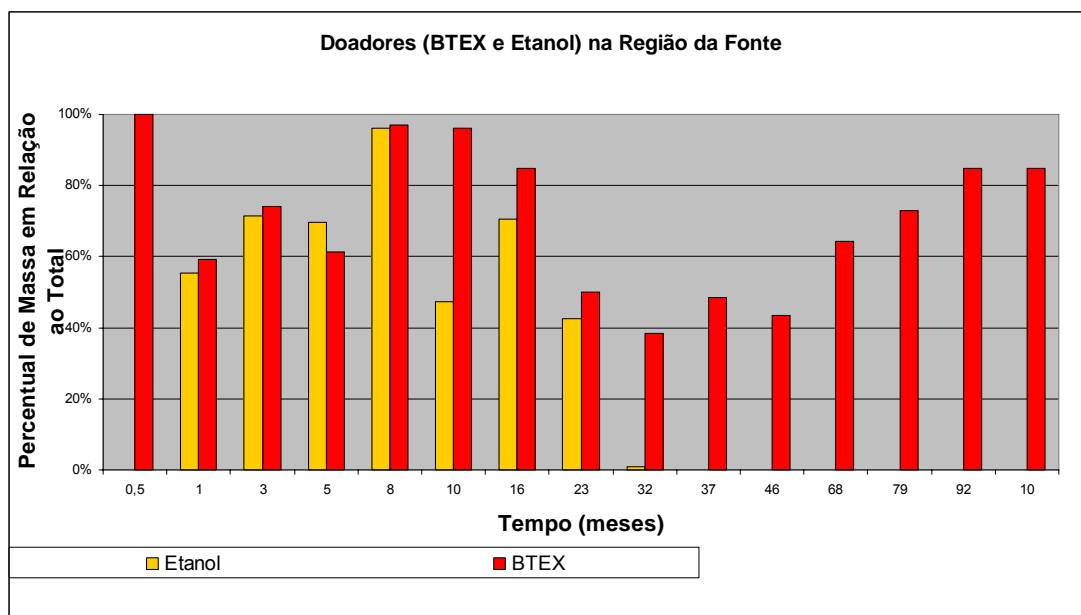


Figura 5.22 – Percentual de massa dos doadores de elétrons na região da Fonte.

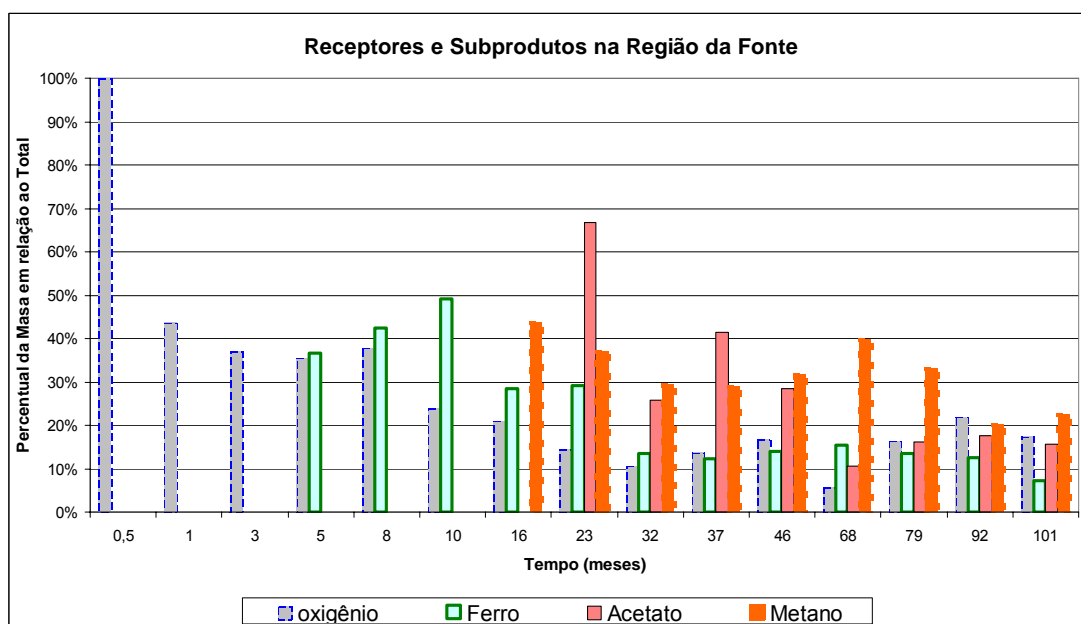
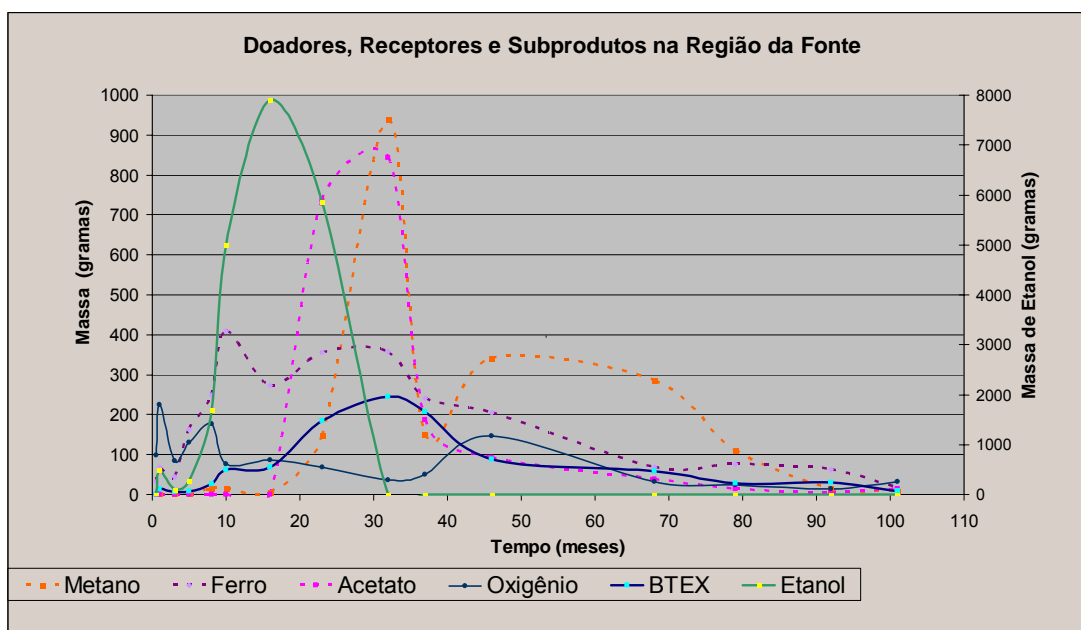


Figura 5.23 – Percentual de massa dos receptores de elétrons e subprodutos na região da Fonte.



5.24 – Massa dos doadores de elétrons, receptores e subprodutos metabólicos na região da Fonte.

5.3.2 Região Jusante 1

Através da análise da Figura 5.25, pudemos observar a presença do residual de etanol até os 46 meses, explicando a presença dos subprodutos metabólicos encontrados na região até este momento. Após os 46 meses, verificamos a diminuição do percentual de massa dos compostos BTEX na área, o que corresponde à retração da pluma de contaminação devido à ação da biodegradação destes compostos. Devido aos processos de biodegradação dos BTEX, a produção de subprodutos metabólicos continua acontecendo, mas em menor quantidade.

Quanto à massa encontrada dos subprodutos metabólicos na Região Jusante 1 (Figura 5.27), não é explicada somente pelas reações biodegradativas, mas também à ação do transporte advectivo.

Segundo Figura 5.26, verificamos que até os 23 meses, a ferro-redução foi o processo predominante. Após este período, a acetogênese e a metanogênese tornam-se os processos predominantes.

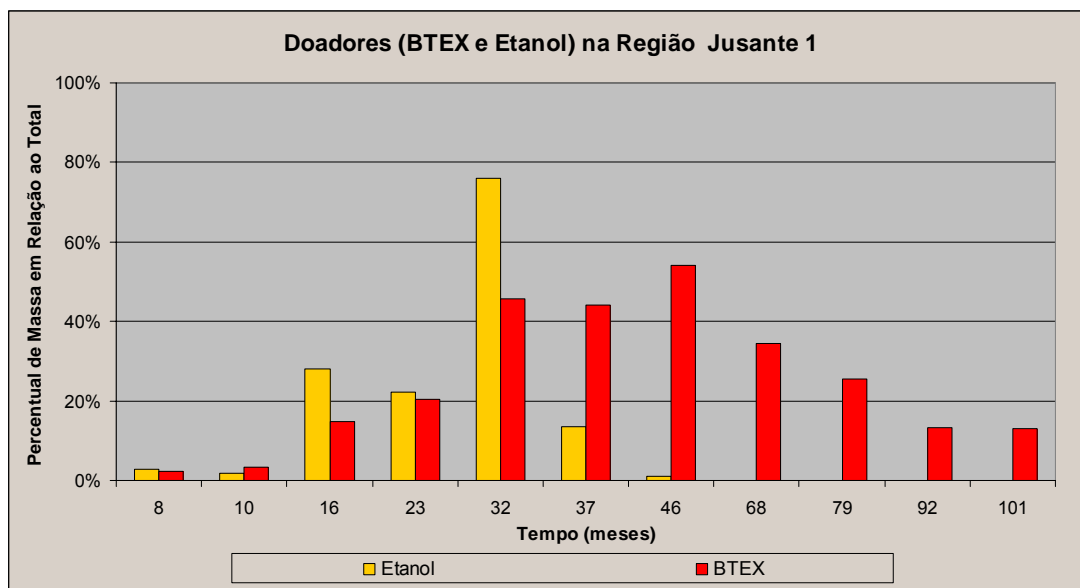


Figura 5.25 – Percentual de massa dos doadores de elétrons na região Jusante 1.

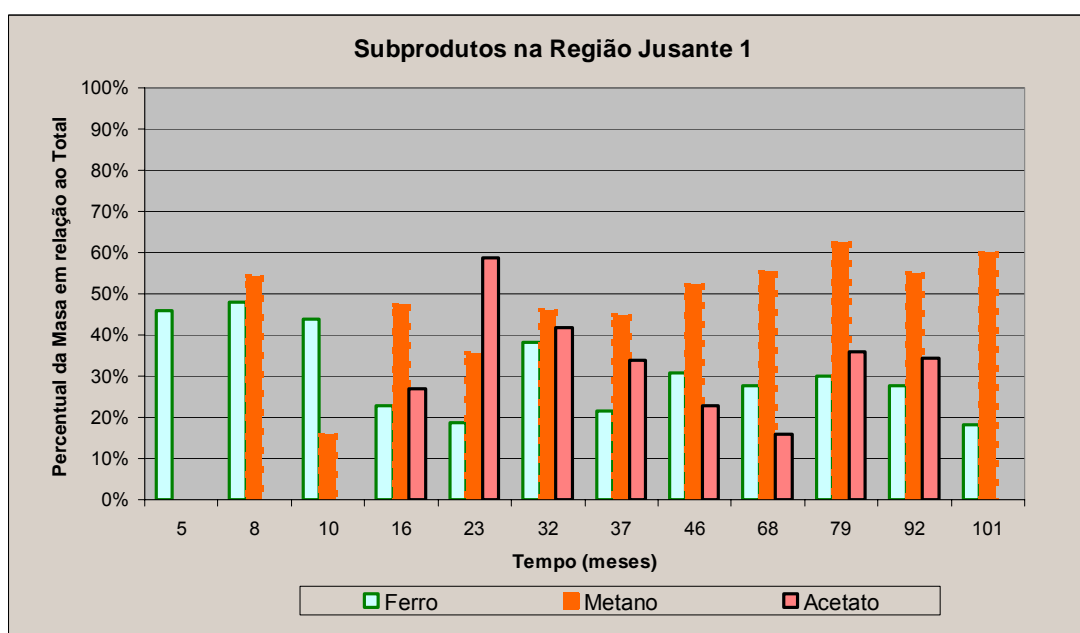
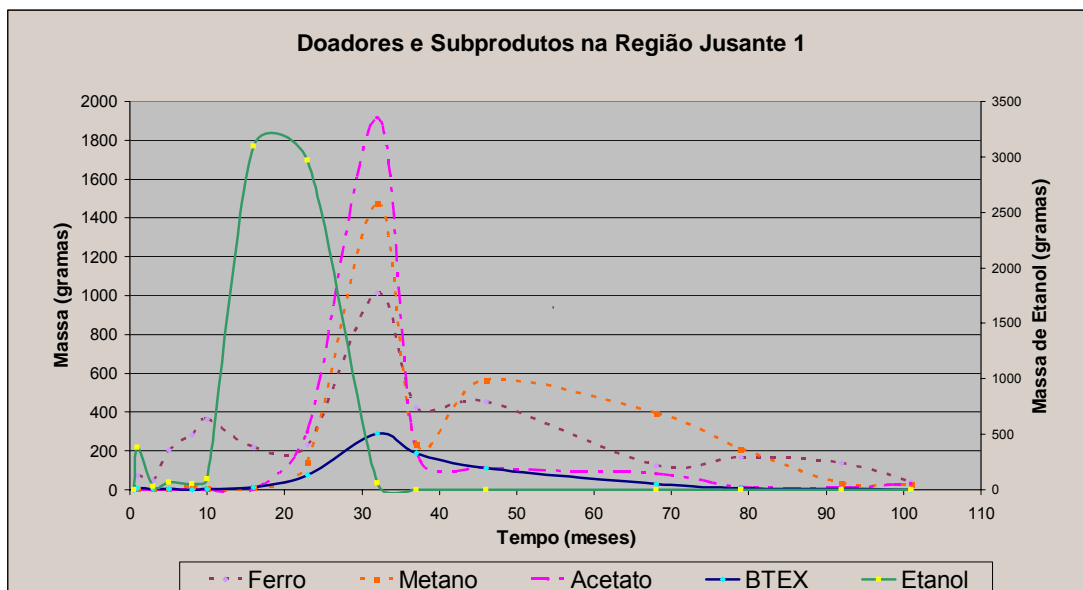


Figura 5.26 – Percentual de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na região Jusante 1.



5.27 – Massa dos doadores de elétrons e subprodutos metabólicos na região Jusante 1.

5.3.3 Região Jusante 2

Segundo Figura 5.28, verificamos que o etanol não atingiu a região Jusante 2. Portanto, devido a análise de massa entre os compostos BTEX presentes e os subprodutos metabólicos encontrados (Figura 5.30), constatamos que estes, estão presentes nesta região, principalmente devido ao transporte advectivo. Porém, a biodegradação dos compostos BTEX ainda ocorre, ocasionando a retração da pluma de contaminação e conseqüentemente a sua diminuição de massa (Figura 5.30).

Durante todo o período monitorado, o Fe(II) foi o composto que apresentou maior massa na região (Figura 5.29 e Tabelas 8.3 a 8.6)

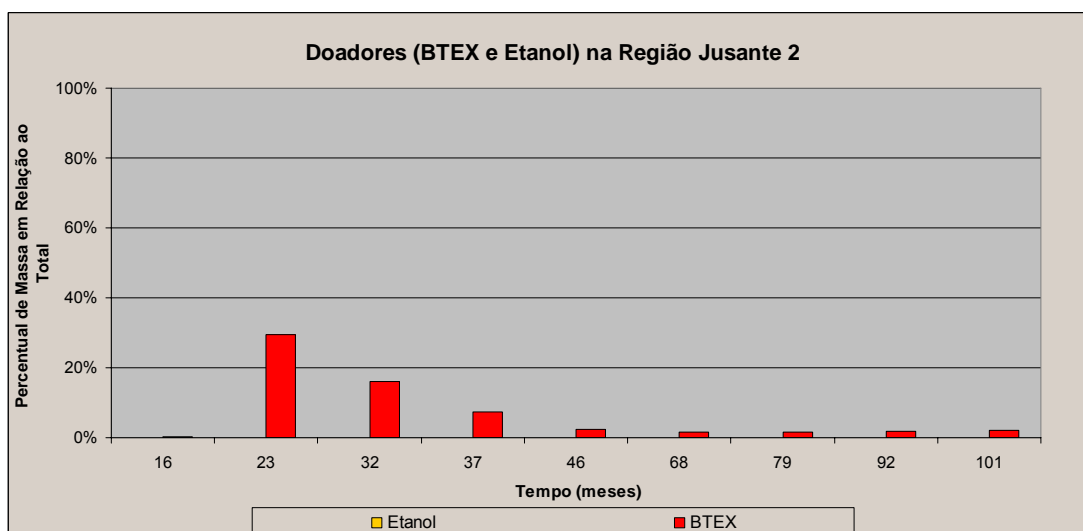


Figura 5.28 – Percentual de massa dos doadores de elétrons na região Jusante 2.

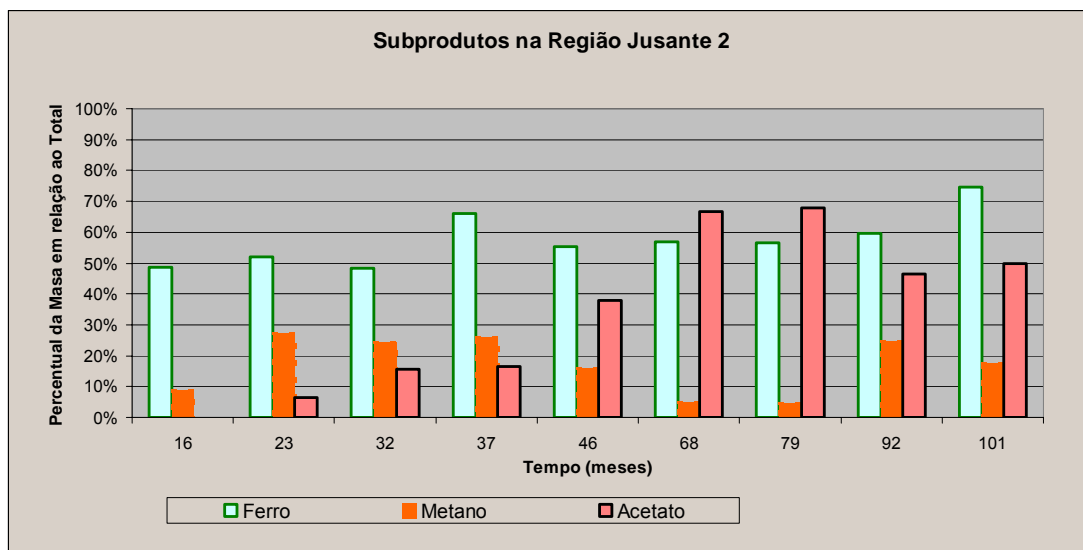


Figura 5.29 – Percentual de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na região Jusante 2.

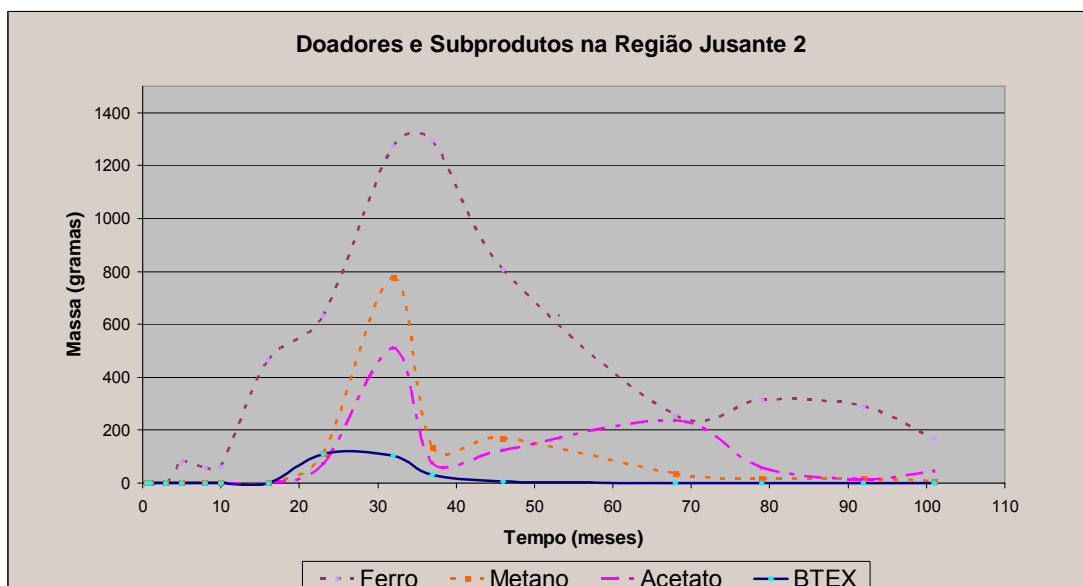


Figura 5.30 – Massa dos doadores de elétrons e subprodutos metabólicos na região Jusante 2.

6. CONCLUSÃO

A partir de um experimento de campo com liberação de 100 litros de gasolina comercial brasileira com 24% de etanol na Fazenda da Ressacada, Florianópolis (SC), UFSC, Brasil foi analisada a formação de zonas biorreativas durante a biodegradação do etanol e compostos BTEX. Considerando-se que o etanol é o substrato preferencial e o seu esgotamento na fonte se deu aos 32 meses, os receptores e subprodutos metabólicos utilizados e formados, até esse período, foram devido à sua biodegradação. Após 32 meses, as zonas biorreativas foram então responsáveis pela biodegradação dos BTEX. A área monitorada foi dividida em 3 regiões: fonte, jusante 1 e jusante 2, destacando-se ainda a profundidade por meio de

2 seções, superior e inferior. Por meio do cálculo percentual de massa dos substratos (BTEX e etanol) e receptores de elétrons foram determinadas as zonas biorreativas onde ocorreram os processos de biodegradação. As zonas biorreativas predominantes se situaram na região da fonte de contaminação e na seção superior, correspondente aos níveis verticais 1,0; 2,0 e 2,5 metros de profundidade. Na região jusante 1 foram constatadas outras zonas biorreativas, porém de importância secundária.

Para a zona biorreativa predominante (região da fonte), durante todo o período monitorado ocorreram fases distintas de biodegradação (Figura 6.1), nas quais, foram observados os processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia. Nesta zona biorreativa, a biodegradação aeróbia foi predominante apenas nos primeiros 5 meses de contaminação, sendo que após este período, iniciou-se o processo de ferro-redução que predominou até 16 meses. Entre 16 e 32 meses, ocorreu a concomitância entre a ferro-redução, acetogênese e metanogênese. Após este período a metanogênese tornou-se predominantes.

A formação das zonas biorreativas é um indicativo da ação de microorganismos e da formação de uma biomassa responsável pela biodegradação do etanol e a posterior biodegradação dos compostos BTEX.

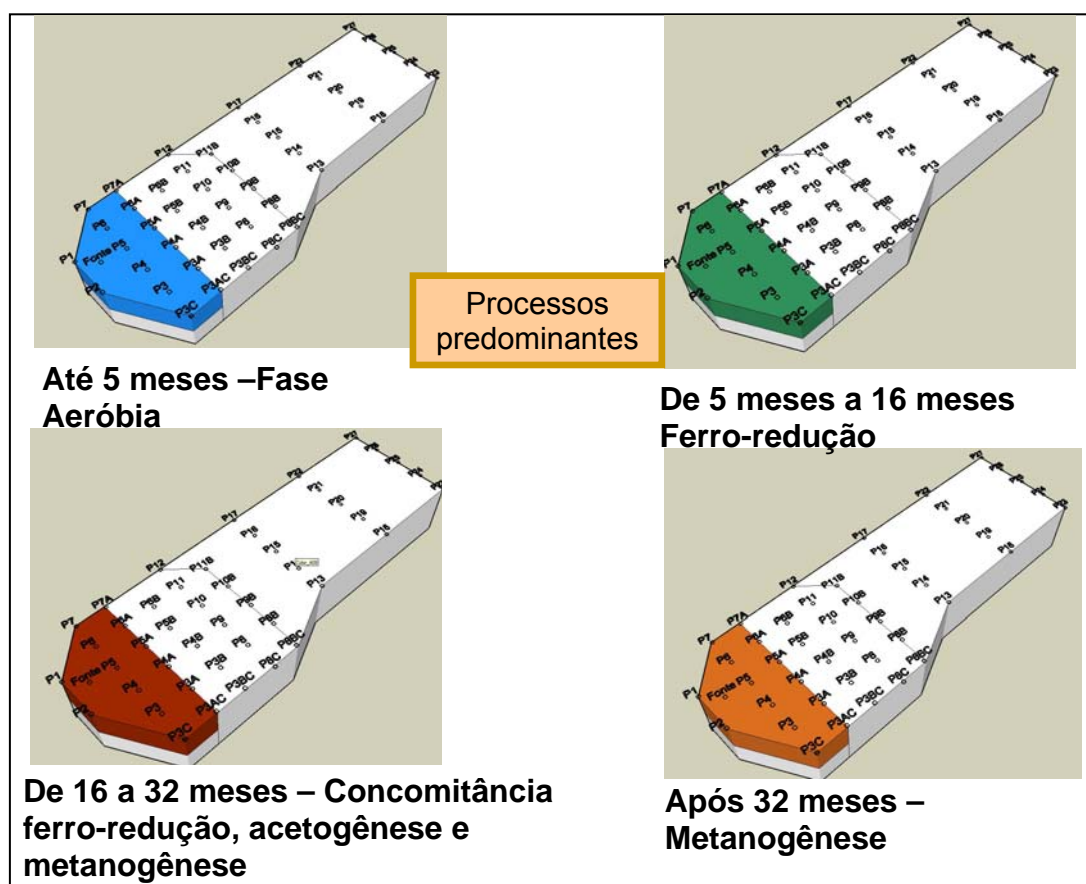


Figura 6.1 - Representação dos processos e localização predominante na zona biorreativa

7. BIBLIOGRAFIA

ABRAMS, R.; LOAGUE, K. A compartmentalized solute transport model for redox zones in contaminant aquifers, 2. Field scale simulations, **Water Resources Research**, v. 36, n.8., 2015-2029, 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2004**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_estat.asp#> Acesso em: 02 de outubro 2005.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological Profiles. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html> Acesso em Fevereiro de 2008.

ALEXANDER, M. **Biodegradation and Bioremediation**. Academic Press, San Diego, California, 302 p., 1994.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th Edition, Washington, DC, 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria ministerial no.51, de 22 de fevereiro de 2006. Fixa em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a portaria no 554, de 27 de maio de 2003 **Lex: DOU de 23.02.2006**. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: setembro 2006.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria Municipal n. 518, de 25 de março de 2004. **Lex: DOU 26/03/2004, seção I, p 266**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9847.htm. Acesso em: 03 de janeiro de 2005.

BURROUGH, P.A. **Principles of geographical Information Systems for Land Resources Assessment**. Oxford (USA), 1986.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Uso das águas subterrâneas para o abastecimento público no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 1997, 48p.

CHAPELLE, F. H. **Groundwater microbiology & geochemistry**. New York, NY: J. Wiley & Sons, Inc. 424p. 1993.

CHICA-OLMO, M.; LUQUE –ESPINAR, J.A. Applications of the local estimation of probability distribution function in environmental sciences by kriging methods. **Inverse Problems**, v. 1, p. 25-36, 2002.

COATES, J. D.; E. J. P. PHILLIPS, D. J.; LONERGAN, H. JENTER, and D. LOVLEY. Isolation of *Geobacter* species from diverse sedimentary environments. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.62, p.1531–1536, 1996.

CORSEUIL, H.X.; HUNT, C.S.; SANTOS, R.C.F. The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation. **Water Research**, v.32, n.7, p.2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M. Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol amended gasoline. In: NATURAL ATTENUATION OF CHLORINATED PETROLEUM HYDROCARBONS, AND OTHER ORGANIC COMPOUNDS, 3., 1999, Battelle. **Conference proceedings from the fifth International In situ and On-site Bioremediation Symposium**. San Diego: Battelle Press, p. 135-140,1999.

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, 2004.

CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M. R., ROSARIO, M. **Natural attenuation rates of ethanol and BTEX compounds in groundwater contaminated with gasohol**. In: International Solid Waste Association, Istanbul, 2002.

COZZARELLI, I.M.; EGANHOUSE, R.P.; BAEDECKER, M.J. Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic-acids in anoxic groundwater environment. **Environmental geology and water sciences**, v. 16, n. 2, p. 135-141, sep./oct. 1990.

COZZARELLI I.B., BEKINS B.A., BAEDECKER M.J., AIKEN G.R., EGANHOUSE R.P., TUCCILLO M.E. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. **J. Contam. Hydrol.**, v.53: p.369–385, 2001;

DAVIS, Philip J. **Interpolation and approximation**, New York: Dover, 1975.

DAVIS G.B., BARBER C., POWER T.R., THIERRIN J., PATTERSON B.M., RAYNER J.L., WU Q. The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. **J. Contam.Hydrol.** v.36(3–4): p.265–290, 1999.

EDWARDS, E.A.; GRBIC'-GALIC', D. Anaerobic degradation of toluene and o-xylene by a methanogenic consortium. **Applied Environmental Microbiology**, v. 60, n. 1, p. 313–322, 1994.

EGGLESTON, J.R., ROJSTACZER, S.A., PEIRCE, J.J. Identification of hydraulic conductivity structure in sand and gravel aquifer: Cape Cod data set. **Water Resources Research**, v.32 (5), p. 1209– 1222, 1996.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Test Methods for evaluating solid waste physical/chemical methods**. SW-846. Office of solid Waste and Natural Technical Information Service (NTIS), May 1996, CD-ROM.

ESSAID, H.I.; COZZARELLI, I.M.; EGANHOUSE, R.P.; HERKELRATH, W.N.; BEKINS, B.A.; GEOFFREY, N.D. Inverse modeling of BTEX dissolution and biodegradation at the Bemidji, MN crude-oil spill site. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 67, p. 269-299, 2003.

FABBRI, P. Transmissivity in the geothermal Euganean basin: a geostatistical analysis. **Ground Water**, v. 35 (5), p. 881– 887, 1997.

FERNANDES, M. **Atenuação da Contaminação de Aquífero submetido a derramamento de gasolina**. 2002. 212 f. Tese (Doutorado) – Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. New Jersey: Prentice Hall PTR. 691 p., 1994.

GROUNDWATER FOUNDATION. **Sources of groundwater contamination**. Disponível em: <www.groundwater.org/gi/sourcesofgwcontam.html>. Acesso em: 9 maio de 2008.

HUNT, J.R., SITAR, N., and UDELL, K.S. Nonaqueous phase liquid transport and cleanup, 1. Analysis of mechanisms: **Water Resources Research**, v.24, no. 8, p.1247-1258, 1988.

HURT, K.L.; WILSON, J.T.; BECK, F.P.; Og Cho, J.S. 1999. Anaerobic biodegradation of MTBE in a contaminated aquifer. US EPA, Ada, OK. **In Situ and On-Site Bioremediation Conference**. San Diego, CA., 19-22 april, 1999.

KIM, J., CORAPCIOGLU, M. Y. Modeling dissolution and volatilization of LNAPL sources migrating on the groundwater table. **Journal of Contaminant Hydrology** v.65: p. 37-158, 2003.

LARROCHE, C.; FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater : A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5296-5308, 2008.

LAVENUE, A.M.; PICKENS, J.F. Application of a coupled adjoin sensitivity and kriging approach to calibrate a groundwater flow model. **Water Resources Research**, v. 28 (6), p. 1543– 1569, 1992.

LYNGKILDE J., CHRISTENSEN T.H. Fate of organic contaminants in the redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). **Journal of Contaminant Hydrology**, v.10: p.291–307, 1992.

LOOSE, B.; SICKMAN, J.O.; LEYDECKER, A.L.; MELACK, JOHN M. **Residence Time and Dispersion of Spring Snowmelt Runoff Esmerald Lake, California.** Institute for Computational Earth System Science, UC Santa Barbara, 1998. Disponível em: <http://www.ices.ucsb.edu/~brice/manuscript.wo.heat.pdf>. Acesso em novembro de 2007.

LOVLEY, D. R.; J. D. COATES, D. A. SAFFARINI, and D. J. LONERGAN. Dissimilatory iron reduction. *In* G. Winkelman and C. J. Carrano (ed.), **Iron and related transition metals in microbial metabolism.** Harwood Academic Publishers, Amsterdam, The Netherlands, p. 187–215, 1997.

LOVLEY, D. R.; ROODNEY-VARGA, J.N.; ANDERSON, R.T.; FRAGA, L.J.; RINGELBERG, D. Microbial Communities Associated with Anaerobic Benzene Degradation in a Petroleum-Contaminated Aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n°7, p. 3056–3063, 1999.

LOVLEY, D. R. Cleaning up with genomics: Applying Molecular Biology to Bioremediation. **Nature Publishing Group**, v. 1, p. 35 – 44, 2003.

LUEDERS, T.; WINDERL, C.; ANNESER, B.; GRIEBLER, C.; MECKENSTOCK, R. U. Depth-Resolved Quantification of Anaerobic Toluene Degraders and Aquifer Microbial Community Patterns in Distinct Redox Zones of a Tar Oil Contaminant Plume. **Applied and Environmental Microbiology**, v.74, n°3, p. 792-801, 2008.

MCT – MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Programa Nacional do Álcool.** Programas Relacionados com o Desenvolvimento Sustentável, Governo Federal, 2002. Disponível em: http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/pem01.htm. Acesso em: 5 dezembro 2003.

MCKINNEY, D.C.; LOUCKS, D.P. Network design for predicting groundwater contamination. **Water Resources Research**, v.28 (1), p.133–147, 1992.

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

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BARIK, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados nitratos (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.

NEWELL, C. J., S.D. ACREE, R.R. ROSS, and S.G. HULING. **Light Nonaqueous Phase Liquids.** EPA Groundwater Issue, EPA/540/S-95/500, 1995.

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 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) –

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2006.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Importância do Etanol na Atenuação Natural de Águas Subterrâneas Impactadas por Gasolina. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12 - nº3 - jul/set 2007, 380-386.

PETROBRÁS - Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/portal/search.asp>. Acesso em novembro de 2007.

PFANNKUCH, H. **Determination of the Contaminant Source Strength from Mass Exchange Processes at the Petroleum-Ground-Water Interface in Shallow Aquifer Systems**. University of Minnesota. Presented in the Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater – Prevention, Detection and Restoration. Houston, Texas. November 5-7, 1984

POWERS, S. E., C. O. LOUREIRO; L. M. ABRIOLA, and W. J. WEBER. 1991. Theoretical Study of the Significance of Nonequilibrium Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in Subsurface Systems. **Water Resources Research**, 27(4): 463-477, 1991.

POWERS, S. E.; HUNT, C.S.; HEERMANN, S.E.; CORSEUIL, H.X.; RICE, D. R. ; ALVAREZ, P.J.J. The Transport and Fate of Ethanol and BTEX in Groundwater Contaminated by Gasohol. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 1, p. 79–123, 2001.

REED, P.M., MINSKER, B.S., VALOCCHI, A.J. Cost-effective long-term groundwater monitoring design using a genetic algorithm and global mass interpolation. **Water Resources Research**.v.36 (12), p.3731– 3741, 2000a.

ROBERTSON W.J., FRANZMANN P.D., MEE B.J. Spore-forming, Desulfosporosinus-like sulphate-reducing bacteria from a shallow aquifer contaminated with gasoline. **J. Appl. Microbiol.**, v.88:p.248–259, 2000.

RÜGGE, K.; BJERG P.L.; CHRISTENSEN T.H. Distribution of organic compounds from municipal solid waste in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). **Environ. Sci. Technol.** v.29: p.1395–1400, 1995.

SAYLER, S. W.; TYAGI, A. K. **Fate Transport Modeling of BTEX in Subsurface Environment**.Oklahoma,2001.

Disponível em: ipcc.utulsa.edu/Conf2001/tyagi_sayler_65.pdf. Acesso em setembro de 2007.

SCHNEIDER, M. **Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol em ambientes subsuperficiais**. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2001.

SCHNEIDER, M. **Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina e Etanol e a Influência sobre o risco à Saúde Humana**. 2005. 176 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2005.

SEAGREN, E. A., B. E. RITTMAN, and A. J. VALOCCHI. Quantitative Evaluation of Flushing and Biodegradation for Enhancing In Situ Dissolution of Nonaqueous Liquids. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.12, p. 103-132, 1994.

SILVA, M.L.B. **Efeito do Etanol na Cinética de Degradação Aeróbica de Benzeno e Tolueno por *Pseudomonas Putida* F1**.1998. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SILVA, S.T. Aspectos jurídicos da proteção das águas subterrâneas. **Revista de Direito Ambiental**, São Paulo, v. 32, p. 159-182, out./dez. 2003.

STEWART, R.R. **Ground Water Remediation**. Department of Oceanography, Texas A&M University, 2005.

Disponível em: <http://oceanworld.tamu.edu/resources/oceanography-book/groundwaterremediation.html>. Acesso em: 5 abril de 2008.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**, New York: John Wiley & Sons, 1981.

SULLIVAN, T.M.; ARMSTRONG, A.Q. **Environmental Technology Verification Report**. Environmental Decision Support Software, Decision FX, Inc, Groundwater FX: EPA/600/R-00/037. Las Vegas , NV: U.S. EPA, 2000.

TAKAHATA, Y.; KASAI, Y.; HOAKI, T and WATANABE, K. Rapid Intrinsic Biodegradation of Benzene, Toluene, and Xilenes at the Boundary of a Gasoline-Contaminated Plume Under Natural Attenuation. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v.73:p.713–722, 2006.

TESTA, S.M. & WINEGARDNER, D.L. **Restoration of contaminated aquifers: petroleum hydrocarbons and organics compounds**. CRC Press, 2nd ed., 446p, 2000.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Atenuação Natural Monitorada de aquíferos: Protocolo de Investigação de Locais Contaminados por Derivados de Petróleo**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Santa Catarina, 2002.

WANG, P.P., ZHENG, C. & GORELICK, S.M. A general approach to advective-dispersive transport with multirate mass transfer. **Advances in Water Resources**, v.28, p.33-42, 2005

WEAVER, J. W., J. T. WILSON, D. H. KAMPBELL and M. L. COOK. Intrinsic Bioremediation of Trichloroethene at the St. Joseph, Michigan NPL Site. EOS, Transactions, **AGU Supplement**, v.75(44): 254, 11-94,1995.

WIEDEMEIER, T.H., J.T. WILSON, D.H. KAMPBELL, R.N. MILLER, and J.E. HANSEN. **Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater, Revision** . Vol I. Air Force Center for Environmental Excellence, Brooks Air Force Base, Texas. November 11, 1995.

WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 617p, 1999.

WIEDEMEIER, T.H., WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater**. Air Force Center for Environmental Excellence. Texas: Brooks AFB, Revision 0, v. 1, 295 p., 1999b.

WILSON, B. H.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H.; BLEDSOE, B. E.; ARMSTRONG, J. M. Biotransformation of monoaromatic and chlorinated hydrocarbons at an aviation gasoline spill site: **Geomicrobiology Journal**, v. 8, p. 225-240, 1990.

WILSON, R.D.; THORNTON, S.F; MACKAY, M.D. **Challenges in monitoring the natural attenuation of spatially variable plumes**. Kluwer Academic Publishers, v.15, p. 359-369, 2004.

YALKOWSKY, S.H., HE, Y. Handbook of Aqueous Solubility Data: An Extensive Compilation of Aqueous Solubility Data for Organic Compounds Extracted from the AQUASOL DataBase. CRC Press LLC, Boca Raton, FL. 2003.

YANG, X., L. E. ERICSON, and L. T. FAN. A study of the Dissolution Rate-Limited Bioremediation of Soils Contaminated by Residual Hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 41, n.2, p. 299-313, 1995.

YENIGÜI, N. B.; HENDSBERGEN, A. T.; ELFEKI, A. M. M. & DEKKING, F. M. Detection of contaminant plumes released from landfills. **Hydrology and Earth System Sciences (HESSD)**, v.3, n. 3, p. 819-857, 2006.

ZHENG, C.; WU, J.; CHIEN, C.C. Cost-effective sampling network design for contaminant plume monitoring under general hydrological conditions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 77, p. 41-65, 2005.

ZHU, X.Y.; XU, S.H.; ZHU, J.J.; ZHOU, N.Q. Study on the contamination of fracture-karst water in Boshan District, China. **Ground Water**, v.35 (3), p.538– 545, 1997.

8. ANEXOS

Tabela 8.1 – Massa e percentil dos compostos BTEX nas seções Superior e Inferior das três regiões.

		BTEX													
		Fonte				Jusante 1				Jusante 2				Total	
Coletas	Tempo (meses)	TS		TI		TS		TI		TS		TI		TS+TI	
		massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa		
col.1	0,5	0,14	74,1%	0,05	25,9%	0,00	0%	0,00	0,0%	0,00	0%	0,00	0,00%	0,19	
col.2	1	13,72	56,3%	0,70	2,9%	9,80	40%	0,15	0,6%	0,00	0,0%	0,00	0,01%	24,38	
col.3	3	5,64	63,8%	0,93	10,5%	2,02	22,8%	0,25	2,8%	0,02	0,2%	0,00	0,01%	8,84	
col.4	5	8,10	58,0%	0,47	3,4%	4,70	33,7%	0,27	1,9%	0,42	3,0%	0,00	0,00%	13,97	
col.5	8	25,38	93,4%	0,97	3,6%	0,60	2,2%	0,04	0,2%	0,18	0,7%	0,01	0,04%	27,18	
col.6	10	59,68	93,7%	1,64	2,6%	2,13	3,3%	0,03	0,0%	0,22	0,3%	0,01	0,01%	63,70	
col.7	16	67,71	82,9%	1,56	1,9%	11,75	14,4%	0,44	0,5%	0,23	0,3%	0,01	0,01%	81,70	
col.8	23	179,47	48,6%	5,09	1,4%	74,49	20,2%	1,08	0,3%	105,91	28,7%	2,96	0,80%	369,00	
col.9	32	235,56	36,7%	10,01	1,6%	267,32	41,7%	25,15	3,9%	91,54	14,3%	11,85	1,85%	641,44	
col.10	37	126,96	29,7%	79,47	18,6%	112,52	26,4%	76,10	17,8%	17,06	4,0%	14,71	3,45%	426,83	
col.11	46	81,79	40,2%	6,60	3,2%	106,74	52,5%	3,06	1,5%	4,14	2,0%	0,88	0,44%	203,21	
col.13	68	56,62	63,3%	0,81	0,9%	30,41	34,0%	0,37	0,4%	1,15	1,3%	0,16	0,17%	89,52	
col.14	79	26,12	70,2%	1,03	2,8%	9,13	24,5%	0,37	1,0%	0,48	1,3%	0,06	0,16%	37,20	
col.15	92	27,99	80,8%	1,37	4,0%	4,22	12,2%	0,39	1,1%	0,60	1,7%	0,06	0,18%	34,64	
col.16	101	8,86	83,6%	0,15	1,4%	1,07	10,1%	0,30	2,8%	0,21	2,0%	0,02	0,15%	10,61	

n.a. = Não Analisado

Tabela 8.2 – Massa e percentil do Etanol nas seções Superior e Inferior das três regiões.

		Etanol													
		Fonte				Jusante 1				Jusante 2				Total	
Coletas	Tempo (meses)	TS		TI		TS		TI		TS		TI		TS+TI	
		massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa		
col.1	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,00	0,0%	0%	0%	0%	
col.2	1	482,5	55,3%	6,2	0,7%	381,4	44%	1,72	0,2%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	871,84	
col.3	3	91,6	71,6%	6,6	5,2%	28,3	22,1%	1,45	1,1%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	127,94	
col.4	5	268,1	78,0%	5,2	1,5%	68,6	20,0%	1,77	0,5%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	343,70	
col.5	8	1687,2	97,1%	0,0	0,0%	50,6	2,9%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	1737,79	
col.6	10	2422,9	47,6%	2568,8	50,5%	51,5	1,0%	46,15	0,9%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	5089,33	
col.7	16	7798,7	70,9%	102,7	0,9%	3053,5	27,8%	42,85	0,4%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	10997,81	
col.8	23	3771,0	65,7%	20,4	0,4%	1951,6	34,0%	0,59	0,0%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	5743,72	
col.9	32	0,7	1,1%	0,0	0,0%	60,3	98,9%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	60,99	
col.10	37	0,0	0,4%	3,1	75,4%	0,0	0,9%	0,95	23,3%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	4,07	
col.11	46	0,1	45,1%	0,0	0,0%	0,1	54,9%	0,00	0,0%	0,00	0,0%	0,00%	0,00%	0,17	
col.13	68	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.14	79	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.15	92	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.16	101	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	

n.a. = Não Analisado

Tabela 8.3 – Massa e percentil do Metano nas seções Superior e Inferior das três regiões.

		Metano													
		Fonte				Jusante 1				Jusante 2				Total	
Coletas	Tempo (meses)	TS		TI		TS		TI		TS		TI		TS+TI	
		massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa		
col.1	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.2	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.3	3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.4	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.5	8	14,00	41,0%	0,00	0,0%	18,58	54,5%	0,00	0,0%	1,53	4,5%	0,00	0,00%	34,11	
col.6	10	15,75	80,5%	0,16	0,8%	2,49	12,7%	0,60	3,1%	0,20	1,0%	0,37	1,87%	19,57	
col.7	16	6,79	43,6%	0,00	0,0%	7,40	47,5%	0,00	0,0%	1,39	8,9%	0,00	0,00%	15,57	
col.8	23	144,84	36,5%	2,17	0,5%	136,72	34,4%	4,82	1,2%	105,74	26,6%	2,79	0,70%	397,09	
col.9	32	918,19	28,8%	20,65	0,6%	1369,52	42,9%	104,57	3,3%	456,14	14,3%	319,63	10,02%	3188,70	
col.10	37	143,28	27,7%	7,16	1,4%	219,51	42,4%	13,41	2,6%	120,11	23,2%	14,63	2,82%	518,10	
col.11	46	337,19	31,3%	4,92	0,5%	548,05	50,9%	15,98	1,5%	132,41	12,3%	37,95	3,53%	1076,50	
col.13	68	272,39	38,2%	11,80	1,7%	354,15	49,6%	40,60	5,7%	23,87	3,3%	11,02	1,54%	713,83	
col.14	79	109,80	32,4%	1,55	0,5%	189,31	55,9%	22,16	6,5%	10,62	3,1%	4,97	1,47%	338,41	
col.15	92	12,30	18,7%	0,97	1,5%	24,78	37,7%	11,38	17,3%	8,46	12,9%	7,81	11,89%	65,70	
col.16	101	7,19	17,9%	1,78	4,4%	12,12	30,2%	12,00	29,8%	5,58	13,9%	1,52	3,78%	40,20	

n.a. = Não Analisado

Tabela 8.4 – Massa e percentil do Acetato nas seções Superior e Inferior das três regiões.

		Acetato													
		Fonte				Jusante 1				Jusante 2				Total	
Coletas	Tempo (meses)	TS		TI		TS		TI		TS		TI		TS+TI	
		massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa		
col.1	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.2	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.3	3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.4	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.5	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.6	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.7	16	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
col.8	23	707,70	64,1%	28,37	2,6%	290,30	26,3%	5,50	0,5%	55,79	5,1%	15,68	1,42%	1103,35	
col.9	32	842,47	25,8%	1,23	0,0%	1860,85	57,0%	53,88	1,6%	410,19	12,6%	98,47	3,01%	3267,08	
col.10	37	185,42	41,2%	1,27	0,3%	184,26	41,0%	4,14	0,9%	72,37	16,1%	2,13	0,47%	449,60	
col.11	46	80,27	24,6%	12,21	3,7%	97,12	29,7%	13,60	4,2%	82,00	25,1%	41,33	12,66%	326,53	
col.13	68	28,67	8,1%	8,58	2,4%	53,59	15,2%	27,34	7,7%	94,83	26,8%	140,38	39,72%	353,40	
col.14	79	8,00	9,7%	5,41	6,5%	7,85	9,5%	5,32	6,4%	34,10	41,2%	22,17	26,76%	82,84	
col.15	92	3,46	12,6%	1,35	4,9%	5,31	19,3%	4,56	16,6%	6,83	24,9%	5,92	21,59%	27,43	
col.16	101	7,76	9,1%	5,72	6,7%	13,99	16,3%	15,49	18,1%	26,90	31,4%	15,76	18,41%	85,62	

n.a. = Não Analisado

Tabela 8.5 – Massa e percentil do Ferro nas seções Superior e Inferior das três regiões.

		Ferro													
		Fonte				Jusante 1				Jusante 2				Total	
Coletas	Tempo (meses)	TS		TI		TS		TI		TS		TI		TS+TI	
		massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa	massa	% massa		
col.1	0,5	19,02	0,60	12,82	40,3%	0,00	0%	0,00	0,0%	0,00	0%	0,00	0,00%	31,84	
col.2	1	42,63	0,30	24,87	17,4%	49,45	35%	25,10	17,6%	0,31	0,2%	0,32	0,23%	142,68	
col.3	3	23,45	0,25	21,30	23,0%	26,71	28,8%	21,17	22,8%	0,09	0,1%	0,07	0,08%	92,80	
col.4	5	105,79	0,24	57,68	12,9%	145,17	32,5%	59,37	13,3%	78,59	17,6%	0,06	0,01%	446,66	
col.5	8	181,30	30,9%	68,36	11,6%	174,98	29,8%	107,12	18,2%	44,21	7,5%	11,63	1,98%	587,60	
col.6	10	302,91	36,5%	105,77	12,7%	144,45	17,4%	219,25	26,4%	21,21	2,6%	37,20	4,48%	830,80	
col.7	16	239,84	25,1%	32,50	3,4%	166,45	17,4%	52,00	5,4%	371,82	38,9%	92,65	9,70%	955,26	
col.8	23	310,92	25,6%	43,67	3,6%	144,83	11,9%	83,88	6,9%	503,28	41,4%	127,68	10,52%	1214,26	
col.9	32	302,90	11,5%	54,05	2,0%	883,59	33,4%	129,33	4,9%	849,54	32,1%	423,86	16,04%	2643,27	
col.10	37	191,59	9,8%	48,99	2,5%	381,45	19,5%	41,50	2,1%	963,17	49,2%	329,63	16,85%	1956,33	
col.11	46	147,97	10,1%	56,36	3,8%	311,31	21,2%	140,54	9,6%	562,84	38,4%	246,05	16,79%	1465,06	
col.13	68	42,37	9,5%	26,01	5,8%	78,37	17,6%	45,31	10,2%	205,34	46,0%	48,95	10,97%	446,35	
col.14	79	47,21	8,5%	28,21	5,1%	100,39	18,1%	65,47	11,8%	223,71	40,3%	89,74	16,18%	554,73	
col.15	92	37,07	7,6%	24,26	5,0%	74,61	15,3%	60,40	12,4%	215,27	44,3%	74,82	15,38%	486,42	
col.16	101	8,05	3,6%	8,01	3,6%	21,05	9,5%	19,29	8,7%	110,85	49,8%	55,47	24,90%	222,73	

n.a. = Não Analisado

Tabela 8.6 – Massa e percentil do Oxigênio nas seções Superior e Inferior da região da Fonte.

		Oxigênio					
		Fonte				Total	
Coletas	Tempo (meses)	TS		TI		TS+TI	
		massa	% massa	massa	% massa		
col.1	0,5	80,84	83%	16,56	17,0%	97,40	
col.2	1	109,19	49%	115,41	51,4%	224,60	
col.3	3	36,23	43%	47,52	56,7%	83,76	
col.4	5	62,88	48%	68,56	52,2%	131,43	
col.5	8	93,13	52%	84,50	47,6%	177,64	
col.6	10	46,18	60%	30,90	40,1%	77,09	
col.7	16	47,41	55%	38,67	44,9%	86,08	
col.8	23	38,53	57%	29,53	43,4%	68,06	
col.9	32	13,97	40%	21,37	60,5%	35,34	
col.10	37	24,08	49%	25,17	51,1%	49,26	
col.11	46	40,50	62%	24,94	38,1%	65,44	
col.13	68	20,59	62%	12,51	37,8%	33,10	
col.14	79	14,79	62%	8,98	37,8%	23,77	
col.15	92	5,16	35%	9,56	65,0%	14,71	
col.16	101	26,11	82%	5,79	18,1%	31,90	

n.a. = Não Analisado