

**ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO
EM UM AQÜÍFERO CONTAMINADO COM DERRAMAMENTO
SIMULTÂNEO DE ÓLEO DIESEL E ETANOL**

Ao meu esposo Alípio e
à minha filha Hênella.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre iluminar o meu caminho, pela infinita proteção nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo Alípio, por estar sempre ao meu lado, dando apoio e incentivo.

À minha princesinha Hênella, por todos os momentos em que ela questionou a minha ausência. E mesmo não aceitando as respostas como verdadeiras, compreendeu e foi passear somente com o pai.

À Solange e Alípio, que são pessoas muito especiais e foram indispensáveis para que este trabalho pudesse ser concluído, cuidando da minha família e principalmente da minha filha em todos os momentos.

Aos meus pais, irmãs, irmão, cunhadas e cunhados, por terem sido os principais incentivadores para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Henry X. Corseuil, pela dedicação.

Ao Eng. Mário do Rosário pela supervisão deste trabalho junto ao órgão financiador do projeto.

À minha amiga Beatriz, que com muita paciência e dedicação me ensinou muito, e mesmo precisando de todo o tempo para concluir o seu trabalho, nunca se negou a dar “assessoria” aos meus pedidos de ajuda. À Viviane, que de colega de laboratório se tornou uma ótima amiga com o seu bom humor contagiante e à Sônia que muitas vezes disponibilizou seu tempo e deu muita força no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do REMAS: Marcela, Carlos, Ana Paula, Érico, Márcio, Lílian, Bianca, Silvia e Simone pela colaboração na parte laboratorial, pelo apoio e amizade.

Ao CENPES/PETROBRAS pela concessão de bolsa e o apoio financeiro ao projeto.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA FIGURAS.....	viii
RESUMO.....	xiv
ABSTRAT.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 <i>Constituintes do Óleo Diesel</i>	7
2.2 <i>Características do óleo diesel</i>	11
2.3 <i>Combustíveis oxigenados em ambientes subterrâneos</i>	15
2.4 <i>Transporte dos contaminantes no aquífero</i>	17
2.4.1 <i>Advecção</i>	17
2.4.2 <i>Dispersão hidrodinâmica</i>	18
2.4.3 <i>Sorção</i>	18
2.5 <i>Atenuação Natural</i>	18
2.5.1 <i>Efeito do etanol na biodegradação de hidrocarboneto de petróleo</i>	20
2.5.2 <i>Biodegradação aeróbica dos contaminantes</i>	22
2.5.3 <i>Biodegradação anaeróbica dos Contaminantes</i>	23
2.5.3.1 <i>Biodegradação via redução de nitrato</i>	24
2.5.3.2 <i>Biodegradação via redução de ferro</i>	25
2.5.3.3 <i>Biodegradação via redução de Sulfato</i>	26
2.5.3.4 <i>Biodegradação via Metanogênese</i>	27
2.6 <i>Condições geoquímicas principais para biodegradação</i>	29
CAPÍTULO III.....	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 <i>Localização da área de estudo</i>	31
3.2 <i>Fonte da contaminação</i>	33
3.3 <i>Caracterização hidrogeológicas</i>	34
3.4 <i>Índice pluviométrico da área experimental da Ressacada</i>	36
3.5 <i>Caracterização do solo e da água subterrânea</i>	38
3.6 <i>Intervalo de amostragem</i>	40
3.7 <i>Preparação para a amostragem</i>	40
3.8 <i>Coleta de amostras</i>	41
3.9 <i>Limpeza de vidraria</i>	42
3.10 <i>Análise Química</i>	42
3.10.1 <i>BTEX, TMB, etanol e metano</i>	42
3.10.3 <i>Ânions – brometo, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e acetato</i>	48

3.10.4 Ferro (II) e sulfeto	48
3.10.5 Alcalinidade e acidez.....	48
CAPÍTULO IV.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4.1 <i>Distribuição do Brometo, Etanol e dos hidrocarbonetos monoaromáticos</i>	50
4.1.1 Distribuição horizontal dos contaminantes.....	50
4.1.1.1 - Distribuição horizontal do íon brometo.....	51
4.1.1.2 - Distribuição horizontal do etanol	54
4.1.1.3 - Distribuição horizontal do trimetilbenzeno e dos BTEX.....	57
4.1.1.4 - Distribuição horizontal dos hidrocarbonetos policíclicos aromático.....	70
4.1.2 Distribuição Vertical dos Contaminantes	75
4.1.2.1 - Distribuição vertical dos hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol.....	75
4.1.2.2 - Distribuição vertical dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	81
4.2 <i>Indicadores geoquímicos</i>	82
4.2.1 Oxigênio Dissolvido.....	83
4.3.2 Nitrato.....	85
4.3.3 Ferro II.....	86
4.3.4 Sulfato.....	88
4.3.5 Metano.....	91
4.3.6 Potencial de oxidação-redução.....	94
4.3.7 pH.....	97
4.3.8 Alcalinidade.....	99
4.3.9 Metabólicos intermediários da biodegradação dos BTEX e do etanol	101
4.4 <i>Variação dos contaminantes, etanol, brometo de potássio e dos parâmetros geoquímicos ao longo do tempo</i>	102
CAPÍTULO V.....	111
5 CONCLUSÕES.....	111
CAPÍTULO VI.....	115
6 RECOMENDAÇÕES	115
CAPÍTULO VII.....	116
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
ANEXO I.....	123
ANEXO II.....	126
APÊNDICE A.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores de referência de qualidade para a água subterrânea, segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM para amostras de água.....	11
Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do óleo diesel	12
Tabela 2.3 -Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel	12
Tabela 2.4 - Propriedades físico-químicas para alguns COH de petróleo e etanol.....	14
Tabela 3.1 - Resultados dos nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada.....	39
Tabela 3.2 - Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.	39
Tabela 3.3 – Limite de detecção do etanol e dos hidrocarbonetos monoaromáticos.....	44
Tabela 3.4 - Percentagem de recuperação do “fortificado” obtido para análises dos compostos BTEX e do etanol no CG – HP-5890.....	45
Tabela 3.5 – Limite de detecção do hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados no experimento.....	47

LISTA FIGURAS

Figura 2.1 - Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos monoaromáticos que formam o grupo BTEX e o TMB.....	7
Figura 2.2 - Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que foram analisados neste experimento.	8
Figura 2.3- Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que formam o grupo dos 16 HPA.....	10
Figura 2.4 - Caracterização do óleo diesel em relação aos tipos de hidrocarbonetos constituintes.	13
Figura 2.5 - Processo que governa a distribuição dos contaminantes na subsuperfície.....	16
Figura 2.6 - Sequência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbica. Fonte: Chernicharo (1997).	28
Figura 3.1 - Vista Geral da área experimental (Fazenda Experimental da Ressacada).	31
Figura 3.2 - Representação esquemática dos poços de monitoramento da área experimental contaminada com diesel e etanol.....	32
Figura 3.3 - Derramamento para o experimento de Diesel mais etanol.	33
Figura 3.4 - Direção preferencial do fluxo da água subterrânea.....	35
Figura 3.5 - Variações diárias na direção do fluxo da água subterrânea no período de maio/01 a abril/02.....	36
Figura 3.6 - Índice pluviométrico de Florianópolis no período de monitoramento da pluma de contaminação. Os picos representam a soma dos índices pluviométricos semanal. Os picos em vermelho indicam o período de coleta de cada semana.	37
Figura 3.7 - Equipamentos utilizados no campo para a coleta das amostras.	41
Figura 3.8 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com Diesel. Os compostos analisados foram: etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno e os isômeros 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB (trimetilbenzeno).	44
Figura 3.9 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com diesel. Análise de HPA.....	47

Figura 4.1 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	52
Figura 4.2 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	52
Figura 4.3 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).....	53
Figura 4.4 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).....	53
Figura 4.5 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	55
Figura 4.6 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	56
Figura 4.7 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).....	56
Figura 4.8 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).....	57
Figura 4.9 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	59
Figura 4.10 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	60
Figura 4.11 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante terceira coleta (390 dias após a contaminação).....	60
Figura 4.12 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante quarta coleta (540 dias após a contaminação).....	61
Figura 4.13 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	61

Figura 4.14 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	62
Figura 4.15 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante terceira coleta (390 dias após a contaminação).....	62
Figura 4.16 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante quarta coleta (540 dias após a contaminação).....	63
Figura 4.17 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	63
Figura 4.18 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	64
Figura 4.19 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante terceira coleta (390 dias após a contaminação).....	64
Figura 4.20 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).....	65
Figura 4.21 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	65
Figura 4.22 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	66
Figura 4.23 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).....	66
Figura 4.24 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).....	67
Figura 4.25 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).....	67
Figura 4.26 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).....	68

Figura 4.27 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).	68
Figura 4.28 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).	69
Figura 4.29 - Distribuição das concentrações de benzeno no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.	69
Figura 4.30 - Distribuição do somatório das concentrações dos hidrocarbonetos monoaromáticos, no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.....	70
Figura 4.31 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPAs dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 90 dias.	72
Figura 4.32 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPAs dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 180 dias.	73
Figura 4.33 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPAs dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 390 dias.	73
Figura 4.34 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPA dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 540 dias.	74
Figura 4.35 - Distribuição do somatório das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.....	74
Figura 4.36 - Distribuição do somatório das concentrações de hidrocarbonetos monoaromáticos na fonte de contaminação nos quatro níveis – 90 dias.	76
Figura 4.37 - Distribuição do somatório das concentrações de hidrocarbonetos monoaromáticos na fonte de contaminação nos quatro níveis - segunda coleta.	77
Figura 4.38 - Distribuição do somatório das concentrações dos hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED04 nos quatro níveis de profundidade - segunda coleta.....	77
Figura 4.39 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED03 nos quatro níveis de profundidade - terceira coleta.....	78

Figura 4.40 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED04 nos quatro níveis de profundidade - terceira coleta.....	78
Figura 4.41 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED03 nos quatro níveis de profundidade – quarta coleta	79
Figura 4.42 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED04 nos quatro níveis de profundidade – quarta coleta	79
Figura 4.43 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED19B nos quatro níveis de profundidade – quarta coleta	80
Figura 4.44 - Distribuição do etanol no poço PED03 (fonte) nos quatro níveis de profundidade durante a primeira, segunda e terceira coleta	81
Figura 4.45 - Distribuição do etanol no poço PED03 (fonte) nos quatro níveis de profundidade durante a primeira, segunda e terceira coleta	82
Figura 4.46 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido na fonte de contaminação nas quatro profundidades em todos os monitoramentos.....	84
Figura 4.47 - Distribuição do oxigênio dissolvido no sentido de deslocamento da pluma de contaminação. .	85
Figura 4.48 - Variação da concentração de nitrato e nitrito na área próxima a fonte de contaminação.....	86
Figura 4.49 - Distribuição da concentração de ferro (II) dissolvido no sentido de deslocamento da pluma de contaminação ao longo do tempo	88
Figura 4.50 - Distribuição da concentração de sulfato dissolvido na pluma de contaminação ao longo do tempo	90
Figura 4.51 - Distribuição da concentração de sulfeto na pluma de contaminação ao longo do tempo.....	90
Figura 4.52 - Variação da concentração de metano na direção da pluma de contaminação, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros.....	93
Figura 4.53 - Variação da concentração de acetato na direção da pluma de contaminação, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros.....	93
Figura 4.54 - Variação do Potencial de oxidação-redução (PR-Orp) na direção do fluxo de contaminação...	95
Figura 4.55 - Variação do pH na pluma de contaminação.....	98

Figura 4.56 - Variação da alcalinidade no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.	100
Figura 4.57 - Variação da acidez no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.	101
Figura 4.58 – Variação da concentração de Oxigênio dissolvido (OD), Nitrato, Ferro II, e sulfato na fonte de contaminação.	105
Figura 4.59 - Variação da concentração do somatório dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol na fonte de contaminação.	105
Figura 4.60 - Variação da concentração do somatório dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol no poço PED04.	106
Figura 4.61 - Variação da concentração de metano e oxigênio dissolvido (OD) na fonte de contaminação.	106
Figura 4.62 - Variação da concentração de metano e oxigênio dissolvido (OD) no poço PED04.	107
Figura 4.63 - Variação da concentração de Ferro II, acetato e sulfito na fonte de contaminação.	107
Figura 4.64 - Variação da concentração de ferro II, acetato e sulfito no poço PED06.	108
Figura 4.65 - Variação da concentração de HPA dissolvido e potencial de oxidação-redução (PR-Orp) na fonte de contaminação.	108
Figura 4.66 - Variação da concentração de HPA dissolvido e potencial de oxidação-redução (PR-Orp) no poço PED04.	109
Figura 4.67 - Variação da concentração de etanol dissolvido e alcalinidade na fonte de contaminação.	109
Figura 4.68 - Variação da concentração de etanol dissolvido e alcalinidade no poço PED04.	110

RESUMO

A atenuação natural monitorada foi investigada em uma área contaminada, com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol. A área utilizada pertence à Universidade Federal de Santa Catarina. Em dezembro de 2000, a área foi contaminada com 20 L de diesel e 20 L de etanol, colocados a 1,0 metro de profundidade em relação ao nível do terreno. Na área, foram instalados 35 poços de monitoramento, que foram monitorados durante 540 dias. Durante este período, foram analisados os principais parâmetros geoquímicos na água subterrânea e as concentrações de etanol, BTEX, trimetilbenzeno e HPAs. Os contaminantes dissolvidos no aquífero formaram uma pluma de contaminação acompanhando o sentido de deslocamento do fluxo da água. Deslocando-se até uma distância de 14,0 metros da fonte.

As análises dos parâmetros geoquímicos indicaram que a degradação aeróbica, redução de ferro (III) e a metanogênese foram os processos dominantes na biodegradação do etanol, que foi degradado preferencialmente em relação aos demais contaminantes. A degradação do etanol provocou um aumento na concentração de acetato e uma diminuição nos valores de alcalinidade e pH. Devido a estas variações, após 540 dias da contaminação, o processo de biodegradação dos hidrocarbonetos não está evidenciado. Portanto, os estudos realizados até o momento, mostraram que o monitoramento do etanol em áreas contaminadas é muito importante, pois a sua presença, além de consumir os nutrientes e receptores de elétrons disponíveis no aquífero, atua como inibidor do processo de atenuação natural dos hidrocarbonetos, fazendo com que estes permaneçam mais tempo no aquífero, e aumentando a possibilidade dos contaminantes atingirem águas utilizadas como fonte de abastecimento.

ABSTRAT

This research investigates the natural attenuation of a controlled release experiment of a simultaneous spilling of 20 L of diesel oil and 20 L of ethanol, which was released in ground water in December of 2000. In this area, 35 wells were installed for monitoring the main geochemical parameters and the concentrations of ethanol, BTEX, trimetilbenzene and HPAs in groundwater during 540 days. The contamination plume, formed by these pollutants, moved 14 meters away from the source zone.

As result of that monitoring process, the geochemical parameters' analyzed showed that aerobic degradation, iron reduction (III) and methanogenesis were the dominant processes in the biodegradation of ethanol, which was preferentially degraded in relation to the other hydrocarbons. Ethanol degradation caused an increase of acetate concentrations and a decrease of alkalinity and pH. Because of the preferential degradation of ethanol, the biodegradation of the main contaminants was limited during the period investigated.

According to these results, this study indicated the importance of the ethanol degradation in this type of contamination because it increases the consumption of electrons' acceptors and nutrients present in the aquifer and inhibits the fuels hydrocarbon natural attenuation, which may increase the length of contaminants plume.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP =	Agencia Nacional de Petróleo.
ASTM =	American Society For Testing And Materials
BTEX =	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.
TMB=	Trimetilbenzeno
BTX =	Benzeno, tolueno e xilenos.
HMA=	Hidrocarbonetos monoaromáticos total
HOC =	Hidrocarbonetos orgânicos hidrofóbicos.
CETESB =	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
COH =	Composto orgânico hidrofóbico
COT =	Carbono orgânico total
EPA =	Agência de Proteção Ambiental
FID =	Detector por ionização em chama
HPA =	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LD =	Limite de detecção
LNAPL =	Fase líquida não aquosa leve
MTBE =	Éter metil-terc-butílico
NAPL =	Fase líquida não aquosa
OD =	Oxigênio dissolvido
TEX =	Tolueno, etilbenzeno e xilenos.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Frente ao novo quadro mundial que se forma a partir de ecossistemas alterados pela poluição e degradação, surge uma questão de extrema importância, a preservação dos mananciais de água potável. Com tanta água no planeta, pode parecer insensato falar em crise de abastecimento, e ao contrário do que se pensa, o problema não está apenas na sua finitude, mas também na sua má distribuição e principalmente na sua deterioração.

Com a crescente contaminação das águas superficiais, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento, constituindo uma grande reserva de água doce do planeta; 95% das reservas de água doce no estado líquido são águas subterrâneas. Segundo o relatório da “*World Watch Institute*” (aguaonline, 2000), mais de 1,5 bilhão de pessoas dependem atualmente da água subterrânea nos cinco continentes, sendo que, 90% da população rural depende desses mananciais. No Brasil, estima-se a existência no Estado de São Paulo de 30.000 poços de captação de águas subterrâneas, cerca de 45 milhões de m³ por ano, abastecendo totalmente ou parcialmente 71,6% dos municípios, mostrando que o uso deste recurso hídrico para abastecimento público é atualmente uma realidade (CETESB, 1997).

Apesar da extrema importância dos aquíferos, as águas subterrâneas estão sendo contaminadas com o uso abusivo de agrotóxicos e fertilizantes na atividade agrícola, na utilização de fossas sépticas, aterros sanitários e principalmente nas atividades industriais.

No setor industrial, uma das principais fontes de contaminação, está diretamente relacionada às indústrias petrolíferas, que são responsáveis por graves acidentes

envolvendo derivados de petróleo, seja na extração, refinamento, transporte ou no armazenamento de petróleo ou seus derivados.

Em todos os países do mundo existem milhões de tanques enterrados, utilizados no armazenamento de derivados de petróleo, além de oleodutos subterrâneos que cortam muitas cidades e Estados, transportando estes derivados. Sendo assim, os vazamentos tornam-se comuns, e por estarem no subsolo, muitas vezes não são detectados, lançando milhares de litros de combustível, contaminando o solo, aquíferos próximos e muitas vezes atingindo locais distantes da fonte de contaminação. A EPA relatou que mais de 1000 vazamentos em tanques subterrâneos são registrados semanalmente em todo território norte-americano.

No Brasil, no final do ano de 2001, estavam cadastrados na ANP 32.697 postos de combustível, o que representa um aumento de 12,3% em relação ao ano anterior (ANP, 2002). Segundo a ANP, neste mesmo ano, o consumo de óleo diesel ultrapassou 33 milhões de m³ e o de álcool etílico teve um aumento de 67,6% na sua produção, atingindo um total de 11,5 milhões de m³.

Nos postos de revenda ou distribuidoras, todos os combustíveis são armazenados em tanques subterrâneos. Estima-se que cada posto possua pelo menos três tanques de armazenamento, totalizando aproximadamente 100.000 tanques. A não substituição dos tanques construídos até os anos 80, representa um sério risco de contaminação, uma vez que a sua vida útil é de aproximadamente 20 anos. Em São Paulo, dos 2500 postos de gasolina, 2098 foram mapeados pela CONTRU (Departamento de Controle e Uso de Imóveis) e 56% apresentaram irregularidades, sendo de 20 a 25% os riscos de explosão por causa de vazamento.

Um fator muito importante no estudo dos contaminantes de petróleo no meio ambiente, está diretamente relacionado com a utilização do etanol como combustível. Nas

indústrias petrolíferas e químicas, nas companhias de distribuição, e principalmente nos posto de gasolina onde os tanques subterrâneos de armazenamento de óleo diesel são geralmente instalados próximos aos tanques de etanol, em caso de derramamento ou vazamento, grandes proporções de óleo diesel poderão entrar em contato com o álcool, e as possíveis interações entre os constituintes do diesel e o etanol podem afetar o comportamento destes na subsuperfície. Apesar de não ser considerado tóxico à saúde e ao ambiente, a adição de etanol pode aumentar a solubilidade dos hidrocarbonetos em água e a mobilidade do BTEX, dos isômeros trimetilbenzeno e dos HPA dissolvidos, além de dificultar a biodegradação natural dos contaminantes.

Atualmente há um grande incentivo para expandir o uso de combustíveis oxigenados em vários países por diversos motivos. Além do incentivo financeiro e político, a utilização de um combustível oxigenado diminui a carga de poluentes gasosos lançados na atmosfera. Nos EUA o MTBE é adicionado à gasolina em muitas cidades. No Brasil, o etanol é adicionado ao combustível e apresenta algumas vantagens sobre a utilização do MTBE. Além do incentivo financeiro e político, o etanol é um combustível renovável e é o oxigenado que apresenta menor impacto ambiental.

Além de ser adicionado à gasolina, o etanol hidratado passou a ser utilizado como combustível. Este recurso foi implantado pelo governo para tentar amenizar os problemas gerados pela crise do petróleo em 1973.

O Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) foi criado em 1975 com o intuito de substituir a gasolina. No entanto, em 1980, houve um excesso na produção desse combustível e tal expectativa não ocorreu, e o etanol foi então adicionado à gasolina (Santos, 1996). Atualmente há um aumento na procura por carros que utilizam o etanol como combustível. Devido à crise econômica, e ao aumento excessivo dos derivados de petróleo, o álcool utilizado como combustível ressurgiu como uma opção econômica.

Atualmente, no Paraná, o Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), conta com um programa de avaliação de misturas aditivadas álcool-diesel, que consiste numa mistura de 8% de etanol anidro ao óleo diesel (Jornalcana, 2001). Essa mistura já está em vigor em Curitiba, sendo denominada “óleo ecológico”. Outras cidades, como Brasília, aguardam liberação da Agência Nacional de Petróleo (ANP) para utilizar essa mistura.

A utilização de etanol adicionado à gasolina, além de promover a economia de petróleo, pois aumenta a octanagem e conseqüentemente o rendimento do motor, diminui a poluição atmosférica (Grosjean, 1998). A emissão de CO₂ é reduzida em 50% e de hidrocarbonetos em 40% (Fernandes, 1997, Benetti, 1999). Devido a estes fatores, muitos países, em função da Lei do Ar Limpo, estudam a adição de compostos oxigenados ao combustível (Heermann et. al., 1997, Powers et. al., 2000).

Com relação aos ambientes subterrâneos, o etanol age como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos, afetando a migração e destino dos contaminantes. A presença do etanol pode dificultar a biodegradação natural dos hidrocarbonetos, aumentando a persistência desses compostos em água subterrânea (Corseuil et. al., 1996, Santos, 1996, Corseuil, 1998).

Nos casos de contaminação, os custos para remediar os efeitos danosos dos contaminantes na água subterrânea variam de 10.000 a 125.000 dólares em locais onde se verificou contaminação de solo e de 100.000 a 1.000.000 de dólares em locais com contaminação da água subterrânea (USEPA apud National Ground Water Association, 1995). Além dos custos, o tempo requerido para recuperar esses locais é muito longo, geralmente maior que cinco anos.

Com o objetivo de diminuir os custos, muitos países estão utilizando ação corretiva baseada no risco (RBCA). A RBCA descreve uma seqüência lógica de atividades e

decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas legais para encerramento das atividades de remediação. São diretrizes básicas com etapas que podem ser personalizadas de forma a se adequarem a cada região (ASTM, 1995). Com a utilização da avaliação de risco, houve um aumento no uso da atenuação natural monitorada como tecnologia de recuperação de áreas impactadas.

A atenuação natural é uma nova abordagem para a contaminação de solos e águas subterrâneas que vem ganhando aceitação, principalmente em locais contaminados por derramamentos de derivados de petróleo. A remediação natural é uma estratégia de gerenciamento que se baseia em mecanismos naturais de atenuação, envolvendo processos físicos, químicos e biológicos sem a intervenção humana, reduzindo a concentração dos contaminantes (USEPA, 1997).

Devido ao aumento das áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo, surge a necessidade de conhecer novas tecnologias capazes de solucionar os problemas gerados, bem como diminuir os altos custos proporcionados pelas tecnologias existentes. Sendo assim, por causa dos grandes impactos ocorridos nas últimas décadas, há um grande interesse em se conhecer os reais impactos da mistura diesel/etanol em derramamentos subsuperficiais. Com este intuito, o objetivo geral determinar em experimentos de campo a influência do etanol na atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo, bem como, demonstrar que a atenuação natural monitorada é uma solução eficiente e de baixo custo na remediação de águas subterrâneas contaminadas com uma mistura de diesel e etanol.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ↻ Avaliar o comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo constituintes do óleo diesel, em derramamentos simultâneos de óleo diesel e etanol.
- ↻ Analisar até que ponto e de que forma o etanol estará interferindo na atenuação dos contaminantes em uma área contaminada com uma mistura de diesel etanol;
- ↻ Determinar o avanço das plumas de contaminação dos BTEX, trimetilbenzeno e HPA, avaliando a migração destes contaminantes;
- ↻ Avaliar as alterações dos parâmetros geoquímicos da água subterrânea em derramamentos de diesel na presença de etanol e a sua importância no aumento do comprimento das plumas dos contaminantes mono e policíclicos aromáticos e

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Constituintes do Óleo Diesel

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. No primeiro processo de destilação, são extraídos os seus principais derivados. Dentre eles, está o óleo diesel que é constituído de uma mistura de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP), onde são incluídos os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX e TMB) e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). As fórmulas estruturais dos principais hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos estão apresentadas nas Figuras 2.1 e 2.2.

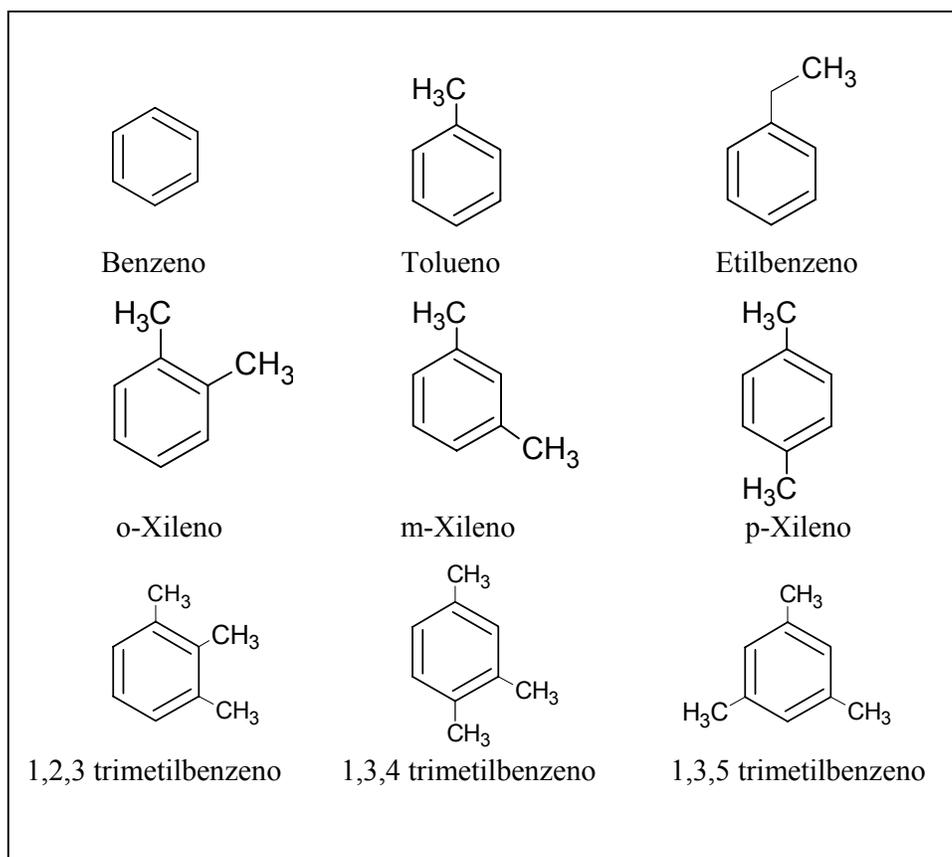


Figura 2.1 - Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos monoaromáticos que formam o grupo BTEX e o TMB.

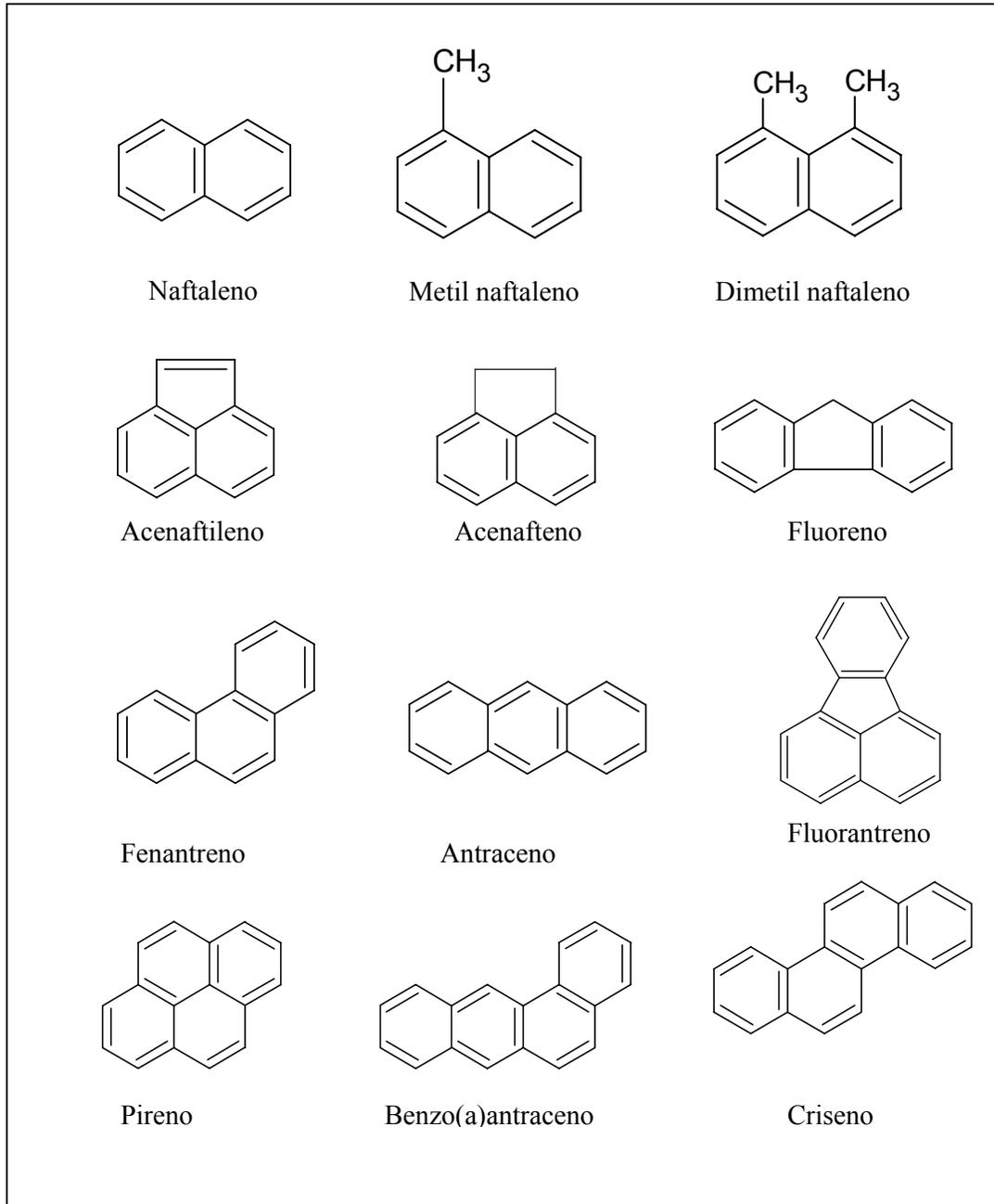


Figura 2.2 - Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que foram analisados neste experimento.

Os BTEX são os hidrocarbonetos de petróleo mais estudados até o momento, não somente por estarem presentes no diesel, mas por serem os constituintes da gasolina e do diesel que apresentam maior partição com a água subterrânea quando ocorrem vazamentos.

Os BTEX são considerados substâncias perigosas. Em contato com os seres humanos, podem atacar o sistema nervoso central, fígado, rins e pulmões, podendo causar câncer e leucemia.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são amplamente distribuídos no meio ambiente. Em virtude de suas propriedades físico-químicas e da grande distribuição destes compostos no meio ambiente, o risco da contaminação de seres humanos por estas substâncias é alto. Os HPA são substâncias lipofílicas, podendo assim ser absorvidas pela pele, por ingestão ou inalação, ou diretamente pelo sistema gastro-intestinal, sendo distribuídos rapidamente; Após entrar em contato com o organismo, vários componentes deste grupo são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA (Netto et al., 2000). Os HPA são considerados extremamente prejudiciais à fauna e à flora, resultando na captação e acumulação de substâncias tóxicas na cadeia alimentar, representando sérios problemas à saúde humana e também mutações genéticas nos seres humanos. Geralmente um aumento no número de anéis ou a maneira em que o anel está ligado (angularidade) pode causar um aumento na sua hidrofobicidade e na sua estabilidade eletroquímica, fatores estes que contribuem significativamente para a persistência dos HPA no meio ambiente (Kanaly e Harayama, 2000). Devido a alta toxicidade, ao potencial carcinogênico e mutagênico de vários destes compostos e ao fato de serem resistentes à biodegradação, a EPA determinou, em nível mundial, a inclusão destes 16 HPA na lista dos contaminantes orgânicos prioritários (Manole et al., 1999; Samanta et al., 2002), a figura 2.3 mostra os 16 HPA listados pela EPA.

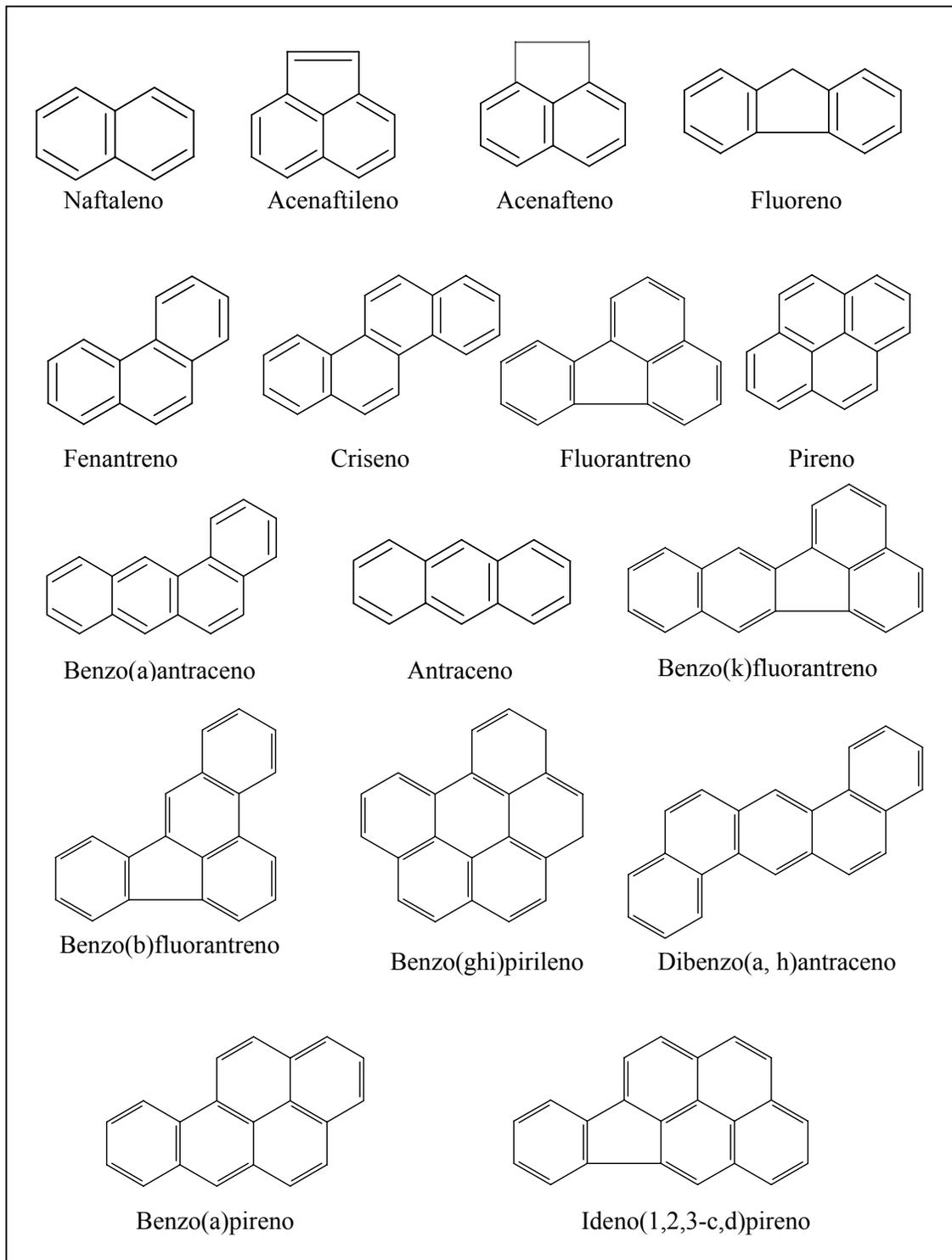


Figura 2.3- Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que formam o grupo dos 16 HPA.

No Brasil, alguns padrões de potabilidade estão previstos na portaria 1.469, do Ministério da Saúde, de 29 de dezembro de 2000, onde a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de $5\mu\text{g L}^{-1}$, $170\mu\text{g L}^{-1}$, $200\mu\text{g L}^{-1}$ e $300\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Em relação aos HPA, o único que apresenta padrão de potabilidade segundo a portaria 1469 é o Benzo(a)pireno $0,7\mu\text{g L}^{-1}$ e segundo o relatório da CETESB (2001) o naftaleno apresenta um valor de intervenção de $100\mu\text{g L}^{-1}$. A CETESB (2001), também adotou valores orientadores denominados valores de referência de qualidade, valores de alerta e valores de intervenção. O valor de referência de qualidade indica a qualidade natural das águas subterrâneas a ser utilizado em ações de prevenção da poluição das águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas. Estes valores de referência de qualidade para as águas subterrâneas foram adotados com base nos limites de detecção (LD) dos métodos analíticos adotados pela CETESB (Tabela 2.1). Para os compostos, cuja análise não é executada pela CETESB, adotou-se os LD da ASTM (EUA).

Tabela 2.1 - Valores de referência de qualidade para a água subterrânea, segundo os limites de detecção dos métodos analíticos adotados na CETESB e pela ASTM para amostras de água.

Hidrocarbonetos	Valores de referência de qualidade para a água subterrânea	
	CETESB ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	ASTM ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	1,00	-
Tolueno	1,00	-
Estireno	-	5,00
Xileno	1,00	-
Naftaleno	-	3,00
Antraceno	-	5,00

2.2 Características do óleo diesel

O óleo diesel é uma mistura complexa de destilados intermediários do óleo cru, com hidrocarbonetos variando de C_8 a C_{25} , sendo composto de aproximadamente 40% de

n-alcanos, 40% de iso e cicloalcanos, 20% de hidrocarbonetos aromáticos e o restante de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. O diesel pode também conter vários aditivos como inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e ignição (Lee, et al., 1992). Algumas propriedades físico-químicas do óleo diesel utilizado neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas do óleo diesel

Propriedades	Óleo diesel
Fórmula	C ₈ a C ₂₅
Peso Molecular (g mol ⁻¹)	200 (aproximado)
Densidade relativa a 20/4 GC	0,8376
Viscosidade cinemática 40 GC (cSt)	2,880
Pressão de vapor, mmHg	10,34
Ponto de Ebulição (°C)	139,1
Ponto de fulgor	45,0
Solubilidade em água, mg L ⁻¹ (20-25° C)	2,7-3,2

Fonte: CENPES, Petrobras.

O óleo diesel pode ser caracterizado com relação aos tipos de hidrocarbonetos presentes, conforme mostrado pela Tabela 2.3.

Tabela 2.3 -Tipos de hidrocarbonetos do óleo diesel

Hidrocarbonetos	Óleo diesel (%)
Saturados +olefinas	74,8+0,4
Monoaromáticos	17,7
Diaromáticos	5,0
Poliaromáticos	2,1
Aromáticos totais	24,8

Fonte: CENPES, Petrobras.

Conforme pode ser observado na tabela 2.3, os hidrocarbonetos alquilados ou saturados compõem a maior porcentagem do óleo diesel. Dos hidrocarbonetos aromáticos

presentes, os monoaromáticos estão em maior quantidade (figura 2.4). Portanto determinar a concentração dos hidrocarbonetos monoaromáticos, em áreas contaminadas com diesel, é tão importante quanto à análise dos HPA.

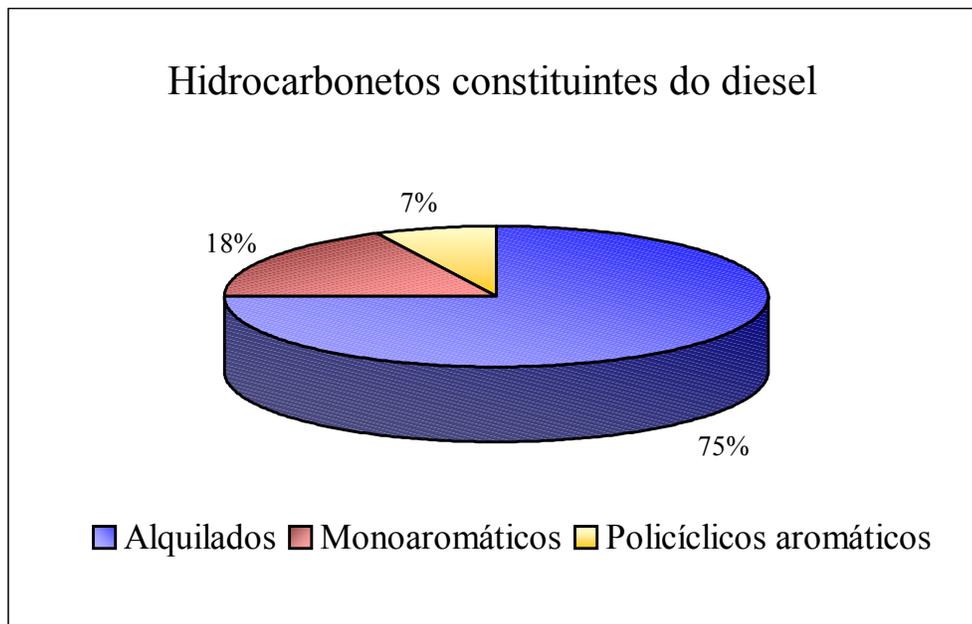


Figura 2.4 - Caracterização do óleo diesel em relação aos tipos de hidrocarbonetos constituintes.

As propriedades físico-químicas importantes para compreender o comportamento ambiental dos BTEX, etanol e de alguns HPA estão mostradas na tabelas 2.4.

Tabela 2.4 - Propriedades físico-químicas para alguns COH de petróleo e etanol.

Hidrocarbonetos	Fórmula condensada	PF (°C)	PE (°C)	Peso molecular (g mol ⁻¹) ^a	Densidade ^{a,b} (g cm ⁻³)	Solubilidade água ^{a,b,c,d} S _w , 25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor ^{a,b,d} (atm)	Constante de Henry ^{b,d} , K _h (atm m ³ mol ⁻¹)	Log K _{ow} ^{a,d,c} (25°C)
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,07 ^b	78,50	46,07	0,79	∞	7,80 x 10 ⁻²	6,30 x 10 ⁻⁶	-0,31 ^b
Benzeno	C ₆ H ₆	5,53	80,00	78,10	0,880	1780,00	1,25 x 10 ⁻¹	5,50 x 10 ⁻³	2,13
Tolueno	C ₇ H ₈	-95,00	111,00	92,10	0,867	515,00	3,70 x 10 ⁻²	6,60 x 10 ⁻³	2,69
Etil-benzeno	C ₈ H ₁₀	-95,00	136,20	106,20	0,867	152,00	1,25 x 10 ⁻²	8,70 x 10 ⁻³	3,13
p-xileno	C ₈ H ₁₀	13,20	138,00	106,20	0,860	198,00	8,95 x 10 ⁻³	5,00 x 10 ⁻³	3,15
m-xileno	C ₈ H ₁₀	-	-	106,20	-	187,00	8,03 x 10 ⁻³	5,00 x 10 ⁻³	3,20
o-xileno	C ₈ H ₁₀	-	144,40	106,20	0,880	175,00	6,97 x 10 ⁻³	4,00 x 10 ⁻³	3,12
1,3,5-TMB	C ₉ H ₁₂	-44,70	164,70	120,20	0,865	48,00	3,21 x 10 ⁻³	-	3,58
1,2,4-TMB	C ₉ H ₁₂	-	169,40	120,20	0,889	57,00	3,03 x 10 ⁻³	6,00 x 10 ⁻³	3,65
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	80,20	218,00	128,17	1,025	32,0	3,00 x 10 ⁻⁴	1,50 x 10 ⁻³	3,35
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	96,00	279,00	154,21	-	3,4	-	-	4,32
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	92,00	265,00	152,19	-	3,93	-	-	4,08
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	116,00	293,00	166,22	-	1,9	7,90 x 10 ⁻⁸	-	4,18
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	101,10	340,00	178,23	0,980	1,3	8,90 x 10 ⁻⁷	3,50 x 10 ⁻⁵	4,57
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	216,20	340,00	178,23	1,283	0,05 - 0,07	7,90 x 10 ⁻⁹	-	4,63
Fluorantreno	C ₁₆ H ₁₀	111,0	383,00	202,25	-	2,6x10 ⁻¹	1,20 x 10 ⁻⁹	-	5,22
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	156,0	360,00	202,25	1,271	1,4x10 ⁻¹	5,92 x 10 ⁻⁹	-	5,22
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	158,00	400,0	228,29	-	1,0x10 ⁻²	6,30 x 10 ⁻⁹	5,75 x 10 ⁻⁶	5,60
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	255,00	441,00	228,29	-	2,0x10 ⁻³	3,80 x 10 ⁻¹¹	-	5,79
Benzo(b)fluorantreno	C ₂₀ H ₁₂	167,00	-	252,31	-	1,2x10 ⁻³	-	-	6,60
Benzo(k)fluorantreno	C ₂₀ H ₁₂	217,00	480,00	252,31	-	5,5x10 ⁻³	-	-	6,85
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	175,00	496,00	252,30	-	3,8x10 ⁻³	2,30 x 10 ⁻¹⁰	1,20 x 10 ⁻⁶	6,04
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	163,0	-	276,33	-	6,2x10 ⁻²	-	-	7,70
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	262,00	-	278,35	-	5,0x10 ⁻⁴	-	-	6,00
Benzo(ghi)perileno	C ₂₂ H ₁₂	222,00	-	276,33	-	2,6x10 ⁻⁴	-	-	7,00

FONTE: ^aMackay and Shiu, 1990, ^bSchnoor, 1996, ^cManoli e Sâmara, 1999, ^dReisinger et al, 1994, ^eWinegardner, 1995, ^fChiu et al., 1998
PF: Ponto de fusão, PE: Ponto de ebulição, K_{ow}: Coeficiente octanol-água.

2.3 Combustíveis oxigenados em ambientes subterrâneos.

A utilização do etanol como nova alternativa de energia tem sido motivo de muitos estudos em todo o mundo. Estudos recentes mostraram que a adição de etanol na gasolina faz com que ocorra um aumento na migração dos hidrocarbonetos, devido ao aumento da solubilidade dos contaminantes. Em ambientes subterrâneos, o etanol age como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo, afetando a migração e destino dos contaminantes (Corseuil et al., 1996; Corseuil et al., 1997; Powers et al., 2001). No caso do óleo diesel, o problema está associado às indústrias petrolíferas e químicas, nas companhias de distribuição e nos postos de abastecimento, nos quais os tanques subterrâneos de armazenamento de óleo diesel estão geralmente instalados próximos aos tanques de etanol. Em caso de derramamento ou vazamento, grandes proporções de óleo diesel e do co-solvente poderão entrar em contato.

Uma das principais preocupações em derramamento de diesel na subsuperfície é de que haja a propagação dos contaminantes até a fonte de abastecimento de água potável. A presença de co-solventes em derramamentos pode ocasionar um impacto nos processos que ocorrem, afetando principalmente a concentração dos contaminantes no aquífero. Entre eles incluem-se, normalmente, a infiltração do contaminante na zona não saturada da subsuperfície, sorção, o espalhamento pelo lençol freático formando uma pluma de contaminação que migrará seguindo o fluxo da água subterrânea, a dissolução de espécies, transporte e a biodegradação (Powers et al., 2001).

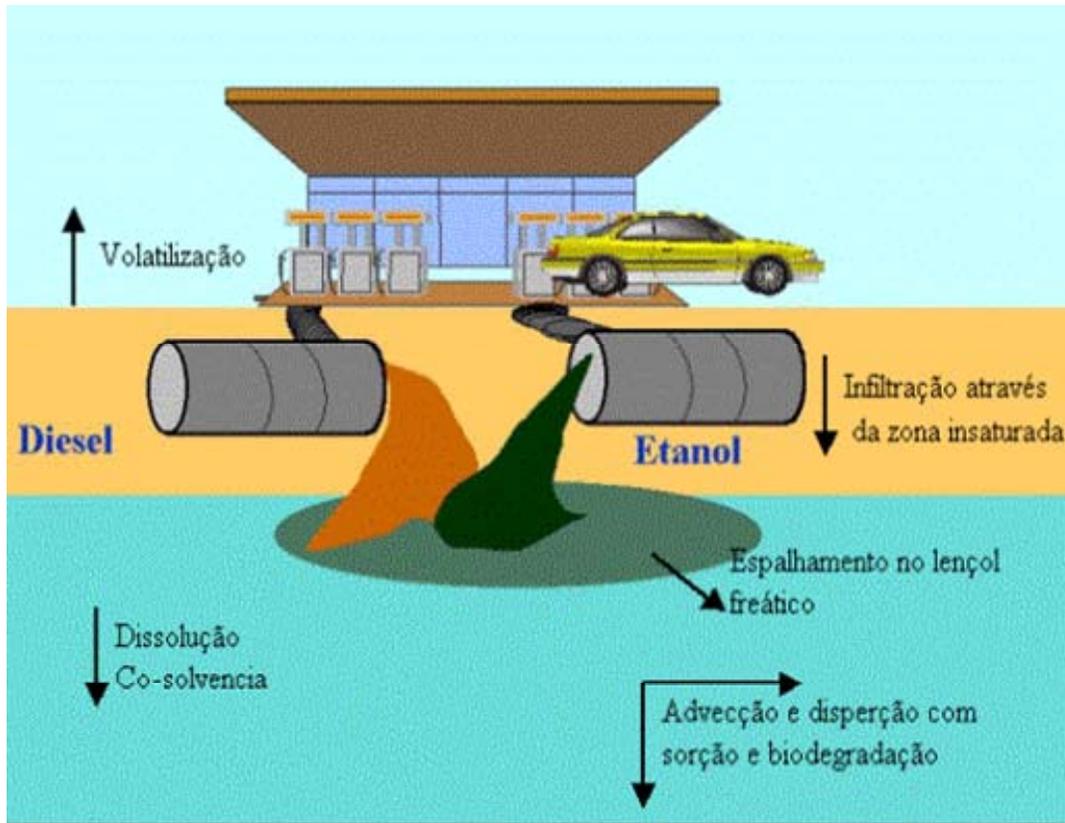


Figura 2.5 - Processo que governa a distribuição dos contaminantes na subsuperfície.

As interações entre o composto orgânico e a água subterrânea são processos complexos envolvendo a transferência de massa bem como o equilíbrio entre as fases. Entretanto a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é muito importante neste processo, e apesar da baixa solubilidade dos hidrocarbonetos em água, elas podem ser aumentadas significativamente na presença de um co-solvente (Groves et al., 1990).

O efeito co-solvência é definido como o efeito de solventes orgânicos, altamente solúveis em água, na solubilidade e sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos (COH). O fenômeno de co-solvência ocorre devido a alta solubilidade do álcool, tanto na água como no diesel. Em derramamentos, rapidamente todo etanol se dissolverá na parte aquosa, reduzindo a sua polaridade e permitindo que compostos orgânicos hidrofóbicos tornem-se mais solúveis (Groves, 1988). Na partição dos compostos orgânicos hidrofóbicos entre a pluma de contaminação e a fase aquosa, o processo de dissolução irá definir a

concentração dos COH e do etanol na água subterrânea vizinha à pluma. Este processo é uma função das concentrações de equilíbrio de cada fase, da solubilidade e da taxa de transferência de massa dos compostos entre o NAPL e a água. (Powers et. al., 2001). Segundo Chen et. al.(1997) e Pinal et. al. (1990), o efeito co-solvência aumenta, com o aumento da concentração do co-solvente e com o decréscimo da sua polaridade.

Muitos estudos têm comprovado que a presença de um co-solvente oxigenado afeta completamente o comportamento dos compostos orgânicos hidrofóbicos (COH). Corseuil e Fernandes (1999) avaliaram em seus estudos o aumento na solubilidade dos BTX, causado pelo etanol. Os resultados mostram que, quanto maior a porcentagem do co-solvente ou quanto mais hidrofóbico for o contaminante, maior será o efeito observado na solubilidade.

2.4 Transporte dos contaminantes no aquífero

Os transportes dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol na subsuperfície incluem os processos advectivo, dispersivo, sorção, biodegradação, infiltração e volatilização.

2.4.1 Advecção

No processo advectivo, os contaminantes migram juntos ao fluxo da água subterrânea e, em geral, não causam redução da massa ou concentração dos contaminantes. Na dispersão e na sorção não ocorre a degradação dos contaminantes. Haverá, no entanto, a redução da concentração dos contaminantes na água subterrânea, mas não a redução da massa total dos contaminantes na subsuperfície (Fernandes-2002).

O transporte advectivo é o principal processo utilizado no controle da migração dos contaminantes na subsuperfície. Este transporte depende de propriedades do aquífero tais

como: porosidade efetiva (η_e); gradiente hidráulico (dh/dL); e condutividade hidráulica (K) (Bedient et al., 1994).

2.4.2 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica, que inclui dispersão mecânica e difusão, é um processo importante na diluição dos contaminantes dissolvidos em água subterrânea. A dispersão hidrodinâmica é o processo pelo qual uma pluma de contaminante espalha-se em direções longitudinais e transversais à direção da migração da pluma.

2.4.3 Sorção

A distribuição dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos (HOCs) entre a solução e a fase sólida determina sua disponibilidade a degradação, coleta, lixiviação ou sua ecotoxicidade no solo (Krauss e Wilcke, 2001). A sorção é o processo pelo qual os contaminantes dissolvidos particionam-se da água subterrânea e aderem às partículas da matriz do aquífero. A sorção de contaminantes dissolvidos na matriz do aquífero resulta no retardo do contaminante em relação à velocidade média do fluxo advectivo, e na redução das concentrações dos contaminantes orgânicos nas águas subterrâneas (Fernandes-2002).

Na maioria dos aquíferos, é a fração orgânica que tende a controlar a sorção de hidrocarbonetos dissolvidos, dessa forma, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo no deslocamento dos contaminantes, além disso, quanto mais hidrofóbico for o composto, maior será o efeito da sorção (Bedient et al., 1994).

2.5 Atenuação Natural

A atenuação natural é um processo que explora a habilidade que certos microorganismos possuem em degradar contaminantes químicos e compostos tóxicos,

possibilitando a despoluição de áreas contaminadas. A biodegradação é o principal mecanismo de atenuação natural que irá limitar o transporte dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol dissolvidos na subsuperfície (Fernandes, 2002). A biorremediação é uma tecnologia que utiliza o potencial metabólico de certos microorganismos existentes no ambiente, como certas bactérias e determinados fungos, transformando os hidrocarbonetos de petróleo e o etanol em produtos menos tóxicos (Watanabe, 2001).

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol pelos microorganismos ocorre através de reação de oxidação-redução, onde os contaminantes são oxidados na presença de certos receptores de elétrons. O solo, normalmente, apresenta concentrações de oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono, substâncias estas capazes de receber os elétrons liberados na oxidação dos hidrocarbonetos.

Inúmeros estudos tentaram determinar os principais microorganismos envolvidos nos processos de degradação dos HPA no meio ambiente. Os estudos realizados por Samanta et al., (2002) observaram que o primeiro processo envolvido é a dioxigenase, onde átomos de oxigênio são incorporados a dois átomos de carbono do anel aromático.

Durante a década passada, alguns microorganismos foram isolados, e caracterizados, sendo que vários possuíam habilidade em degradar alguns HPA. Entretanto, existem poucos estudos sobre os microorganismos responsáveis pela degradação de HPA com mais de cinco anéis aromáticos (Watanabe, K., 2001; Kanaly, R. A. e Harayama, S., 2000; Dingyi, Y.M. et al., 1996).

Inúmeros são os fatores limitantes do processo de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo em aquíferos contaminados. Além dos microorganismos necessários, fatores como: pH e temperatura, quantidade e qualidade dos nutrientes e dos receptores de elétrons; número e capacidade metabólica dos microorganismos e concentração de doadores de elétrons determinarão a eficiência e a rapidez com que

ocorrerá a biodegradação (Raymond et al., 2001). O efeito tóxico de um composto sobre os microorganismos também afeta a biodegradação, este efeito pode variar dependendo das propriedades, concentrações e tempo de contato dos contaminantes. Os organismos que sobrevivem à presença de um contaminante, além de se tornarem resistentes, acabam utilizando o próprio contaminante como fonte de energia (Santos, 1996).

Outros fatores podem afetar a biodegradação dos contaminantes no solo; entre eles estão as características físico-químicas do solo ou a presença de um outro contaminante que seja utilizado preferencialmente como fonte de energia.

2.5.1 Efeito do etanol na biodegradação de hidrocarboneto de petróleo

A presença de etanol juntamente com a gasolina, pode retardar a degradação dos hidrocarbonetos presentes. Alguns estudos confirmaram que os microorganismos presentes degradam preferencialmente o etanol, aumentando assim o tempo de permanência da gasolina no solo ou avançando a pluma de contaminação no lençol freático (Corseuil e Alvarez, 1996; Corseuil et al., 1998; Adan et al., 2002). Não existem muitos estudos que discutam a influência do etanol, quando o contaminante envolvido é o óleo diesel. Entretanto, esperava-se um comportamento semelhante ao que ocorre com a gasolina, devido a particularidade de alguns constituintes e principalmente dos grupos funcionais. Porém, além do óleo diesel possuir alta porcentagem de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), ele também apresenta alta concentração de policíclicos aromáticos (HPA), compostos estes com alto peso molecular e menor solubilidade em água, diferenciando assim o seu comportamento no aquífero e também a sua maior resistência à biodegradação.

Todos os compostos orgânicos contidos no solo representam fonte de carbono e energia para o crescimento microbiano. Através dos processos de degradação dos hidrocarbonetos ocorre um aumento da população microbiana e conseqüentemente um

aumento da taxa de degradação dos contaminantes, porém, a presença de etanol faz com que a degradação dos hidrocarbonetos seja interrompida e a degradação do etanol ocorra preferencialmente.

Os estudos realizados por Corseuil et al. (1998) mostraram que o etanol foi utilizado preferencialmente em relação aos BTX, tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, mostrando que a presença de etanol requer uma demanda maior de receptores de elétrons, principalmente de oxigênio, pois em condições anaeróbicas o benzeno não foi degradado e o tolueno somente foi utilizado na presença de sulfato.

Estudos realizados em laboratório por Santos (1996), mostraram a degradação aeróbica dos BTX (benzeno, tolueno e o, m e p-xilenos) na presença do etanol, tendo o oxigênio como único receptor de elétrons. Em experimentos com oxigênio em excesso, os resultados mostraram que a degradação do etanol ocorreu rapidamente e preferencialmente em relação aos demais contaminantes, entretanto quando foi utilizada uma baixa concentração de etanol, proporcionando a limitação do aceptor de elétrons, todo o etanol foi degradado, e praticamente não houve degradação do hidrocarboneto, mostrando que os microorganismos degradaram preferencialmente o etanol. A presença do etanol também proporcionou um processo de inibição na degradação dos BTX, tendo em vista que este processo somente iniciou depois que todo o etanol foi consumido. Em estudos realizados na presença do oxigênio com outros aceptores de elétrons, foi observada a degradação de todos os contaminantes, sendo que os BTX levaram aproximadamente o dobro do tempo para serem consumidos (Benetti, 1999). A presença do etanol em locais contaminados proporciona um efeito inibitório na degradação dos hidrocarbonetos.

Estudos realizados mostraram que o etanol é prontamente difundido através da membrana celular e é metabolizado utilizando os constituintes enzimáticos. O fluxo

metabólico do etanol satura a enzima *oxigenase* e impede que os hidrocarbonetos se difundam pela sua membrana (Parker et al., 2000 apud Alvarez et al., 2002)

2.5.2 Biodegradação aeróbica dos contaminantes

A biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos de petróleo ocorre através de reações de oxi-redução, catabolizadas por reações enzimáticas. A enzima *oxigenasse* incorpora átomos de oxigênio no contaminante orgânico. A facilidade da biodegradação dependerá do hidrocarboneto presente. Quanto menor a molécula mais facilmente ocorrerá o processo de degradação, a fórmula espacial do composto bem como o número de anéis aromáticos presentes pode alterar e dificultar o processo.

Estudos voltados para a degradação dos BTEX na presença de oxigênio, mostraram que todos os BTEX são biodegradados (Alvarez e Vogel, 1991; Corseuil e Weber, 1994; Santos 1996; Benetti 1999) observando o desaparecimento total dos BTX em no máximo 13 dias.

A degradação dos HPA ocorre primeiramente em condições aeróbicas, através de reações enzimáticas catabolizadas pela *oxigenasse*. Dois átomos de oxigênio são incorporados a um dos anéis aromáticos, resultando na formação de um diol (cis-dihidrodiol), sendo em seguida rearomatizado pelas enzimas formado um composto intermediário dihidroxilado. Posteriormente o anel sofre divisões formando moléculas menores, passando novamente pelo processo até a formação de moléculas extremamente pequenas, capazes de serem mineralizadas (Samanta et al., 2002; Yuna et al., 2000; Widdel and Rabus, 2001).

Na presença de oxigênio, o etanol é facilmente biodegradado, neste processo o etanol é oxidado a aldeído acético, reação catalisada pela enzima *álcool hidrogenase*. A enzima *acetaldeído dehidrogenase* é responsável pela conversão do aldeído acético em

ácido acético, que por sua vez formará a acetil coenzima A. Por ser um intermediário instável é completamente oxidado a CO_2 , gerando energia para o crescimento da biomassa celular (Fernandes, 2002).

Coeseuil et al. (1998), observaram em experimentos realizados, que a degradação aeróbica do etanol ocorre rapidamente. Alguns dias foram suficientes para degradar aproximadamente 100 mg L^{-1} . Alvarez et al. (2002) observaram em experimentos de laboratório que a influência do etanol na degradação dos BTEX pode ser minimizada em condições aeróbicas devido a um aumento expressivo da biomassa, entretanto altas concentrações de etanol podem consumir todo o oxigênio antes do desaparecimento total do etanol, o que provocaria um aumento no seu poder inibitório.

2.5.3 Biodegradação anaeróbica dos Contaminantes

Em áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo e etanol, rapidamente todo o oxigênio dissolvido é consumido devido à respiração aeróbica dos microorganismos e através da degradação do etanol presente, formando em pouco tempo uma região anaeróbica dentro da pluma de contaminação.

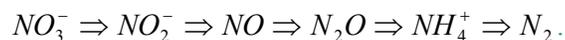
Para que as bactérias anaeróbicas degradem os hidrocarbonetos de petróleo, certas exigências devem ser atendidas, como: ausência de oxigênio dissolvido, disponibilidade de fontes de carbono (hidrocarbonetos), receptores de elétrons e nutrientes essenciais, bem como condições adequadas de pH, temperatura, salinidade e potencial de oxidação-redução.

Dependendo do tipo de receptor de elétrons presente, das condições de pH e do potencial oxidação-redução, a biodegradação anaeróbia pode ocorrer através de desnitrificação, de redução do ferro (III), de redução de sulfato, ou de metanogênese. As condições ambientais e a competição microbiana irão, por fim, determinar qual processo

será dominante, mas, num aquífero típico, a desnitrificação ocorre primeiramente, seguida pela redução do ferro (III), redução do sulfato e finalmente pela metanogênese (Smith, 1997).

2.5.3.1 Biodegradação via redução de nitrato

Após a remoção do oxigênio dissolvido, prevalecerá uma condição anaeróbia; neste caso, o nitrato presente na água subterrânea, poderá ser usado como um receptor de elétrons por microorganismos anaeróbios na mineralização dos hidrocarbonetos. A desnitrificação resulta na formação de dióxido de carbono, água e nitrogênio gasoso (N_2). A desnitrificação ocorre na seguinte seqüência:



A desnitrificação ocorre somente sob condições anóxica, e seu processo é favorecido em pH variando de 6,0 a 10,0.

Em 1995, na Suécia, Häner et al., estudou um aquífero contaminado com diesel, usando bactérias redutoras de nitrato, observando em seus experimentos que o único composto recalcitrante foi o benzeno, sendo que, o tolueno e o somatório dos xilenos desapareceram. A rápida degradação do *p*-xileno parece estar associada à redução do NO_3^- a NO_2^- e este, a N_2 .

Os estudos realizados por Schreiber e Bahr (2002) utilizaram o nitrato como principal receptor de elétrons na biorremediação de aquíferos contaminados com BTEX e comprovaram que a adição de nitrato estimulou a biodegradação do tolueno, etilbenzeno e *m*, *p*-xileno, porém o benzeno se mostrou resistente.

Os estudos realizados por Hutichins e Miller (1998) utilizaram a injeção de nitrato em experimentos de laboratório e de campo, de um aquífero contaminado com gasolina. Foi observado o completo desaparecimento do tolueno e *o*-xileno, em três meses de

monitoramento, com enriquecimento de culturas de bactérias desnitrificantes. Nesse mesmo estudo, o benzeno, *p*-xileno e *m*-xileno não foram biodegradados.

Cunningham et al. (2001) realizaram experimentos com a injeção combinada de nitrato e sulfato, o nitrato foi consumido rapidamente, atingindo uma distância máxima de 4,0 metros do poço de injeção, e após 4 semanas de monitoramento o nitrato havia desaparecido completamente. Entretanto, ao contrario do que foi observado com o nitrato, as concentrações de sulfato atingiram uma distância maior, seu desaparecimento foi acentuado a uma distância de 6,0 – 8,0 metros do ponto de injeção, demonstrando claramente que o nitrato é utilizado preferencialmente.

2.5.3.2 Biodegradação via redução de ferro

A redução de ferro insolúvel (ferro (III)) para a forma solúvel (ferro (II)) ocorre por meio da oxidação de matéria orgânica, mediada por microorganismos em água subterrânea. A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo, via redução de ferro (III), é de extrema importância, pois os aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo contêm uma extensa zona anaeróbia, e o ferro (III) é geralmente o receptor de elétrons mais abundante, encontrado no sedimento de muitos aquíferos na forma cristalina (Anderson et al., 1998).

Estudos realizados por Lovley et al. (1996) mostraram que o benzeno é degradado na presença de ferro bactérias, mas o ferro (III), proveniente de fontes naturais é pouco solúvel em água e, portanto, não é facilmente assimilado pelas bactérias. Uma maneira de tornar o ferro mais acessível é ligando-o a um agente quelante, resultando na formação de um complexo e conseqüentemente, aumentando a solubilidade do íon. Em seus estudos Lovley et al. (1996) mostraram que a degradação do benzeno, com o uso de ferro férrico ligado a um quelante, foi muito mais rápida se comparada com os processos aeróbios de degradação.

Apesar de muitos estudos estarem voltados para a degradação de hidrocarbonetos de petróleo utilizando o ferro (III) como receptor de elétrons, poucos estudos analisaram a sua eficiência na degradação de hidrocarbonetos com alto peso molecular. Anderson e Lovley (1999) demonstraram que a degradação do benzeno e do naftaleno pode ocorrer com a redução do íon férrico, entretanto foi observado que a oxidação de algumas amostras não se mostrou eficiente, variando significativamente com a localização da amostra coletada. O fenantreno não foi degradado em nenhuma das amostras analisadas.

2.5.3.3 Biodegradação via redução de Sulfato

Durante a oxidação dos hidrocarbonetos, o sulfato é reduzido a sulfeto. A presença de concentrações reduzidas de sulfato e altas concentrações de sulfeto, em relação às concentrações de regiões não contaminadas, indica que o sulfato pode estar participando nas reações de oxidação.

A adição de sulfato em aquíferos contaminados mostrou-se uma boa opção no auxílio da atenuação natural, principalmente devido a alta capacidade de aceitação de elétrons do íon. Uma outra vantagem, é a formação de sulfeto, por ser muito reativo e devido às altas concentrações de ferro (II), os íons precipitam rapidamente na forma de FeS. Estudos realizados em uma área contaminada por uma refinaria de petróleo, durante os últimos cinquenta anos, mostrou que a adição de sulfato estimulou a degradação do benzeno em “situ”, as análises também comprovaram que o íon sulfeto precipitou (Anderson e Lovley, 2000).

Os estudos realizados por Cunningham et al. (2001) tinham como principal objetivo demonstrar o melhoramento da biorremediação em “situ”, de um aquífero contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, com a injeção combinada de dois receptores de elétrons, nitrato e sulfato. Os resultados mostraram que todo o nitrato foi consumido nas áreas mais

próximas a fonte de contaminação, enquanto que o sulfato migrou para uma área mais distante, degradando assim os compostos que não haviam sido degradados com a presença do nitrato. Foi observado nesta área uma diminuição significativa nas concentrações dos xilenos, indicando que a presença de sulfato estimula a degradação anaeróbica destes compostos.

2.5.3.4 Biodegradação via Metanogênese

A oxidação dos hidrocarbonetos de petróleo, via metanogênese, em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo ocorre em duas etapas e envolve os processos de fermentação e respiração. Durante a primeira etapa da metanogênese, os contaminantes são fermentados, por bactérias fermentativas, a acetato e hidrogênio. Na segunda etapa, outros microorganismos utilizam o acetato e o hidrogênio como substrato metabólico e produzem metano, dióxido de carbono e água (Fernandes, 2002).

A metanogênese é a última reação a ocorrer, pois é a reação menos favorecida termodinamicamente em ambientes anaeróbios, por causa das quantidades relativamente baixas de energia livre produzida por esta reação. As bactérias metanogênicas são extremamente sensíveis à diminuição do pH. Os microorganismos envolvidos na digestão anaeróbica possuem uma faixa ótima de pH, que dependendo da bactéria ou dos produtos podem ser bem diferentes. Para a primeira fase da metanogênese o pH varia entre 5,0-6,0, e na segunda fase há um aumento no consumo de íons H^+ para a produção de metano e conseqüentemente um aumento do pH entre 6,6 – 7,4 (Chernicharo e Campos, 1995).

A Figura 2.6 mostra as etapas da biodegradação anaeróbica da matéria orgânica na cadeia alimentar. A decomposição da matéria orgânica ocorre em quatro fases diferentes e por vários grupos fisiológicos de microorganismos. A primeira e segunda fase ocorrem por intermédio das bactérias fermentativas, ocorrendo primeiramente a hidrólise dos

compostos orgânicos, seguido da degradação fermentativa dos polissacarídeos, proteínas e lipídios, produzindo ácidos orgânicos, álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. Na terceira fase, o hidrogênio gasoso, os álcoois e os ácidos orgânicos são utilizados na respiração anaeróbica juntamente com os microorganismos redutores de sulfato, *acetogênicos* e organismos que usam prótons derivados da água como único doador de elétrons. Na última fase, a mineralização ocorre quando os microorganismos metanogênicos metabolizam o acetato e formam dióxido de carbono e metano. Algumas bactérias redutoras de sulfato e outros microorganismos anaeróbios podem também mineralizar o acetato e participar da terceira fase (Atlas e Bartha, 1987; Chernicharo, 1997).

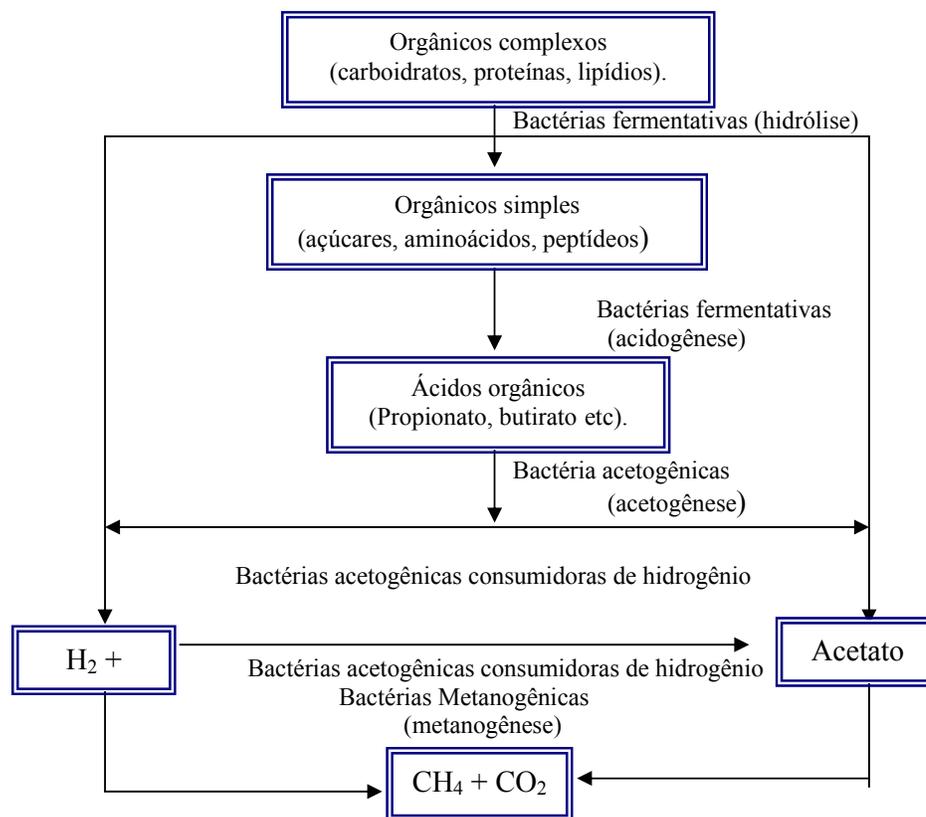


Figura 2.6 - Seqüência metabólica e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbica. Fonte: Chernicharo (1997).

2.6 Condições geoquímicas principais para biodegradação

A boa degradação dos contaminantes de um aquífero depende diretamente das condições geoquímicas do ambiente subterrâneo; neste processo fatores físicos e químicos podem influenciar o crescimento microbiano. Para que ocorra a biodegradação dos contaminantes no ambiente subterrâneo é necessário: a disponibilidade dos receptores de elétrons, nutrientes, manutenção de determinados microrganismos que dependem exclusivamente da sua composição química e celular; o pH numa faixa ideal que não iniba o crescimento microbiano e a temperatura do ambiente subterrâneo que seja adequada para o seu desenvolvimento. De maneira geral, os microrganismos não conseguem manter uma temperatura interna constante, variando diretamente com a temperatura do meio. Temperaturas maiores, geralmente aumentam a taxa de degradação dos compostos orgânicos no solo. Essa propriedade é atribuída à diminuição da adsorção dos compostos no solo, a qual deixa mais disponíveis os compostos orgânicos, e aumenta a solubilidade dos macros e micronutrientes na água subterrânea. (Riser e Roberts, 1992).

Quando um aquífero é contaminado, rapidamente ocorre uma mudança na geoquímica da água subterrânea, devido às reações e interações que ocorrem no meio. Um aquífero não contaminado provavelmente apresentará concentrações de oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III) biologicamente disponível, sulfato, dióxido de carbono, enfim, todos os nutrientes necessários e com um potencial de oxidação-redução positivo (oxidante). Após a contaminação com hidrocarbonetos e etanol os microrganismos aeróbicos utilizam o contaminante dissolvido como fonte de energia, e, com isso, consomem rapidamente todo o oxigênio dissolvido, tornando o meio anóxico. Se o aquífero possuir concentrações suficientes de nitrato, ferro (III) e sulfato, os microrganismos presentes irão oxidar a matéria orgânica utilizando estes íons como receptor de elétrons, sendo que será respeitada a seguinte ordem, primeiramente será

reduzido todo o nitrato, seguido do ferro e posteriormente pelo sulfato. Nestes processos, tanto as concentrações dos íons, como o potencial de oxidação diminui. Quando todo o sulfato for consumido, o processo de transformação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol ocorrerá via metanogênese, durante a qual a concentração de metano aumentará e o potencial de oxidação-redução diminuirá na água subterrânea. O processo de metanogênese somente será finalizado quando todos os contaminantes forem consumidos, já que neste processo o receptor de elétrons é o dióxido de carbono que está sendo consumido na metanogênese, que por sua vez é produzido durante as reações de respiração.

Nos processo de biodegradação, os valores do potencial de oxidação-redução dependem diretamente do tipo de reação que está ocorrendo, dos produtos formados nesta reação e principalmente dos aceptores de elétrons envolvidos no processo. Em condições aeróbicas os valores de potenciais de oxi-redução geralmente são positivo, e em condições anaeróbicas os valores podem variar de positivo a negativos, dependendo do acceptor de elétrons envolvido na reação.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Localização da área de estudo

A avaliação da atenuação natural em um derramamento de diesel com etanol foi realizada em escala real. A área de estudo pertence à Universidade Federal de Santa Catarina, localizada no sul da ilha de Santa Catarina, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz, no município de Florianópolis. A fazenda experimental da Ressacada onde foi realizado o experimento possui 5.600m² em região plana com cotas que variam suavemente entre 0,10 e 0,50 metros em relação ao nível do mar.

A vista geral da área experimental é mostrada na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Vista Geral da área experimental (Fazenda Experimental da Ressacada).

Inicialmente, nesta área foram instalados 23 poços de monitoramento. Cada um desses poços possui 4 pontos de monitoramento (pontos amostrais) em profundidades de 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 metros em relação ao nível do terreno. Devido a algumas variações observadas no fluxo da água subterrânea após a contaminação, 12 novos poços foram instalados próximos a área contaminada. A figura 3.2 mostra a distribuição e a identificação de todos os poços monitorados.

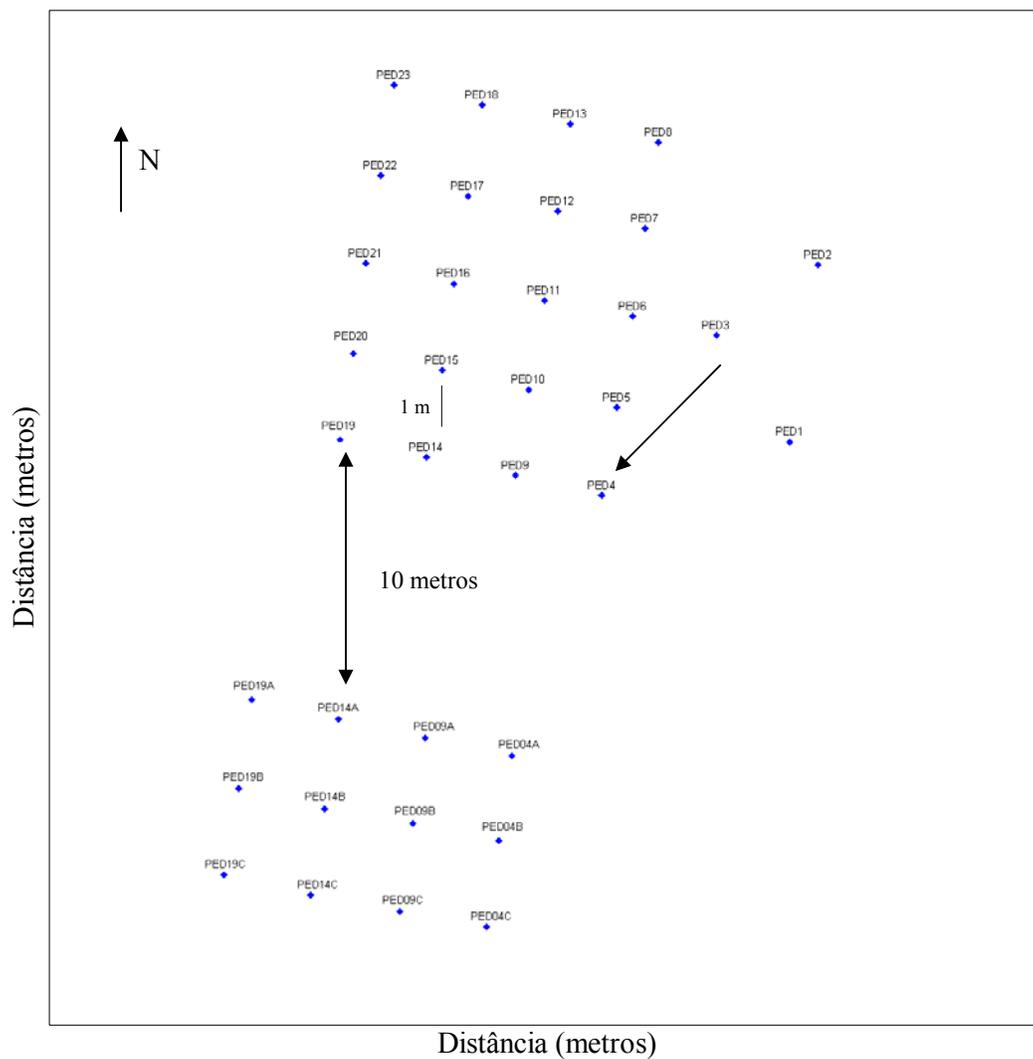


Figura 3.2 - Representação esquemática dos poços de monitoramento da área experimental contaminada com diesel e etanol.

3.2 Fonte da contaminação

Em dezembro de 2000, a área foi contaminada com 20 litros de óleo diesel e 20 litros de etanol, adquiridos em posto automotivo próximo a UFSC. Foi adicionado à fonte de contaminação, uma solução contendo 750 g de KBr, o íon brometo foi utilizado como elemento traçador, por não sofrer degradação e por não estar presente em concentração significativa na água subterrânea do local do experimento. O traçador permite indicar a direção do fluxo da água subterrânea e, também, mostrar qualitativamente que o processo principal da atenuação natural, pode estar ocorrendo com os contaminantes na área em estudo. A Figura 3.3 mostra o derramamento simultâneo do diesel e etanol. O derramamento foi realizado a 1,0 metro de profundidade do nível do terreno.



Figura 3.3 - Derramamento para o experimento de Diesel mais etanol.

3.3 Caracterização hidrogeológicas

Os parâmetros hidrogeológicos da área experimental foram determinados através de experimentos de campo e de laboratório. O solo foi caracterizado a 1,0 metro de profundidade, em relação ao nível do terreno, sendo que este é aproximadamente o nível do lençol freático. A areia foi caracterizada como sendo fina, cinza, com granulometria uniforme e teor de silte e argila menor que 5%. Também foi realizada a análise da porosidade efetiva (n_e) do solo saturado, quantificada em 20%. Para a avaliação da condutividade hidráulica, a empresa Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda realizou o ensaio de carga, em níveis variáveis de profundidade, em três pontos próximos da área experimental, o que indicou uma condutividade hidráulica média de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s.

Em novembro de 2000, estudos de geofísica, pelo método do potencial espontâneo, monitorando três piezômetros multiníveis alocados ao redor da área experimental, indicaram um deslocamento preferencial do fluxo da água subterrânea na direção oeste a partir da fonte de contaminação (Figura 3.4). No entanto, após um contínuo monitoramento dos piezômetros entre o período de maio de 2001 a abril de 2002 e com o auxílio do traçador Brometo de Potássio (KBr), utilizado como simulador de fluxo, observou-se que a direção preferencial do fluxo da água subterrânea teve uma alteração de 74° , seguindo a direção sul, logo, necessitou-se a instalação de novos poços de monitoramento para termos um real acompanhamento dos contaminantes, como mostra a Figura 3.4. A cada leitura dos piezômetros, verificou-se a direção de fluxo da água seguindo a metodologia de triangulação recomendada por Fetter (1994). Com isso, determinou-se graficamente a variação do fluxo da água subterrânea, mostrado na figura 3.5. Essas variações são provocadas pelas flutuações do nível piezométrico que alteram o gradiente hidráulico.

Os dados da concentração de brometo nos diversos pontos da área de controle, assim como os dados hidrogeológicos, foram aplicados em um modelo matemático para obtenção dos parâmetros de fluxo da água subterrânea. O modelo utilizado foi o BIOSCREEN Versão 1.3 - Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural (Air Force Center for Environmental Excellence - 1996). O objetivo do uso do modelo foi encontrar o valor real médio da velocidade intersticial nesta área.

A velocidade foi calculada ajustando-se o modelo com os dados do traçador brometo obtido na quarta coleta, 17 meses após o derramamento (anexo II). A velocidade obtida foi de 6,6 m/ano.

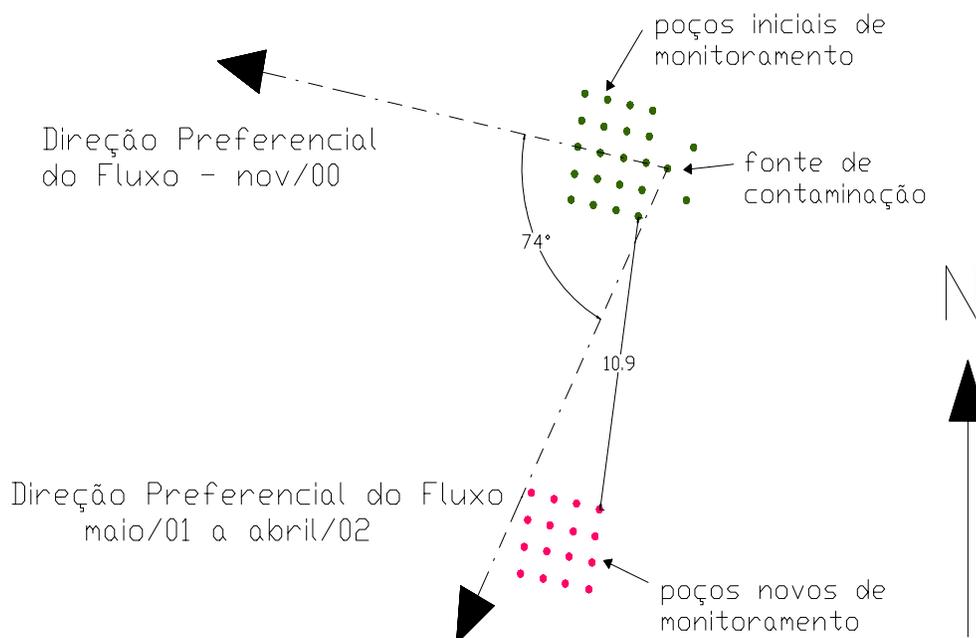


Figura 3.4 - Direção preferencial do fluxo da água subterrânea.

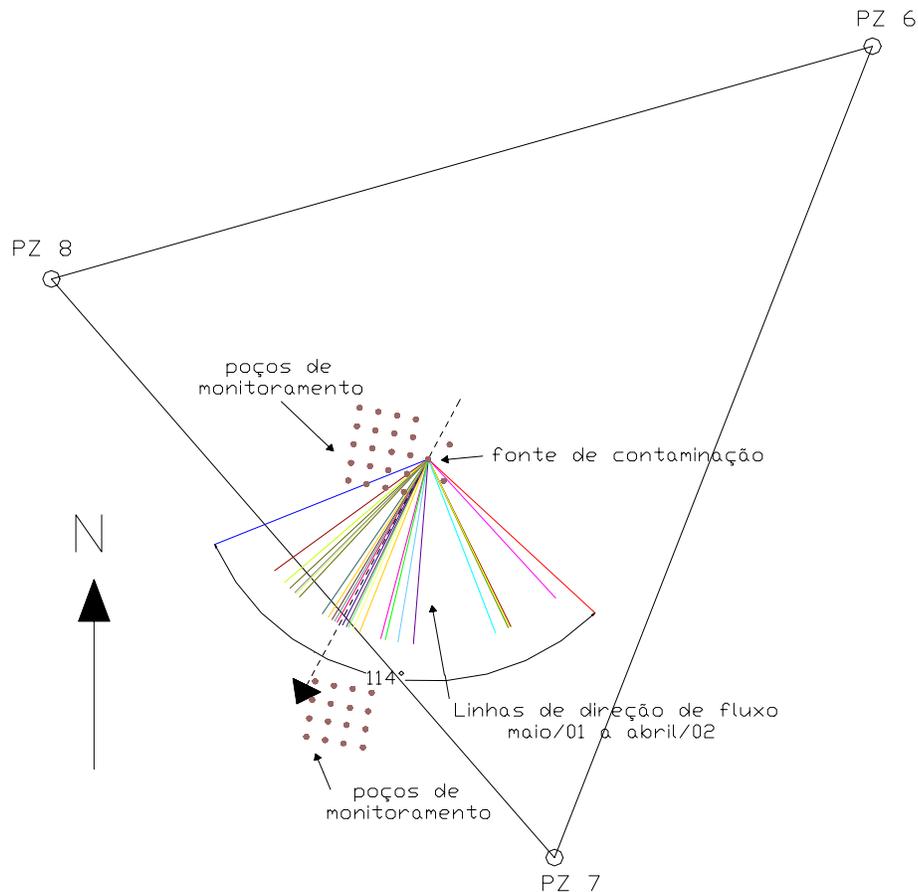


Figura 3.5 - Variações diárias na direção do fluxo da água subterrânea no período de maio/01 a abril/02.

3.4 Índice pluviométrico da área experimental da Ressacada

O índice pluviométrico pode influenciar no nível do lençol freático (recarga do aquífero), e conseqüentemente, propiciar uma diluição nas concentrações dos contaminantes na subsuperfície. Os índices pluviométricos de Florianópolis (Figura 3.6) foram obtidos juntos ao Destacamento de Proteção ao vôo (DPV) de Florianópolis, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz. Os maiores índices pluviométricos coincidiram com o 1º (março de 2001) e 3º (janeiro de 2003) monitoramentos das concentrações dos contaminantes. Os picos ressaltados em vermelho representam o período de coleta das amostras de água subterrânea.

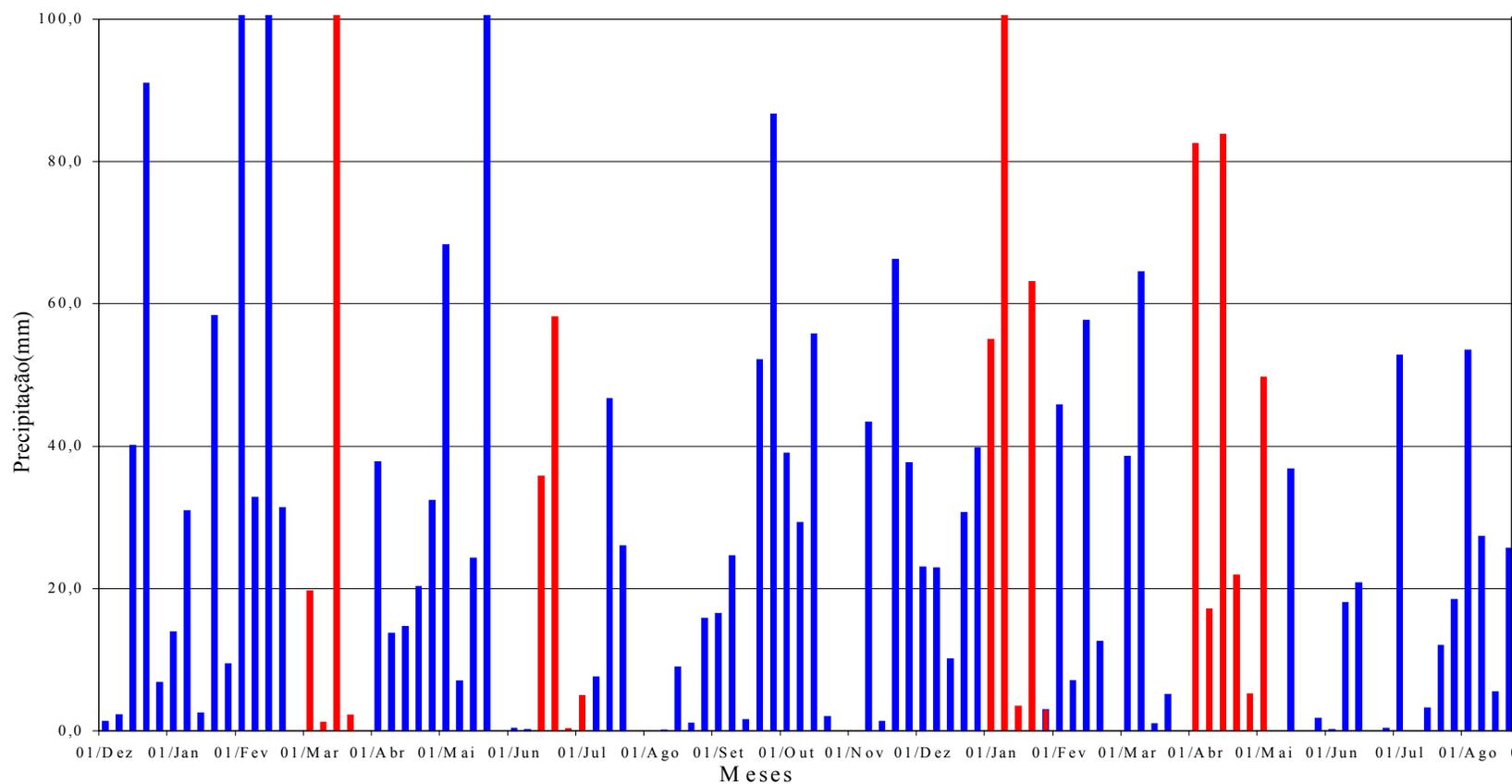


Figura 3.6 - Índice pluviométrico de Florianópolis no período de monitoramento da pluma de contaminação. Os picos representam a soma dos índices pluviométricos semanal. Os picos em vermelho indicam o período de coleta de cada semana.

3.5 Caracterização do solo e da água subterrânea

Caracterizar a área em estudo, antes da contaminação, é fundamental para monitorar as variações que ocorrem no sistema com a adição do contaminante. Quantificar o teor de carbono orgânico no solo é fundamental para calcular a sorção e o retardo dos contaminantes no aquífero; o conhecimento das concentrações de nutrientes no aquífero também é de extrema importância, pois os nutrientes são indispensáveis para o crescimento e o desenvolvimento dos microorganismos necessários para a biodegradação dos contaminantes. Na água subterrânea, foram determinados os parâmetros geoquímicos, cujas mudanças são muito importantes para documentar e avaliar quantitativamente a biodegradação na área em estudo.

As caracterizações do solo e da água subterrânea foram realizadas em diferentes pontos amostrais. No solo, foram determinados o teor de carbono orgânico e os nutrientes. As amostras de solo foram coletadas nas seguintes profundidades: 0,82; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 metros para análise de carbono orgânico total e de nutrientes (cálcio, magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, enxofre, cobre e alumínio). As análises foram realizadas no laboratório físico-químico e biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Os resultados mostraram baixo teor de carbono orgânico de 0,06% nos níveis de 2,5 a 3,5 metros, e baixas concentrações de nutrientes. A Tabela 3.1 mostra os resultados das análises de solo para cálcio, magnésio, manganês, alumínio, potássio, ferro, cobre e enxofre. Os resultados completos e as metodologias empregadas nessas análises são mostrados no Anexo II. As amostras da água subterrânea foram coletadas nas profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros e foram analisados: ferro (II), cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, metano, pH, potencial de oxidação-redução e alcalinidade. Os parâmetros foram analisados no campo e no laboratório seguindo a

metodologias descritas nos itens 3.10.3 e 3.10.4. As variações iniciais dos parâmetros analisados em todos os pontos amostrais constam da Tabela 3.2.

Tabela 3.1 - Resultados dos nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada.

Prof. (m)	Ca (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)	Al (Cmol/dm ³)	K (mg L ⁻¹)	Na (mg L ⁻¹)	Fe _{total} (%)	Cu (mg L ⁻¹)	S (%)
0,82	0,1	0,1	0,8	0,6	6	Traços	0,18	0,005	0,016
2,0	0,2	0,2	0,7	0,2	3	Traços	0,01	0,005	0,006
2,5	0,3	0,1	0,7	0,4	3	Traços	0,005	0,005	0,01
3,5	0,4	0,2	0,5	0,5	6	Traços	0,005	0,005	0,007
4,0	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

Tabela 3.2 - Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.

Parâmetros	Valores medidos
Temperatura	17 – 24°C
pH	5,0 – 5,3
Potencial de oxidação-redução	+32 – +169 mV
Oxigênio dissolvido	7 – 8 mg L ⁻¹
Nitrato	0,05 – 0,137mg L ⁻¹
Sulfato	0,3 – 4,3mg L ⁻¹
Ferro (II)	0,0 – 1,64mg L ⁻¹
Fosfato	0,05 – 0,54mg L ⁻¹
Metano	< 0,01mg L ⁻¹
Alcalinidade	4 – 30 mg L ⁻¹

3.6 Intervalo de amostragem

Para o monitoramento dos processos de atenuação natural da pluma de contaminação de óleo diesel e do traçador (brometo), foram coletadas amostras de água subterrânea de 31 poços de monitoramentos. Foram realizados quatro monitoramentos das amostras da água subterrânea nos meses de: março de 2001 (1ª coleta) 90 dias após a contaminação, junho de 2001 (2ª coleta) 180 dias após a contaminação, janeiro de 2002 (3ª coleta) 390 dias após a contaminação e maio de 2002 (4ª coleta) 540 dias após a contaminação. As análises dos HPA somente foram realizadas nos poços que apresentaram contaminação por algum hidrocarboneto monoaromático. Devido ao elevado número de pontos amostrais, 31 poços, cada um com 4 níveis de profundidade, e também o número de análises realizadas para cada amostra coletada, geralmente as amostragens eram realizadas em dias alternados, em cada dia eram coletados no máximo três poços, portanto o monitoramento total da pluma poderia se estender por aproximadamente um mês ou mais, dependendo das condições climáticas.

3.7 Preparação para a amostragem

Todos os equipamentos utilizados na coleta de amostras foram montados, limpos e calibrados previamente em laboratório. São eles: analisador de água *Micropurge® Flow Cell*, modelo FC4000 e bomba peristáltica *Milan*, modelo 601 (figura 3.7). O equipamento analítico foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante e usado na determinação dos seguintes parâmetros da água subterrânea: temperatura, pH, condutividade, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido. Para a coleta de amostras com a bomba peristáltica, foram usadas diferentes mangueiras *Masterflex® Tygon* para cada poço de monitoramento. Por ser inerte este tipo de mangueira é o ideal para a amostragem de água contaminada com hidrocarbonetos de petróleo. A amostragem

foi sempre realizada dos pontos de menor para os de maior concentração, evitando assim o risco de contaminação.



Figura 3.7 - Equipamentos utilizados no campo para a coleta das amostras.

3.8 Coleta de amostras

Iniciado o processo de bombeamento, a água era transferida diretamente para três tipos de frascos de coleta, 1 frasco de 40 mL com tampa plástica e septo de teflon para as análises de BTEX, etanol e metano, 2 frascos âmbar de 300 mL com tampa plástica e tampulho plástico recoberto com teflon, um para as análises de HPAs e o outro para as demais análises físico-químicas. A água era colocada cuidadosamente nos frascos para evitar a aeração das amostras. As análises físico-químicas, ferro (II), sulfeto, ânions, acidez e alcalinidade foram realizadas em até 24 horas após a coleta, pois não continha preservante. Para as análises de HPA utilizou-se como preservante o tiosulfato de sódio,

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,008%; as amostras devem ser extraídas em no máximo 7 dias (USEPA, 1996e), podendo então permanecer sob resfriamento por até no máximo 45 dias. As amostras para análise dos BTEX, trimetilbenzeno, etanol, e metano, foram conservadas em ácido forte $\text{pH} < 2$ que funciona como um inibidor da atividade microbiana ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$), que podem ser analisados até 7 dias após a coleta. Todas as amostras após a coleta eram mantidas sob refrigeração (4°C) até análise (USEPA, 1996 e).

3.9 Limpeza de vidraria

Toda a vidraria foi higienizada com detergente Detertec neutro, específico para cromatografia. O enxágüe foi feito com água deionizada e água ultrapura quente. Posteriormente a vidraria foi seca à temperatura de 100°C em estufa, e foi coberta com filme de PVC para proteção contra partículas em suspensão no ar. A vidraria utilizada em experimento com óleo diesel foi primeiramente descontaminada com acetona para posteriormente proceder à lavagem normal com detergente, devido a não solubilização do diesel na água.

3.10 Análise Química

3.10.1 BTEX, TMB, etanol e metano.

As soluções-padrão para o BTEX e o etanol foram preparadas segundo normas da Environmental Protection Agency (USA) EPA/8015^A – Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography (EPA, 1996). Os padrões utilizados foram: UST Modified Gasoline Range Organics da SUPELCO e o etanol da indústria MERCK, com 99,9% de pureza.

Para o metano, a solução-padrão foi preparada a partir de uma mistura padrão de 99% desse produto. O gás-padrão foi borbulhado dentro de um recipiente contendo água

ultrapura, até a obtenção do equilíbrio entre as duas fases: gasosa e aquosa. Conhecendo a pressão parcial e a constante de Henry, para o metano, foi possível calcular a concentração na fase aquosa, através da lei de Henry, e representada em miligramas por litro de água (Stumm e Morgan, 1981).

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso da HP (modelo 5890 – série II), equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador Pentium II com o Software ChemStation, versão A.05.01. As injeções foram realizadas retirando-se uma alíquota de 10 mL das amostras de água subterrânea com uma seringa da Hamilton e analisadas diretamente por *Headspace* (USEPA, 1996c), com a seguinte programação: forno: 75⁰C, alça de amostragem: 90⁰C, Linha de transferência: 110⁰C. O gás de arraste empregado foi o Helio com um fluxo constante de 3mL min⁻¹, com um modo de injeção *splitless*. As separações ocorreram em uma coluna capilar de sílica fundida: HP₁ (metil siloxano) n^o 19095z-123 (HP, USA) com 0,53mm de diâmetro interno, com 30 m de comprimento e espessura do filme de 2,65µm. O fluxo dos gases foi mantido constante em: fluxo de H₂: 40 mL/min, fluxo de ar: 450 mL/min, fluxo make-up (He): 50 mL/min. Para as análises de BTEX e etanol as temperaturas do injetor e detector foram mantidas, respectivamente, a 260⁰C e 320⁰C, com a seguinte programação para o forno: 70⁰C por 2 minutos com taxa de aquecimento 5⁰C/min. até 145⁰C. Para o metano o detector foi mantido a 190⁰C e o injetor a 320⁰C, a temperatura inicial do forno foi mantida a 40 °C por 5 minutos seguido de uma taxa de aquecimento de 10⁰C/min. até 145⁰C. A quantificação dos contaminantes foi realizada pelo método da padronização externa. O limite de detecção para o etanol e os BTEX e trimetilbenzeno, estimado a partir de uma concentração mínima do analito necessária para resultar em um pico com razão sinal-ruído de 3:1 estão mostrados na tabela 3.3. A figura 3.8 mostra o cromatograma obtido com amostra de água contaminada com etanol, BTEX e TMB.

Tabela 3.3 – Limite de detecção do etanol e dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

Composto	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Etanol	73
Benzeno	0,5
Tolueno	0,5
Etilbenzeno	0,5
M e p-xileno	0,3
o-xileno	0,6
1,3,5 trimetilbenzeno	0,6
1,2,4 trimetilbenzeno	0,6

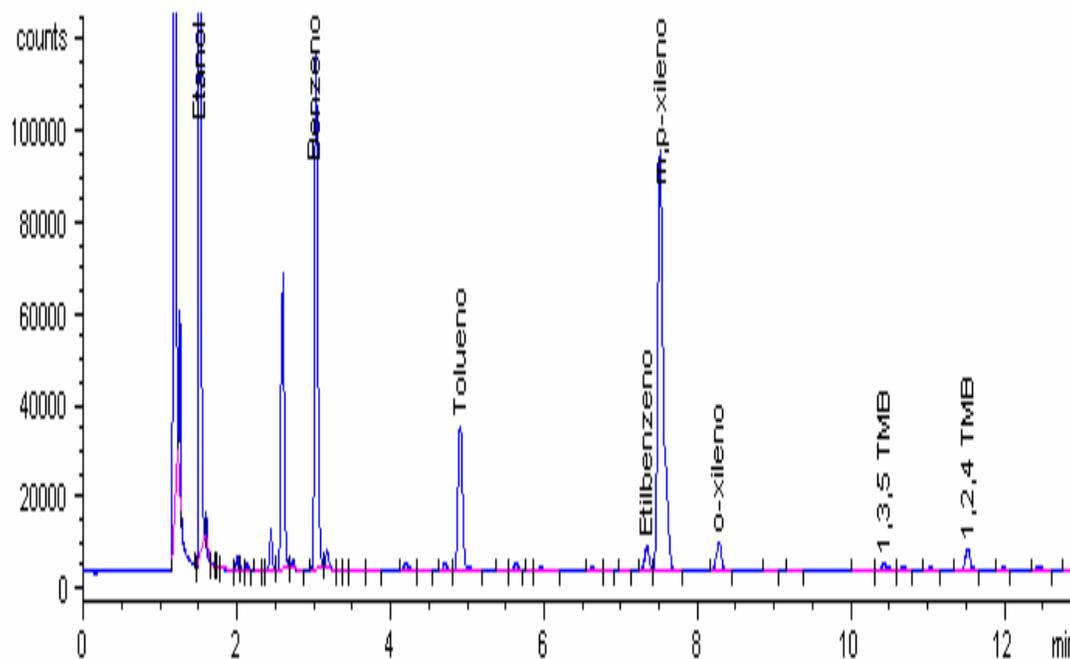


Figura 3.8 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com Diesel. Os compostos analisados foram: etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno e os isômeros 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB (trimetilbenzeno).

A precisão dos dados obtidos no CG foi testada de acordo com a percentagem de recuperação do “fortificado”, segundo normas descritas pela EPA/8015 A (Tabela 3.4). Fortificado é o nome dado à solução através da qual se verifica a exatidão (resultado obtido próximo ao esperado) e a precisão do equipamento. A percentagem de recuperação foi determinada pela seguinte equação:

$$ps = 100x \frac{A}{T}, \quad (3.1)$$

Onde A é a concentração obtida na análise, e T é a concentração esperada. O limite de qualidade total, ou a percentagem da exatidão da análise foi determinado usando-se a média das amostras (p) e o desvio padrão (Sp), através das seguintes equações:

$$p - 2Sp \quad e \quad p + 2Sp. \quad (3.2)$$

Os resultados são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Percentagem de recuperação do “fortificado” obtido para análises dos compostos BTEX e do etanol no CG – HP-5890

Compostos	Percentagem de Recuperação (%)				Limite CQ (%)
Benzeno	112,4	101,6	101,6	86,0	122 – 79
Tolueno	112,2	91,9	110,6	98,9	123 – 84
Etilbenzeno	95,6	107,7	110,4	89,7	121 – 81
<i>p,m</i> -Xileno	111,6	109,3	97,2	91,0	122 – 83
<i>o</i> -Xileno	97,8	118,8	118,6	106,1	131 – 90

CQ = Limite de qualidade total

Para determinação das concentrações de equilíbrio dos HPA utilizou-se uma alíquota de 100 mL da fase aquosa do aquífero contaminado. Esta fase aquosa, juntamente com o branco, foi extraída por 3 min. (3 vezes) com diclorometano pelo método de

Extração líquido-líquido (EPA, Método 3510B, 1996) em funil de separação. O método foi modificado na escala de extração, para cada etapa da extração, foi utilizando 6 ml de dicloro metano (CH_2Cl_2) grau pesticida, utilizado para cromatografia gasosa (HPLC/CG) da Hexis. O extrato final foi concentrado com fluxo de nitrogênio, sendo aferido em tubos de calibração para 1 mL.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo Hewlett Packard 6890, equipado com um detector por ionização em chama a 320°C . As injeções ($1\mu\text{L}$) foram manuais com injetor do tipo “split/splitless” a 260°C , com fluxo do gás carreador (He) constante de 3 mL/min. Modo de injeção: splitless. As separações ocorreram em uma coluna capilar HP-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) de 30 m x 0,53 mm de espessura do filme de 1 μm com a seguinte programação de temperatura no forno: temperatura inicial de 70°C com taxa de aquecimento $6^\circ\text{C} / \text{minuto}$ até 200°C , seguido de $12^\circ\text{C} / \text{minuto}$, até 300°C e isoterma de 2 minutos. Gases: fluxo de H_2 : 30 mL/minuto, fluxo de ar: 300 mL/minuto, fluxo make-up (He): 30 mL/minuto. A quantificação dos HPA foi realizada pelo método da padronização externa, Software ChemStation, versão (A. 05.01) conectado a um computador Pentium II. Os limites de detecção para os HPA (razão sinal-ruído de 3:1) estão mostrados na tabela 3.5, entretanto foi usado para as análises um limite de quantificação de $40\ \mu\text{g L}^{-1}$, o qual foi o primeiro ponto da curva de calibração. Concentrações abaixo deste valor foram expressas como $< 0,4\ \mu\text{g L}^{-1}$, já que o fator de pré-concentração foi de 100:1. A figura 3.9 mostra um cromatograma com água contaminada com HPA.

Tabela 3.5 – Limite de detecção do hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados no experimento.

Composto	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Naftaleno	4
Acenaftileno	5
Acenafteno	6
Fluoreno	6
Fenantreno	7
Antraceno	7
Fluorantreno	7
pireno	7
Benzo(a)antraceno	9
Benzo(a)pireno	0,7

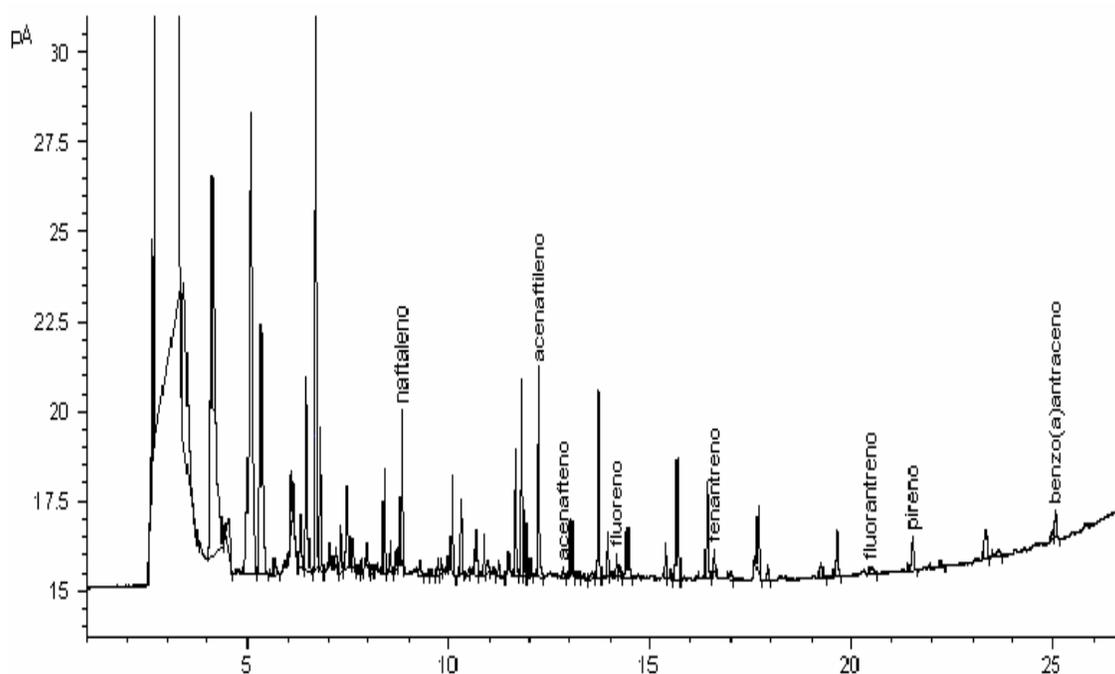


Figura 3.9 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com diesel. Análise de HPA.

3.10.3 Ânions – brometo, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e acetato.

Os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-) foram analisados por cromatografia líquida, em cromatógrafo Dionex (modelo DX -120), equipado com detector de condutividade iônica, e coluna utilizada AS4A-SC. Os padrões utilizados foram todos da marca VETEC e o método empregado foi segundo o método 4110 B (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). O limite mínimo de detecção foi de $8\mu\text{g L}^{-1}$ para o brometo e $1\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais ânions. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de carbonato de sódio (1 mmolar) e bicarbonato de sódio (7 mmolar). As amostras foram analisadas logo após a coleta, uma vez que os íons acetato e nitrato devem ser analisados em no máximo 24 horas.

3.10.4 Ferro (II) e sulfeto

As análises de ferro (II) e sulfeto foram conduzidas em espectrofotômetro HACH – DR/4000; seguindo método 3500-Fe D – método 1,10 fenantrolina para o ferro (II) e o 4500-S²-D – método colorimétrico azul de metileno para o sulfeto do Standard Method (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Os reagentes utilizados foram da HACH: para o ferro (II) (1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio, na proporção para analisar 25mL de amostra) e para o sulfeto (reagente 1, que contém ácido sulfúrico, oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenodiamina e o reagente 2, uma solução de azul de metileno, todos na proporção correta para analisar 25 mL da amostra). O limite mínimo de detecção foi de $8\mu\text{g L}^{-1}$ para o ferro (II) e $2\mu\text{g L}^{-1}$ para o sulfeto.

3.10.5 Alcalinidade e acidez

O método volumétrico de acordo com o Standard Methods (APHA, 1992) foi utilizado na determinação da acidez e da alcalinidade (Métodos 2310B e 2320B). Os

reagentes utilizados foram: NaOH $0,02\text{mol L}^{-1}$, padronizado com ácido sulfúrico $0,04\text{mol L}^{-1}$ para a determinação da acidez, e para a alcalinidade foi utilizado o ácido sulfúrico $0,04\text{mol L}^{-1}$, padronizado com Na_2CO_3 $0,05\text{mol L}^{-1}$. O NaOH e o Na_2CO_3 utilizados foram da empresa VETEC e o ácido sulfúrico da MERCK. Todos com pureza acima de 99%. O pH-metro utilizado é da ORION, modelo – 9107BN, e a bureta digital da Brinkmann. Os resultados foram apresentados em $\text{mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais obtidos nas análises da água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, contaminada com uma mistura de óleo diesel comercial e etanol estão mostrados no apêndice A. As análises realizadas pretendem demonstrar que a atenuação natural é uma tecnologia eficiente na remoção dos contaminantes orgânicos em aquíferos contaminados, bem como, avaliar a interferência do etanol no processo de biorremediação.

4.1 Distribuição do Brometo, Etanol e dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

A distribuição do brometo, do etanol, trimetilbenzeno e dos BTEX na água subterrânea da Fazenda experimental da Ressacada forma medidas em todos os monitoramentos. Os resultados obtidos em todas as análises realizadas estão mostrados no apêndice A.

4.1.1 Distribuição horizontal dos contaminantes.

A distribuição horizontal dos contaminantes e do íon traçador brometo, ajuda a compreender o comportamento da pluma de contaminação na subsuperfície. Para todos os compostos foram construídos gráficos que simulam a distribuição e o comportamento dos contaminantes no aquífero. As plumas de contaminação foram montadas com auxílio do programa *surfer*. Na literatura, existem vários métodos que podem ser utilizados para representar o comportamento das plumas de contaminação na subsuperfície. A triangulação com interpolação linear foi o método que melhor se adequou ao número de

poços de monitoramento, número de amostragens e distância entre os poços. Os gráficos foram construídos apenas com os poços mais próximos da fonte de contaminação. Estes poços foram selecionados por apresentarem maior nível de contaminação. Os poços PED04A ao PED19B, não aparecem nos gráficos, por apresentarem baixas concentrações, e também devido à distância existentes entre estes poços e a poços da fonte, nesta distância, 10,0 metros, o processo de interpolação determinava as concentrações existentes, sendo que estas poderiam não representar a concentração real existente na região.

4.1.1.1 - Distribuição horizontal do íon brometo

A distribuição do traçador brometo na água subterrânea da Ressacada, é utilizada para se comparar a extensão da migração do etanol e dos hidrocarbonetos presentes que sofrem os efeitos de biodegradação e sorção. O íon brometo não é biodegradável e não adsorve na matriz do solo. Na pluma de contaminação a distribuição do brometo aumentou ao longo do tempo e os monitoramentos realizados revelam um deslocamento contínuo da pluma (figuras 4.1 a 4.4). O comprimento máximo da pluma de contaminação foi obtido no quarto monitoramento (540 dias após a contaminação), atingindo uma distância de 14,0 metros da fonte de contaminação, no sentido predominante de deslocamento do fluxo. Porém devido ao fluxo radial, observado nesta área, o íon brometo também foi detectado a uma distância de 2,25 metros da fonte na direção do poço PED12.

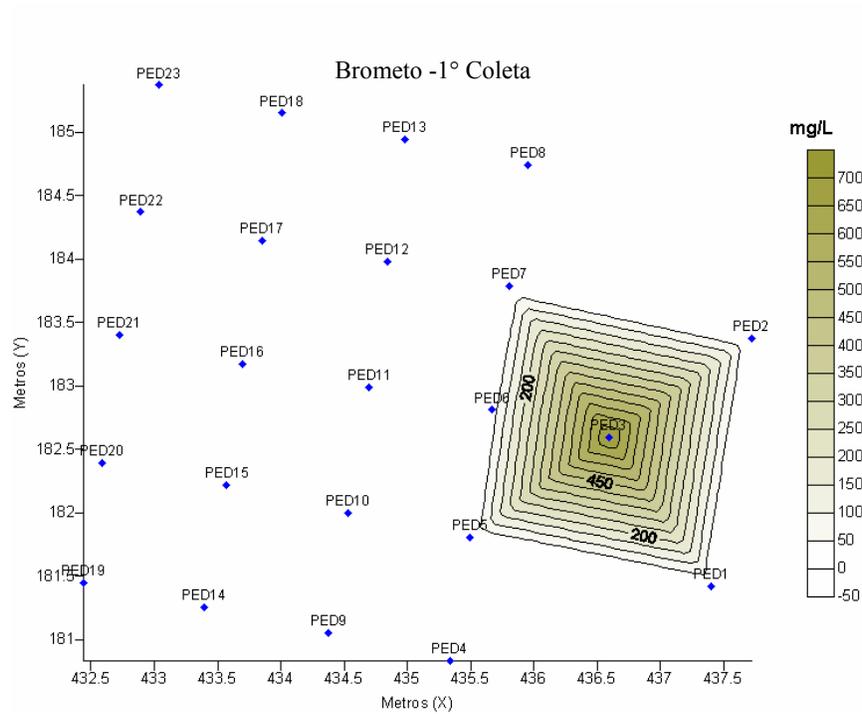


Figura 4.1- Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).

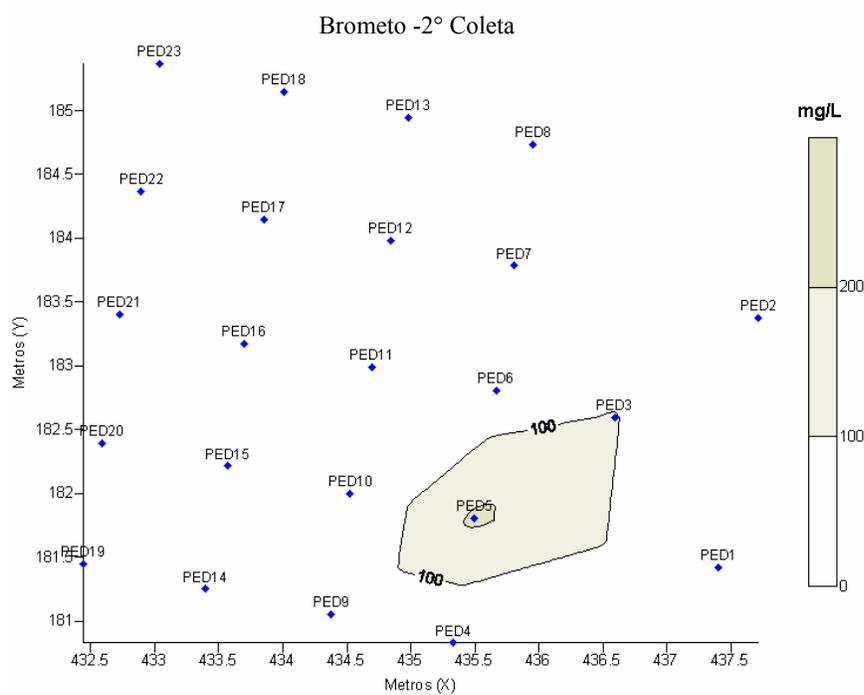


Figura 4.2 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).

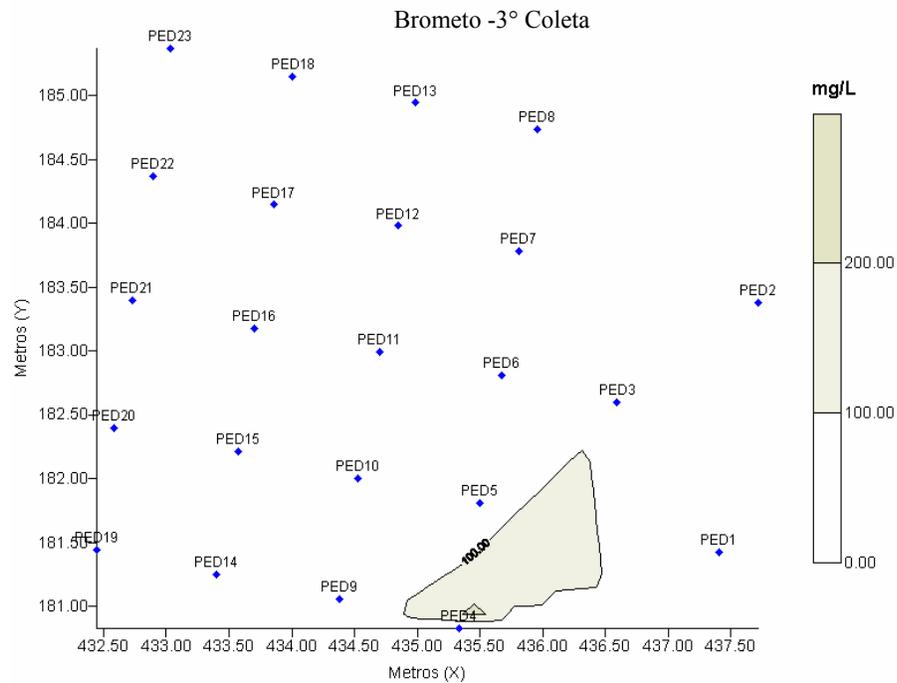


Figura 4.3 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).

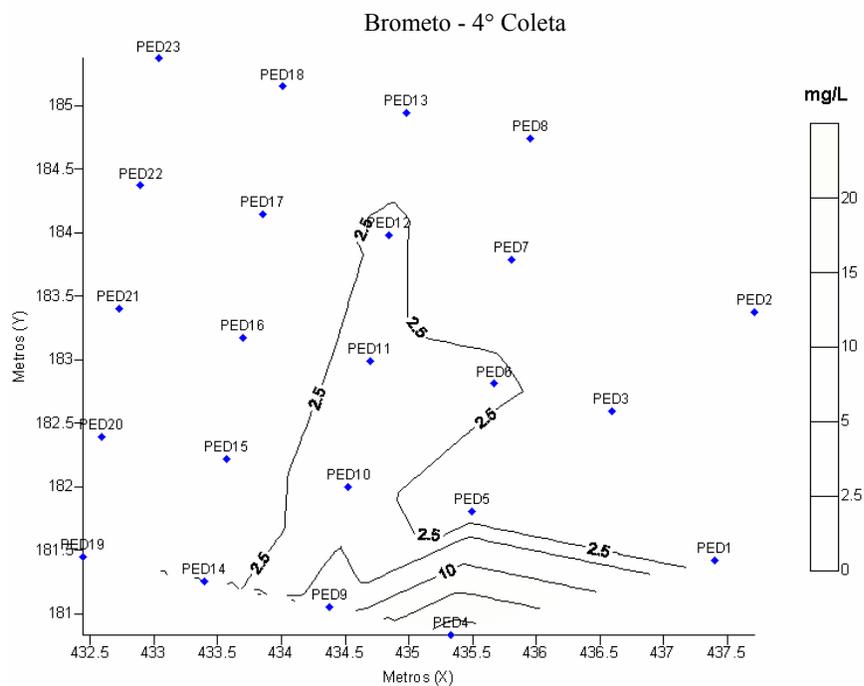


Figura 4.4 - Mapa da concentração de brometo dissolvido na água em mg L^{-1} durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).

4.1.1.2 - Distribuição horizontal do etanol

A distribuição do etanol na pluma de contaminação aumentou apenas na primeira e na segunda coleta. Na primeira coleta março de 2001, 90 dias após a contaminação o etanol foi observado apenas na área muito próxima à fonte de contaminação, e as concentrações medidas foram muito altas, $9604,36 \text{ mg L}^{-1}$ e $628,99 \text{ mg L}^{-1}$ nos poços PED03 e PED06 respectivamente. 180 dias após a contaminação, a pluma do etanol atingiu sua máxima extensão, apenas 4 a metros da fonte. A maior concentração de etanol medida foi de $9604,36 \text{ mg L}^{-1}$ na fonte de contaminação (poço PED03) na primeira coleta. Neste período, as concentrações de etanol medidas nos poços próximos foram menores. Após 180 dias a maior concentração de etanol detectada foi no poço PED05 (5938 mg L^{-1}), e foi observada uma diminuição na concentração de etanol na fonte de contaminação. Após 390 dias da contaminação, a maior concentração de etanol medida foi de $2594,4$ no poço PED04, e as concentrações medidas em todos os demais pontos amostrais demonstraram que a pluma está diminuindo. Nesta coleta a concentração de etanol na fonte de contaminação foi de $406,0 \text{ mg L}^{-1}$. Após 540 dias da contaminação, a maior concentração de etanol medida foi de $1,737 \text{ mg L}^{-1}$ no poço PED04, e não foram mais detectadas concentrações na fonte de contaminação, indicando que o etanol havia se esgotado na fonte, e as concentrações medidas nos demais pontos amostrais foram menores que o limite de detecção do equipamento, indicando que a pluma está diminuindo (figuras 4.5 a 4.8). Dessa forma, quase todo o etanol existente na área foi degradado em um período de 17 meses após a contaminação.

O completo desaparecimento do etanol nesse período indica a degradação preferencial do etanol em relação aos demais contaminantes presentes (BTEX, trimetilbenzeno e HPA). Entretanto, sabe-se que a presença do etanol pode dificultar a degradação dos demais hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos na água subterrânea. Na

biodegradação do etanol há um maior consumo de nutrientes e dos receptores de elétrons que poderiam ser utilizados na degradação dos contaminantes mais tóxicos. Tais fatores implicam em uma maior distribuição dos hidrocarbonetos no aquífero e no aumento do comprimento das plumas dos contaminantes. Estudos realizados por Corseuil et al., (1998), determinaram que altas concentrações de etanol inibem a degradação dos BTEX, consumindo os nutrientes e o aceptores de elétrons disponíveis no sistema, compostos estes que poderiam ser utilizados na degradação do contaminante.

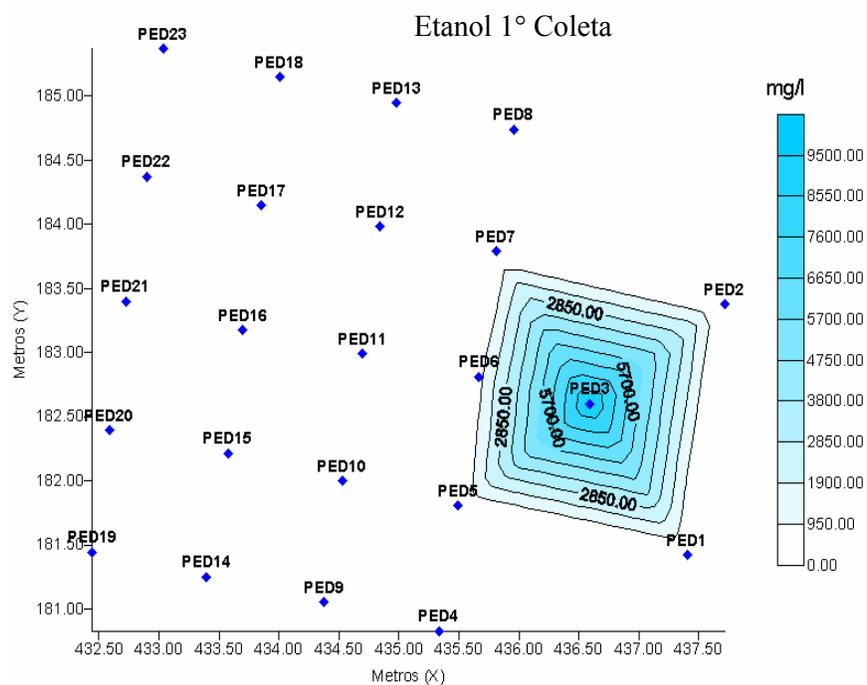


Figura 4.5 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).

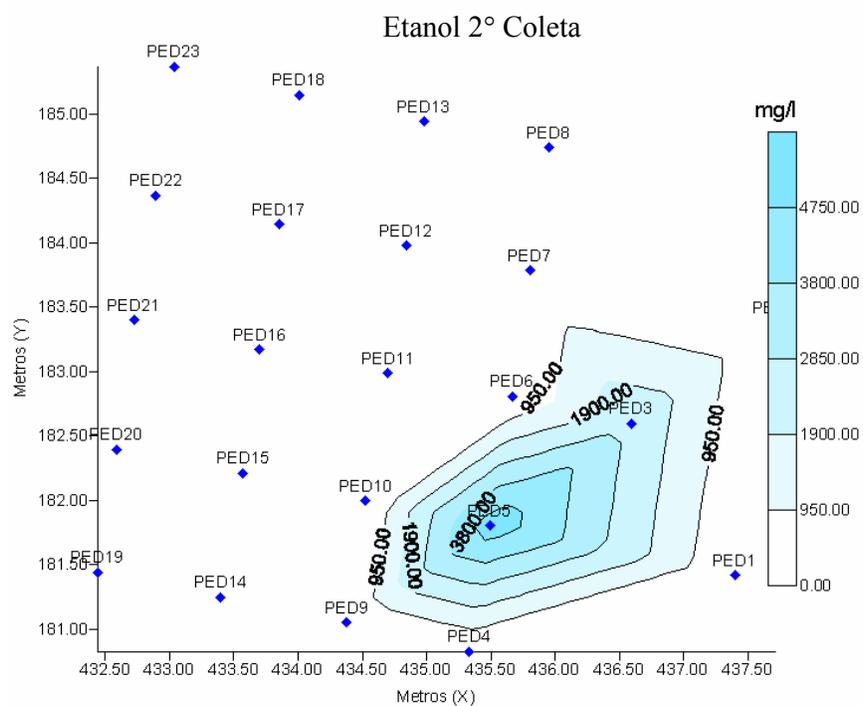


Figura 4.6 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).

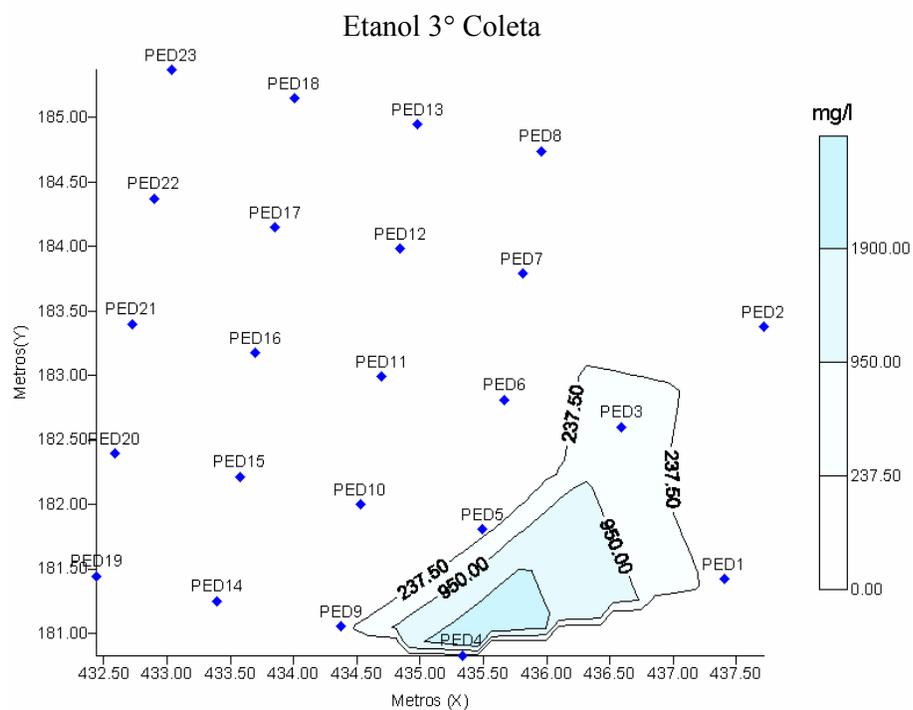


Figura 4.7 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).

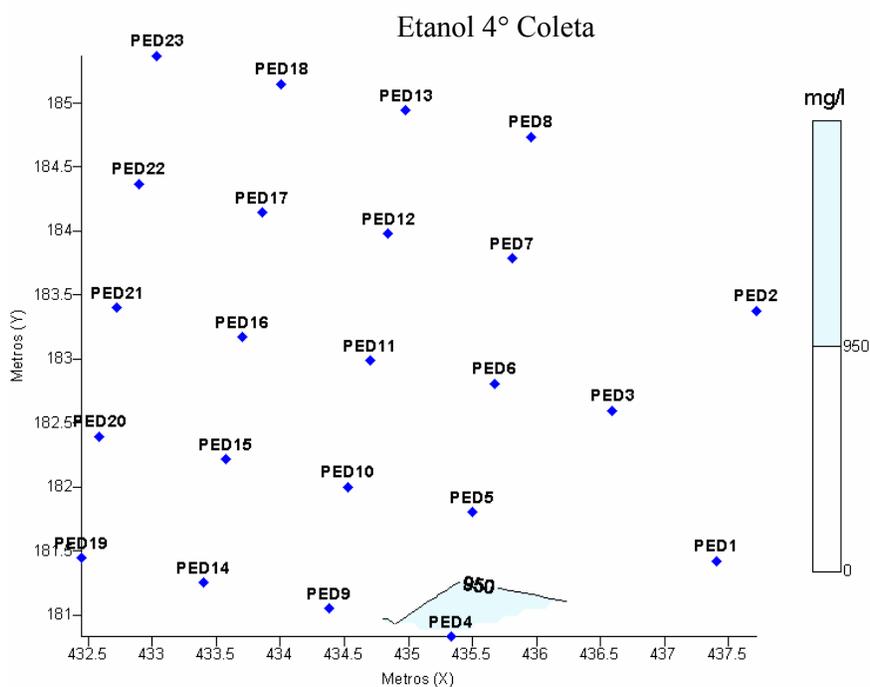


Figura 4.8 - Mapa da concentração de etanol dissolvido na água em mg L^{-1} durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).

4.1.1.3 - Distribuição horizontal do trimetilbenzeno e dos BTEX.

Todos os hidrocarbonetos monoaromáticos apresentaram uma mobilidade semelhante, na quarta coleta, e foram detectados a uma distância 14,0 metros (PED19A) da fonte de contaminação. Neste poço, a concentração de benzeno mediada foi de $118,3 \mu\text{g L}^{-1}$, muito superior ao permitido pela legislação ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), os demais hidrocarbonetos monoaromáticos, também foram detectados, porém suas concentrações estavam bem menores, e abaixo do limite de potabilidade previsto na legislação em vigor.

O comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, do somatório dos isômeros o, m e p-xileno, e o somatório dos isômeros do trimetilbenzeno, nos quatro monitoramentos realizados, estão mostrados nas figuras 4.9 a 4.28. As linhas escuras em torno da pluma de contaminação, representam o limite de

potabilidade para a água, sendo que para cada composto foi utilizado como padrão, os citados pela portaria 1469 do ministério da saúde.

Durante os quatro monitoramentos realizados, observou-se um aumento do deslocamento das plumas de contaminação ao longo do tempo. Nas três primeiras avaliações realizadas, 90, 180, e 390 dias após contaminação, as concentrações dos BTEX e trimetilbenzeno, aumentaram na fonte de contaminação, porém na quarta coleta, realizada nos meses de abril e maio de 2002, as concentrações medidas diminuíram. Essa diminuição na concentração ocorreu devido a uma maior diluição dos compostos BTEX, causada provavelmente pelo aumento na precipitação, em relação aos períodos anteriores de amostragem.

As maiores concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos totais e trimetilbenzeno medidas na área experimental da Ressacada foram de 4,98mg L⁻¹ para o benzeno no poço PED04 (390 dias), 3,57 mg L⁻¹ para o tolueno no poço PED04 (540 dias), 4,13mg L⁻¹ para o etilbenzeno no poço PED04 (540 dias), 4,16mg L⁻¹ para o-xileno poço PED04 (390 dias) e 1, 06 mg L⁻¹ para o trimetilbenzeno total no poço PED05 (180 dias). Após 540 dias da contaminação, todos os hidrocarbonetos monoaromáticos foram detectados no poço PED19B a 14,0 metros da fonte de contaminação, sendo que o benzeno foi o único dos BTEX que estava com as concentrações acima dos padrões de potabilidade (figuras 4.29 e 4.30).

Estudos realizados por Fernandes (2002), em uma área contaminada com gasolina e etanol, mostram que a presença de etanol contribui muito para o aumento da pluma de contaminação dos hidrocarbonetos de petróleo, e este aumento foi muito mais significativo para a pluma do benzeno, que praticamente dobrou de tamanho em relação aos demais hidrocarbonetos monoaromáticos. Firta et al., (2001) comprovaram que a presença do etanol, além de retardar a degradação dos BTEX, provoca um alongamento da pluma de

contaminação em 56 a 200%, dependendo do contaminante, das propriedades do aquífero e da proporção de etanol utilizada. Porém no presente estudo, não houve diferença entre a mobilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos. A igual mobilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos pode ser relacionada com a porcentagem de etanol adicionado ao aquífero, e a baixa sorção no solo. Todavia, apesar de não apresentar maior mobilidade, as concentrações de benzeno obtidas nos poços mais distantes da fonte, foram maiores do que as concentrações do trimetilbenzeno e do TEX. As maiores concentrações de benzeno podem ter ocorrido devido a presença do etanol, mas também: pelo fato do benzeno degradar mais lentamente do que os demais compostos (mais recalcitrante), sofrer menor sorção na matriz do solo e devido à exaustão dos aceptores de elétrons durante o processo de degradação do etanol.

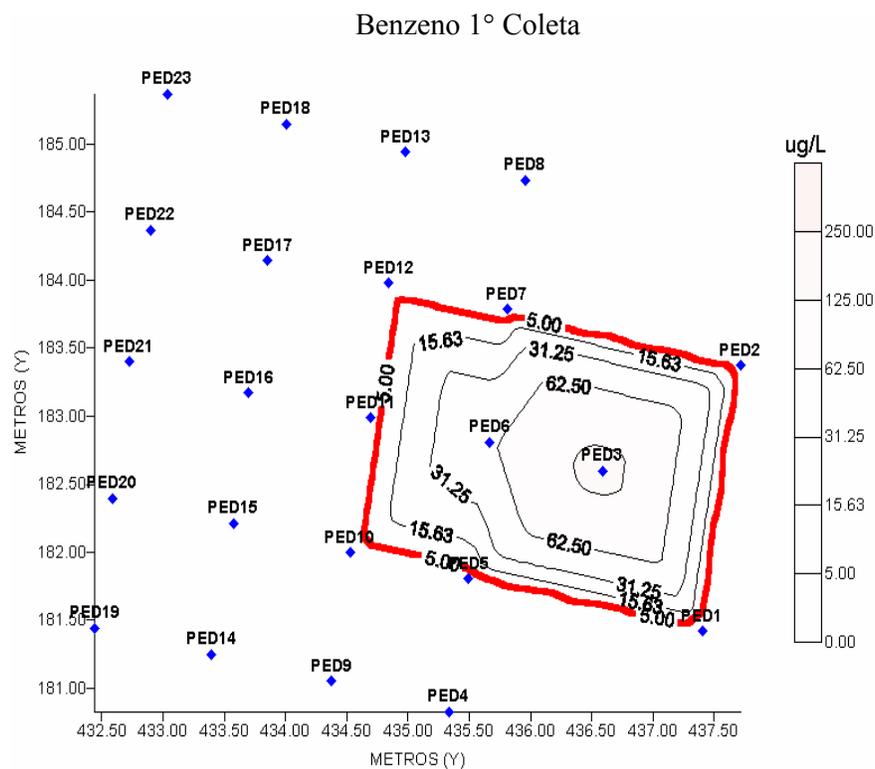


Figura 4.9 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).

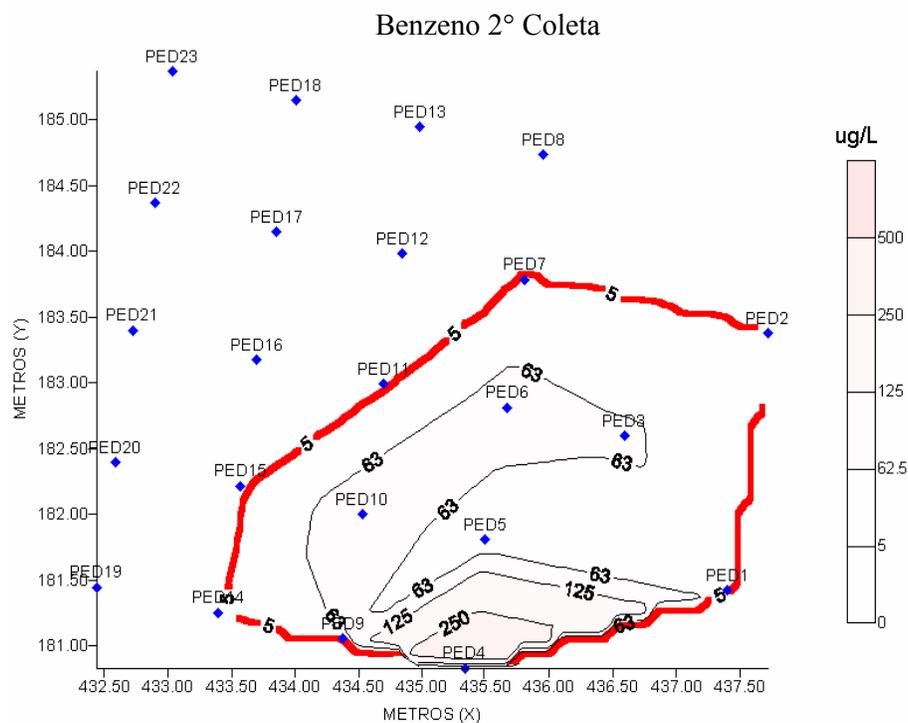


Figura 4.10 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante segunda coleta (180 dias após a contaminação).

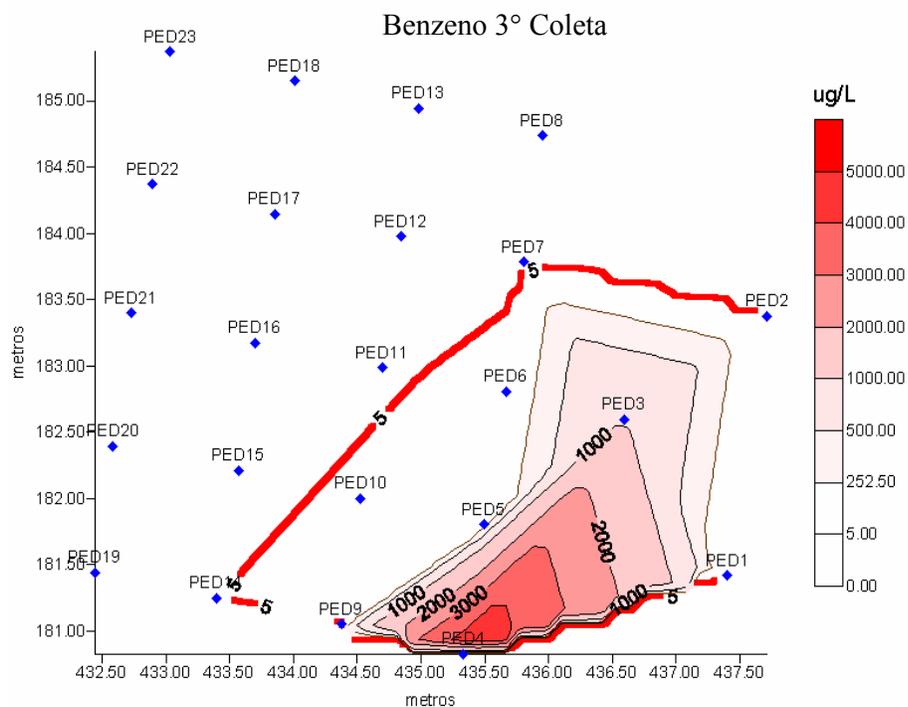


Figura 4.11 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante terceira coleta (390 dias após a contaminação).

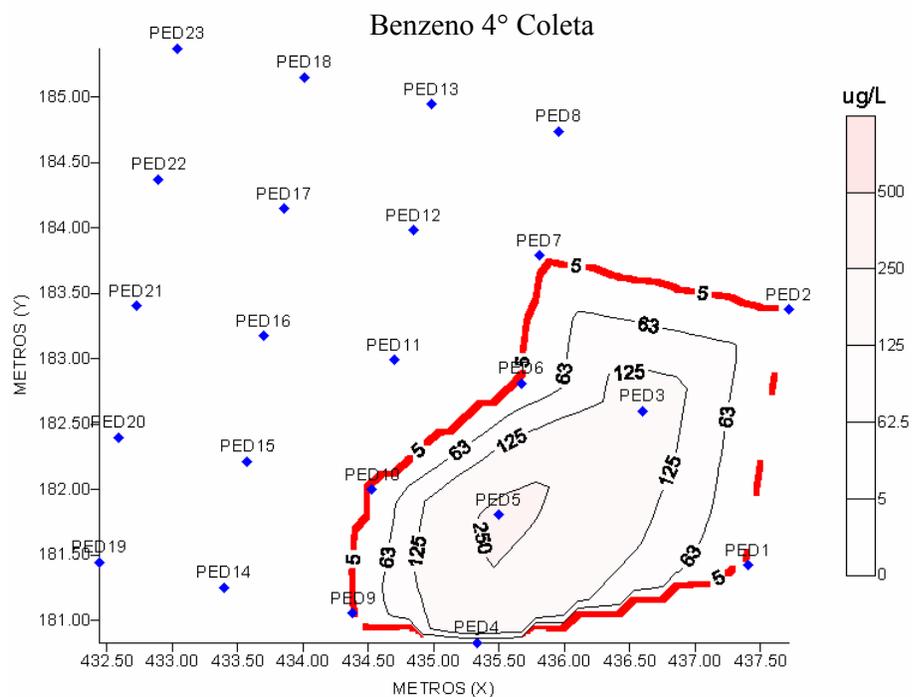


Figura 4.12 - Mapa da concentração de benzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante quarta coleta (540 dias após a contaminação).

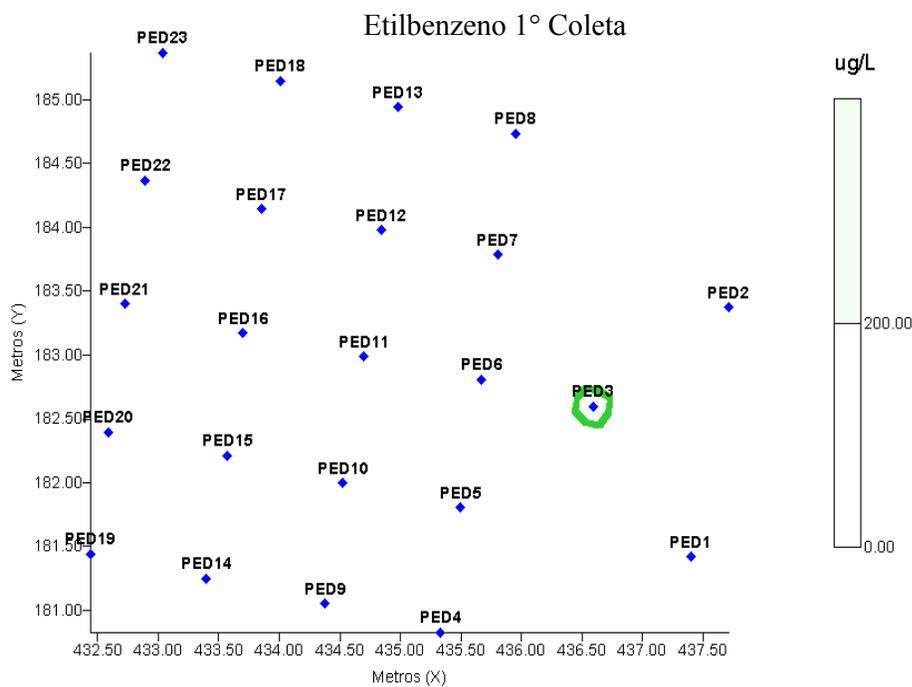


Figura 4.13 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante primeira coleta (90 dias após a contaminação).

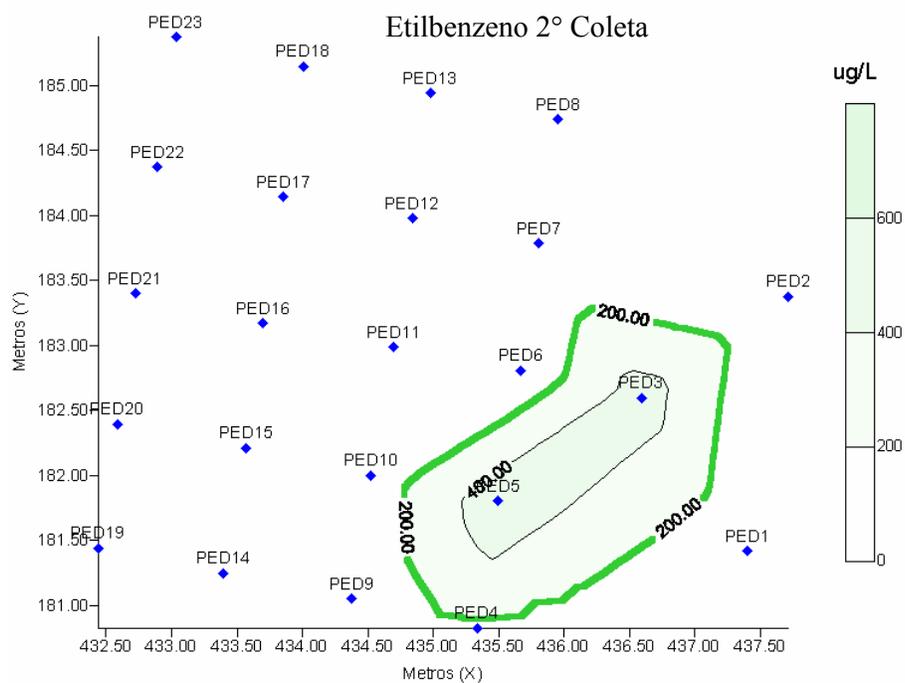


Figura 4.14 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante segunda coleta (180 dias após a contaminação).

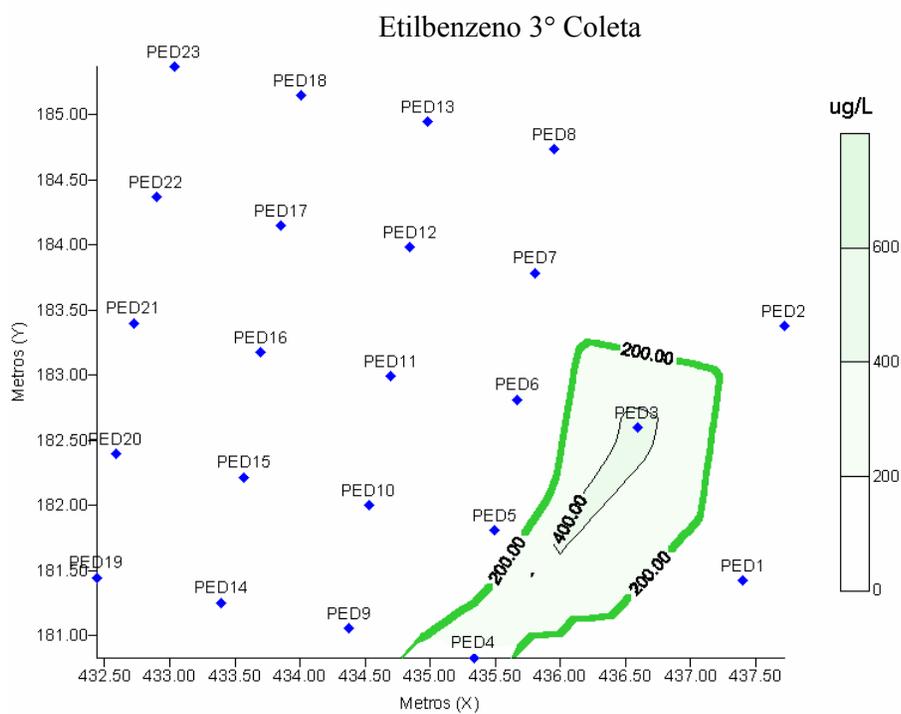


Figura 4.15 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante terceira coleta (390 dias após a contaminação).

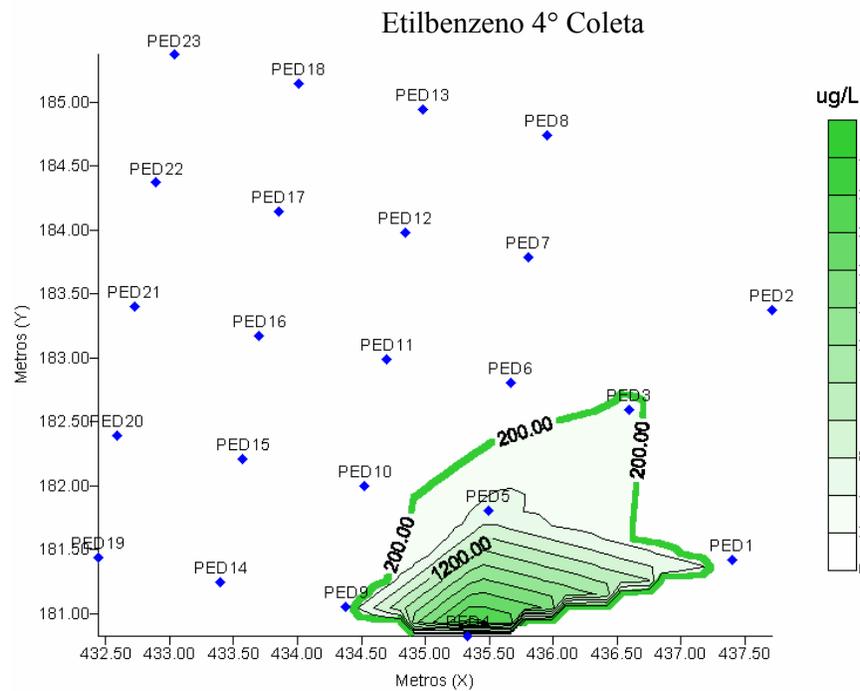


Figura 4.16 - Mapa da concentração de etilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante quarta coleta (540 dias após a contaminação).

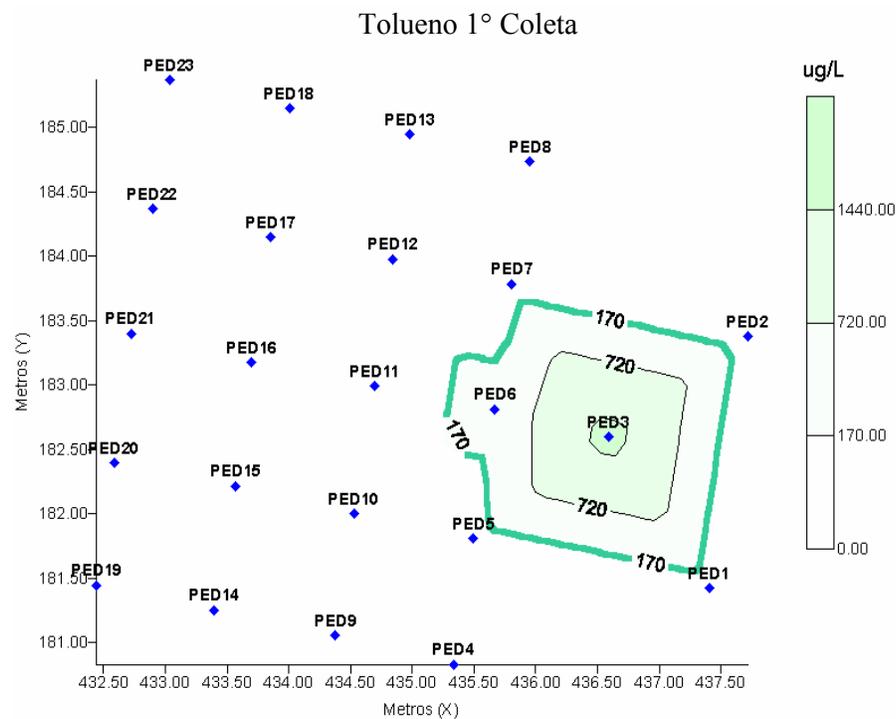


Figura 4.17 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante primeira coleta (90 dias após a contaminação).

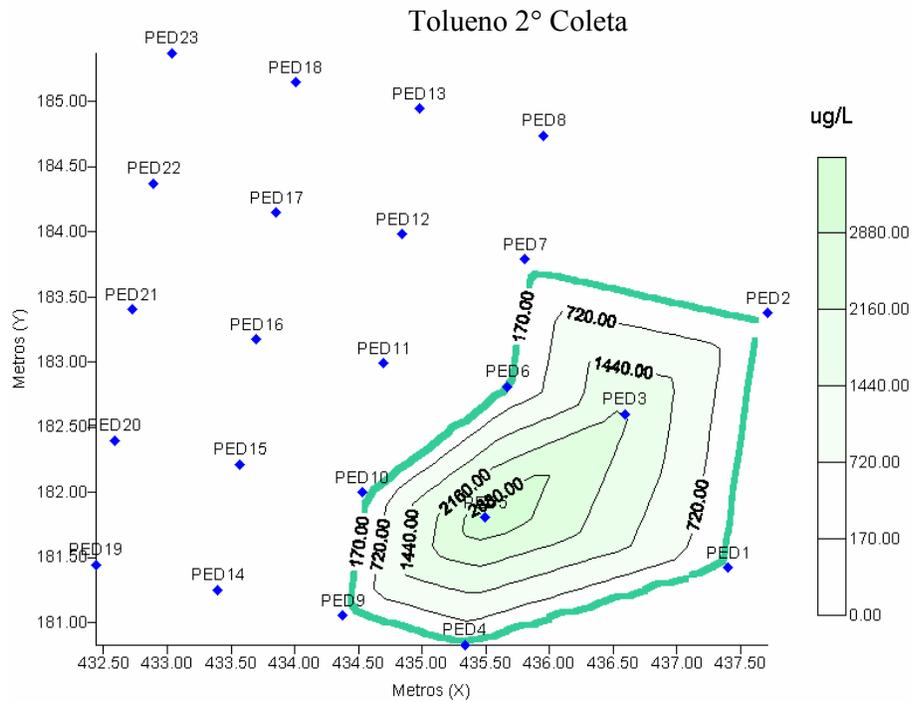


Figura 4.18 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante segunda coleta (180 dias após a contaminação).

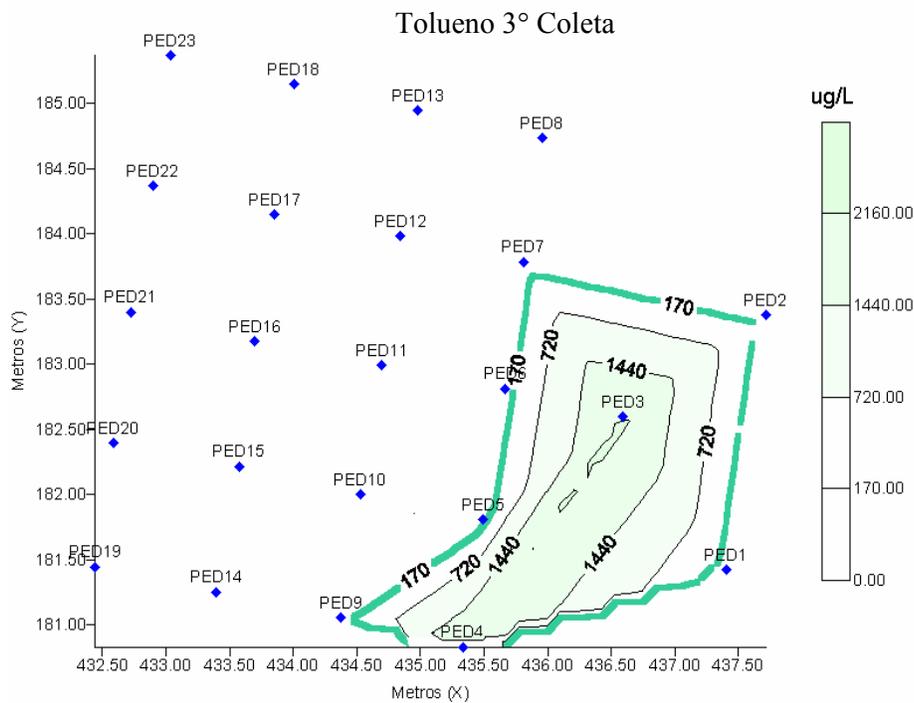


Figura 4.19 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante terceira coleta (390 dias após a contaminação).

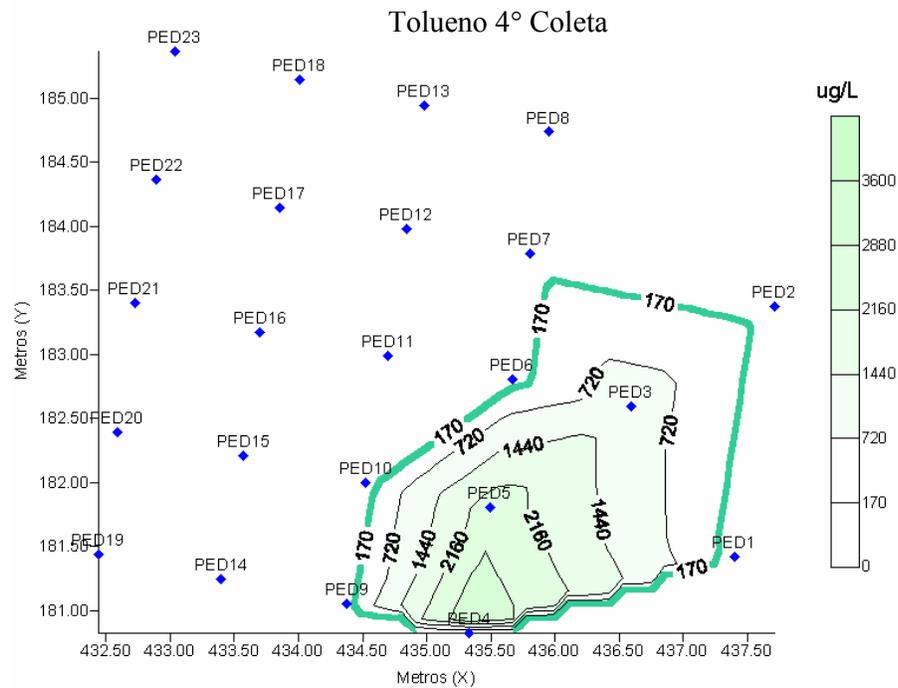


Figura 4.20 - Mapa da concentração de tolueno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).

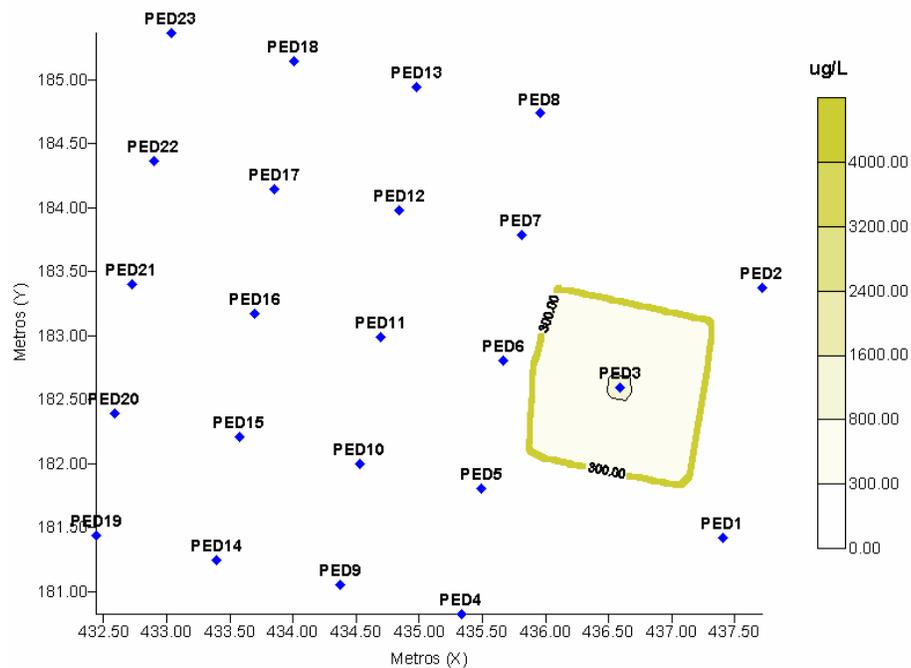


Figura 4.21 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).

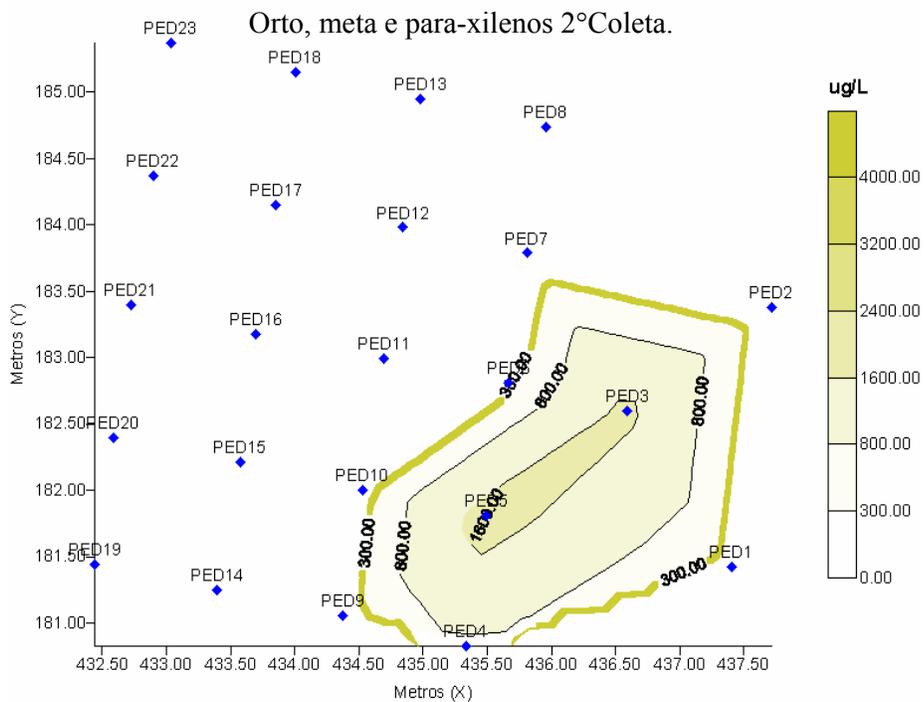


Figura 4.22 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).

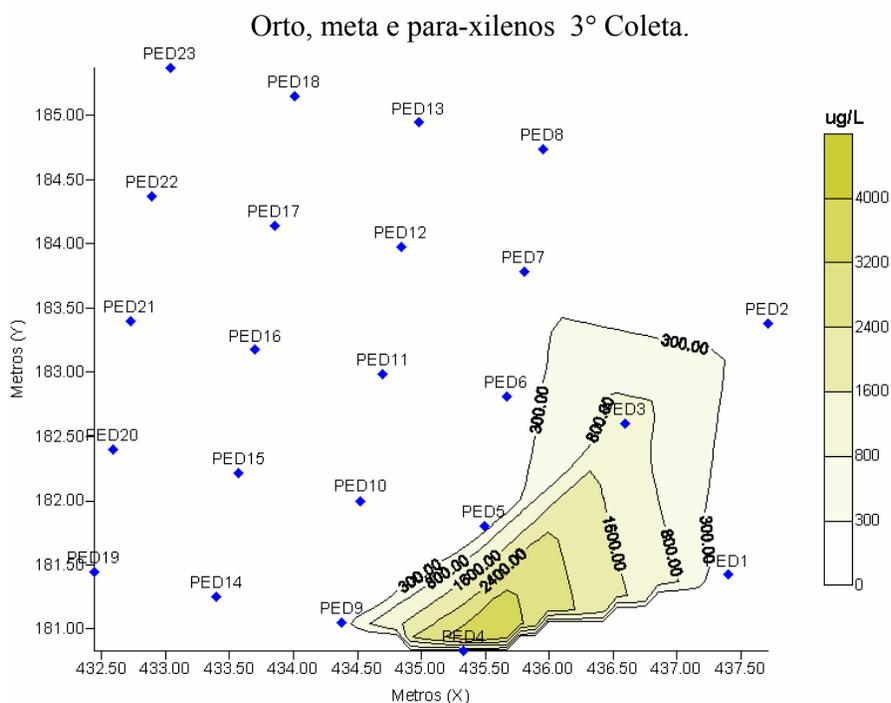


Figura 4.23 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).

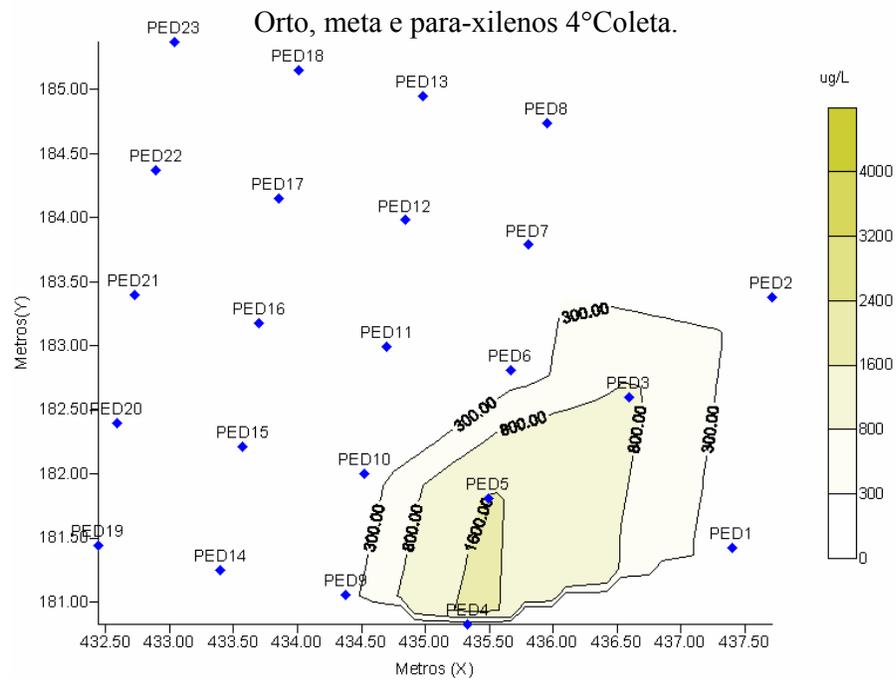


Figura 4.24 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros o, m e p-xilenos dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).

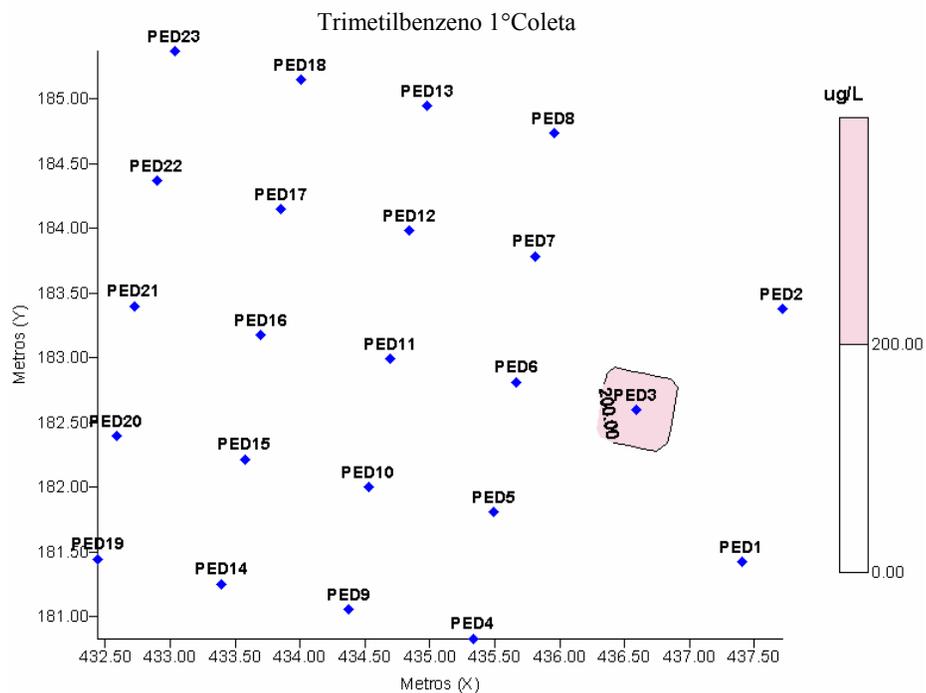


Figura 4.25 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a primeira coleta (90 dias após a contaminação).

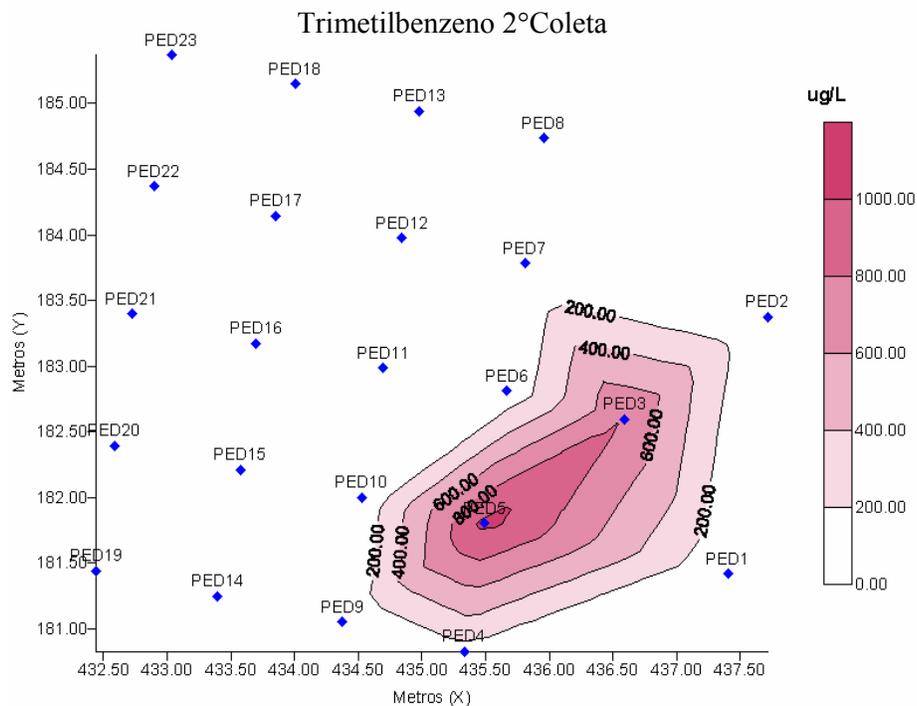


Figura 4.26 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a segunda coleta (180 dias após a contaminação).

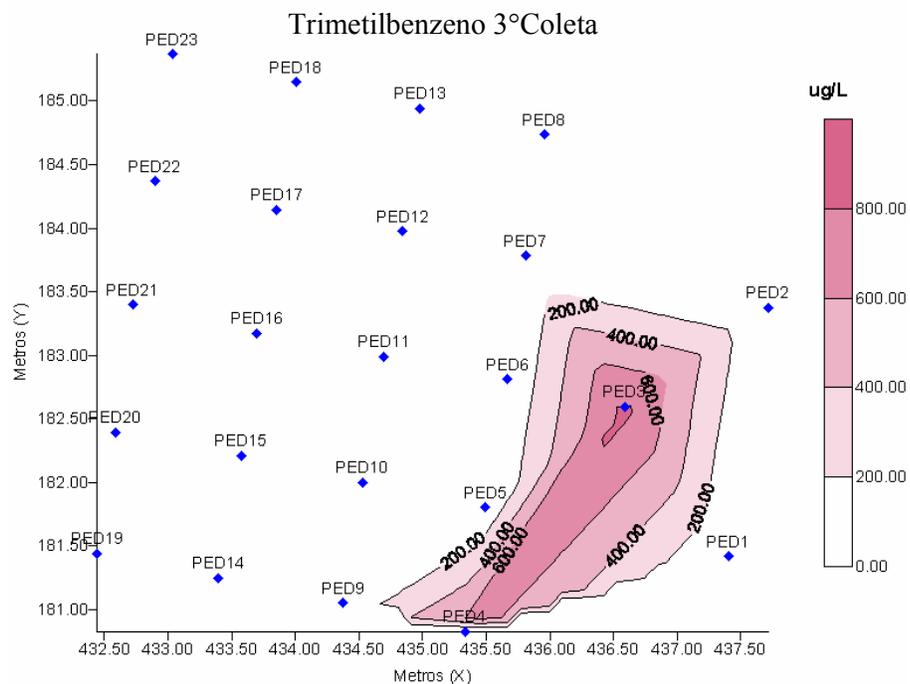


Figura 4.27 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a terceira coleta (390 dias após a contaminação).

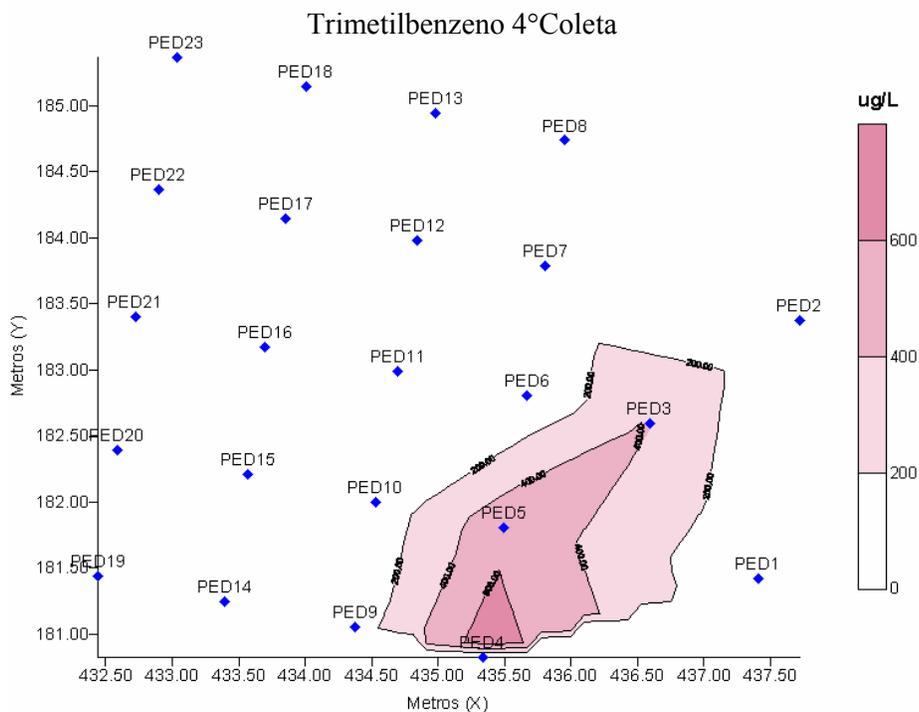


Figura 4.28 - Mapa da concentração do somatório dos isômeros trimetilbenzeno dissolvido na água em $\mu\text{g L}^{-1}$ durante a quarta coleta (540 dias após a contaminação).

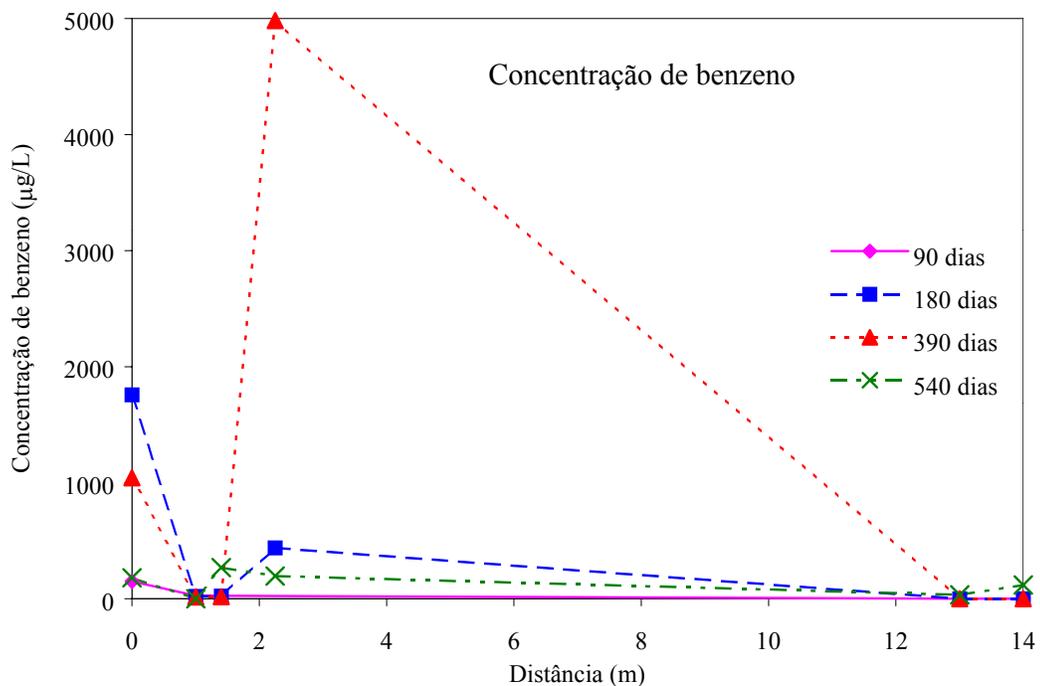


Figura 4.29 - Distribuição das concentrações de benzeno no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.

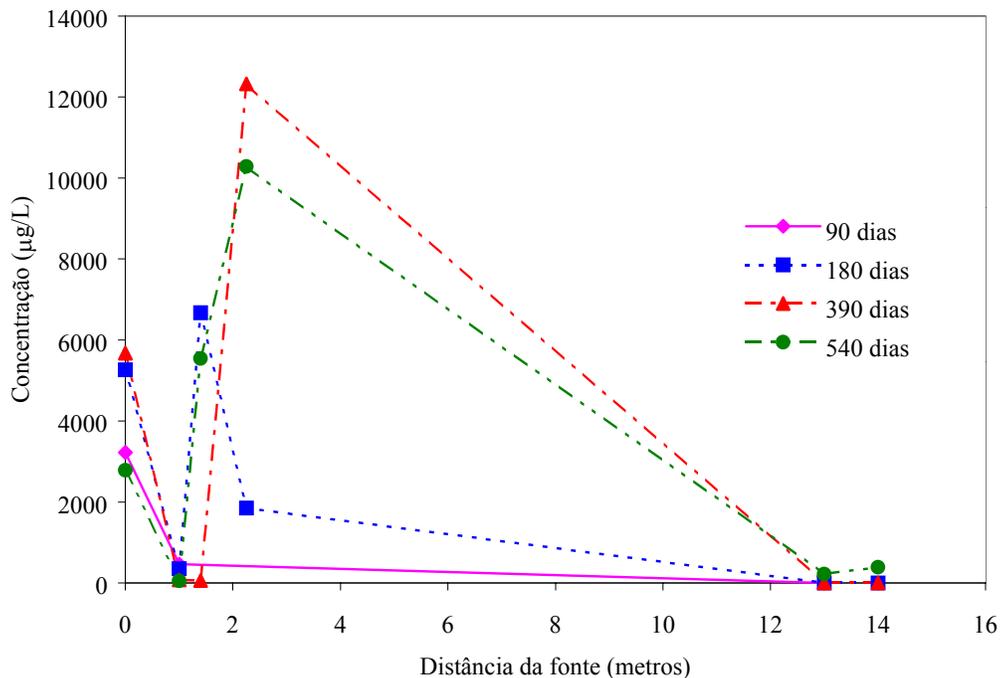


Figura 4.30 - Distribuição do somatório das concentrações dos hidrocarbonetos monoaromáticos, no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.

4.1.1.4 - Distribuição horizontal dos hidrocarbonetos policíclicos aromático.

A distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos aumentou ao longo do tempo. Até a última coleta, 540 dias após a contaminação, os HPA foram detectados a 14,0 metros da fonte de contaminação (poço PED19B), porém devido a baixa solubilidade dos HPA, as concentrações detectadas em alguns pontos são relativamente pequenas, e sofrem facilmente interferências externas, mas mesmo em baixas concentrações, os HPA são altamente tóxicos.

Após 540 dias da contaminação, os poços que apresentaram maiores concentrações foram: Poço PED03 (fonte), PED06, PED05, PED04, PED09, PED14A, PED19A e PED19B (sentido de deslocamento da pluma de contaminação), estes poços estão

respectivamente a 1,0; 1,4; 2,25; 2,8; 12,8; 13,0 e 14,0 metros da fonte de contaminação. O comportamento dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), nos quatro monitoramentos realizados, estão mostrados nas figuras 4.31 a 4.34. Nas duas primeiras avaliações realizadas, 90, 180, dias após contaminação, houve um aumento na concentração dos HPA, na fonte de contaminação, seguido de uma diminuição no terceiro período de amostragem, comportamento este diferente dos hidrocarbonetos monoaromáticos que nesta coleta apresentara um aumento nas suas concentrações. Na quarta coleta, realizada nos meses de abril e maio de 2002, as concentrações dos HPA variaram novamente, mas ao contrário do que aconteceu nas demais coletas, onde todos os HPA apresentavam comportamento semelhante. Neste período de amostragem, alguns HPA apresentaram um aumento de concentração em relação a terceira coleta, enquanto outros continuaram diminuindo as suas concentrações. Essa diferença no comportamento pode ter ocorrido devido a maior diluição de alguns HPA em relação aos demais, causada provavelmente pelo aumento na precipitação.

As maiores concentrações de HPA totais medidas na área experimental da Ressacada foram de $309,75 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço PED03, 180 dias após a contaminação, cujo valor diminuiu para $148,12 \mu\text{g L}^{-1}$ após 390 dias da contaminação. Após 540 dias foram detectados $268,84 \mu\text{g L}^{-1}$ no poço PED03, $187,87 \mu\text{g L}^{-1}$, no poço PED04 e $189,60 \mu\text{g L}^{-1}$, no poço PED05, próximo a fonte de contaminação. Nos poços mais distantes da fonte, também foram detectadas concentrações de HPA, entretanto estas concentrações foram bem menores (figura 4.35). Apesar das concentrações dos HPA serem bem menores do que as concentrações do BTEX, o comportamento dos contaminantes é muito semelhante. As maiores concentrações dos HPA, também foram detectada 390 e 540 dias após a contaminação, no poço PED04.

Os únicos HPA previstos na legislação são o naftaleno e o benzo(a)pireno. Nos gráficos que representam o deslocamento da pluma de contaminação (figuras 4.31 a 4.34), a linha de potabilidade foi traçada em $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Este valor está próximo do limite de potabilidade do benzo(a)pireno, foi escolhido devido à presença de hidrocarbonetos altamente tóxicos e que infelizmente não estão previstos na legislação. Apesar o naftaleno apresentar um limite de potabilidade de $200 \mu\text{g L}^{-1}$, os demais HPA, apresentam maior toxicidade. A análise do benzo(a)pireno é muito difícil de ser realizada, devido ao limite de detecção do equipamento, alguns testes foram realizados e o limite de detecção do equipamento, ou seja, a menor concentração detectada foi $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$. Neste experimento o benzo(a)pireno somente foi detectado na fonte de contaminação, com uma concentração de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que nos demais pontos amostrais, o composto não foi encontrado.

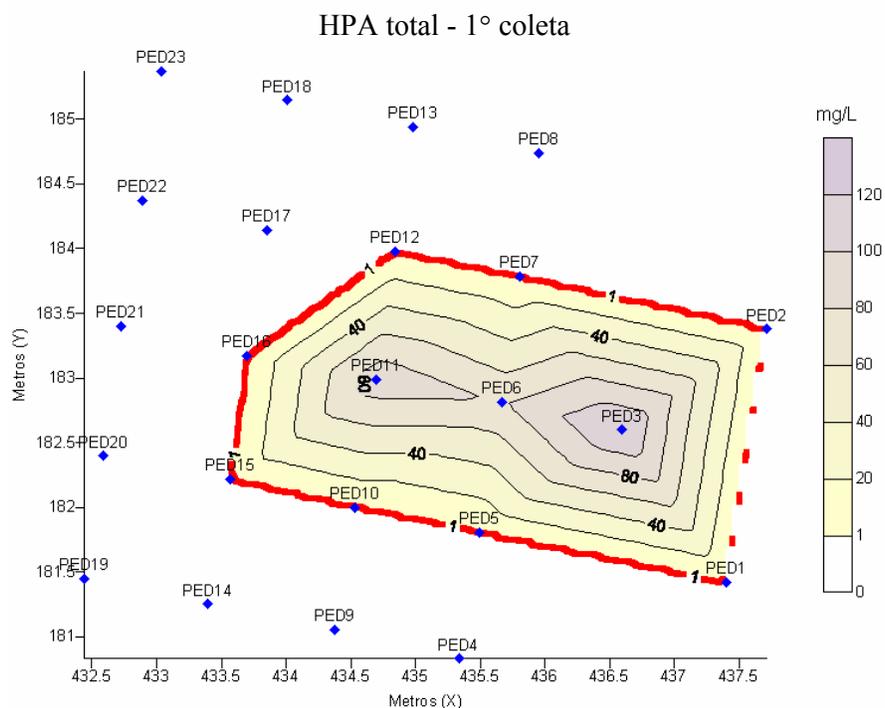


Figura 4.31 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPA's dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 90 dias.

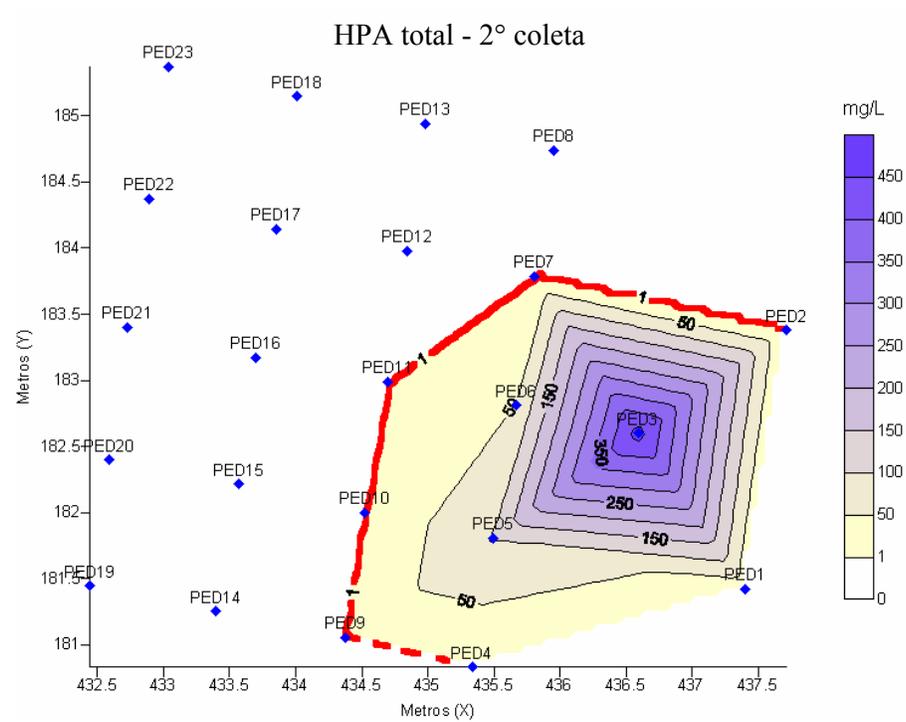


Figura 4.32 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPAs dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 180 dias.

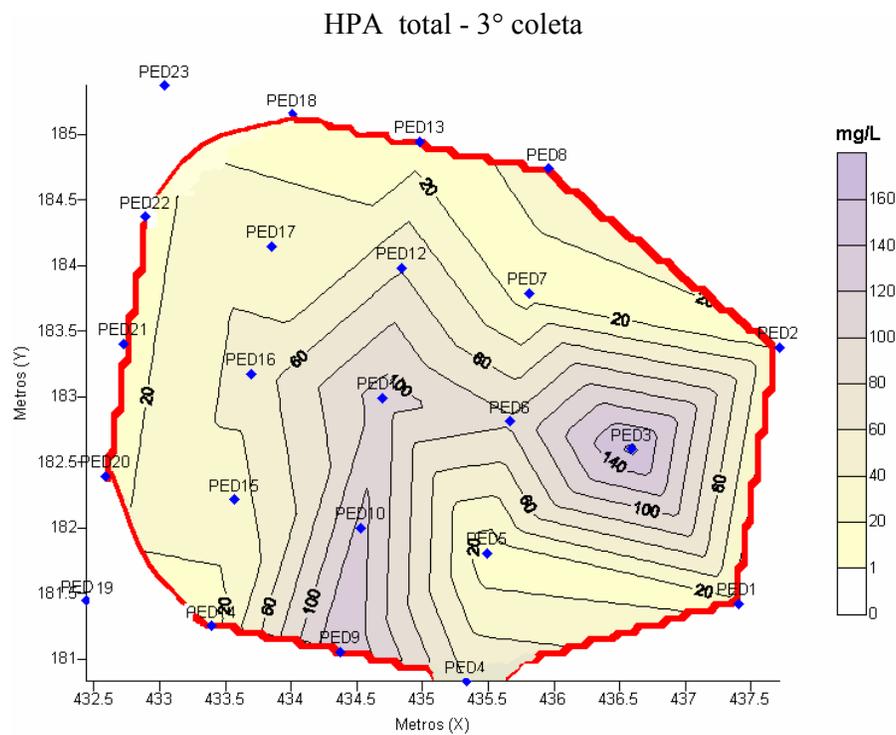


Figura 4.33 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPAs dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 390 dias.

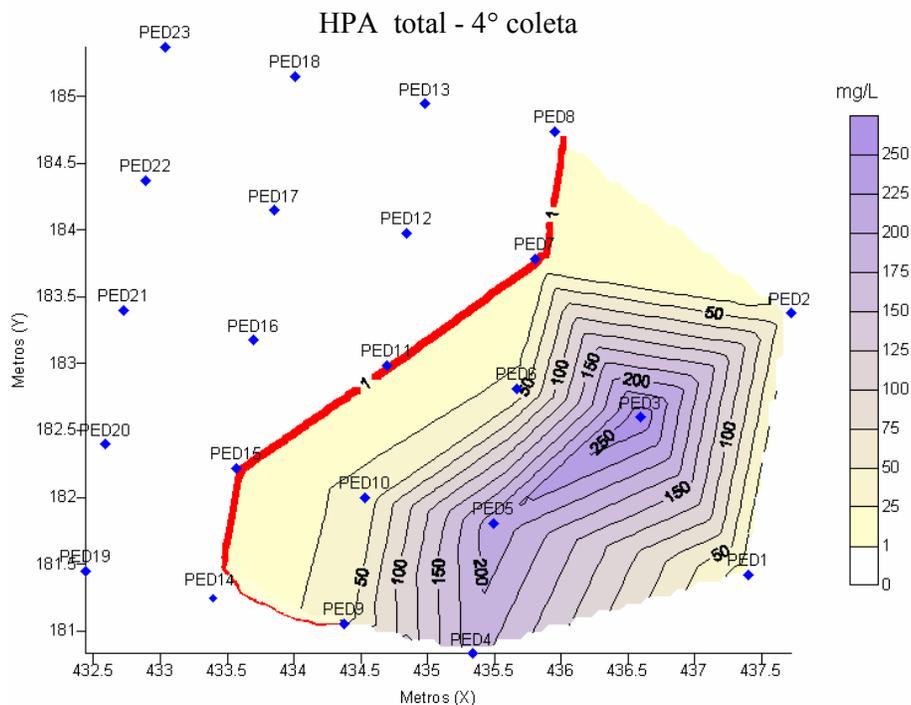


Figura 4.34 - Mapa da concentração do somatório das concentrações de HPA dissolvido em $\mu\text{g L}^{-1}$ – 540 dias.

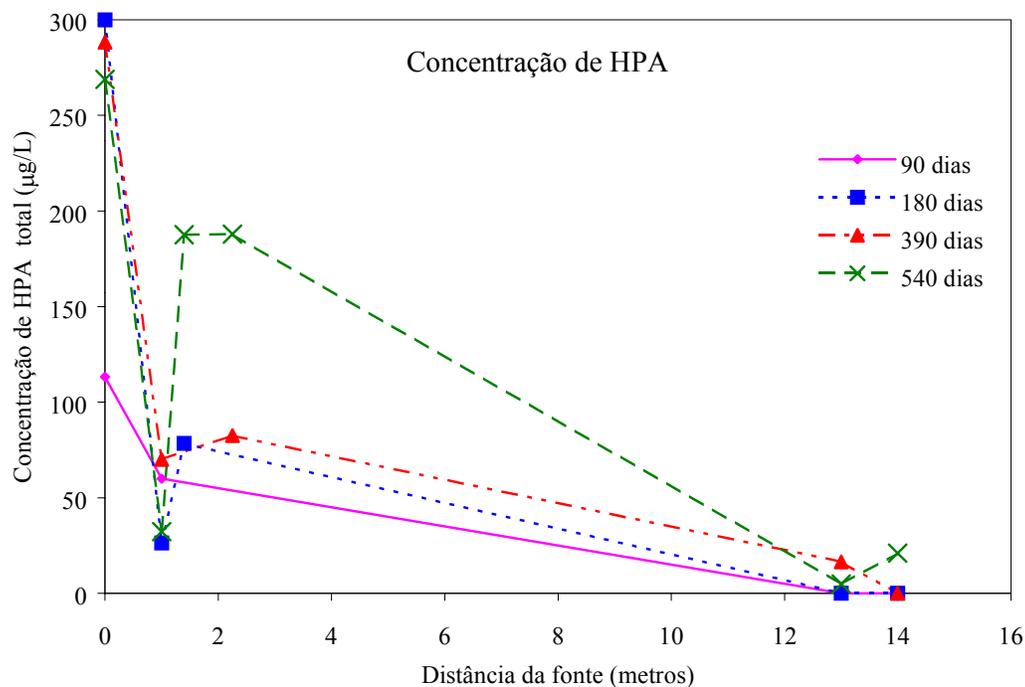


Figura 4.35 - Distribuição do somatório das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.

4.1.2 Distribuição Vertical dos Contaminantes

As concentrações aquosas mostraram ser dependentes do nível de profundidade em relação ao nível do terreno. Em geral, as maiores concentrações foram observadas a 1,0 e 2,0 metros de profundidade, principalmente nos poços próximos à fonte de contaminação. Nos poços PED19A e PED19B, onde foram detectadas concentrações dos contaminantes 540 dias após a contaminação, as maiores concentrações foram encontradas nos níveis 3,0 e 4,0 metros do nível do terreno.

4.1.2.1 - Distribuição vertical dos hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, em alguns poços, foram detectados nos quatro níveis de profundidade, porém as maiores concentrações ocorreram principalmente a 1,0 e 2,0 metros de profundidade (níveis 1 e 2). No quarto monitoramento (540 dias após a contaminação), as concentrações dos contaminantes, atingiram os poços mais distantes da fonte de contaminação (13,0 e 14,0 metros da fonte). Nesses poços, as maiores concentrações foram detectadas nos níveis 3 e 4, ou seja, 3,0 e 4,0 metros de profundidade em relação ao nível do terreno, esta diferença ocorreu devido às características geológicas da área contaminada e ao processo de transporte dos contaminantes.

Os compostos monoaromáticos somente foram detectados em todos os níveis de profundidade e em todas as coletas no poço PED03 (fonte). No poço PED04, não foram coletadas amostras na primeira e na segunda coleta, sendo que na terceira os hidrocarbonetos monoaromáticos foram detectados em todos os níveis de profundidade, mas na última coleta, eles foram encontrados apenas nos níveis de 1,0 e 2,0 metros. Nos demais poços monitorados, as maiores concentrações foram encontradas nos primeiros dois níveis. A diminuição das concentrações dos contaminantes nas extremidades superior e inferior da pluma pode ocorrer devido à diluição dos contaminantes no aquífero e

principalmente devido ao processo de biodegradação. A biodegradação na extremidade da pluma é favorecida pela recarga do aquífero com água não contaminada, repondo nutrientes e receptores de elétrons, principalmente o oxigênio, que facilitam a biodegradação aeróbia dos contaminantes. As Figuras 4.36 a 4.43 apresentam a variação vertical (profundidades de 1,0 a 4,0 metros) da concentração dos hidrocarbonetos monoaromáticos nos poços PED03 e PED04, 180 e 390 dias após a contaminação. Estes poços foram os que apresentaram as maiores concentrações dos contaminantes.

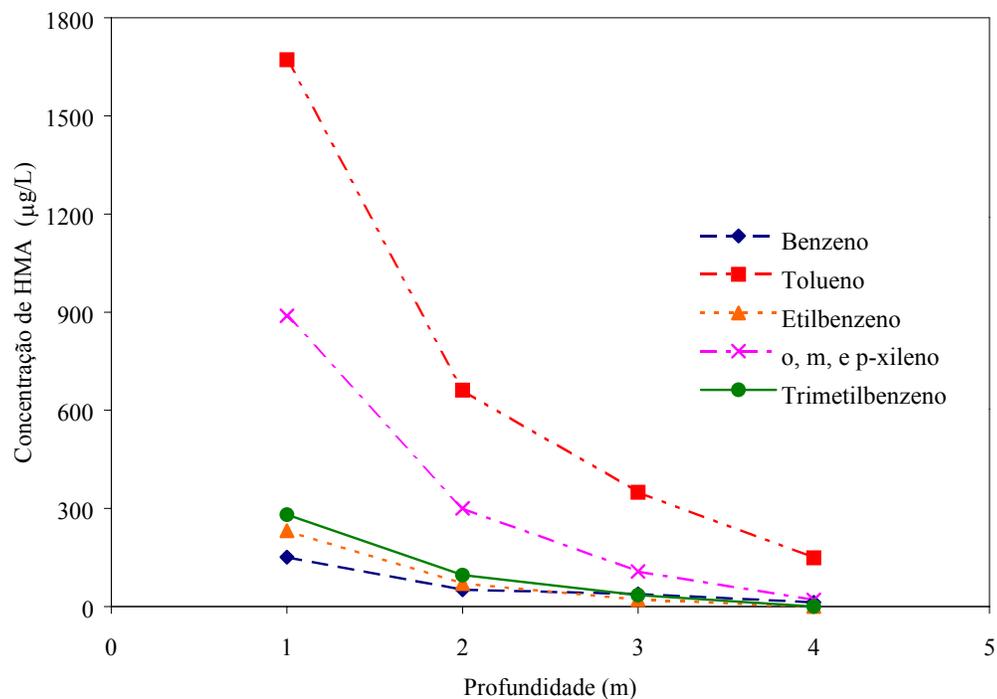


Figura 4.36 - Distribuição do somatório das concentrações de hidrocarbonetos monoaromáticos na fonte de contaminação nos quatro níveis – 90 dias.

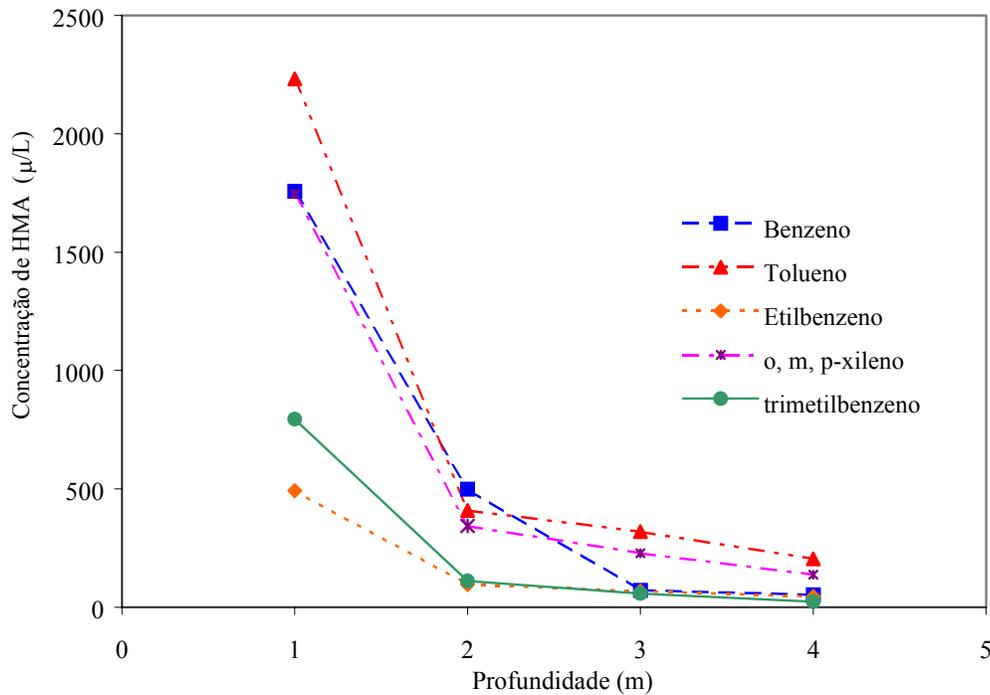


Figura 4.37 - Distribuição do somatório das concentrações de hidrocarbonetos monoaromáticos na fonte de contaminação nos quatro níveis - segunda coleta.

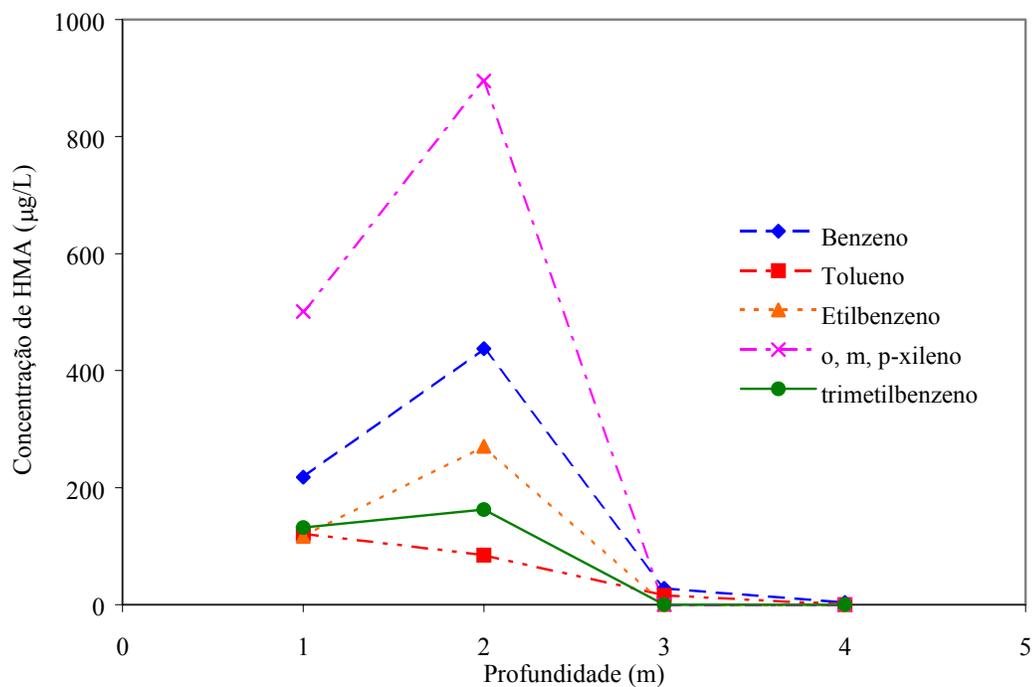


Figura 4.38 - Distribuição do somatório das concentrações dos hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED04 nos quatro níveis de profundidade - segunda coleta.

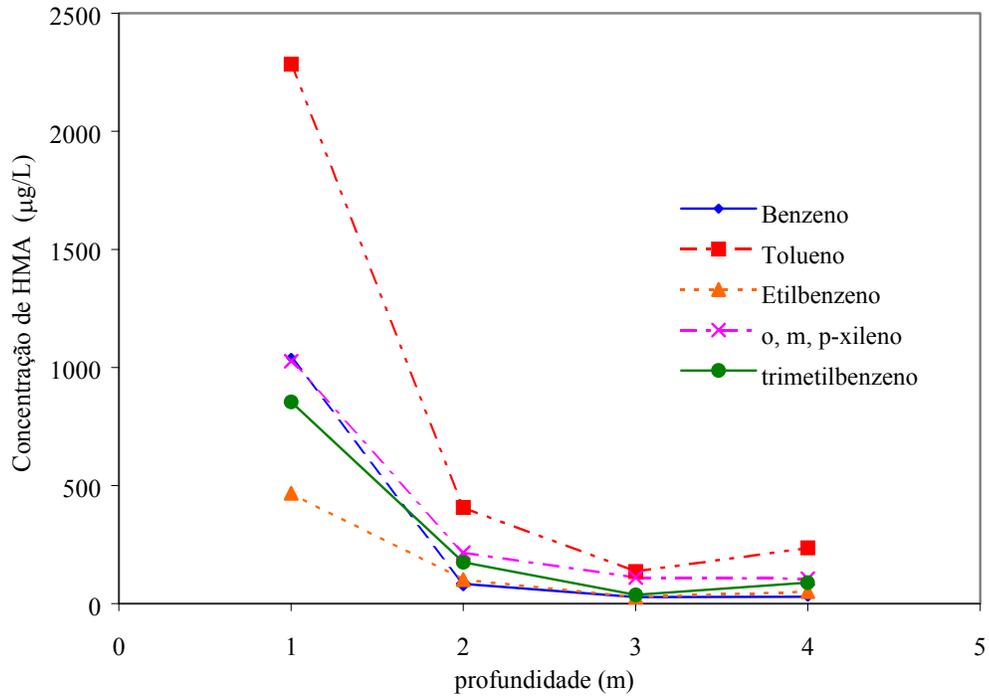


Figura 4.39 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED03 nos quatro níveis de profundidade - terceira coleta.

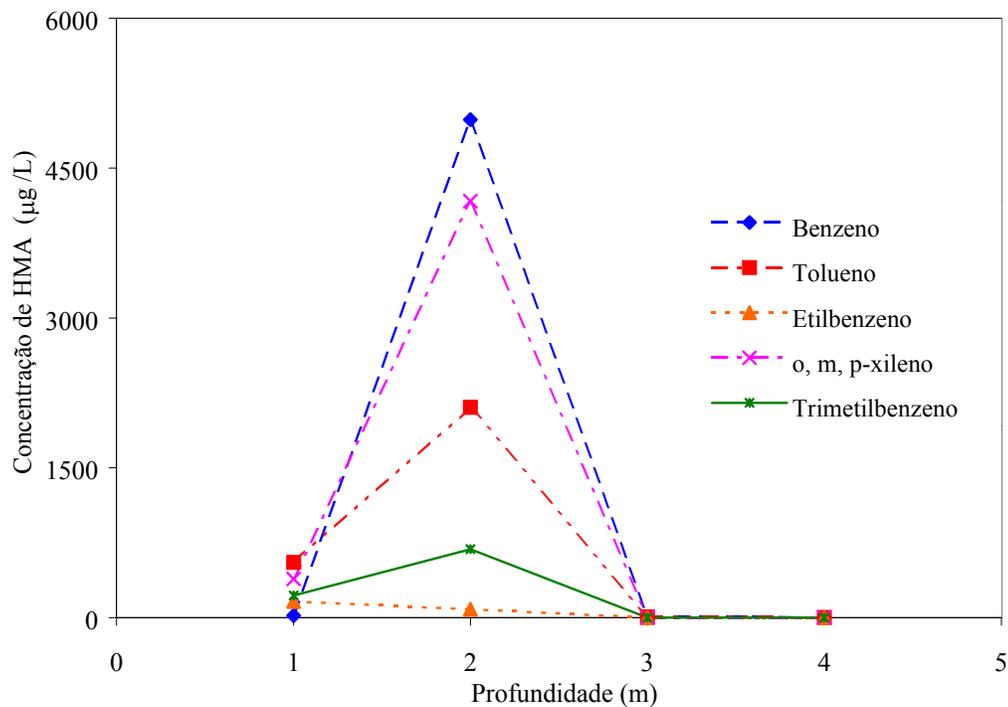


Figura 4.40 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED04 nos quatro níveis de profundidade - terceira coleta.

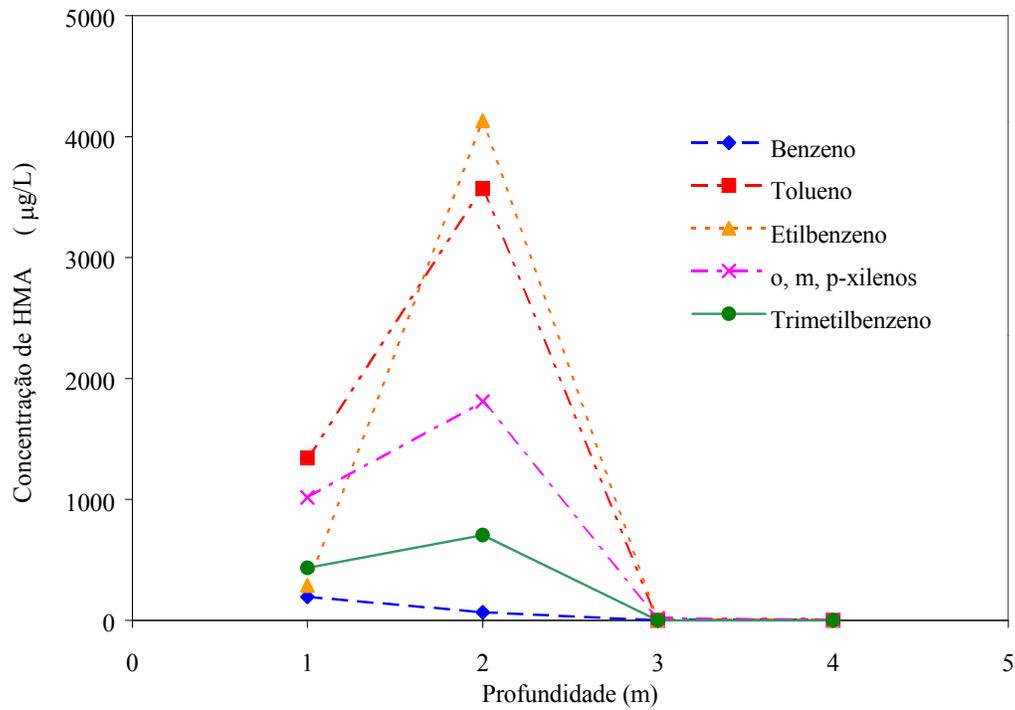


Figura 4.41 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED03 nos quatro níveis de profundidade – quarta coleta .

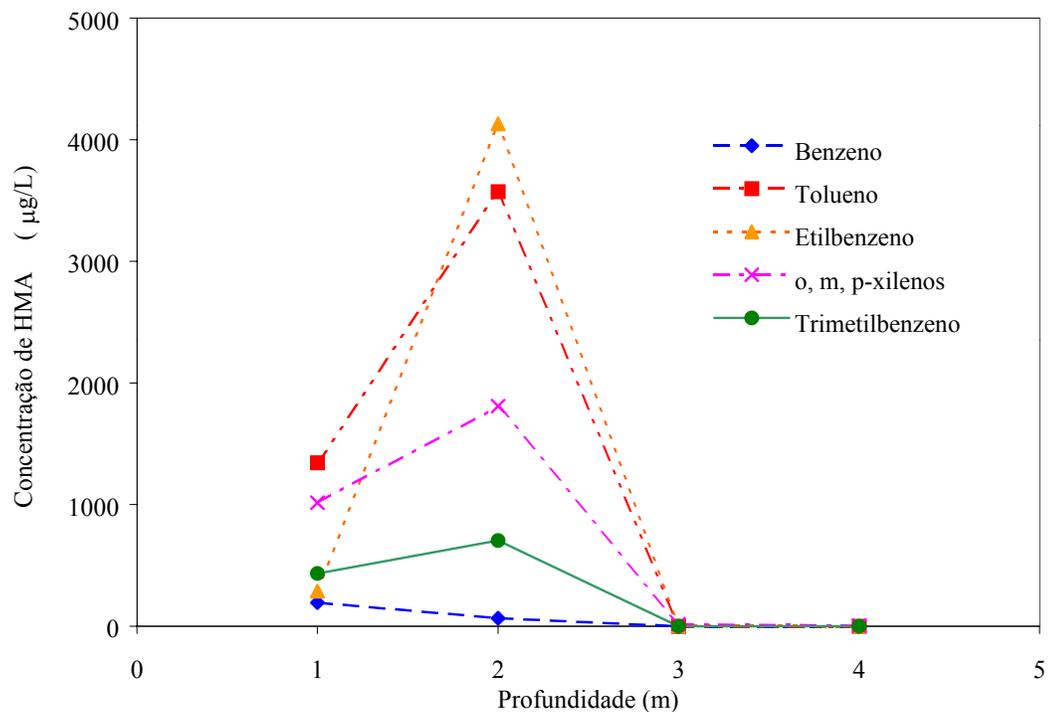


Figura 4.42 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED04 nos quatro níveis de profundidade – quarta coleta.

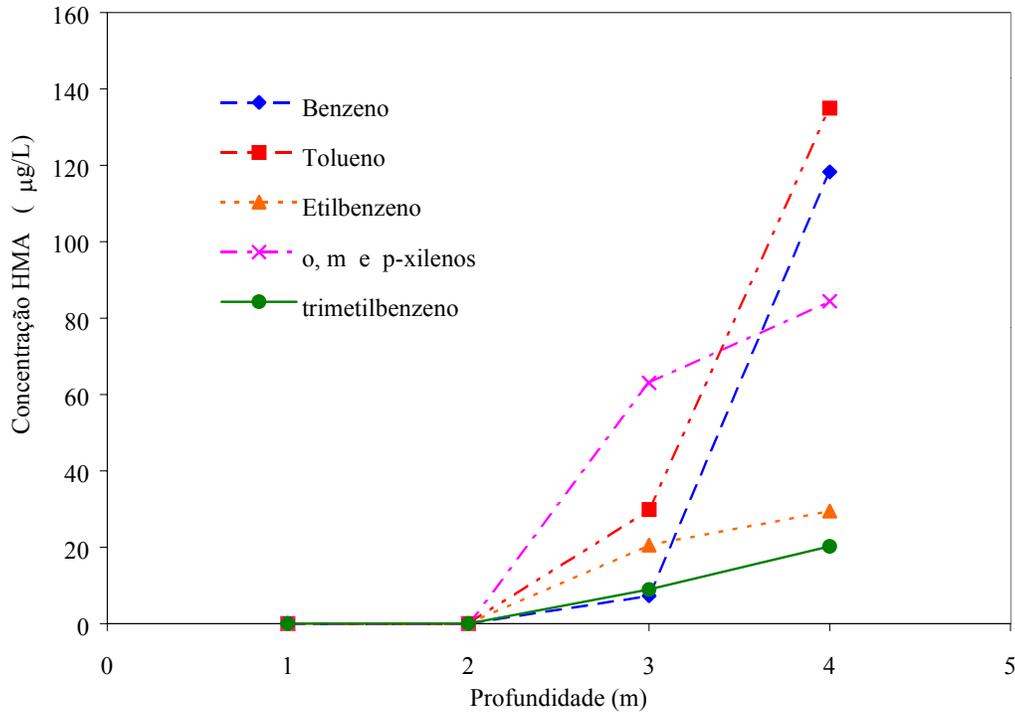


Figura 4.43 - Distribuição do somatório das concentrações hidrocarbonetos monoaromáticos no poço PED19B nos quatro níveis de profundidade – quarta coleta .

Em relação ao etanol, devido a sua solubilidade em água e a sua alta mobilidade dentro do aquífero, durante o primeiro monitoramento, apenas 90 dias após a contaminação, foi detectado em todos os níveis de profundidade nos poços PED03 (fonte) e PED06. Após 180 dias ele ainda estava presente em todos os níveis da fonte de contaminação, porém as suas concentrações diminuíram significativamente, em relação ao monitoramento anterior. Esta diminuição ocorreu principalmente devido ao transporte e a sua biodegradação aerobicamente. Nos demais poço, o etanol somente foi detectado a 1,0 e 2,0 metros de profundidade, sendo que no quarto monitoramento (540 dias) a sua presença somente foi detectada no segundo nível do poço PED04, indicando que a atenuação natural do etanol está ocorrendo, evitando assim a sua distribuição para os poços mais distantes da fonte. A figura 4.44 mostra a distribuição do etanol na fonte de contaminação, durante os 540 dias monitorados.

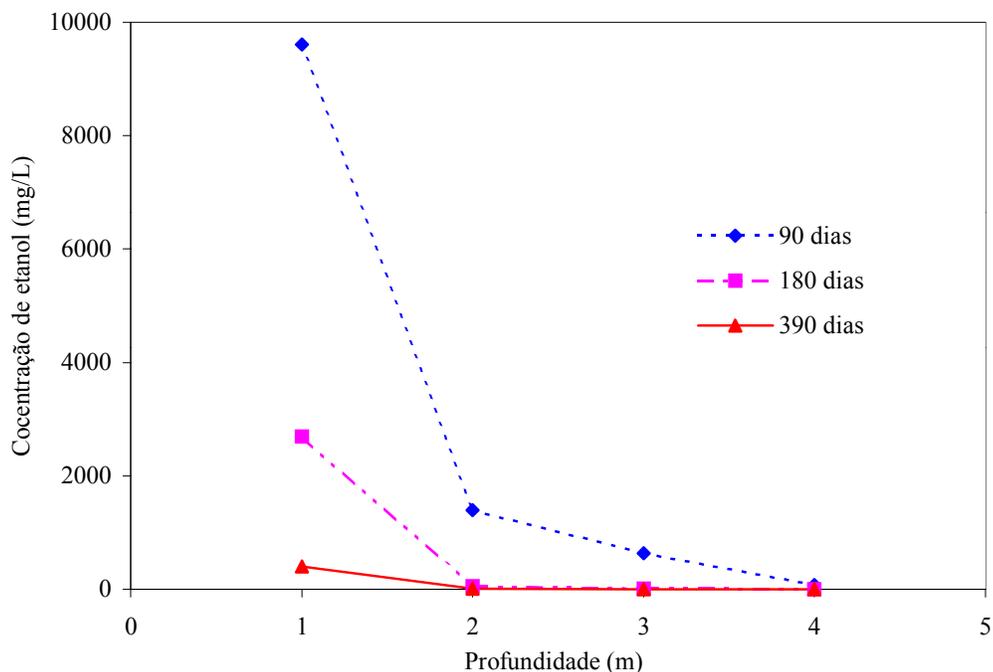


Figura 4.44 - Distribuição do etanol no poço PED03 (fonte) nos quatro níveis de profundidade durante a primeira, segunda e terceira coleta.

4.1.2.2 - Distribuição vertical dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Os HPA somente foram detectados nos quatro níveis de profundidade nos poços muito próximos à fonte de contaminação, mesmo assim, as concentrações detectadas nos níveis mais baixos (3,0 e 4,0 metros) eram muito menores do que as concentrações encontradas nos dois primeiros níveis. No quarto monitoramento (540 dias após a contaminação), as concentrações dos contaminantes, atingiram os poços mais distantes da fonte de contaminação (13,0 e 14,0 metros da fonte). Nesses poços, também foram detectadas concentrações de HPA a 3,0 e 4,0 metros de profundidade em relação ao nível do terreno, porém as concentrações eram relativamente baixas. O aparecimento de HPA nos níveis 3 e 4, apenas nos poços mais distante pode ter ocorrido devido às características geológicas da área contaminada e também ao processo de transporte dos contaminantes. O comportamento da concentração total dos HPA na fonte de contaminação, nos 4 níveis de profundidade, está mostrado na figura 4.45.

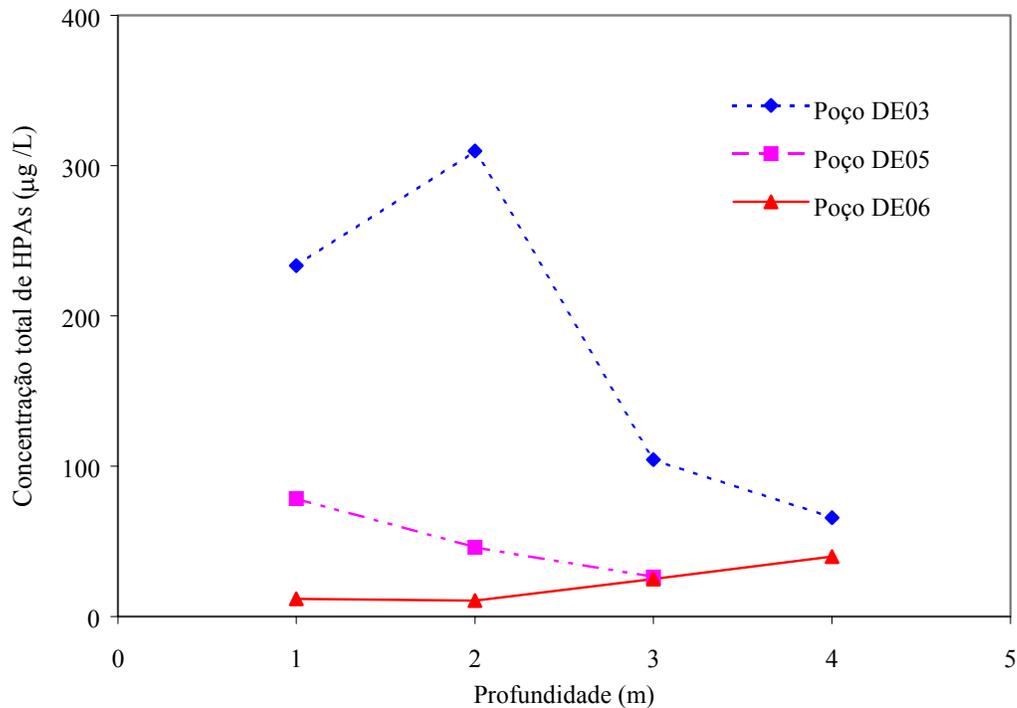


Figura 4.45 - Distribuição do etanol no poço PED03 (fonte) nos quatro níveis de profundidade durante a primeira, segunda e terceira coleta.

4.2 Indicadores geoquímicos.

Os indicadores geoquímicos podem ser utilizados em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo como um indicativo de que a atenuação natural está ocorrendo. Variações nas concentrações de alguns íons presentes no aquífero (receptores de elétrons), surgimento de alguns subprodutos metabólicos, variação do pH, temperatura, alcalinidade e acidez podem indicar os processos que estão ocorrendo dentro do aquífero.

Os principais receptores de elétrons que podem ocorrer naturalmente no ambiente subterrâneo e que são usados no processo de atenuação natural são: oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III), sulfato e o dióxido de carbono. O monitoramento destes parâmetros pode prever os processos que estão ocorrendo dentro do aquífero e quais são os principais receptores de elétrons utilizados no processo de atenuação natural e a biodegradação. Os subprodutos metabólicos formados no processo de biodegradação de

hidrocarbonetos de petróleo são: ferro (II), nitrito, sulfetos, metano e acetato. As variações físico-químicas, que ocorrem no aquífero, também devem ser monitorados, as principais são: Acidez, alcalinidade, potencial de oxidação-redução e pH. Alguns parâmetros importantes no processo de atenuação devem ser monitorados em campo. O pH, a temperatura, a condutividade, o potencial de oxi-redução e oxigênio dissolvido, são análises que devem ser realizadas imediatamente, pois sofrem interferência externa no processo de armazenamento.

4.2.1 Oxigênio Dissolvido

A concentração inicial de oxigênio dissolvido medido na área experimental antes da contaminação variou entre 7,0 a 8,0 mg L⁻¹, a temperatura variou entre 24 e 29°C. A figura 4.46 mostra os resultados de concentração de oxigênio dissolvido na fonte de contaminação, durante os quatro períodos de monitoramento.

Na primeira avaliação realizada, as concentrações de oxigênio dissolvido medido variaram entre 7,0 a 8,0 mg L⁻¹, diminuindo significativamente em quase todos os poços monitorados, sendo que no último monitoramento quase todos os valores medidos foram menores do que 1,0 mg L⁻¹. Dessa forma, a diminuição na concentração de oxigênio dissolvido na pluma dos contaminantes é um forte indicativo de que a biodegradação, via respiração aeróbia, está ocorrendo. A figura 4.47 mostra que nos poços onde estão as maiores concentrações de contaminantes, todo oxigênio dissolvido foi consumido rapidamente, tornando o meio anaeróbico. As concentrações inferiores a 2 mg L⁻¹, encontradas em todos os poços podem ter sido detectadas devido a interferentes naturais corridos durante as amostragens, como por exemplo, a formação de bolhas durante o processo de sucção da amostra, portanto estes valores podem ser considerados zero.

Christensen et al., (2000), ilustrou o desenvolvimento hipotético dos contaminantes dentro da pluma de contaminação. Estas áreas distintas no interior da pluma são dependentes do tempo de contaminação. Nas áreas próximas da fonte de contaminação, onde serão encontrados os primeiros contaminantes, após o início da degradação, todo o oxigênio será consumido, entretanto nas extremidades da pluma de contaminação haverá oxigênio dissolvido suficiente para realizar a degradação aerobicamente. Em nossos estudos, erros na análise de campo, não permitiram a verificação da zona aeróbica nas extremidades da pluma de contaminação, porém os valores positivos de potencial de oxidação-redução determinados, podem ser um indicativo da presença de concentrações de oxigênio nesta região.

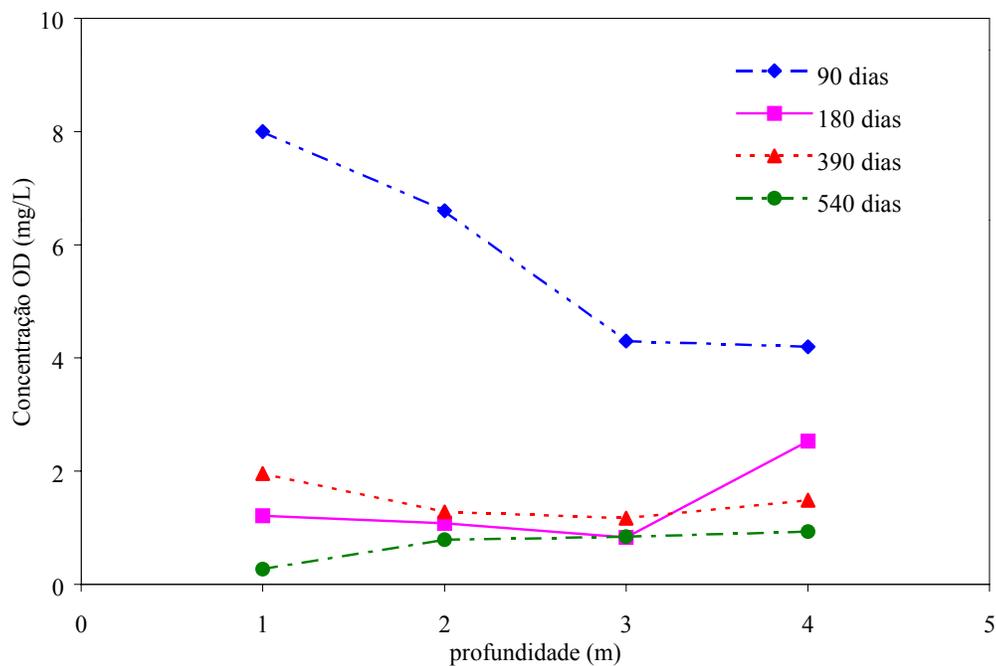


Figura 4.46 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido na fonte de contaminação nas quatro profundidades em todos os monitoramentos.

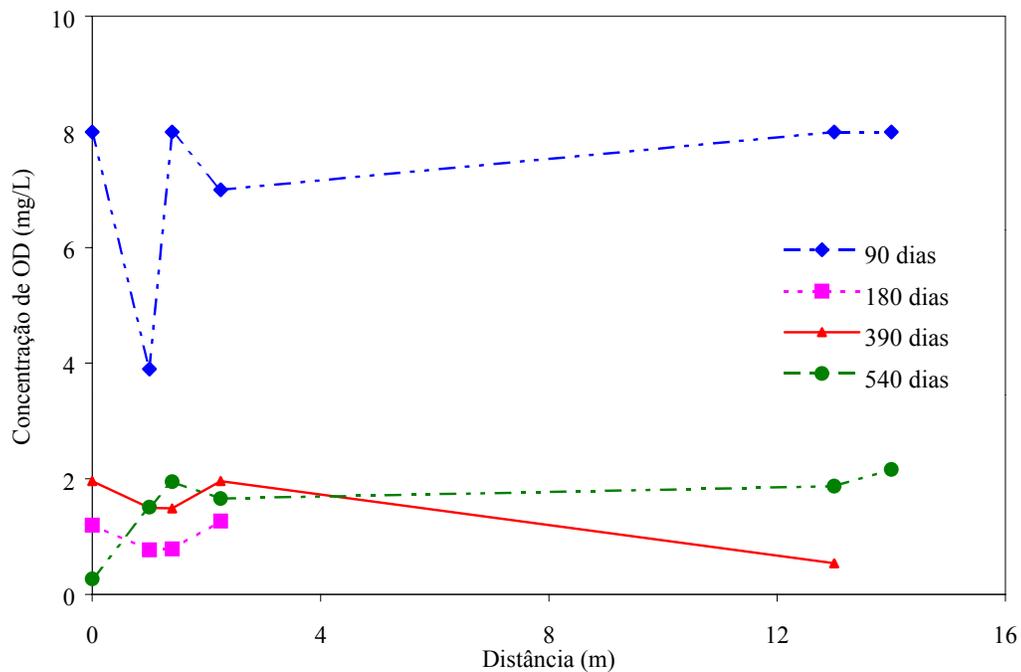


Figura 4.47 - Distribuição do oxigênio dissolvido no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.

4.3.2 Nitrato

Após a biodegradação, via respiração aeróbia, o próximo receptor de elétrons a ser utilizado é o nitrato, apesar das suas concentrações no aquífero serem muito baixas. Em alguns pontos amostrais, as concentrações de nitrato medidas foram inferiores a $1,0\text{mg L}^{-1}$ ou zero (Anexo I), pode-se supor então, que não esteja ocorrendo redução de nitrato. Porém, na fonte de contaminação (poço PED03), e nos poços PED04, PED06, e PED19A, foi detectado nitrato, principalmente na quarta coleta, onde ocorreu um aumento significativo nas concentrações (figura 4.48). Além do aparecimento do nitrato, também foi detectado o aparecimento de nitrito, intermediário das reações de biodegradação que utilizam o nitrato como receptor de elétrons. O aumento da concentração de nitrato também foi mais expressivo no quarto monitoramento, sendo que antes da contaminação,

não existia nitrito na área e nas primeiras coletas as concentrações detectadas foram zero ou inexpressivas.

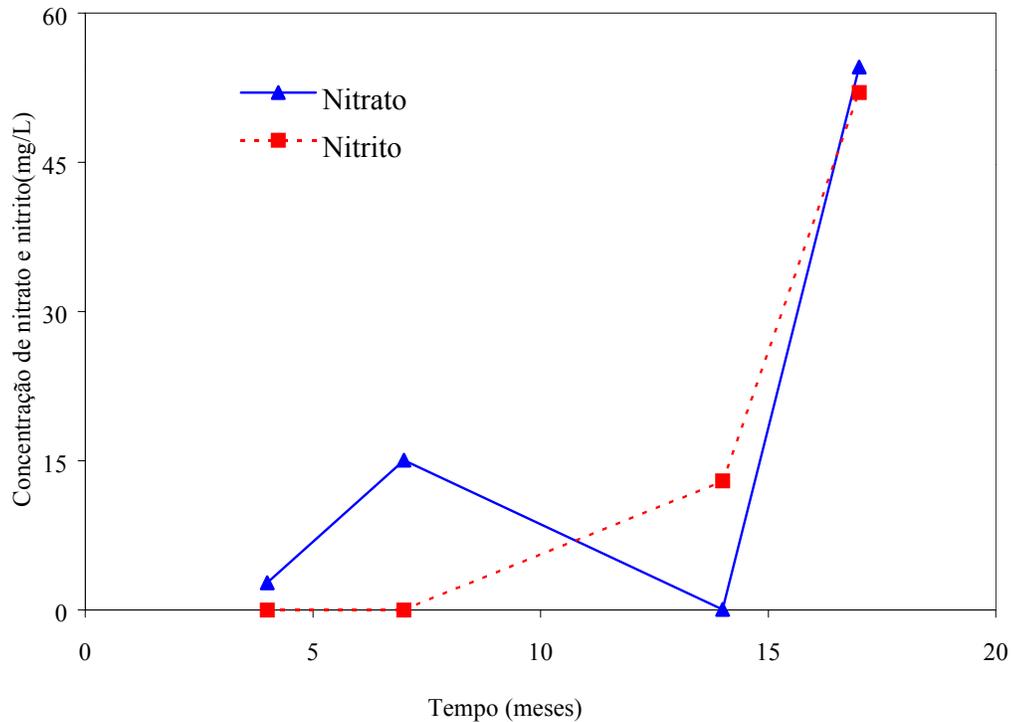


Figura 4.48 - Variação da concentração de nitrato e nitrito na área próxima a fonte de contaminação.

O aparecimento de nitrato nos poços de monitoramento, pode ter ocorrido devido a alta solubilidade em água do íon nitrato. O íon pode ser facilmente introduzido na pluma de contaminação, a partir do solo ou por interferentes naturais, como a degradação de raízes, folhas ou dejetos de animais lançados na superfície, e conseqüentemente entrarem em contato com a água subterrânea, sendo transportado pelo aquífero na direção do fluxo e aumentando assim as concentrações de nitrato em alguns pontos do aquífero.

4.3.3 Ferro II

A biodegradação via redução de ferro (III) é a etapa posterior à desnitrificação, no processo biológico de transformação dos hidrocarbonetos de petróleo. Quando o ferro (III)

é utilizado como receptor de elétrons, o ferro (II) é o subproduto da reação. As mudanças nas concentrações de ferro (II) dentro da pluma em relação às concentrações iniciais (antes da contaminação) podem ser usadas, então, como um indicador de que a biodegradação anaeróbia está ocorrendo via redução de ferro (III).

A concentração inicial de ferro (II), medida antes da contaminação, foi de 1,64 mg L⁻¹ (Anexo I). As concentrações de ferro (II) foram medidas nas amostras de água subterrânea coletadas nos quatro monitoramentos realizados e em todos os pontos amostrais. A Figura 4.49 mostra os resultados obtidos nos poços onde foram obtidas as maiores concentrações de ferro II e as maiores concentrações de BTEX, TMB, HPA e etanol dissolvidos. Após 90 dias da contaminação, a maior concentração de ferro (II) foi detectado no poço PED06 (240,5 mg L⁻¹). Após 180 dias a maior concentração de ferro (II) (793,0 mg L⁻¹) foi detectada no poço PED05, próximo da fonte de contaminação. A biodegradação dos contaminantes via ferro-redução ocorreu principalmente nos poços mais próximos a fonte (1,0 a 2,0 metros da fonte) de contaminação, no período de 90 a 180 dias. Após 390 dias da contaminação a biodegradação via ferro-redução estava ocorrendo principalmente no poço PED04 (2.25 metros da fonte), entretanto no poço PED09 (3,0 metros da fonte) observou-se o aparecimento de ferro, indicando que a ferro redução está ocorrendo principalmente nos poços mais contaminados. No último monitoramento a concentração de ferro (II) diminuiu significativamente nos poços mais próximos à fonte de contaminação, e concentrações de ferro (II) foram detectadas nos poços mais distantes, até mesmo em poços onde não foi detectada a presença de contaminante. As altas concentrações de ferro (II) próximo da fonte podem ter diminuído devido ao transporte de íons para as áreas de menores concentrações. O ferro II produzido dissolve-se na água subterrânea e move-se junto ao fluxo da água, e, muitas vezes, as concentrações

encontradas em um determinado ponto não foram produzidas ali, e sim transportadas pelo aquífero no sentido de fluxo da água subterrânea ou pelo processo de difusão.

O aumento da concentração de ferro (II) na área da pluma onde as concentrações dos contaminantes também foram altas é um forte indicativo de que a biodegradação dos contaminantes esteja ocorrendo via redução de ferro (III), principalmente a biodegradação do etanol. O ferro (III) é o receptor de elétrons anaeróbico mais abundante encontrado no ambiente subterrâneo. A concentração de ferro total no solo da área em estudo foi de 0,18% (Anexo I), medido a aproximadamente 1,0 metro de profundidade.

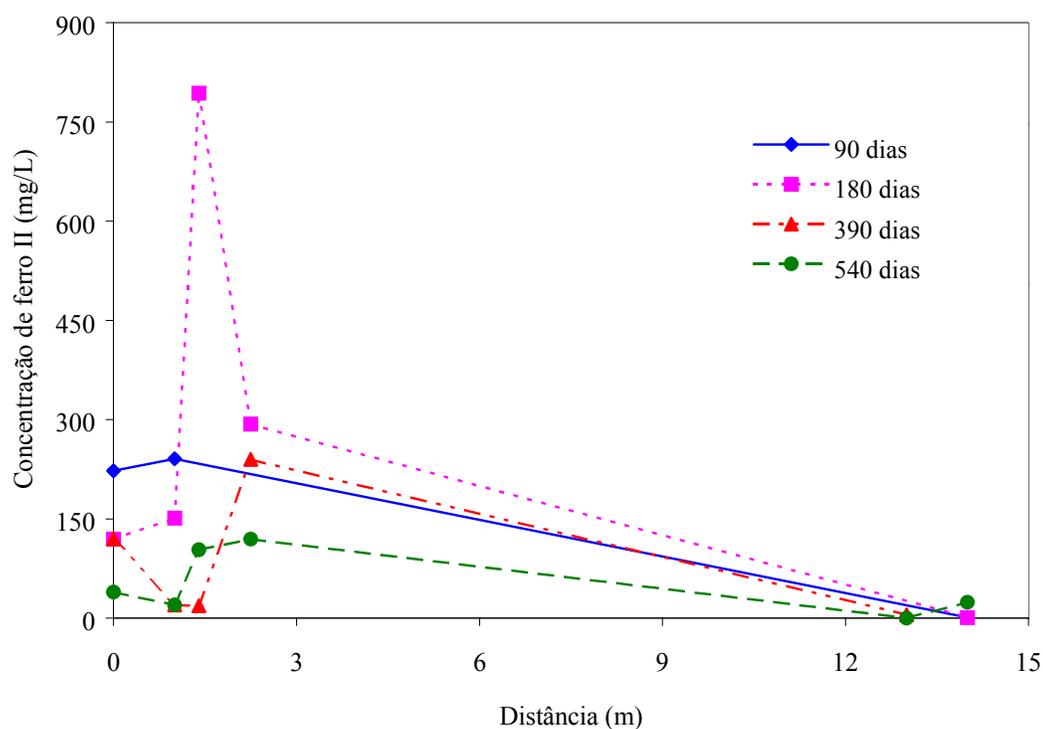


Figura 4.49 - Distribuição da concentração de ferro (II) dissolvido no sentido de deslocamento da pluma de contaminação ao longo do tempo.

4.3.4 Sulfato

Após o processo de redução do ferro (III), as bactérias redutoras de sulfato são as próximas responsáveis pela biodegradação dos hidrocarbonetos. Durante este processo, as

concentrações de sulfato medidas na água subterrânea diminuem e as de sulfeto (subproduto da reação) aumentam. As concentrações de sulfato medidas antes da contaminação variaram de 0,3 a 4,3 mg L⁻¹, e, para o sulfeto, a variação foi de 0,006 a 0,014 mg L⁻¹.

As Figuras 4.50 e 4.51 mostram a variação das concentrações de sulfato e sulfeto analisados nos quatro períodos de amostragem, nos poços próximos à fonte de contaminação (1.0 a 1.4 metros), onde foram observadas as maiores concentrações de sulfato. As maiores concentrações medidas de sulfato ocorreram nos primeiros períodos de amostragem, principalmente na primeira coleta, 90 dias da contaminação. Após 540 dias da contaminação, houve um consumo de sulfato na região mais contaminada. Este consumo foi observado com a diminuição das concentrações de sulfato, bem como, um aumento significativo das concentrações de sulfeto no meio. Os poços mais distantes da fonte não apresentaram concentrações significativas de sulfato nem do subproduto metabólico da redução via sulfato (sulfeto). Assim, é possível afirmar que a diminuição na concentração de sulfato e o aumento na concentração do sulfeto na região próxima da fonte de contaminação são um indício de que a biodegradação dos contaminantes está também ocorrendo, tendo o sulfato como receptor de elétrons. Entretanto como o sulfato foi detectado somente nos poços próximos à fonte de contaminação, e mesmo assim em baixas concentrações, ele será rapidamente consumido, assim a sulfato-redução não contribuiu significativamente para a degradação dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol.

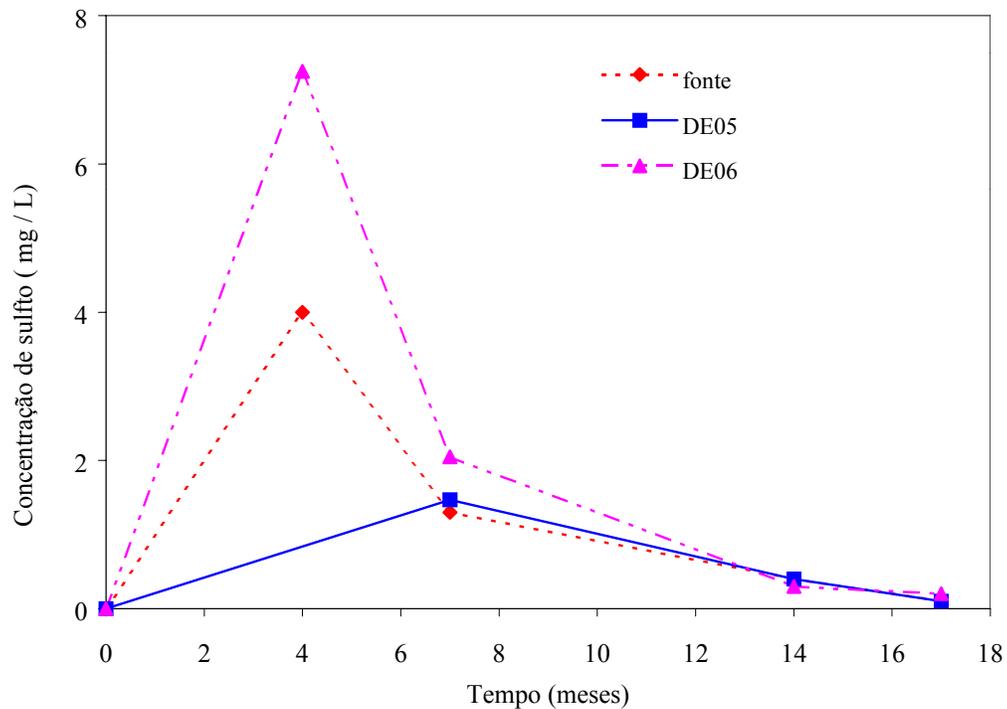


Figura 4.50 - Distribuição da concentração de sulfato dissolvido na pluma de contaminação ao longo do tempo.

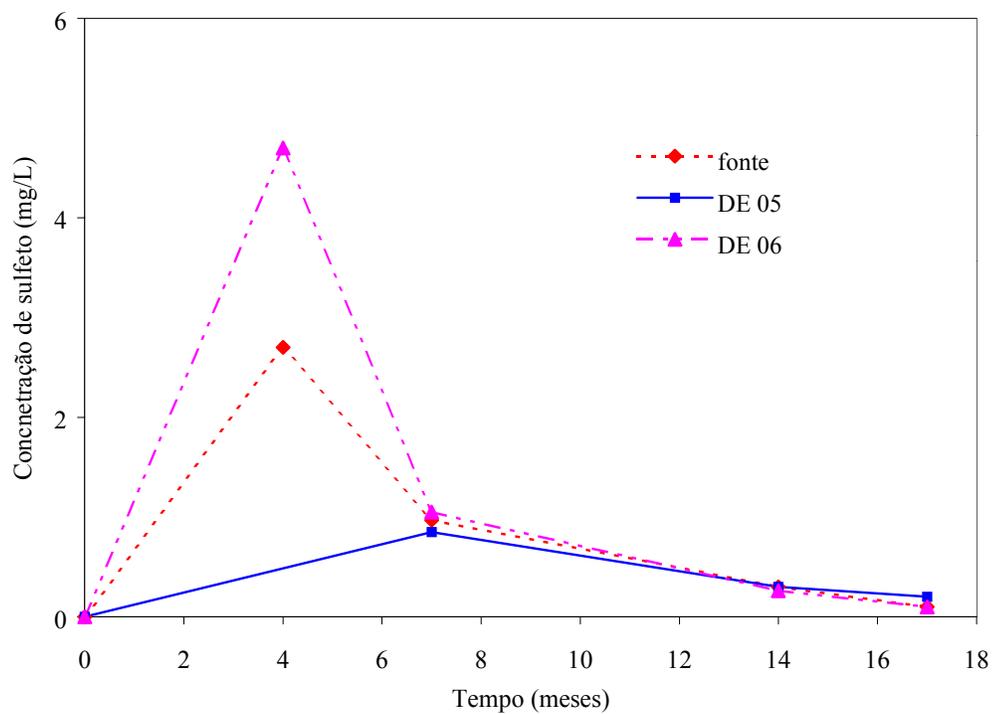


Figura 4.51 - Distribuição da concentração de sulfeto na pluma de contaminação ao longo do tempo.

4.3.5 Metano

O processo de metanogênese começará a ocorrer, nas regiões da pluma de contaminação, onde houver deficiência de receptores de elétrons. Como este processo ocorre em várias etapas, os principais indicativos de que o processo via metanogênese está ocorrendo na área contaminada é a presença de metano e acetato, subproduto intermediário da reação.

A concentração de metano foi determinada em todos os monitoramentos, e como se pode observar na figura 4.52, as concentrações de metano, aumentaram em todos os pontos que formam a linha central de deslocamento da pluma de contaminação. Este aumento das concentrações era esperado já que todos os demais receptores de elétrons foram consumidos durante a degradação do etanol. A metanogênese se tornou o principal processo na degradação dos contaminantes, e nos locais onde foram observadas altas concentrações de hidrocarbonetos de petróleo, também foram detectadas altas concentrações de metano.

As maiores concentrações de metano medidas na área experimental foram de: 26,8; 69,3; 78,7 e 139,1mg L⁻¹, medidas nos poços PED03, PED04, PED19A e PED19B, 540 dias após a contaminação. Nessa avaliação o etanol somente estava presente no poço PED04, mas a degradação do etanol nos demais poços ocasionou o acúmulo de metano na área contaminada. Nos poços PED19A e PED19B onde não foi detectada a presença de etanol em nenhuma das coletas, a presença do metano está relacionado à biodegradação do acetato ou dos hidrocarbonetos presentes. A figura 4.53 mostra que houve um aumento nas concentrações de acetato 180 dias após a contaminação, principalmente nos poços próximos à fonte. O íon acetato é produzido durante a biodegradação anaeróbia do etanol, e dependendo da quantidade produzida, ele pode se acumular no ambiente subterrâneo provocando uma diminuição na biodegradação do etanol e dos compostos BTEX, devido à

redução do pH no aquífero. Esse acúmulo do acetato ocorre porque durante a biodegradação do etanol, sob condições metanogênicas, o etanol é convertido a ácido acético, que se dissocia formando os íons acetato e hidrogênio. O hidrogênio aquoso produzido reagirá com o dióxido de carbono presente na água subterrânea obtendo como produto final o metano e a água. Caso haja acúmulo de hidrogênio no aquífero, o processo de metabolismo do ácido acético será inibido, resultando no acúmulo do ácido acético, e a redução do pH, conseqüentemente, ocorrerá uma diminuição na taxa de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol.

A concentração de saturação do metano na água é $25,1 \text{ mg L}^{-1}$. Os valores encontrados na água subterrânea da fazenda experimental de Ressacada, foram superiores a concentração de saturação, Indicando que a presença de altas concentrações de etanol no aquífero podem ter sido responsáveis pela formação de uma solução supersaturada de metano. Estudos realizados por Chang et al. (2002) em solo contaminado com HPA, determinaram que durante a metanogênese houve uma produção de 580 mg L^{-1} , e que a produção de metano também foi elevada durante o processo de sulfato redução, 500 mg L^{-1} . Estudos realizados em aquíferos contaminados somente com hidrocarbonetos de petróleo mostraram que a concentração de metano produzido é geralmente bem menor, variando em torno de $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ (Wiedemeier et al. 1995). Em Fernandes (2002), estudos comprovam que aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo juntamente com o etanol, produzem maiores concentrações de metano do que aquíferos contaminados somente com gasolina. Em seus experimentos Fernandes (2002) detectou a presença de concentrações de metano superiores a 150 mg L^{-1} na área central da pluma.

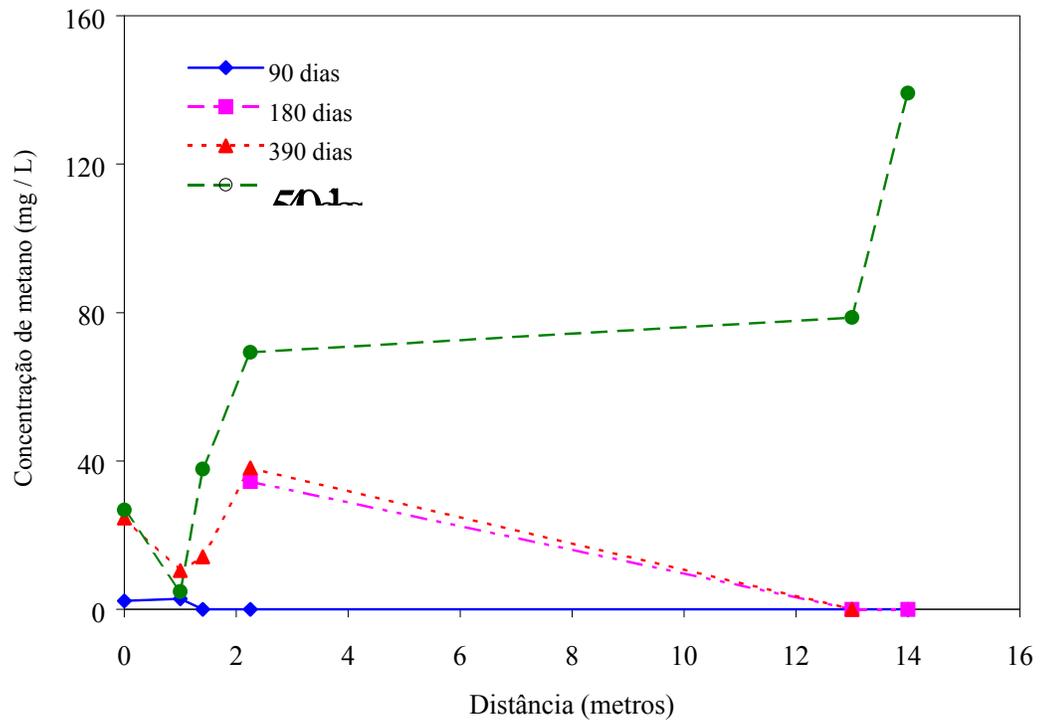


Figura 4.52 - Variação da concentração de metano na direção da pluma de contaminação, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros.

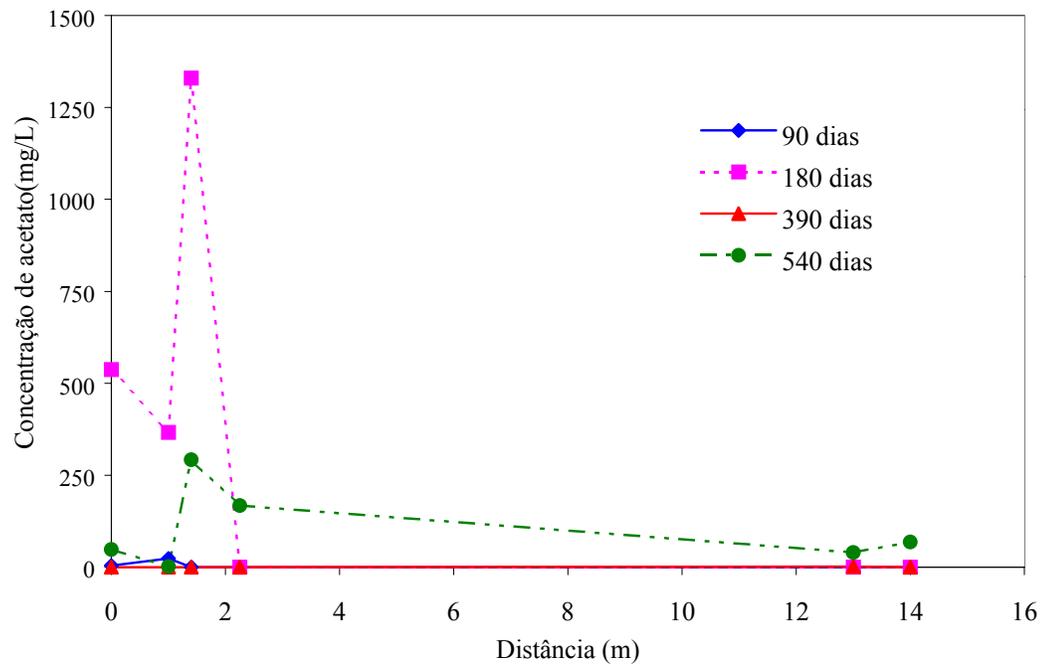


Figura 4.53 - Variação da concentração de acetato na direção da pluma de contaminação, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros.

4.3.6 Potencial de oxidação-redução

A determinação da variação do potencial de oxidação-redução em áreas contaminadas é fundamental na determinação do receptor de elétrons envolvido no processo, para identificar as diferentes zonas existentes, bem como indicar a extensão da pluma de contaminação dentro do aquífero. Dentro da área contaminada, o potencial de oxidação e redução muda de acordo com as reações envolvidas no processo, iniciando com as reações mais redutoras, ou seja, com as que apresentam maior facilidade de receber elétrons. Os principais receptores de elétrons envolvidos no processo são: oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono, os receptores de elétrons são disponibilizados nesta ordem e o potencial do meio varia de +800 a -240 mV. O potencial de oxidação-redução foi medido na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada variou de: +192 a +18,7 mV (90 dias); de +240 a -30,9 mV (190 dias); de +115,9 a -249 mV (390 dias); de +127,8 a - 44 mV (540 dias). Os menores valores obtidos coincidem com a região de maior concentração de contaminantes; menores valores de oxigênio dissolvido e concentrações elevadas de ferro II e metano. Também foi observado que após 390 dias da contaminação, os valores do potencial de oxi-redução, atingiram valores muito menores do que zero, principalmente nos poços próximos da fonte, esta redução do potencial, ocorreu principalmente devido às altas concentrações de etanol e ao seu processo de biodegradação. Após 540 dias, os valores de potencial de oxi-redução aumentaram novamente, principalmente devido à diminuição nas concentrações de etanol, acetato e metano. Sendo assim, pode-se afirmar que os baixos valores de oxi-redução estão muito mais relacionados com a presença e biodegradação do etanol, do que com a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. A figura 4.54 representa a variação do potencial de oxidação-redução na linha de poços que segue a direção do fluxo da água subterrânea.

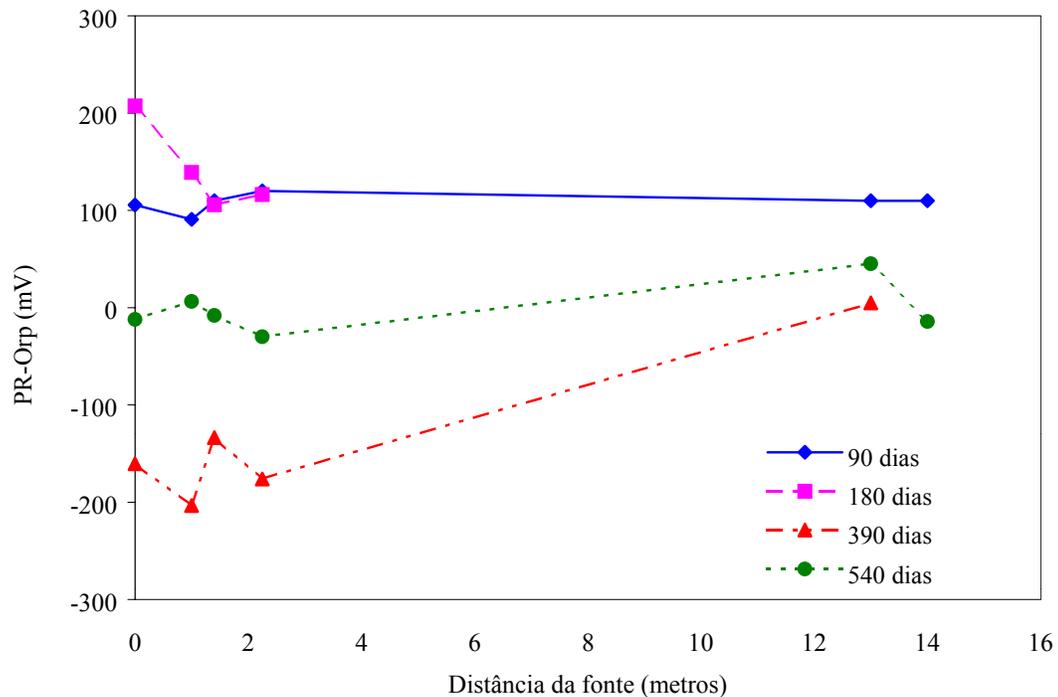


Figura 4.54 - Variação do Potencial de oxidação-redução (PR-Orp) na direção do fluxo de contaminação.

O potencial de oxidação-redução da água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada diminuiu nas três primeiras coletas (90, 180 e 390 dias), principalmente nos poços mais próximos à fonte de contaminação. Nos poços mais distantes da fonte, houve uma diminuição, porém os valores encontrados não foram tão pequenos. No quarto monitoramento (540 dias), os valores de oxi-redução aumentaram novamente, sendo que nos poços mais distantes da fonte, voltaram a ficar positivos. Esta variação no potencial de oxidação-redução segue a seqüência do uso dos receptores finais de elétrons predominantes, que se iniciou com o consumo de oxigênio dissolvido, seguido pelo consumo de nitrato, ferro II, sulfato e, por último, o dióxido de carbono. Os menores valores medidos do potencial de oxidação-redução ocorreram principalmente no terceiro monitoramento (300 dias após a contaminação), neste período houve um aumento significativo nas concentrações de contaminantes no aquífero, e as concentrações de

oxigênio diminuíram à valores inexpressivos. Nesta amostragem, as maiores concentrações de etanol foram detectadas a aproximadamente 2 metros da fonte de contaminação, região onde foram detectados os menores valores de potencial oxi-redução, entretanto nos poços mais distantes da fonte, onde foram detectadas concentrações de hidrocarbonetos e não foi registrada a presença de etanol em nenhum dos monitoramentos realizados, os valores de potencial de oxi-redução foram bem maiores. Portanto, o baixo valor do potencial de oxidação-redução está mais relacionado com a biodegradação do etanol no aquífero do que com a biodegradação dos compostos hidrocarbonetos.

Christensen et al., (2000), analisou em seus estudos 52 amostras de água, de uma área contaminada, com o objetivo de identificar as diferentes zonas de oxi-redução dentro da pluma de contaminação, bem como os principais receptores de elétrons envolvidos no processo. A região aeróbica da pluma, apresentou valores que variaram entre 200 a 370 mV. Estes valores foram encontrados na extremidade da pluma de contaminação, na região anaeróbica da pluma de contaminação, os valores encontrados foram menores do que zero; o menor valor encontrado foi -123 mV. Estudos realizados por Chang et al. (2002), observaram que a degradação de HPA utilizando o sulfato como acceptor de elétrons ocasionou uma variação de potencial de oxidação-redução, de -265 mV para 350 mV, se o receptor de elétrons é nitrato, o valor do potencial de oxi-redução variou entre 0 mV a -300 mV. Durante o processo de metanogênese a variação foi de -310 mV para -400 mV, apesar da variação que ocorreu entre os diferentes receptores de elétrons, em todos os processos o potencial manteve valores menores do zero, confirmando as variações observadas nos valores de potencial de oxi-redução, durante o processo de biodegradação. Estudos realizados em aquíferos contaminados com gasolina na presença do etanol determinaram que após todo o etanol ter sido consumido, inicia-se a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos e os valores de potencial de oxidação-redução apresentam um aumento

em relação aos valores obtidos durante a degradação do etanol (Fernandes, 2002). Nos monitoramentos realizados com a água contaminada com diesel, foi observado uma diminuição nos valores de potencial de oxidação-redução, durante a degradação do etanol e um aumento em seus valores após o seu desaparecimento por completo, confirmando assim, as altas concentrações de BTEX em aquíferos contaminados com óleo diesel, além de sugerir a preferencial degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos em relação aos HPA.

4.3.7 pH

O acompanhamento da variação de pH em áreas contaminadas é importante devido à sensibilidade que alguns microorganismos apresentam a variações no pH do meio. O abaixamento do pH pode podem inibir o crescimento microbiano das espécies responsáveis pela degradação dos contaminantes.

O pH inicial da água subterrânea da fazenda experimental da Ressacada antes da contaminação estava na faixa de 5,0 a 5,3. Após a contaminação observou-se uma leve diminuição dos valores de pH, principalmente nos poços próximos à fonte de contaminação. O menor valor detectado de pH foi 4,2 na primeira coleta, 90 dias após a contaminação (figura 4.55), no poço DE03, neste mesmo local também foi detectada uma alta concentração de etanol e hidrocarbonetos. A diminuição nos valores de pH medidos na água subterrânea da Ressacada é atribuída principalmente à biodegradação do etanol que resulta na produção de ácidos orgânicos voláteis, que no processo de metanogênese, são hidrolisados formando os íons acetato e do próton H^+ . No poço PED03 as concentrações de acetato subiram de 3.62 para 537.65 mg^{-1} , no mesmo período em que houve a redução do pH, mostrando claramente que o abaixamento do pH está relacionado com a oxidação do etanol, formando ácido acético, e este, por sua vez, em solução aquosa se dissocia

produzindo altas concentrações de acetato e íons H^+ , que são os principais responsáveis pela redução do pH.

Estudos realizados em experimentos de laboratório determinaram quais os valores de pH ideal na degradação dos HPA. Determinaram que o pH ideal para a degradação do fenantreno é 7,0, porém em amostras contendo uma mistura de HPA, o valor de pH que menos interferiu na degradação dos HPA foi 8,0, e que variações em seus valores podem afetar ou até mesmo inviabilizar a degradação dos HPA anaerobicamente (Yuan et al., 2000; Chang et al., 2001; Chang et al., 2002 a; Chang et al., 2002b).

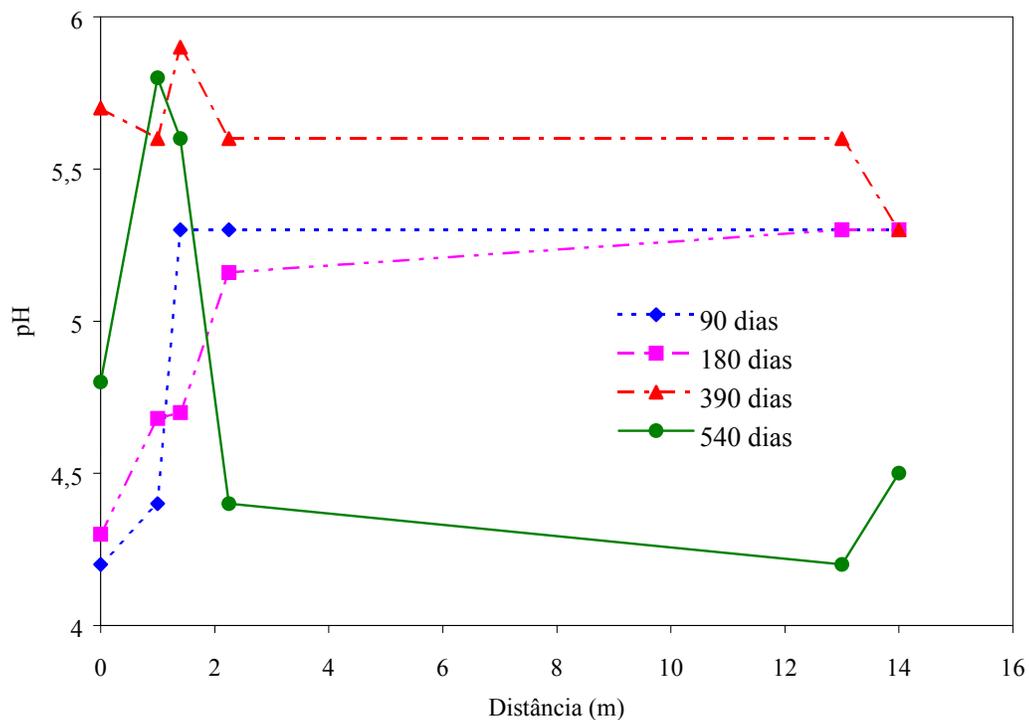


Figura 4.55 - Variação do pH na pluma de contaminação.

4.3.8 Alcalinidade

Em um aquífero contaminado com hidrocarbonetos de petróleo, a variação da alcalinidade ocorre devido à produção de dióxido de carbono (CO_2) dentro do aquífero. O CO_2 é formado pela dissolução de rochas, pela respiração microbiana ou diretamente pela transferência atmosférica.

A alcalinidade total (miligramas de CaCO_3 por litro) foi medida na água subterrânea da área experimental em todas as avaliações realizadas. A alcalinidade inicial da área, antes da contaminação, variou entre 4,0 e 30,0 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. Nos monitoramentos realizados, os valores de alcalinidade sofreram grandes alterações, com relação aos valores iniciais, ou até mesmo de um monitoramento para outro. Em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, geralmente é observado um aumento da alcalinidade total, principalmente, nos locais onde se encontram as maiores concentrações dos contaminantes. Nesses locais, a faixa de pH varia, geralmente, de 6,0 a 8,0 (Wiedemeier, et al., 1999). A figura 4.56, mostra a variação da alcalinidade na linha central de deslocamento da pluma de contaminação. Como era previsto, no poço onde foram encontradas as maiores concentrações de etanol, houve uma diminuição da alcalinidade. Esta diminuição foi consequência de processo de metanogênese do etanol, que ocorreu na região próxima à pluma de contaminação, até 390 dias da contaminação. Este processo, além de liberar altas concentrações de acetato, utiliza o CO_2 , como receptor de elétrons, provocando uma diminuição nos valores de alcalinidade do meio. Após 540 dias, os valores de alcalinidade, aumentaram muito, atingindo 2.142 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, este aumento ocorreu devido à degradação do acetato e do metano, que produz como produto final CO_2 . Os baixos valores de alcalinidade na fonte de contaminação, em todas as coletas, foram produzidos devido às altas concentrações de etanol e conseqüentemente os subprodutos metabólicos de sua degradação, acetato e metano. Outro fator importante, e que confirmam a

interferência do etanol na área contaminada, é a acidez (figura 4.57). Na terceira coleta (390 dias após a contaminação), quase todo o etanol foi convertido em acetato e metano, provocado o consumo de CO_2 , conseqüentemente um aumento da acidez. Após 540 dias, com a degradação do íon acetato e do metano, há uma diminuição da acidez, devido a produção de CO_2 .

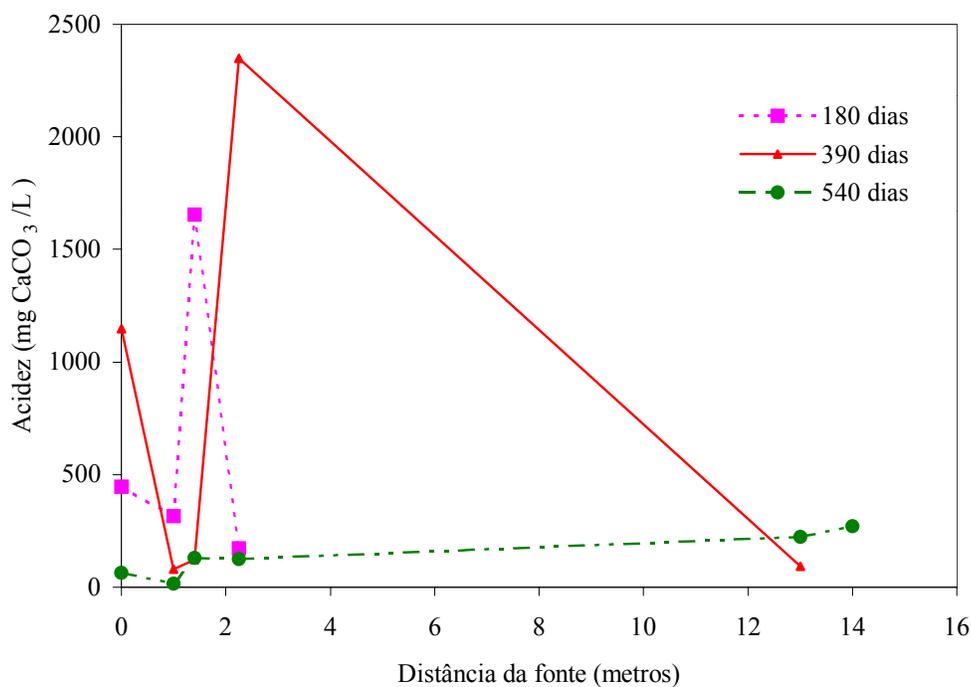


Figura 4.56 - Variação da alcalinidade no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.

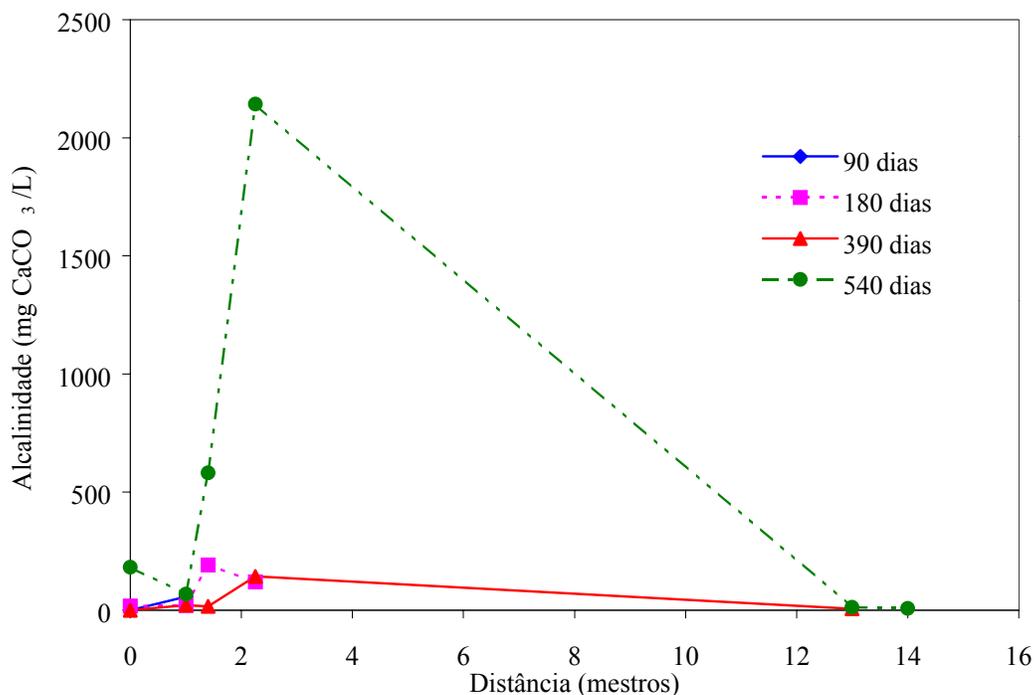


Figura 4.57 - Variação da acidez no sentido de deslocamento da pluma de contaminação.

4.3.9 Metabólicos intermediários da biodegradação dos BTEX e do etanol

Os subprodutos metabólicos são formados a partir da degradação dos hidrocarbonetos de petróleo, ou do etanol presente no aquífero. Os principais subprodutos na biodegradação dos hidrocarbonetos são: fenóis, ácidos aromáticos e alifáticos, e na biodegradação do etanol, os subprodutos formados são: acetaldeído, propanol e ácidos orgânicos.

No processo de degradação do etanol, ocorre a formação de ácido acético, e este em meio aquoso se dissociará, formando o íon acetato e o íon hidrogênio (H^+). O acúmulo de acetato no ambiente subterrâneo pode provocar uma diminuição na biodegradação do etanol e dos compostos BTEX, devido à redução do pH no aquífero.

As maiores concentrações de acetato foram detectadas na segunda avaliação realizada (180 dias após a contaminação) e foram de 537,65 e 400 mg L⁻¹ nos níveis 1 e 2 do poço DE03 e 1330,26 e 670,93 mg L⁻¹ no poço PED05. As maiores concentrações de

etanol, durante a segunda coleta, também foram observadas nestes poços. No terceiro e quarto monitoramento, não foram encontradas altas concentrações de acetato. O maior valor encontrado neste período foi de 168 mg L^{-1} , no poço PED04, sendo que neste poço ainda foi encontrado o etanol. Não foi constatado o acúmulo de acetato, no aquífero, pois na maioria dos poços as concentrações 390 e 540 dias após a contaminação estavam próximas de zero. A presença do acetato na água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada é mais um indicativo de que a biodegradação dos hidrocarbonetos e, principalmente, do etanol ocorreu neste local.

4.4 Variação dos contaminantes, etanol, brometo de potássio e dos parâmetros geoquímicos ao longo do tempo.

Para analisar mais facilmente as mudanças ocorridas na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada após a contaminação, foram construídos gráficos, relacionando-se as concentrações dos contaminantes no aquífero, com o íon traçador brometo e com os dados geoquímicos obtidos em um mesmo período de monitoramento. As figuras 4.58 à 4.68, mostram o comportamento dos contaminantes e dos bioindicadores nos poços PED03 e PED04.

A variação dos compostos BTEX total, e do etanol, estão mostradas na figura 4.59 e 4.60. As concentrações medidas de BTEX aumentaram ao longo do tempo, tanto na fonte de contaminação como no poço PED04, até 390 dias após a contaminação, entretanto após este período houve uma diminuição nas concentrações. Porém as concentrações de etanol na fonte foram diminuindo em relação aos BTEX, fato este esperado, devido a maior solubilidade e mobilidade do etanol. No poço PED04 tanto os BTEX como o etanol, somente foram encontrados 390 dias após a contaminação. Para o etanol, as concentrações máximas foram obtidas na fonte de contaminação 90 dias após a contaminação e no poço

PED04 390 dias após a contaminação, as concentrações foram respectivamente 9604 e 2951 mg L⁻¹, as concentrações de etanol diminuíram por causa do esgotamento desses compostos na fonte de contaminação observado na quarta coleta (540 dias) e também devido a biodegradação do etanol. As concentrações dos BTEX dissolvidos, por sua vez, aumentaram ao longo do tempo, sendo que a concentração máxima foi obtida 390 dias após a contaminação 12,3 e 5,7 mg L⁻¹ na fonte de contaminação e no poço PED04 respectivamente. No quarto monitoramento foi observado uma diminuição nas concentrações dos BTEX total, porém não foi observado o seu esgotamento na fonte de contaminação, que, apesar de apresentarem uma diminuição nas concentrações, os valores encontrados estão bem maiores do que o permitido pela legislação. Esses resultados indicam a degradação preferencial do etanol em relação aos BTEX. As figuras 4.65 e 4.66 mostram que os HPA também apresentaram um aumento nas suas concentrações, porém os valores encontrados foram bem menores do que os hidrocarbonetos monoaromáticos, fato este esperado devido a sua menor solubilidade e mobilidade. O somatório das concentrações dos HPA na fonte de contaminação, após 180 dias mantiveram-se estáveis, confirmando assim a maior disponibilidade e mobilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos em relação aos policíclicos aromáticos.

Comparando-se as concentrações dos contaminantes no aquífero e relacionando-os com os dados geoquímicos obtidos, observou-se que até 180 dias os processos predominantes para a biodegradação dos contaminantes e do etanol ocorreram via respiração aeróbia, redução de ferro (III), e redução de nitrato, o que é comprovado pelo desaparecimento de oxigênio dissolvido no aquífero e pela diminuição nas concentrações de sulfato e nitrato e a formação de ferro (II) (Figura 4.58).

Após o consumo de oxigênio dissolvido, e a formação de uma zona anaeróbica dentro da pluma de contaminação, foi observado que a biodegradação ocorreu via

metanogênese. As figuras 4.62 e 4.63 mostram o aumento nas concentrações de metano, tanto na fonte de contaminação, como no poço PED04. Os maiores valores encontrados nas concentrações de metano foram observados após 390 dias de contaminação, neste período todo o oxigênio disponível havia sido consumido. Outro indicativo de que a metanogênese é o principal processo de biodegradação, após 390 dias de contaminação, são os baixos valores de potencial de oxidação-redução encontrados (Figura 4.65 e 4.66).

Com a biodegradação do etanol, ocorre um aumento nas concentrações de acetato e, provavelmente, dos ácidos orgânicos voláteis produzidos durante os, conseqüentemente, ocorre uma redução do pH e da alcalinidade. O menor valor de alcalinidade determinado foi após 90 dias, na fonte de contaminação, onde também foram encontradas as maiores concentrações de etanol. Após o desaparecimento do etanol na fonte de contaminação, houve um aumento significativo na alcalinidade (Figuras 4.67 e 4.89).

Pelos parâmetros geoquímicos avaliados, observou-se que o completo desaparecimento do etanol ocorreu, principalmente pelo processo de biodegradação aeróbia, ferro redução e metanogênese, devido às baixas concentrações dos demais receptores de elétrons no aquífero. Enquanto havia etanol no aquífero, a biodegradação dos compostos demais contaminantes não foi significativa. Comparando as concentrações dos hidrocarbonetos monoaromáticos com os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pode-se observar uma maior mobilidade dos BTEX. Neste caso, estes compostos entrariam primeiro em contato com os receptores de elétrons disponíveis, tornando os HPA mais persistentes ao meio. Isto foi confirmado pelo aumento da concentração desses compostos nas três primeiras coletas, porém não no quarto monitoramento, onde o etanol já havia desaparecido em quase todos os poços, as concentrações de BTEX diminuíram, enquanto que as dos HPA continuaram aumentando.

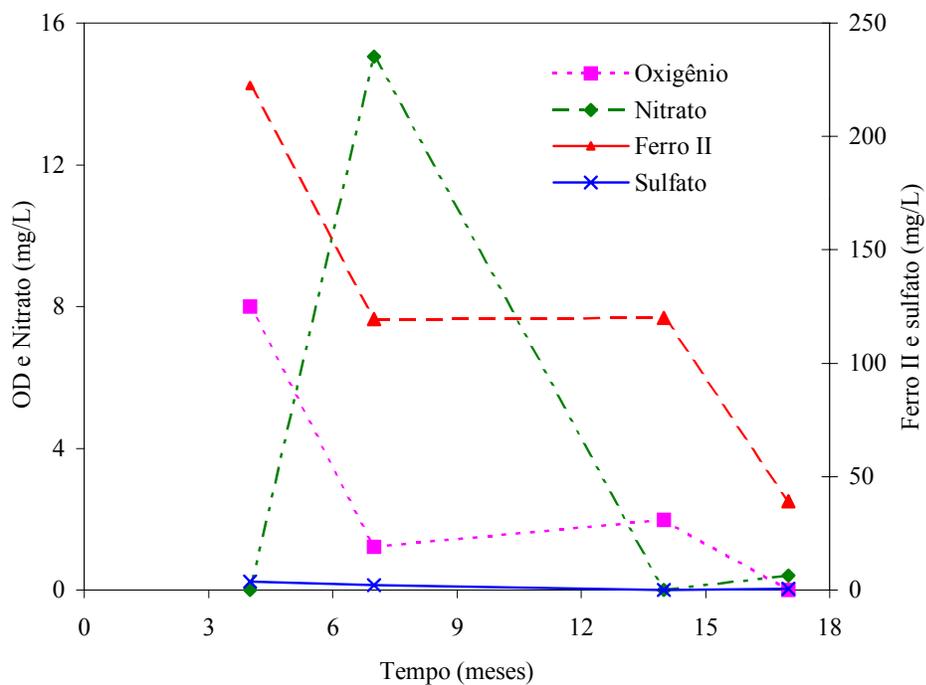


Figura 4.58 – Variação da concentração de Oxigênio dissolvido (OD), Nitrato, Ferro II, e sulfato na fonte de contaminação.

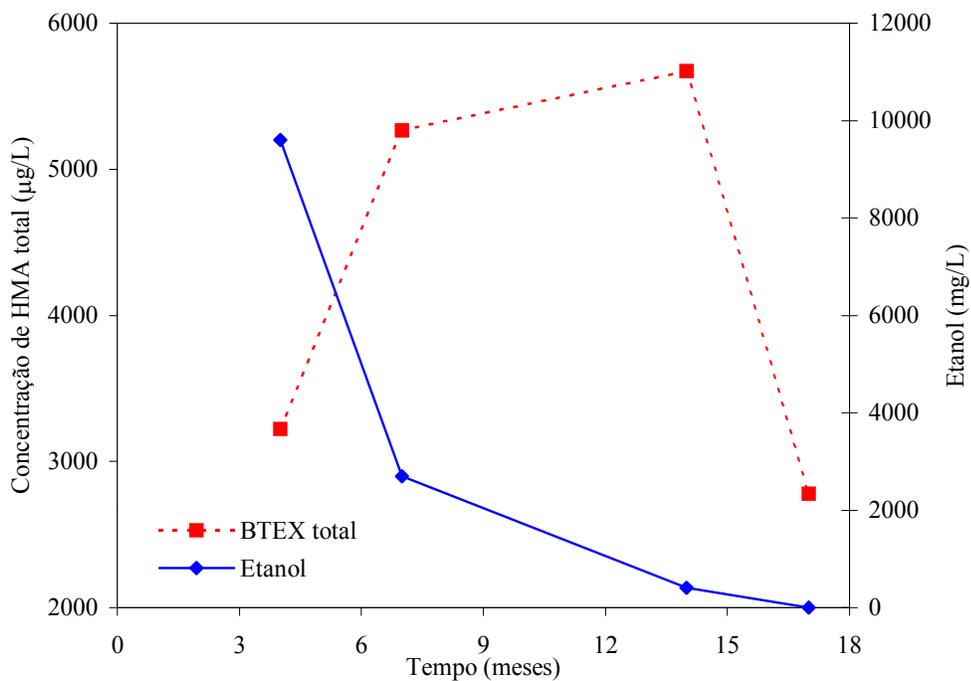


Figura 4.59 - Variação da concentração do somatório dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol na fonte de contaminação.

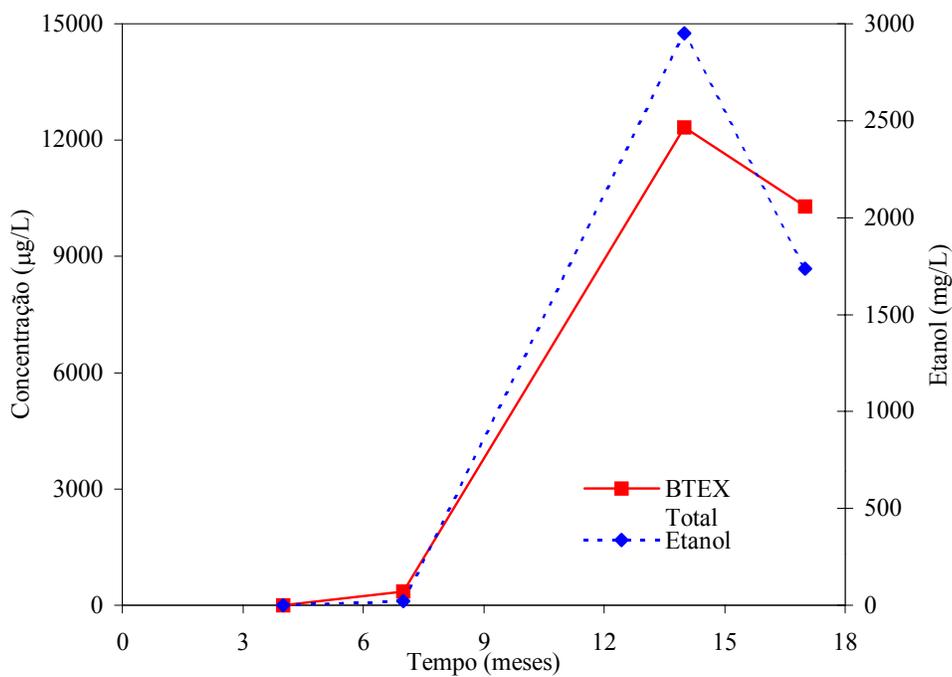


Figura 4.60 - Variação da concentração do somatório dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol no poço PED04.

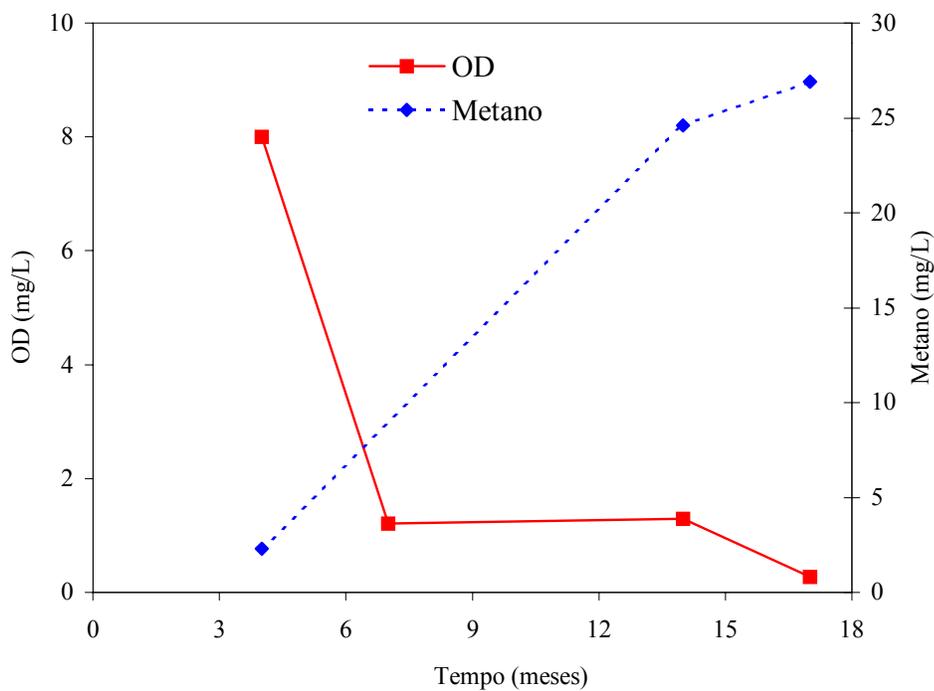


Figura 4.61 - Variação da concentração de metano e oxigênio dissolvido (OD) na fonte de contaminação.

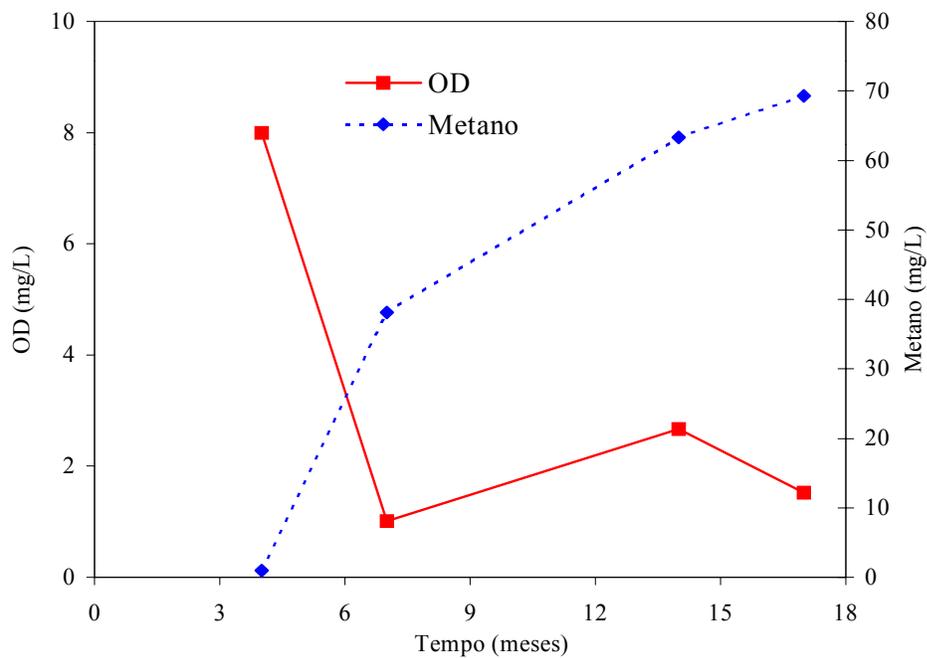


Figura 4.62 - Variação da concentração de metano e oxigênio dissolvido (OD) no poço PED04.

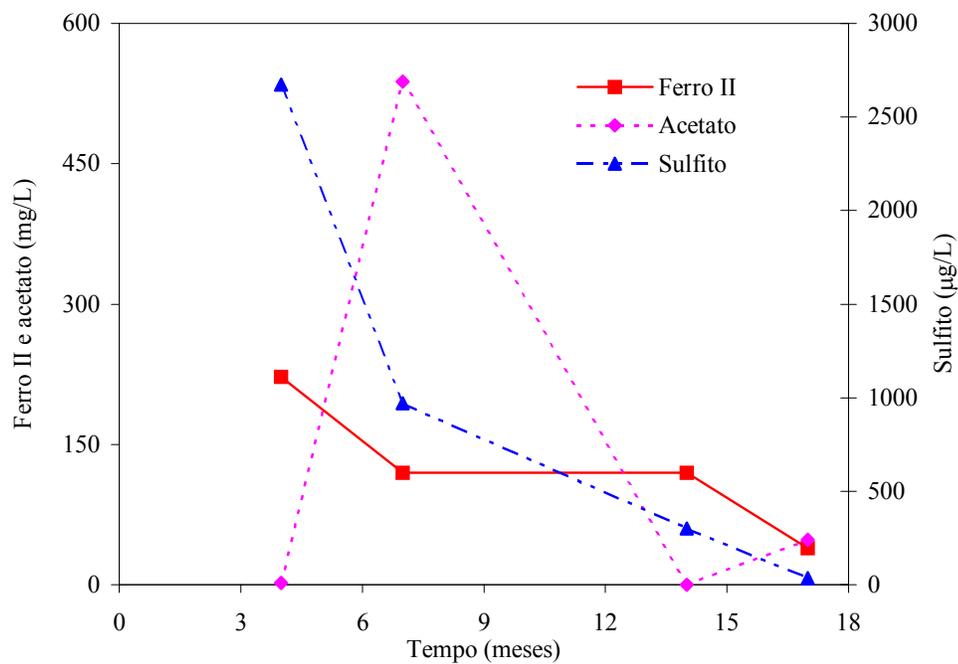


Figura 4.63 - Variação da concentração de Ferro II, acetato e sulfito na fonte de contaminação.

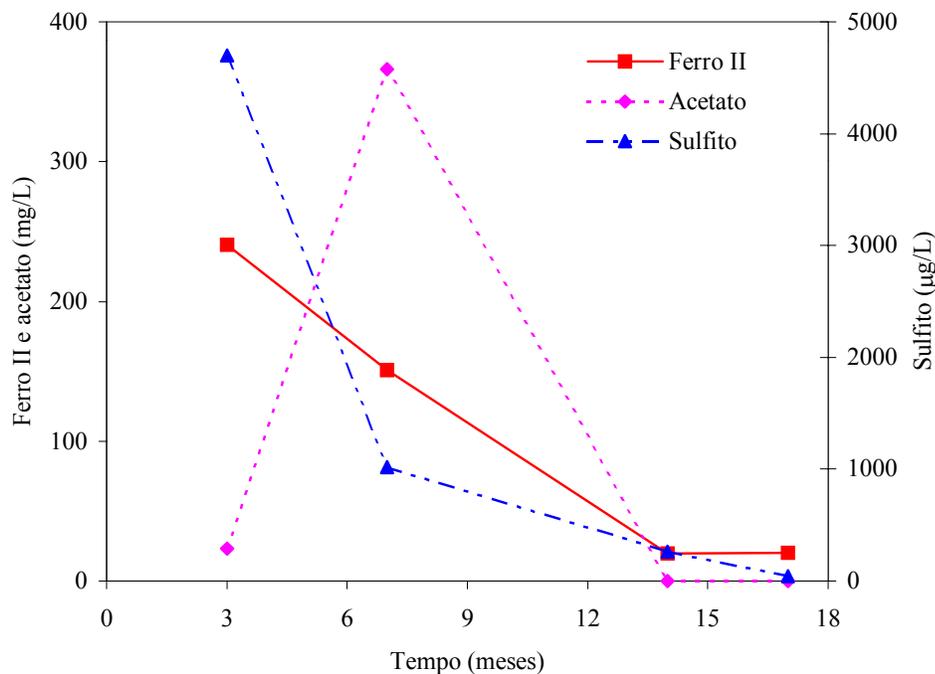


Figura 4.64 - Variação da concentração de ferro II, acetato e sulfito no poço PED06.

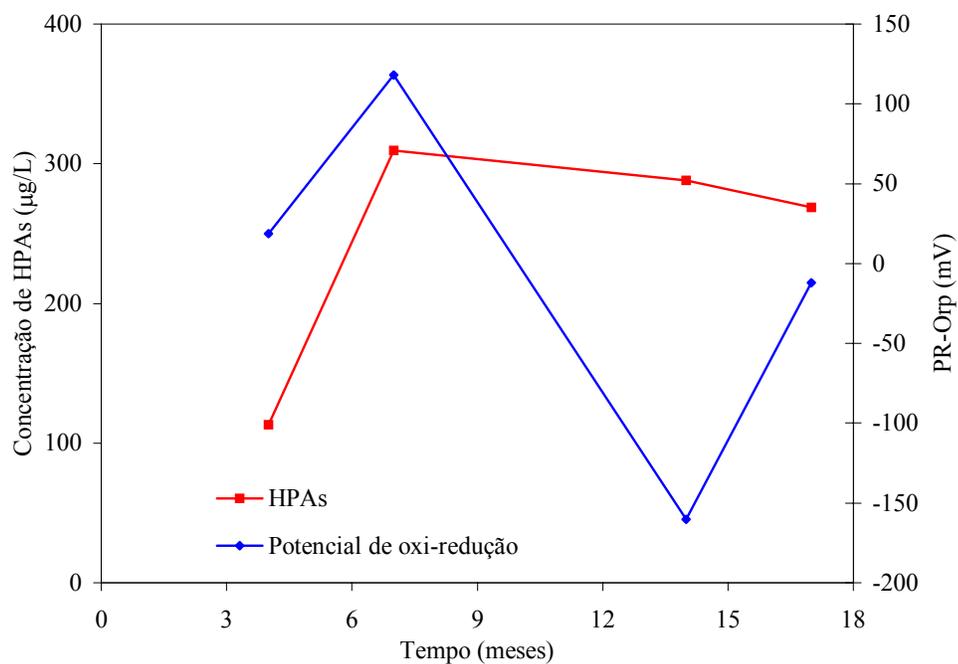


Figura 4.65 - Variação da concentração de HPA dissolvido e potencial de oxidação-redução (PR-Orp) na fonte de contaminação.

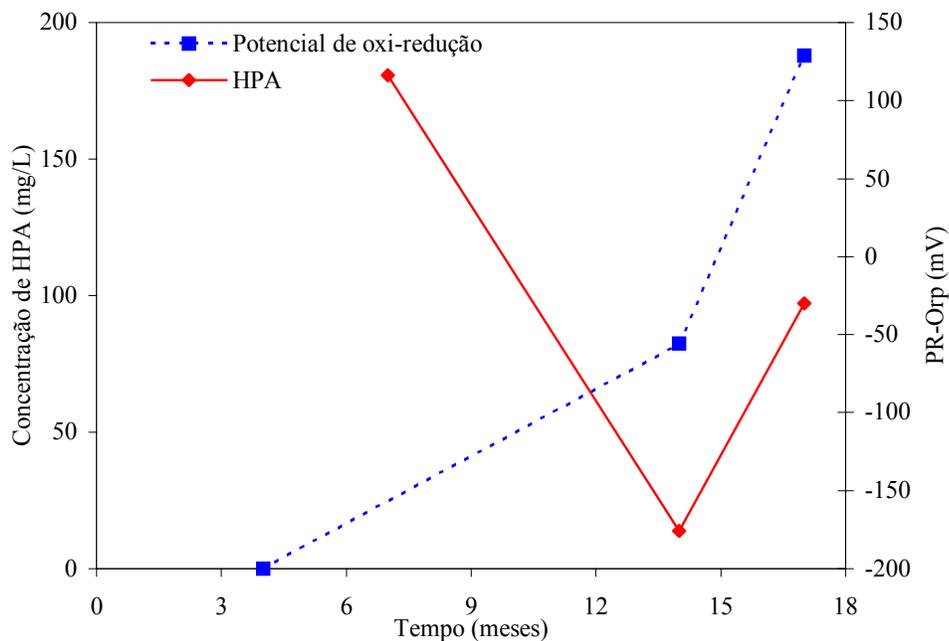


Figura 4.66 - Variação da concentração de HPA dissolvido e potencial de oxidação-redução (PR-Orp) no poço PED04.

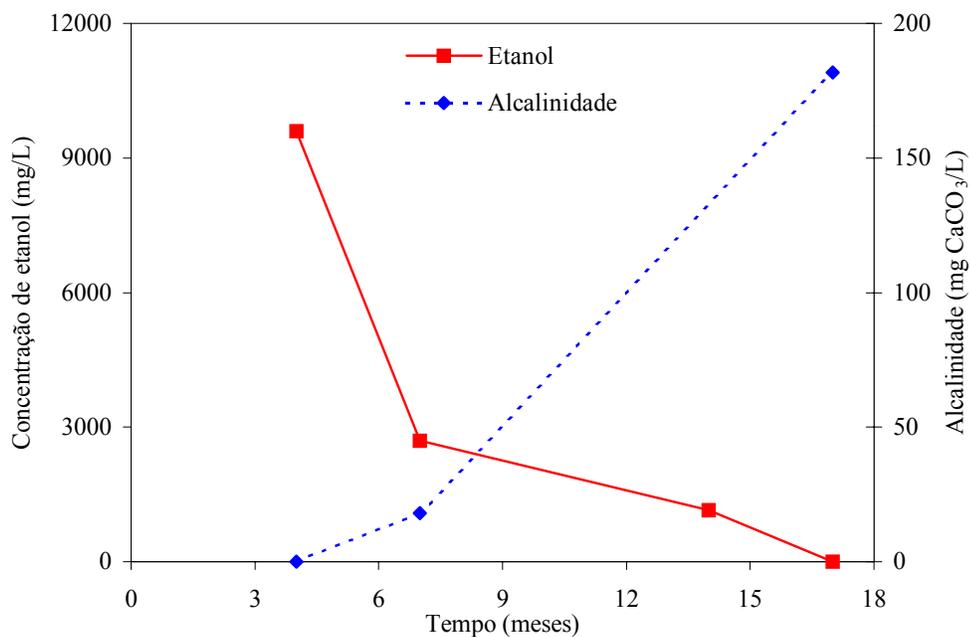


Figura 4.67 - Variação da concentração de etanol dissolvido e alcalinidade na fonte de contaminação.

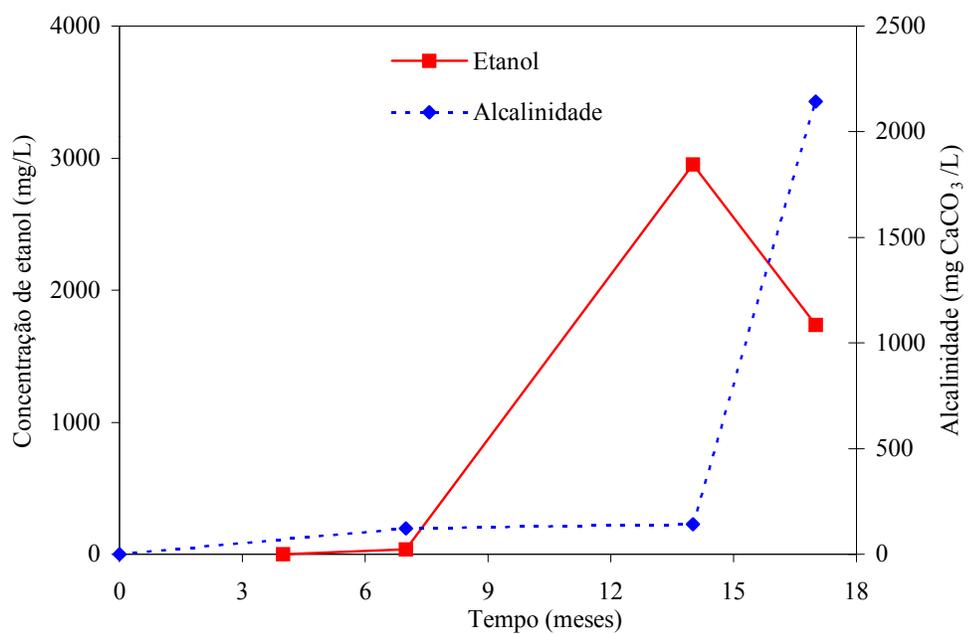


Figura 4.68 - Variação da concentração de etanol dissolvido e alcalinidade no poço PED04.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

O processo de atenuação natural foi investigado em um aquífero contaminado com uma mistura simultânea de 20 litros de diesel e 20 litros de etanol, em uma área Experimental que pertence à Universidade Federal de Santa Catarina, em Florianópolis, SC. O processo de atenuação natural foi monitorado com o objetivo de avaliar se o mecanismo de atenuação natural é eficaz na remoção de contaminantes orgânicos em níveis de contaminação permitidos pela legislação, em derramamento simultâneo de diesel e etanol.

As principais conclusões deste trabalho foram: O etanol foi rapidamente transferido para o aquífero. A sua maior concentração detectada após 90 dias da contaminação foi $9604,36 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que após 390 dias, não havia mais etanol na fonte. A pluma de contaminação do etanol atingiu uma distância de 14,0 metros, sendo que nesta distância, foram encontrados apenas traços deste contaminante. Após 540 dias da contaminação, o etanol somente foi detectado nos poços mais distantes da fonte, confirmando que o processo de atenuação natural do etanol está ocorrendo, porém, a degradação do etanol consumiu rapidamente os aceptores de elétrons e nutrientes, disponíveis na área. Após 180 dias, todo o oxigênio disponível, na região onde foram detectadas as maiores concentrações de etanol foi consumido, formando uma zona anaeróbica na região. A degradação do etanol, também ocorreu tendo o ferro III, o sulfato e nitrato como aceptores de elétrons, confirmando que a presença de etanol em áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo requer uma demanda maior de aceptores de

elétrons. O processo também ocorreu via metanogênese, produzindo um aumento nas concentrações de metano, acetato e acidez e conseqüentemente uma redução nos valores de pH e alcalinidade.

Na área contaminada, foram encontradas altas concentrações de hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX e trimetilbenzeno), confirmando que em derramamentos de diesel, o monitoramento destes compostos é extremamente importante, pois além de estarem presentes no diesel em altas concentrações, são muito mais solúveis em água do que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; são facilmente transportados pelo aquífero e altamente tóxicos. A maior concentração na fase dissolvida, foi detectada 390 dias após a contaminação, $12,3 \text{ mg L}^{-1}$, a uma distância de 2,25 metros da fonte. Todos os hidrocarbonetos monoaromáticos atingiram a distância de 14,0 metros da fonte de contaminação, porém o benzeno foi o único contaminante que apresentou concentração maior do que o limite de potabilidade nesta distância ($118,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Até a última coleta, as concentrações dos hidrocarbonetos monoaromáticos continuaram aumentando na direção do fluxo da água subterrânea, indicando que a pluma de contaminação dos hidrocarbonetos monoaromáticos continua avançando, e, portanto o processo de transporte dos contaminantes está predominando sobre o processo de biodegradação.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, após 540 dias da contaminação, também atingiram a distância de 14,0 metros da fonte de contaminação, porém nesta distância a concentração total detectada foi baixa, $20,96 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, confirmando a sua menor mobilidade em relação aos monoaromáticos. Apesar da baixa solubilidade dos HPAs, está ocorrendo a dissolução destes contaminantes para a fase aquosa e a sua distribuição no aquífero. As concentrações de HPAs aumentaram na direção do fluxo da água subterrânea.

Os parâmetros bioindicadores da avaliação natural mostraram que, a biodegradação do etanol, consumiu rapidamente todo o oxigênio disponível. Com a exaustão do oxigênio

dissolvido, parte da pluma tornou-se anaeróbica, e os processos de biodegradação dos contaminantes, passaram a ocorrer via redução de nitrato, ferro (III), sulfato-redução e metanogênese. O nitrato foi utilizado como acceptor de elétrons, 180 dias após a contaminação. O aparecimento de nitrito, após 390 dias confirma a participação do nitrato no processo. A utilização do ferro, como acceptor de elétrons, foi fundamental no processo de atenuação dos contaminantes. As altas concentrações de ferro II detectadas na região (793 mg L^{-1}), onde foram detectadas altas concentrações de etanol comprovam que o ferro III foi reduzido a ferro II. Apesar das baixas concentrações encontradas no aquífero, o sulfato também foi utilizado como acceptor de elétrons. Nos dois primeiros monitoramentos foi detectada a presença de sulfeto, subproduto da reação.

O processo de biodegradação, via metanogênese, também foi utilizado na remoção dos contaminantes, principalmente do etanol. Após 180 dias da contaminação, as concentrações de metano aumentaram rapidamente ($21,49 \text{ mg L}^{-1}$), sendo que após 390 dias em alguns poços foi detectada a formação de uma solução supersaturada de metano ($78,7 \text{ mg L}^{-1}$). Durante a degradação do etanol, ocorreu a produção de altas concentrações de acetato. Após 180 dias, foi detectado uma concentração de acetato de $1330,26 \text{ mg L}^{-1}$, a 1,0 metro da fonte de contaminação. Este aumento na produção de acetato provocou uma diminuição nos valores de pH (1 ordem de grandeza) e alcalinidade, e um aumento na acidez. Sendo assim, os baixos valores de pH e de alcalinidade associado às altas concentrações de acetato e metano próximos à fonte de contaminação, são indicadores da dominância da metanogênese no processo de degradação dos contaminantes, controlado pela presença do etanol. Após 390 dias, as degradações do metano e do íon acetato, provocam uma diminuição na acidez do meio, bem como o aumento do pH e da alcalinidade, devido à formação de CO_2 como produto final da reação. Todas estas análises confirmam a preferencial degradação do etanol, em relação aos demais hidrocarbonetos.

O crescimento das plumas de contaminação, no sentido do fluxo da água subterrânea, demonstra que o processo de transporte dos contaminantes, através do aquífero, ainda é predominante na diminuição das concentrações dos hidrocarbonetos.

As altas concentrações de BTEX, trimetilbenzeno e HPA no aquífero ocorrem principalmente: devido às altas concentrações de etanol, acetato e metano, da diminuição de aceptores de elétrons, que são consumidos na degradação do etanol, das baixas concentrações de nutrientes; do aumento da acidez e diminuição do pH e alcalinidade, que também ocorre devido à presença do etanol.

As altas concentrações de etanol, em aquíferos contaminados com derramamento simultâneo de diesel com etanol, além de produzir uma variação nas propriedades físico-químicas do aquífero, requerem uma maior demanda de aceptores de elétrons, para o processo de biodegradação. A biodegradação do etanol consome rapidamente todos os aceptores de elétrons disponíveis, produzindo um aumento nas concentrações de acetato e metano, conseqüentemente uma diminuição na alcalinidade e pH do meio. Estas variações dificultam o processo de biodegradação dos hidrocarbonetos presentes. Sendo assim, somente após a degradação do etanol, e de seus produtos metabólicos, acetato e metano, é que se iniciará o processo de degradação dos hidrocarbonetos aromáticos mais tóxicos.

CAPÍTULO VI

6 RECOMENDAÇÕES

Como o estudo é o primeiro que simula em escala real, o comportamento dos contaminantes em uma área contaminada com diesel e etanol, é importante que o monitoramento dos contaminantes no aquífero, continue sendo realizado, tendo em vista que até o momento o único composto que iniciou o processo de biodegradação foi o etanol. Portanto é fundamental que o monitoramento da pluma de óleo diesel seja realizado até o completo desaparecimento dos contaminantes. Somente assim, poderá se obter um melhor conhecimento da interferência da mistura etanol e diesel na contaminação de águas subterrâneas. Além disso, sugere-se:

Dar continuidade ao monitoramento da área experimental para avaliar melhor os mecanismos de atenuação natural dos compostos hidrocarbonetos de petróleo com etanol, e as influências das alterações dos indicadores geoquímicos ao longo do tempo até o completo desaparecimento da pluma.

Analisar a influência do etanol no processo de sorção dos hidrocarbonetos de petróleo no ambiente subterrâneo.

Avaliar a cinética de degradação em presença de diferentes aceptores de elétrons.

Avaliar se após a degradação do etanol e de seus subprodutos metabólicos, não serão criadas condições que possam acelerar a degradação dos compostos aromáticos em condições metanogênicas.

CAPÍTULO VII

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAN, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D. G. And DUNCAN, H. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. **The science of the total environment**, V.286, p.15-25. 2002.

ALVAREZ, P.J.J. and VOGEL, T.M. Substrate interactions of benzene, toluene, and p-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. **Applied Environmental Microbiology**, V. 57, n. 10. p. 2981 – 2985. 1991.

ALVAREZ, P.J.J.; VOGEL, T.M. Degradation of BTEX and their aerobic metabolites by indigenous microorganisms under nitrate conditions. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 1, p.15-28, 1995.

ALVAREZ, P. J. J. and HUNT, C. S. LOVANH, N. Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous experiments. **Water Research**, V.36. p.3739-3746. 2002.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual Book of ASTM Standards: Standards Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites** (designation: E 1739-95). Philadelphia, PA, n.11.04, p. 875-917, 1995.

ANDERSON, R. T. and LOVLEY, D. R. Naphthalene and benzene degradation under Fe(III)-reducing conditions in petroleum-contaminated aquifers. **Journal Bioremediation**. V.3(2). P.121-135. 1999.

ANDERSON, R.T.; ROONEY-VARGA, J.N.; GAW, C.V.; LOVLEY, D.R. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe (III) reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 1222-1229. 1998.

ANDERSON, R. T. and LOVLEY, D. R. Naphthalene and benzene degradation under Fe(III)-reducing conditions in petroleum-contaminated aquifers. **Journal Bioremediation**. V.3(2). P.121-135. 1999.

ANDERSON, R. T. and LOVLEY, D. R. Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifers. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2261-2266.2000.

ANP, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>
Acesso em: maio 2002

ANP. Agência Nacional de Petróleo. Capturado em Agosto. On-line. Disponível na Internet <http://www.anp.gov.br>, 2002.

ASTM, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Emergency Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites**. ES 38 – 94. Philadelphia, 1994. 42 p.

ATLAS, R.M.; BARTHA, R. **Microbial Ecology – Fundamentals and Applications**. 2. Ed. Benjamin/Cummings: Menlo Park, CA. 1987.533p.

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

BENETTI, L.B. **Avaliação do potencial de atenuação natural de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo em presença de etanol**. Florianópolis: UFSC, 1999. 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1999.

BRUSSEAU, M.L. Complex mixtures and water quality. EPA/600/S-93/004, U.S. **Environmental Protection Agency**, Washington, D.C. 1993.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 1997.

CHANG, B.V; YUAN, S. Y; SHIUNG, L. C. Anaerobic Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. **Chemosphere**, v.48, p-717 – 724.2001

CHANG, B.V; CHANG, S. W; YUAN, S. Y. Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge. **Chemosphere**, v.48, p-717 – 724. (2002a)

CHANG, B.V; LIU, W. G.; YUAN, S. Y. Microbial dechlorination of PCBs congeners in river sediment. **Chemosphere**, v.45, p-849 - 856. (2002b)

CHEN, C.S.; RAO, S.C.; DELFINO, J.J. Cosolvent effects on the dissolution of polynuclear aromatic hydrocarbons due to spills of oxygenated fuel in the subsurface environment. In Preprints of Extended Abstract 37(1)387-389, **Proceedings of the 213th ACS National Meeting**, San Francisco, CA. 1997.

Chernicharo,C,A,L. Reatores Anaeróbicos ,Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG-1997.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. L.; BANWART, S. A.; JAKOBSEN, R.; HERON, G.; ALBRECHTSEN, H. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. **Contaminant Hydrology**, V45. p.165-241.2000.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no estados de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2000.

CORSEUIL, H.X.; WEBER, W.J. Potential biomass limitations on rates of degradation of monoaromatic hydrocarbons by indigenous microbes in subsurface soils. **Water Research**, V. 28, n. 6, p. 1415 – 1423, 1994.

CORSEUIL, H.X., ALVAREZ, P.J.J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixture. **Revista de Microbiologia**, v. 27, n. 1, p. 19-26, Jan/Mar. 1996.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação das Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema é Grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, Abr./jun. 1997.

CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S, SANTOS, R.C.F. et al. The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, Jul. 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, 1999. p. 135-140.

CUNNINGHAM, J.A.; RAHME, H.; HOPKINS, G.D.; LEBRON, C. REINHARD, M. Enhanced in situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 8, p. 1663-1670, 2001.

DINGYI, Ye; SIDDIQI, M. A.; MACCUBBIN, A. E.; KUMAR, S.; SIKKA, H. C. Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons by *Sphingomonas paucimobilis*. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 136-142. 1996.

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

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**, 1997. 115 p. Dissertação