



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

CRISTINA CARDOSO NUNES

**DINÂMICA DA VARIAÇÃO DOS RECEPTORES DE ELÉTRONS E SUBPRODUTOS
METABÓLICOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR
DERRAMAMENTOS DE GASOLINA COM ETANOL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental como Requisito para
Obtenção do Título de Doutor em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry X. Corseuil

Florianópolis, julho de 2006.

TERMO DE APROVAÇÃO

“Dinâmica da Variação dos Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamentos de Gasolina com Etanol”

CRISTINA CARDOSO NUNES

Tese submetido(a) ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

DOUTOR(A) EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de concentração em Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof. Davide Franco, Dr.

Prof^a. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr^a.

Prof. Paulo Milton Barbosa Landim, Dr.

Prof. Eugênio Foresti, Dr.

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
(Coordenador)

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
JULHO/2006.

RESISTIRÉ

(Carlos Toro, Manuel de la Calva)

Cuando pierda todas las partidas,

Cuando duerma con la soledad.

Cuando se me cierren las salidas

y la noche no me deje en paz.

Cuando tenga miedo del silencio

Cuando cueste mantenerse en pie

Cuando se revelen los recuerdos

y me ponga contra la pared

Resistire

para seguir viviendo

...

...

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Fernando Sant'Anna, que me aceitou como sua orientanda e me abriu as portas da Universidade Federal de Santa Catarina para iniciar um curso de doutorado.

À minha amiga Marivânia, que me aproximou do Professor Henry e possibilitou o meu ingresso no projeto da Ressacada.

Ao Professor Henry por ter respeitado o meu tempo para entender e sistematizar os dados de campo da Ressacada, pela sua orientação, concisão, pelas suas críticas e pelo seu entusiasmo indispensáveis ao desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor Landim, que conheci em 2004, através do seu material didático disponível na Internet, na minha busca para sistematização espacial dos dados de campo. Pela sua ajuda no uso da geoestatística como instrumento para entender os fenômenos ambientais.

Ao Professor Davide, pela sua lucidez no trato estatístico.

A toda equipe REMAS, sempre presente, disposta e amiga.

Ao CNPq/CT-Hidro pela bolsa de estudos e a Petrobrás, pelo apoio financeiro ao projeto da Ressacada.

Às minhas filhas, aos meus pais, à Glecy e ao Paulo que me apoiaram e foram pacientes comigo nesses tempos de pouco tempo.

Ao Universo, que com certeza conspirou a nosso favor.

RESUMO

Os vazamentos de combustíveis significam um risco para a saúde humana dada a elevada toxicidade dos hidrocarbonetos aromáticos. A constituição da gasolina brasileira misturada com etanol faz com que seja necessário o desenvolvimento de tecnologias apropriadas para a remediação de áreas impactadas. Nesse estudo, foram avaliados os resultados de um derramamento controlado de gasolina brasileira durante 6 anos e meio de monitoramento em 45 poços multiníveis. As massas dos compostos BTEX, etanol, subprodutos metabólicos e oxigênio dissolvido foram calculadas através da interpolação de dados, comparando-se três métodos de interpolação: mínima curvatura, inverso da distância ponderada e regressão polinomial. A escolha do melhor método foi realizada através do erro médio quadrático (RMSE). A mínima curvatura foi o método que apresentou o melhor resultado para aproximadamente 90% das coletas e níveis de profundidades de todas as variáveis analisadas. Por meio da avaliação da distribuição espacial com a krigagem indicativa foi possível acompanhar a variação dos parâmetros geoquímicos no meio monitorado (formação de zonas anaeróbias, de zonas fortemente redutoras, de zonas ácidas, acúmulo de íon ferro (II), metano e acetato) e a migração e biodegradação dos substratos (etanol e compostos BTEX). Em relação ao uso dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na biodegradação da mistura BTEX/etanol, foram identificadas quatro fases distintas: predominância da respiração aeróbia (0-5 meses), predominância da ferro-redução (5-16 meses), concomitância da ferro-redução e metanogênese (16-32 meses) e predominância da metanogênese após 32 meses. Enquanto a biodegradação do etanol envolveu as três primeiras fases, a biodegradação dos compostos BTEX ocorreu preponderantemente por processos metanogênicos. A presença do etanol na mistura com os contaminantes tóxicos (BTEX) causou dois efeitos importantes. Inicialmente, o etanol teve um efeito negativo pela sua preferencial degradação e pela sua grande demanda de receptores de elétrons, o que impediu a degradação dos contaminantes BTEX. O efeito positivo é a formação de uma biobarreira reativa natural, gerada pela degradação do etanol, que impediu o avanço da pluma e também acelerou a taxa de degradação dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea. A exaustão do etanol, aos 32 meses de monitoramento, e a significativa redução de mais de 90% da máxima massa dos compostos BTEX dissolvida no meio, aos 79 meses, associadas ao uso dos receptores de elétrons e acúmulo dos subprodutos metabólicos, demonstraram a eficácia da atenuação natural monitorada para contaminações sem riscos imediatos a receptores.

ABSTRACT

Fuel leaks pose a risk for human health due to the high toxicity of aromatic hydrocarbons. The constitution of the Brazilian gasoline, mixed with ethanol, requires the development of proper remediation technologies for contaminated areas. This study evaluated the results of six and a half years of monitoring (with 45 multilevel wells) from a controlled spill of Brazilian gasoline. The mass of BTEX, ethanol, metabolic byproducts and dissolved oxygen were calculated using data interpolation, by comparing three interpolation methods: minimum curvature, inverse distance weighted interpolation and polynomial regression. The best method was chosen on the basis of the root mean square error (RMS). The minimum curvature presented the best results for all analyzed variables in approximately 90% of all field-monitoring campaigns. By evaluating the spatial distribution with indicator kriging, it was possible to accompany the variation of geochemistry parameters in the monitored area (anaerobic, strongly reducing, and acid zone formation, and iron (II), methane and acetate accumulation) and substrate (ethanol and compounds BTEX) migration and biodegradation. Concerning the use of electron acceptors and metabolic byproducts in the BTEX/ethanol mixture biodegradation, 4 different phases were identified: predominance of aerobic biodegradation (0-5 months), predominance of iron-reduction (5-16 months), simultaneity of iron-reduction and methanogenic biodegradation (16-32 months), and predominance of methanogenic biodegradation after 32 months. While ethanol biodegradation involved the first three phases, BTEX biodegradation involved mainly methanogenic processes. The presence of ethanol in the mixture with the toxic pollutants (BTEX) caused two important effects. Initially, ethanol had a negative effect because of its preferential degradation and the great electron receptor demand, both hindering BTEX degradation. The positive effect is a natural reactive biobarrier generated by ethanol degradation, which obstructed the plume expansion and accelerated the BTEX degradation rate. Ethanol depletion after 32 months and the significant reduction of more than 90% of BTEX maximum mass dissolved in the groundwater, after 79 months, associated to the use of the electron acceptors and the accumulation of metabolic byproducts, demonstrated the effectiveness of monitored natural attenuation for contaminations without immediate risks to receivers.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
SUMÁRIO	VII
LISTA DE ABREVIACÕES	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
LETRAS GREGAS	XVI
GLOSSÁRIO DE TERMOS	XVII
LISTA DE TABELAS	XXII
LISTA DE FIGURAS	XXV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Objetivos	6
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA	8
2.1 Gasolina Comercial Brasileira	8
2.2 Atenuação Natural Monitorada	11
2.2.1 Indicadores da Atenuação Natural	13
2.2.2 Biodegradação Aeróbia	13
2.2.3 Biodegradação Anaeróbia	15
2.2.4 Subprodutos metabólicos	16
2.2.5 Outros Indicadores Geoquímicos	19
2.2.6 Modelo termodinâmico do consumo de diversos receptores de elétrons	23

2.3	Métodos para estimativa da biodegradação de contaminantes	26
2.3.1	Método da Correção da concentração pelo Traçador	26
2.3.2	Método Buscheck e Alcantar	28
2.3.3	Método do Fluxo de Massa	28
2.3.4	Modelo Matemático <i>Bioscreen</i>	29
2.3.5	Interpoladores Espaciais	31
2.4	Cinética da Biodegradação	48
2.4.1	Cinética das reações químicas	48
2.4.2	Modelo de Reação Instantânea ou Receptor limitado de elétrons	49
2.4.3	Cinética Microbiana	50
2.4.4	Indicadores da biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo	56
3	MATERIAL E MÉTODOS	60
3.1	Área de estudo	60
3.2	Caracterização hidrogeológica	61
3.3	Caracterização do solo e da água subterrânea	61
3.4	Intervalo de amostragem	62
3.5	Análise Química	63
3.5.1	Oxigênio Dissolvido, pH, Potencial de oxidação-redução e Temperatura	63
3.5.2	Compostos BTEX, Etanol e Metano	63
3.5.3	Ânions – brometo e acetato.	64
3.5.4	Ânion - ferro (II)	64
3.5.5	Alcalinidade	65
3.6	Tratamento dos Dados	65
3.6.1	Análise estatística (Percentis)	65
3.6.2	Avaliação da distribuição espacial	66
3.6.3	Comparação entre os métodos de interpolação	68

3.6.4	Cálculo da Massa	69
3.6.5	Determinação da Cinética de Biodegradação dos compostos BTEX e etanol	72
3.6.6	Capacidade Assimilativa e Coeficiente de Acúmulo dos Subprodutos Metabólicos	73
4	RESULTADOS	74
4.1	Análise Estatística	74
4.1.1	Brometo	75
4.1.2	Etanol	75
4.1.3	Compostos BTEX	76
4.1.4	Oxigênio Dissolvido	77
4.1.5	Íon ferro (II)	78
4.1.6	Acetato	79
4.1.7	Metano	80
4.1.8	Potencial de oxidação-redução	81
4.1.9	pH	81
4.1.10	Alcalinidade	82
4.2	Distribuição Espacial	83
4.2.1	Brometo	84
4.2.2	Etanol	88
4.2.3	Compostos BTEX	92
4.2.4	Oxigênio Dissolvido	105
4.2.5	Íon Ferro (II)	114
4.2.6	Acetato	124
4.2.7	Metano	131
4.2.8	Potencial de oxidação-redução (Eh)	137
4.2.9	pH	147
4.2.10	Distribuição espacial de eventos simultâneos	152

4.3	Comparação entre os métodos de interpolação escolhidos	154
4.4	Cálculo da Massa	156
4.4.1	Brometo	156
4.4.2	Etanol	158
4.4.3	Compostos BTEX	160
4.4.4	Oxigênio	165
4.4.5	Íon Ferro (II)	166
4.4.6	Acetato	168
4.4.7	Metano	170
4.4.8	Íon Hidrogênio (H ⁺)	172
4.4.9	Seqüência de uso dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos	175
4.5	Cinética e Indicadores de Biodegradação	179
4.5.1	Indicativos do tempo de crescimento da população crítica dos microorganismos	179
4.5.2	Cinética de Biodegradação do Etanol	183
4.5.3	Cinética de Biodegradação dos compostos BTEX	184
4.5.4	Capacidade Assimilativa	184
4.5.5	Coeficientes de Acúmulo	185
4.6	Influência do Etanol na biodegradação dos compostos BTEX	190
4.6.1	Experimento da Ressacada – Presença de Etanol	191
4.6.2	Outros Estudos – Ausência de etanol	192
5	CONCLUSÕES	194
6	REFERÊNCIAS	203
7	PROGRAMAS UTILIZADOS	212
8	ANEXOS	213

LISTA DE ABREVIACÕES

ANP	Agência Nacional do Petróleo
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
CIDASC	Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina
Eq.	Equação
Eq(s).	Equações
Eh	Potencial de Oxidação-Redução
Eh ⁰	Potencial de Oxidação-Redução Padrão
ENS	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
EPA	Agência de Proteção Ambiental
ENQ	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
PPGEA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Redox	oxidação-redução
REMAS	Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas
SC	Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UNESP	Universidade Estadual Paulista
v/v	volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

a	alcance, utilizado nas eqs. (2.40), (2.41) e (2.42);
a, b, \dots, j	coeficientes utilizados nas eqs.(2.3), (2.31) e (2.32);
A_i	área da seção transversal i utilizado na eq. (2.28);
$[A]^{-1}$	matriz inversa de semivariância entre as localidades da vizinhança de um ponto, utilizado na eq. (2.43).
$[b]$	matriz de semivariância, utilizado na eq. (2.43);
C	patamar (parâmetro do variograma), utilizado nas eqs. (2.40), (2.41) e (2.42);
C	concentração, utilizado nas eqs(2.1) e (2.52);
CA	capacidade assimilativa, utilizado nas eqs. (2.54) e (3.7);
$C_{A, \text{corr}}$	concentração corrigida do contaminante à montante (ponto A), utilizado na eq. (2.24);
$C_{B, \text{corr}}$	concentração corrigida de BTEX no ponto B, utilizado nas eqs. (2.24) e (2.24);
C_B	concentração de BTEX no ponto B, utilizado na eq. (2.23);
C_i	concentração do contaminante na seção transversal i , utilizado na eq. (2.28);
C_l	contribuição (parâmetro do variograma), utilizado nas eqs. (2.40), (2.41) e (2.42);
C_o	efeito pepita (parâmetro do variograma), utilizado nas eqs. (2.40), (2.41) e (2.42);
C_s	concentração do composto sorvido, utilizado na eq. (2.2);
C_w	concentração em solução, utilizado na eq. (2.2);
$d_{est}(\bar{x})$	densidade estimada do soluto por área do aquífero, utilizado na eq. (3.1);
$d_{obs}(\bar{x})$	densidade observada do soluto por área do aquífero, utilizado na eq. (3.1);
d_i	distância do nó da grade a um dado ponto conhecido i , utilizado na eq. (2.33);
D_x	dispersão hidrodinâmica, utilizado na eq. (2.1);

E	esperança matemática, utilizado na eq. (2.49);
Exp	modelo exponencial, utilizado na eq. (2.41);
F	função de distribuição acumulada, utilizado na eq. (2.46);
\hat{F}	estimador da distribuição acumulada, utilizado na eq. (2.47);
F	fração de massa, utilizado nas eqs. (2.53), (2.54) e (3.7);
F_i	fluxo de massa na seção transversal i, utilizado na eq. (2.28);
F_0	fluxo de massa total na fonte, utilizado na eq. (2.29);
F_x	fluxo de massa total para a seção transversal na distância x, utilizado na eq. (2.28)
Gau	modelo gaussiano, utilizado na eq. (2.42);
$G_{i,1,\dots,i,nCol}$	grade das diferentes colunas (variando de 1 a nCol), utilizada na eq. (3.3);
h	passo (lag) básico, utilizado na eq. (2.48);
h	vetor distância, utilizado nas eqs. (2.39), (2.40), (2.41) e (2.42);
i	posição do ponto onde a concentração foi amostrada, utilizado na eq. (2.28);
i_j	indicadores, utilizados nas eqs. (2.45), (2.46) e (2.47);
k	k é o coeficiente de decaimento, utilizado na eq. (2.27);
k	taxa máxima de utilização do substrato utilizado na eq. (2.56);
K_d	coeficiente de distribuição, utilizado nas eqs. (2.2) e (2.3);
K_s	constante de saturação do substrato, utilizado na eq. (2.55);
M	massa, utilizado nas eqs. (3.5) e (3.6);
M_i	massa inicial do receptor de elétrons/subproduto metabólico, utilizado na eq. (3.7);
M_f	massa inicial do receptor de elétrons/subproduto metabólico, utilizado na eq. (3.7);
$m(\mathbf{x})$	função determinística, utilizado na eq. (2.38);

n	fronteira normal, utilizado na eq. (2.35);
n	expoente de Freundlich, utilizado na eq. (2.2);
n	ordem global da reação, utilizado na eq. (3.6);
n	número de localidades vizinhas empregadas para interpolação do ponto, utilizado na eq. (2.44).
n_{est}	número de valores estimados, utilizado na eq. (3.1);
$N(h)$	número de pares de valores medidos, utilizado nas eqs. (2.39) e (2.48);
O	concentração de oxigênio, utilizado eq. (2.53);
O_i	concentração inicial de oxigênio, utilizado na eq. (2.54);
O_f	concentração final de oxigênio, utilizado na eq. (2.54);
P	probabilidade, utilizado na eq. (2.51);
p	expoente de ponderação da distância, utilizado na eq. (2.33);
q	velocidade de Darcy, utilizado na eq. (2.28);
R	fator de retardo, utilizado nas eqs. eq. (2.1) e eq. (2.3);
RMSE	erro médio quadrático, utilizado na eq. (3.1);
S	concentração do substrato limitante no tempo t , utilizado na eq. (2.55);
Sph	modelo esférico, utilizado na eq. (2.40);
t	tempo nas eqs. (2.1) e (2.52);
T	tensão, utilizada nas eqs. (2.34) e (2.35);
TMB_A	concentração do trimetilbenzeno no ponto A, utilizado na eq. (2.23);
TMB_B	concentração do trimetilbenzeno no ponto B, utilizado na eq. (2.23);
v_j	nível observado, utilizado nas eqs. (2.45) e (2.48);
v_c	nível de corte, utilizado nas eqs. (2.45), (2.46), (2.47), (2.48), (2.49), (2.50) e (2.51);
v_c	velocidade de retardo do contaminante, utilizado na eq. (2.26);

v_x	velocidade da água subterrânea, utilizado nas eqs. (2.1) e (2.27);
V	volume, utilizado na eq. (3.5);
X e Y	coordenadas, utilizados nas eqs. (2.30), (2.31), (2.32) e (3.2);
X_1 e X_2	eventos, utilizados na eq. (2.51);
X_i	valor da variável para a i -ésima localidade, utilizado na eq. (2.44);
X	concentração da biomassa, utilizado na eq. (2.56);
X_p	variável interpolada, utilizada na eq. (2.44);
w_j	pesos, utilizado na eq. (2.47);
z_i	valor de z do ponto conhecido i , utilizado na eq. (2.33);
\hat{Z}	valor interpolado, utilizado na eq. (2.33);
$Z(\mathbf{x})$	variável definida na eq. (2.38);
$z(\mathbf{x}_i)$ e $z(\mathbf{x}_i+\mathbf{h})$	valores da i -ésima observação da variável regionalizada, utilizado na eq. (2.39);
Z^*	valor estimado de Z^*_i para o nó da grade, variável definida nas eqs. (2.30), (2.31) e (2.32).

Os vetores foram digitados em negrito.

LETRAS GREGAS

α_x	dispersividade longitudinal, utilizada na eq. (2.27);
μ	velocidade de crescimento específica das células, utilizada na eq. (2.55);
μ_{\max}	velocidade específica de crescimento máxima, utilizada na eq. (2.55);
ε''	ruído aleatório não correlacionado, utilizada na eq. (2.38);
$\varepsilon(\mathbf{x})$	termo estocástico, utilizada na eq. (2.38);
$\hat{2\gamma}(h)$	variograma estimado, utilizada na eq. (2.39);
∇^2	operador Laplace, utilizada nas eqs. (2.34) e (2.36);
ρ_b	densidade do aquífero, utilizado na eq. (2.3);
λ	coeficiente de biodegradação de primeira ordem, utilizado nas eqs. (2.1), (2.25), (2.27), (2.29) e (2.52);
$[\lambda]$	matriz de pesos de krigagem, utilizado na eq. (2.43);
λ_i	peso da i-ésima localidade vizinha, utilizado na eq. (2.44).
η_e	porosidade efetiva do aquífero, utilizado na eq. (2.3);
ΔC_R	variação da concentração do contaminante, utilizado na eq. (2.53);
Δx	diferença entre as coordenadas do eixo dos X, utilizado na eq. (3.3);
Δy	diferença entre as coordenadas do eixo dos Y, utilizado na eq. (3.4).
Δt	tempo de percurso do contaminante entre os pontos A e B, utilizado nas eqs. (2.24), (2.25) e (2.26).

GLOSSÁRIO DE TERMOS

Água subterrânea = são as águas que ocorrem naturalmente ou artificialmente no subsolo, de acordo com a resolução nº 15 (11.01.2001) do Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Segundo a definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1993), água subterrânea é a água que ocupa a zona saturada do subsolo ou num sentido mais amplo, toda a água situada abaixo da superfície do solo.

Analito = componente (elemento, composto ou íon) de interesse analítico de uma amostra.

Aquífero = corpo hidrogeológico com capacidade de acumular e transmitir água através dos seus poros, fissuras ou espaços resultantes da dissolução e carreamento de materiais rochosos, conforme resolução nº 15 (11.01.2001), do Conselho Nacional de Recursos Hídricos;

Aspersão de ar = método que consiste em injetar ar na zona saturada, formando pequenos e contínuos canais de ar espargido do poço para o lençol freático. O oxigênio dissolvido é introduzido na zona contaminada, e os compostos orgânicos são removidos da água subterrânea através da volatilização.

Biomassa = massa combinada de toda a biota que habita uma área específica, ou de uma determinada população.

Biorremediação acelerada *in situ* = método de remediação que consiste na injeção de uma solução diluída de peróxido de hidrogênio, de oxigênio puro ou de compostos que liberam oxigênio na zona saturada.

Bioventilação = método de remediação onde o ar ou o oxigênio é fornecido ao solo na zona não saturada para estimular a biodegradação aeróbia dos contaminantes, com ou sem a adição de nutrientes.

Biota = conjunto de seres vivos que habitam um determinado ambiente geológico, como, por exemplo, biota marinha e biota terrestre.

Bombeamento e tratamento (*Pump and treat*) = O sistema de bombeamento e tratamento consiste na extração de água contaminada de aquíferos através de poços de extração, do tratamento da água, com a utilização de diversas tecnologias com o objetivo de atingir o nível de descontaminação desejado. A água subterrânea contaminada, após tratamento, pode ser reinjetada no aquífero, no caso das condições hidrogeológicas serem favoráveis, para melhorar a eficiência do sistema, já que o superbombeamento altera o gradiente hidráulico do sistema aquífero em tratamento.

Capacidade assimilativa = potencial teórico de um aquífero em proporcionar os receptores de elétrons biodisponíveis para que ocorram as reações bioquímicas. Ela é calculada a partir das diferenças de concentrações dos receptores de elétrons obtidas no local, antes e depois da contaminação, multiplicado pela fração de massa do composto químico.

Ciclo de Krebs = série repetida de reações químicas no interior das células que convertem alimento em energia. É a reação primária da respiração aeróbia nas plantas e animais e produz o ATP (adenosina trifosfato).

Coefficiente de determinação (R^2) = proporção da variância na variável dependente que é atribuída (determinada) pela variável independente. Ele é igual ao quadrado do coeficiente de correlação de Pearson.

Coefficiente da partição octanol/água (K_{ow}) = relação entre a solubilidade do composto no octanol e na água.

Coefficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}) = razão entre um composto adsorvido pela matéria orgânica na fase de solo e sua concentração na fase aquosa.

Coefficiente de Pearson = também chamado de "coeficiente de correlação produto-momento" ou simplesmente de "r de Pearson" mede o grau da correlação linear (e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa) entre duas variáveis de escala métrica. É um coeficiente paramétrico.

Coefficiente de Variação = fornece a dispersão relativa dos dados, facilitando a visualização da dispersão dos valores observados em relação à média. Ele é a relação entre o desvio padrão e a média.

Condutividade hidráulica = capacidade de um meio poroso em propagar água. É também denominado coeficiente de permeabilidade, coeficiente de infiltração ou permeabilidade efetiva.

Constante de Henry = razão de partição ar-água que caracteriza a abundância de um composto na fase gasosa em equilíbrio com a fase aquosa.

Densidade do aquífero = expressa a composição da matriz do aquífero (areia, argila, cascalho, sedimentos) na água subterrânea.

Difusão = processo no qual as moléculas movem-se a partir de uma região de maior concentração para uma região de concentração mais baixa.

Diluição de recarga = corresponde à infiltração da água da superfície na subsuperfície e depende do clima e das propriedades da matriz do aquífero.

Dispersão = fenômeno de mistura de fluidos devido ao movimento da água subterrânea e à heterogeneidade do aquífero. Ela é responsável pelo espalhamento longitudinal, transversal e vertical da pluma.

Energia livre de Gibb's = capacidade que um sistema possui de realizar trabalho. Processos que ocorrem espontaneamente são denominados de processos naturais ou irreversíveis. Nos processos espontâneos, a capacidade de realizar trabalho do sistema diminui, ou seja, $\Delta G < 0$. Processos não espontâneos são aqueles para os quais a capacidade do sistema realizar trabalho aumenta, ou seja, $\Delta G > 0$. A energia livre é dada por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔG é a energia livre, ΔS , a variação da entropia, ΔH , a variação da entalpia e ΔT , a temperatura. A expressão $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, onde K é a constante de equilíbrio e ΔG° a variação de energia livre padrão, relaciona grandezas termodinâmicas no equilíbrio químico.

Ensaio de carga = ensaio no qual uma amostra do solo é colocada em um cilindro de comprimento L e área transversal A e fechada entre duas placas porosas. Ela é submetida a uma carga até que se atinja a saturação e o fluxo de saída (Q) se torne constante.

Entalpia = total de energia liberada ou absorvida quando uma transformação ocorre sob pressão constante.

Entropia = medida da quantidade de energia em um sistema que não pode ser usada para produzir trabalho e está associada ao grau de desordem de um sistema macroscópico.

Equivalente-grama = quociente da massa atômica ou da massa molecular de um íon pela sua valência.

Fator de retardo = expressa o retardo de espécies adsorvidas em relação à velocidade advectiva da água.

Geoquímica = envolve o estudo dos processos químicos e das reações que governam a composição de rochas, solos, corpos d'água continentais e dos oceanos, e dos ciclos de matéria e energia que transportam os componentes químicos pelo tempo e espaço.

Gradiente hidráulico = declive do lençol freático medido em ângulo ou em porcentagem entre dois pontos a partir da localização e altimetria desses pontos.

Granulometria = método de análise que visa a classificar as partículas de uma amostra pelos respectivos tamanhos e a medir as frações correspondentes a cada tamanho.

Grau de liberdade = o número de graus de liberdade de um modelo matemático pode ser determinado pela diferença entre o número de variáveis e o número de equações independentes do modelo.

Krigagem de quantis = método geoestatístico em que a transformação dos dados originais ocorre por ordenação em postos, ou seja, dá-se o valor 1 ao menor valor real encontrado até N (número de dados totais), em ordem ascendente até o maior valor.

Lei da Ação das Massas = a velocidade de uma reação é diretamente proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes, elevadas a potências determinadas experimentalmente.

Lençol freático = superfície que delimita a zona saturada da zona de aeração, abaixo da qual a água subterrânea preenche todos os espaços porosos e permeáveis das rochas ou dos solos ou ainda de ambos ao mesmo tempo.

Média Móvel = estimativa que visa o cálculo da média aritmética a partir das observações situadas numa vizinhança pré-estabelecida da posição geográfica para a qual se pretende obter uma estimativa. Deste modo, as estimativas obtidas variam de acordo com a localização espacial do ponto a estimar, sendo atribuído peso nulo para todas as observações que se situam para além da vizinhança estipulada.

Mediana (ou percentil 50) = valor que divide os dados ordenados ao meio, isto é, metade dos dados tem valores maiores do que a mediana, a outra metade tem valores menores do que a mediana.

Mineralização = degradação completa de compostos orgânicos a gás carbônico, água e, possivelmente, a outros compostos inorgânicos.

Percentil (ou quarto) = medida da posição relativa de uma unidade observacional em relação a todas as outras. O p-ésimo percentil tem no mínimo p% dos valores abaixo daquele ponto e no mínimo (100 - p)% dos valores acima.

Piezômetro = poço utilizado para medir o nível hidrostático em um ponto do aquífero.

Pluma = zona onde os contaminantes estão dissolvidos.

Polígonos de Thiessen = interpolador local, determinístico, de transição abrupta e exata. Os polígonos de Thiessen (triangulação) são usados para definir uma área de influência em torno de cada ponto amostral, sendo que cada polígono contém todos os locais que estão mais próximos do ponto medido;

Porosidade efetiva (η_e) = porosidade total do aquífero menos a retenção específica (para aquíferos não confinados). Percentagem de espaço vazio que está disponível para o fluxo fluido.

Porosidade total (η) = volume de vazios em um volume de unidade de aquífero.

Pressão de Vapor = pressão exercida quando um sólido ou líquido está em equilíbrio com seu próprio vapor; indica a tendência de um composto para a volatilização e depende da temperatura.

Reaeração = processo diretamente relacionado ao transporte de massa na interface líquido/gás como consequência do déficit de oxigênio dissolvido em águas, ou seja, à diferença entre as concentrações de saturação e às concentrações reais existentes.

Recalcitrante = resistente ao ataque microbiano.

Respiração aeróbia = respiração na qual o oxigênio é o receptor final de elétrons no sistema de transporte de elétrons.

Retenção específica = quantidade de água (em volume) que é retida contra a força de gravidade depois que um volume de unidade de um aquífero (não confinado) é escoado.

Respiração anaeróbia = respiração onde espécies químicas tais como sulfato, nitrato ou gás carbônico servem como receptor final de elétrons em substituição ao oxigênio.

Síntese = formação de um composto químico ou substância complexa a partir de seus elementos componentes, ou de compostos mais simples, por meio de uma ou mais reações químicas.

Sorção = reação entre a matriz do aquífero e o soluto. Ela depende tanto das propriedades da matriz do aquífero como dos contaminantes, sendo determinada experimentalmente pela distribuição do contaminante em amostras do material sólido no aquífero e é responsável pelo retardo do contaminante em relação à velocidade média do fluxo advectivo.

Substrato = composto usado por microrganismos para obter energia para o seu crescimento. O termo pode ser usado para receptores e doadores de elétrons.

Velocidade de Darcy = corresponde ao produto do gradiente hidráulico pela condutividade hidráulica.

Variância = na teoria da probabilidade e na estatística, a variância de uma variável aleatória é uma medida da sua dispersão estatística, indicando quão longe em geral os seus valores se encontram do valor esperado;

Vizinho mais próximo = Método de interpolação no qual para cada ponto da grade é atribuída a cota da amostra mais próxima ao ponto. Este interpolador deve ser usado quando se deseja manter os valores de cotas das amostras na grade sem gerar valores intermediários.

Volatilização = passagem do estado líquido para o gasoso que depende da pressão de vapor do composto químico e da constante de Henry.

Zona de aeração = Zona subsuperficial do solo, acima do lençol freático, onde os poros estão parte preenchidos por água e parte por ar.

Zona saturada (Zona de saturação) = parte superficial do solo na qual os espaços intersticiais são completamente preenchidos com água. Ela se encontra abaixo do lençol freático.

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Constantes físico-químicas e níveis de toxicidade para os compostos BTEX e Etanol</i>	9
<i>Tabela 2.2: Coeficientes de Biodegradação</i>	30
<i>Tabela 2.3: Razão de Massa e Molar entre os doadores, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos</i>	57
<i>Tabela 2.4: Coeficientes de Biodegradação (ano⁻¹)</i>	58
<i>Tabela 3.1: Coletas realizadas entre dezembro de 1998 a julho de 2005</i>	63
<i>Tabela 4.1: Coeficiente cinético e meia-vida para o Etanol</i>	183
<i>Tabela 4.2: Coeficientes cinéticos e meia-vida para os compostos BTEX</i>	184
<i>Tabela 4.3: Coeficientes de acúmulo para o Íon Ferro (II) e Metano</i>	186
<i>Tabela 4.4: Coeficientes cinéticos de acúmulo e massa biodegradada de Etanol entre 16-32 meses</i>	189
<i>Tabela 8.1: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Brometo nos 5 níveis de profundidade</i>	213
<i>Tabela 8.2: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Etanol nos 5 níveis de profundidade</i>	214
<i>Tabela 8.3: Análise de Percentis da Variação da Concentração de BTEX nos 5 níveis de profundidade</i>	215
<i>Tabela 8.4: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Oxigênio nos 5 níveis de profundidade</i>	216
<i>Tabela 8.5: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Íon Ferro (II) nos 5 níveis de profundidade</i>	217
<i>Tabela 8.6: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Acetato nos 5 níveis de profundidade</i>	218
<i>Tabela 8.7: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Metano nos 5 níveis de profundidade</i>	219
<i>Tabela 8.8: Análise de Percentis da Variação de Potencial de Oxidação-Redução nos 5 níveis de profundidade</i>	220
<i>Tabela 8.9: Análise de Percentis da Variação de pH nos 5 níveis de profundidade</i>	221
<i>Tabela 8.10: Análise de Percentis da Variação de Alcalinidade nos 5 níveis de profundidade</i>	222
<i>Tabela 8.11: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Benzeno nos 5 níveis de profundidade</i>	223
<i>Tabela 8.12: Brometo - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	224
<i>Tabela 8.13: Etanol - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	225
<i>Tabela 8.14: Benzeno - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	226
<i>Tabela 8.15: Tolueno - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	227
<i>Tabela 8.16: Etilbenzeno - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	228

<i>Tabela 8.17: Xilenos - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	229
<i>Tabela 8.18: BTEX - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	230
<i>Tabela 8.19: Oxigênio - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	231
<i>Tabela 8.20: Íon ferro (II) - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	232
<i>Tabela 8.21: Acetato - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	233
<i>Tabela 8.22: Metano - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	234
<i>Tabela 8.23: Íon Hidrogênio - Cálculo comparativo do erro (RMSE)</i>	235
<i>Tabela 8.24: Parâmetros Variográficos para o Brometo</i>	236
<i>Tabela 8.25: Parâmetros Variográficos para o Etanol</i>	236
<i>Tabela 8.26: Parâmetros Variográficos para os BTEX</i>	236
<i>Tabela 8.27: Parâmetros Variográficos para o Benzeno</i>	236
<i>Tabela 8.28: Parâmetros Variográficos para o Oxigênio Dissolvido</i>	237
<i>Tabela 8.29: Parâmetros Variográficos para o Íon Ferro (II)</i>	237
<i>Tabela 8.30: Parâmetros Variográficos para o Acetato</i>	237
<i>Tabela 8.31: Parâmetros Variográficos para o Metano</i>	238
<i>Tabela 8.32: Parâmetros Variográficos para o Potencial de oxidação-redução</i>	238
<i>Tabela 8.33: Parâmetros Variográficos para o pH</i>	238
<i>Tabela 8.34: Massa (gramas) do Brometo ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade</i>	239
<i>Tabela 8.35: Massa (gramas) do Etanol ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade</i>	239
<i>Tabela 8.36: Massa (gramas) do Benzeno ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade</i>	240
<i>Tabela 8.37: Massa (gramas) do Tolueno ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade</i>	240
<i>Tabela 8.38: Massa (gramas) do Etilbenzeno ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade</i>	241
<i>Tabela 8.39: Massa (gramas) dos Xilenos ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade</i>	241
<i>Tabela 8.40: Massa (gramas) ao longo do tempo dos BTEX para os 5 níveis de profundidade</i>	242
<i>Tabela 8.41: Massa (gramas) ao longo do tempo do Oxigênio para os 5 níveis de profundidade</i>	242
<i>Tabela 8.42: Massa (gramas) ao longo do tempo do Íon ferro (II) para os 5 níveis de profundidade</i>	243

Tabela 8.43: Massa (gramas) ao longo do tempo do Acetato para os 5 níveis de profundidade _____ 243

Tabela 8.44: Massa (gramas) ao longo do tempo do Metano para os 5 níveis de profundidade _____ 244

Tabela 8.45: Massa (gramas) ao longo do tempo do íon (H^+) para os 5 níveis de profundidade _____ 244

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1- Fórmulas estruturais dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX).....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.2 - Potencial oxidação-redução para vários receptores e elétrons.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2.3 - Zoneamento da Água Subterrânea, resultante do uso preferencial de receptores de elétrons</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.4 - Variáveis Regionalizadas</i>	<i>40</i>
<i>Figura 2.5 – Semivariograma.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2.6 - Modelo teóricos com efeito pepita maior que zero</i>	<i>43</i>
<i>Figura 2.7 - Fases do Crescimento Microbiano.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2.8 – Cinética de Monod.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3.1 - Poços de Monitoramento.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.2: Variograma do Brometo – 23 meses após o derramamento (Coleta 8).....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.3: Áreas de influência para as diferentes profundidades de amostragem.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.4: Mapa da área experimental com os poços de monitoramento e limites da área interpolada.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4.1: Brometo -16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte (Cd50) - 0,10 mg.L⁻¹.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.2: Brometo - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) -Nível de Corte (Cd50) – 0,65 mg.L⁻¹.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.3: Brometo - 46 meses após o derramamento (Coleta 11) -Nível de Corte– 1 mg.L⁻¹.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.4: Brometo - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) -Nível de Corte – 1 mg.L⁻¹.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 4.5: Etanol - 8 meses após o derramamento (Coleta 5) - Nível de Corte – 50 mg.L⁻¹.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.6: Etanol - 10 meses após o derramamento (Coleta 6) - Nível de Corte – 50 mg.L⁻¹.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.7: Etanol - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – 50 mg.L⁻¹.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 4.8: Etanol - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 50 mg.L⁻¹.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.9: Etanol - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – 1000 mg.L⁻¹.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.10: Etanol - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 1000 mg.L⁻¹.....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 4.11: BTEX - 8 meses após o derramamento (Coleta 5) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.12: BTEX - 10 meses após o derramamento (Coleta 6) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.13: BTEX - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>95</i>

<i>Figura 4.14: BTEX - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4.15: BTEX - 32 meses após o derramamento (Coleta 9) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4.16: BTEX - 37 meses após o derramamento (Coleta 10) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 4.17: BTEX - 46 meses após o derramamento (Coleta 11) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.18: BTEX - 68 meses após o derramamento (Coleta 13) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.19: BTEX - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) - Nível de Corte – 100 µg.L⁻¹.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 4.20: BTEX - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – 1000 µg.L⁻¹.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.21: BTEX - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 1000 µg.L⁻¹.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.22: BTEX - 32 meses após o derramamento (Coleta 9) - Nível de Corte – 1000 µg.L⁻¹.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.23: BTEX - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) - Nível de Corte – 1000 µg.L⁻¹.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 4.24: Benzeno - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 5 µg.L⁻¹.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.25: Benzeno - 32 meses após o derramamento (Coleta 9) - Nível de Corte – 5 µg.L⁻¹.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.26: Benzeno - 37 meses após o derramamento (Coleta 10) - Nível de Corte – 5 µg.L⁻¹.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.27: Benzeno - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) - Nível de Corte – 5 µg.L⁻¹.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.28: Oxigênio – 8 meses após o derramamento (Coleta 5) – Nível de corte - 3 mg.L⁻¹.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4.29: Oxigênio – 10 meses após o derramamento (Coleta 6) – Nível de corte - 3 mg.L⁻¹.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4.30: Oxigênio – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 3 mg.L⁻¹.....</i>	<i>107</i>
<i>Figura 4.31: Oxigênio – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 3 mg.L⁻¹.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.32: Oxigênio – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 1 mg.L⁻¹.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 4.33: Oxigênio – 37 meses após o derramamento (Coleta 10)– Nível de corte - 1 mg.L⁻¹.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4.34: Oxigênio – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 1 mg.L⁻¹.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4.35: Oxigênio – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 1 mg.L⁻¹.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 4.36: Oxigênio – 79 meses após o derramamento (Coleta 14) – Nível de corte - 0,5 mg.L⁻¹.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 4.37: Íon Ferro (II) – 8 meses após o derramamento (Coleta 5) – Nível de corte -10 mg.L⁻¹.....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 4.38: Íon Ferro (II) – 10 meses após o derramamento (Coleta 6)– Nível de corte - 10 mg.L⁻¹.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.39: Íon Ferro (II) – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 10 mg.L⁻¹.....</i>	<i>116</i>

Figura 4.40: Íon Ferro (II) – 23 meses após o derramamento (Coleta 8) – Nível de corte - 10 mg.L ⁻¹	116
Figura 4.41: Íon Ferro (II) – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 10 mg.L ⁻¹	117
Figura 4.42: Íon Ferro (II) – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) –Nível de corte - 10 mg.L ⁻¹	117
Figura 4.43: Íon Ferro (II) – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 10 mg.L ⁻¹	117
Figura 4.44: Íon Ferro (II) – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 10 mg.L ⁻¹	118
Figura 4.45: Íon Ferro (II) – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 10 mg.L ⁻¹	118
Figura 4.46: Íon Ferro (II) – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 5 mg.L ⁻¹	121
Figura 4.47: Íon Ferro (II) – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 5 mg.L ⁻¹	121
Figura 4.48: Íon Ferro (II) – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 5 mg.L ⁻¹	122
Figura 4.49: Íon Ferro (II) – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 5 mg.L ⁻¹	122
Figura 4.50: Acetato – 23 meses após o derramamento (Coleta 8) – Nível de corte - 3 mg.L ⁻¹	126
Figura 4.51: Acetato – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 3 mg.L ⁻¹	126
Figura 4.52: Acetato – 37 meses após o derramamento (Coleta 10)– Nível de corte - 3 mg.L ⁻¹	126
Figura 4.53: Acetato – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 3 mg.L ⁻¹	127
Figura 4.54: Acetato – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 3 mg.L ⁻¹	127
Figura 4.55: Acetato – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 3 mg.L ⁻¹	127
Figura 4.56: Acetato – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte – 0,46 mg.L ⁻¹	130
Figura 4.57: Metano – 8 meses após o derramamento (Coleta 5)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	132
Figura 4.58: Metano – 10 meses após o derramamento (Coleta 6)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	132
Figura 4.59: Metano – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 1 mg.L ⁻¹	132
Figura 4.60: Metano – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	133
Figura 4.61: Metano – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	133
Figura 4.62: Metano – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) – Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	133
Figura 4.63: Metano – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	134
Figura 4.64: Metano – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	134
Figura 4.65: Metano – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 2 mg.L ⁻¹	134

<i>Figura 4.66: Metano – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte – 0,63 mg.L⁻¹</i>	<i>137</i>
<i>Figura 4.67: Potencial Redox – 8 meses após o derramamento (Coleta 5)– Nível de corte - 0 mV</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.68: Potencial Redox – 10 meses após o derramamento (Coleta 6)– Nível de corte - 0 mV</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.69: Potencial Redox – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 0 mV</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.70: Potencial Redox – 23 meses após o derramamento (Coleta 8) – Nível de corte - 0 mV</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.71: Potencial Redox – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) – Nível de corte - 0 mV</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.72: Potencial Redox – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 0 mV</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.73: Potencial Redox – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 0 mV</i>	<i>141</i>
<i>Figura 4.74: Potencial Redox – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte (-)100 mV.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.75: Potencial Redox – 68 meses após o derramamento (Coleta 13) – Nível de corte (-)100 mV.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.76: Potencial Redox – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte (-)100 mV.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.77: pH – 8 meses após o derramamento (Coleta 5)– Nível de corte - 4,5</i>	<i>148</i>
<i>Figura 4.78: pH – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 4,5</i>	<i>148</i>
<i>Figura 4.79: pH – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)–Nível de corte - 4,5</i>	<i>148</i>
<i>Figura 4.80: pH – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 4,5</i>	<i>149</i>
<i>Figura 4.81: pH – 37 meses após o derramamento – Nível de corte - 4,5</i>	<i>149</i>
<i>Figura 4.82: pH – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 4,5</i>	<i>149</i>
<i>Figura 4.83: pH – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 4,7</i>	<i>150</i>
<i>Figura 4.84: pH – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 4,7</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4.85: Ocorrências combinadas para o íon ferro (II) e metano aos 23 meses.....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 4.86: Massa (gramas) do Brometo ao longo do tempo.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 4.87: Massa (gramas) do Etanol ao longo do tempo.....</i>	<i>159</i>
<i>Figura 4.88: Massa (gramas) dos compostos BTEX ao longo do tempo</i>	<i>161</i>
<i>Figura 4.89: Massa (gramas) do Benzeno ao longo do tempo.....</i>	<i>162</i>
<i>Figura 4.90: Massa (gramas) do Tolueno ao longo do tempo</i>	<i>163</i>
<i>Figura 4.91: Massa (gramas) do Etilbenzeno ao longo do tempo</i>	<i>164</i>

<i>Figura 4.92: Massa (gramas) dos Xilenos ao longo do tempo.....</i>	<i>165</i>
<i>Figura 4.93: Massa (gramas) do Oxigênio ao longo do tempo.....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 4.94: Massa (gramas) do Íon ferro (II) ao longo do tempo.....</i>	<i>168</i>
<i>Figura 4.95: Massa (gramas) do Acetato ao longo do tempo</i>	<i>170</i>
<i>Figura 4.96: Variação de Massa (gramas) do Metano ao longo do tempo.....</i>	<i>171</i>
<i>Figura 4.97: Variação de Massa (gramas) do íon (H⁺) ao longo do tempo</i>	<i>172</i>
<i>Figura 4.98: Variação da Massa do Etanol e do íon (H⁺) ao longo do tempo</i>	<i>173</i>
<i>Figura 4.99: Variação da Massa do Acetato e do íon (H⁺) ao longo do tempo.....</i>	<i>174</i>
<i>Figura 4.100: Variação da Massa do Brometo, Etanol e compostos BTEX ao longo do tempo.....</i>	<i>176</i>
<i>Figura 4.101: Variação da Massa do Oxigênio e dos subprodutos metabólicos ao longo do tempo.....</i>	<i>177</i>
<i>Figura 4.102: Modelo esquemático da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos e da biodegradação da mistura gasolina/etanol</i>	<i>182</i>
<i>Figura 4.103: Relação Percentual dos diversos processos de biodegradação da massa derramada de etanol</i>	<i>190</i>

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

Nas últimas décadas, com a crescente deterioração das águas superficiais dos meios urbanos, as águas subterrâneas passaram a exercer um importante papel como fonte de abastecimento, constituindo-se em uma grande reserva estratégica de água doce do planeta em virtude de sua qualidade e baixo custo de exploração. No Brasil, mais da metade do abastecimento público provém de reservas subterrâneas (SILVA, 2003). Conforme dados da CETESB (1997), somente para o Estado de São Paulo a captação de 45 milhões de metros cúbicos de água subterrânea por ano, abastece total ou parcialmente 71,6% dos municípios. No entanto, as águas subterrâneas vêm perdendo em qualidade devido à sua contaminação por pesticidas, fertilizantes, salinização, fossas sépticas, aterros sanitários, depósitos subterrâneos de produtos químicos e por vazamento em tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis. A contaminação de aquíferos por vazamentos de petróleo provenientes de tanques de armazenamento é uma preocupação mundial e tem sido também muito discutida no Brasil, devido à alta toxicidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos presentes. Os hidrocarbonetos monoaromáticos são substâncias tóxicas para a saúde humana, e podem afetar o sistema nervoso central, sendo que o benzeno pode causar leucemia (NETTO et al., 2000). No Brasil, os padrões de potabilidade estão previstos na portaria 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, sendo 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.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, existem no Brasil 31.435 postos revendedores de combustíveis (ANP, 2005). A lei federal 9.847, de 26.10.99, que dispõe sobre a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis e estabelece sanções administrativas, atribui essa responsabilidade à Agência Nacional do Petróleo. Ainda que a

fiscalização incluía atividades como armazenagem, estocagem e transporte que poderiam apresentar um quadro dos riscos de contaminação por meio de vazamento de petróleo no Brasil, os dados estatísticos disponíveis sobre fiscalização dessa Agência se referem apenas à qualidade do combustível. Porém, os riscos dessa atividade foram descritos por Manzochi (2001), quando relatou o corte de abastecimento de água nas cidades de Cascavel e Campo Largo (Paraná), em 2001, devido à contaminação dos mananciais fornecedores pelo vazamento em postos de combustíveis da região. Além dos acidentes com os postos revendedores, a extensa malha de dutos da Petrobrás (27.120 km) para transporte de combustível pode vir a representar um grande impacto para os ambientes subterrâneos em todo Brasil (PETROBRÁS, 2005).

Segundo dados da Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA), o custo da recuperação ambiental para extração do combustível e tratamento do solo na área de um posto e nas circunvizinhanças é da ordem de US\$ 125 mil (FERREIRA, 2000). Portanto, com o aumento das áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo e o alto custo da recuperação das áreas degradadas, é necessário buscar novas estratégias capazes de solucionar os problemas gerados, bem como diminuir os altos custos proporcionados pelas tecnologias existentes. Além disso, no caso brasileiro, as novas estratégias têm que levar em consideração a composição da gasolina brasileira, que diferentemente de outros países, contém um percentual de álcool anidro entre 20 e 25% volume/volume, o qual afeta diretamente a degradação dos hidrocarbonetos. Apesar das vantagens existentes com a utilização do etanol como combustível para a atmosfera, em ambientes subterrâneos o etanol age como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo e influenciando a degradação, migração e destino dos contaminantes (CORSEUIL et al., 2004).

A importância do estudo da influência do etanol na contaminação de águas subterrâneas com hidrocarbonetos de petróleo foi acentuada pela introdução no mercado brasileiro de carros com

motores bicompostíveis (gasolina e álcool) em 2003. Assim, os estudos que estão sendo realizados no Departamento de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), desde 1998, vêm ao encontro dessa demanda, focalizando a atenuação natural monitorada de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo como uma das estratégias para solucionar os problemas da contaminação e minimizar os seus custos. É importante destacar a relevância do custo da remediação de áreas impactadas para países subdesenvolvidos, onde as demandas sociais e de infra-estrutura são muito altas e a questão ambiental é freqüentemente relegada a um segundo plano por ausência de alocação de recursos para este fim. Assim, a atenuação natural monitorada deve ser avaliada como uma estratégia adequada, dentro de seus limites de aplicação, para recuperação de áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo, principalmente em países como o Brasil. Ainda que a pesquisa sobre a atenuação natural monitorada em contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos de petróleo venha se acentuando mundialmente pelas ameaças ambientais colocadas, a questão específica da composição da gasolina brasileira (20-25% v/v de etanol) e a pesquisa em escala real de longo prazo tornam o experimento iniciado em 1998, na área experimental da Universidade Federal de Santa Catarina (Fazenda da Ressacada), um estudo científico pioneiro.

No experimento da Ressacada, Schneider (2001) avaliou as taxas de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e etanol, Fernandes (2002) analisou a atenuação natural em aquíferos contaminados com gasolina e, por último, Schneider (2005) considerou o intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por gasolina e etanol. Ainda que nos trabalhos anteriores tenha sido possível constatar o processo de biodegradação da gasolina no meio impactado, existia uma lacuna em relação aos compostos químicos presentes no meio que permitiram esse processo. Desta forma este trabalho tem como objetivo avaliar a dinâmica da variação dos compostos químicos (receptores de elétrons e subprodutos metabólicos) envolvidos no processo cinético de

biodegradação da gasolina e etanol (doadores de elétrons) em aquíferos impactados. Essa dinâmica é aqui entendida como a variação espacial e de massa ao longo do tempo dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, assim como a relação entre o consumo de receptores de elétrons ou acúmulo dos subprodutos metabólicos e a cinética de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo e etanol. Como a questão ambiental é extremamente complexa, foi necessário utilizar outras áreas de conhecimento, como a estatística e a geoestatística, que foram integradas à linguagem da análise química, para que a tradução dos fenômenos observados fosse a melhor possível.

Os métodos mais utilizados para a análise da atenuação natural são baseados no monitoramento das concentrações dos contaminantes e dependem da precisão do cálculo da velocidade do fluxo da água subterrânea, da sorção, da dispersão, isto é, da separação dos processos microbianos dos abióticos. Tanto a dependência do cálculo das variáveis hidrodinâmicas está sujeita a diversas incertezas (CHAPELLE, 1996b), como os métodos baseados em concentrações são menos efetivos como indicadores da atenuação natural do que aqueles baseados no cálculo da massa total (NYER et al, 1998). Por isso, esse trabalho buscou metodologias que evitassem as incertezas do cálculo das variáveis hidrodinâmicas e fossem baseadas no cálculo da massa total dos contaminantes. Assim, optou-se pela interpolação de dados para estimativa da massa total dissolvida dos doadores (compostos BTEX e etanol), receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, sulfato, nitrato, íon ferro (III), gás carbônico) e subprodutos metabólicos (acetato, sulfeto, nitrito, íon ferro (II) e metano) na área monitorada. Deste modo, a massa dos compostos analisados, que por efeito do transporte, estivesse fora do limite da área monitorada, não foi considerada. Além disso, a massa retida no solo por efeito da sorção também não estava dissolvida no meio e por isso, não foi avaliada pelo cálculo da massa. Neste contexto, foi realizada uma comparação entre três interpoladores, regressão polinomial, inverso da distância ponderada e mínima curvatura e escolhido aquele que apresentou o menor erro quadrático (RMSE) para o cálculo da massa.

Quanto à cinética de biodegradação, o trabalho de Chapelle (1996b) se destacou nas referências bibliográficas pesquisadas pela busca da relação entre o consumo de receptores de elétrons e a cinética de biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo. Em seu trabalho, o autor relacionou o decréscimo das concentrações de tolueno nas águas subterrâneas de Hannah (South Carolina – USA), contaminadas por um tanque de petróleo, com o coeficiente de uso do sulfato como receptor de elétrons predominante no processo de biodegradação e concluiu que existia correspondência entre esses dois coeficientes, isto é, que a biodegradação do tolueno se deveu predominantemente ao consumo de sulfato no meio. Dada a importância dessa correlação para a avaliação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos no processo de biodegradação, este trabalho também se propôs a avaliar os coeficientes de acúmulo dos subprodutos metabólicos. Assim, o cálculo da cinética de biodegradação e coeficientes de acúmulo de subprodutos metabólicos foram baseados na variação de massa, obtendo-se também a massa biodegradada do etanol em função da biodegradação anaeróbia (ferro-redução e metanogênese). A biodegradação aeróbia, devido à interação do oxigênio com o meio e por ter sido considerada como reação espontânea, foi abordada por meio da capacidade assimilativa do aquífero estudado.

Cabe acrescentar nesse contexto, que o entendimento da dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, no processo cinético de biodegradação da gasolina e etanol em aquíferos impactados, prescindiu de uma avaliação da distribuição espacial desses compostos ao longo do tempo. SULLIVAN e Armstrong (2000), avaliando métodos para a distribuição espacial de compostos orgânicos, apontaram a krigagem indicativa como método adequado não só pela sua independência em relação à distribuição de dados e precisão, mas pela necessidade de se trabalhar com níveis de corte para a toxicidade dos contaminantes. Assim, por meio de mapas probabilísticos elaborados com a krigagem indicativa foi possível considerar a distribuição espacial dos compostos BTEX e etanol no meio, como também avaliar a variação dos

parâmetros geoquímicos (pH, potencial de oxidação-redução, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos) durante a biodegradação.

A ausência de pesquisas de campo que abordem a dinâmica da variação de receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em áreas impactadas com gasolina e etanol dificulta não só o entendimento do processo cinético de biodegradação do etanol e hidrocarbonetos de petróleo a partir dos compostos químicos presentes no meio, como também a tomada de decisões técnicas adequadas para minimizar o impacto ambiental causado. Por último, é importante destacar que esse trabalho só foi possível devido à existência de um banco de dados de campo correspondentes a 79 meses de monitoramento, pertencentes ao projeto da Ressacada, iniciado em 1998, ao qual a autora se incorporou em outubro de 2002 e cujo banco de dados ficou à sua disposição para esse trabalho.

1.2 Objetivos

O uso da atenuação natural como estratégia de recuperação de áreas contaminadas, com compostos monoaromáticos provenientes da gasolina comum (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos - BTEX), vem sendo estudado desde 1998, num experimento de derramamento controlado de gasolina, na Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis (SC) pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (UFSC) conforme abordado anteriormente.

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina com etanol.

Os objetivos específicos foram:

1. Avaliação estatística da variação de concentração dos doadores de elétrons (compostos BTEX e etanol), receptores de elétrons, subprodutos metabólicos, traçador, potencial de oxidação-redução, pH e alcalinidade ao longo do tempo;

2. Elaboração de mapas probabilísticos de ocorrência das variáveis supracitadas ao longo do

tempo para a área experimental por meio da krigagem indicativa;

3. Cálculo da massa dos compostos BTEX, etanol, traçador, íon hidrogênio (H^+), receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante o processo de biodegradação por meio da interpolação de dados de campo, considerando a escolha do método com o menor erro quadrático (RMSE) entre o inverso da distância ponderada, polinômio de primeiro e segundo grau e mínima curvatura;

4. Cálculo da taxa de biodegradação do etanol e dos compostos BTEX a partir da variação de massa ao longo do tempo;

5. Avaliação da respiração aeróbia por meio da capacidade assimilativa do aquífero;

6. Cálculo dos coeficientes do acúmulo dos subprodutos metabólicos e massa biodegradada correspondente ao etanol;

7. Estimativa da influência do etanol na cinética de biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo por meio da comparação entre os coeficientes cinéticos dos hidrocarbonetos de petróleo obtidos no experimento da Ressacada em dois períodos: até o esgotamento do etanol (0-32 meses) e após o seu esgotamento (32-79 meses). Além disso, para aquela estimativa, os coeficientes cinéticos do experimento da Ressacada após o esgotamento do etanol (32 – 79 meses) também foram comparados com coeficientes de experimentos de campo internacionais sem a presença do etanol.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA

2.1 Gasolina Comercial Brasileira

Como no experimento da Ressacada o substrato utilizado para o derramamento controlado foi a gasolina comercial brasileira, é importante apresentar sua constituição e propriedades físico-químicas.

A gasolina é composta de uma variedade de hidrocarbonetos (parafina, olefinas, ciclorafinas e aromáticos). A massa percentual dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) na gasolina brasileira é de aproximadamente 11,4% (FERNANDES, 1997).

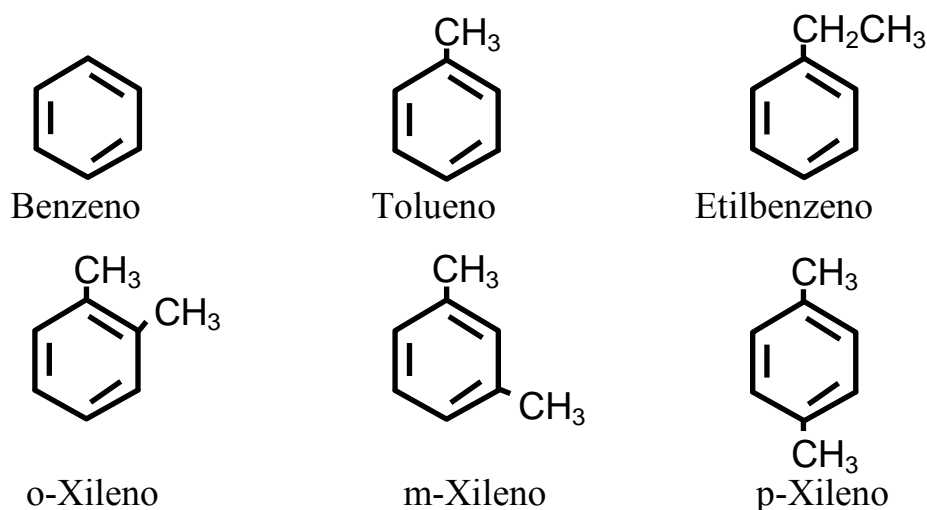


Figura 2.1- Fórmulas estruturais dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX)
Fonte: Fernandes, 2002.

Dentre os hidrocarbonetos componentes da gasolina, os compostos monoaromáticos (Figura 2.1) são os mais tóxicos e o seu risco para a saúde humana deve ser considerado no meio aquoso, no solo e na atmosfera. No meio aquoso, sua concentração de equilíbrio é muito superior à concentração permitida para o consumo humano (Tabela 2.1), podendo representar riscos para a saúde pública. Na fase do solo, a análise da capacidade de retenção desses compostos pela matéria orgânica é realizada pela avaliação do coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}). Quanto

maior a constante K_{oc} , mais elevada será a sorção do elemento químico pelos compostos orgânicos do aquífero, sendo que a quantidade desse elemento retido pelo solo dependerá da quantidade de matéria orgânica do mesmo. Conforme Tabela 2.1, a tendência de retenção dos compostos BTEX é elevada e muito superior àquela do etanol. No meio atmosférico, a pressão de vapor e a constante de Henry são duas medidas de tendência de um sólido ou líquido se volatilizarem e são importantes para estimar a liberação do composto para a fase de vapor. Compostos orgânicos voláteis são definidos como aqueles cujas constantes de Henry são superiores a $5 \times 10^{-5} \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$ e cujas massas moleculares são menores que 200 g.mol^{-1} . (USEPA, 1996, apud CHIARANDA, 2006). Compostos com pressão de vapor inferior a 10^{-7} mm Hg permanecerão em estado líquido ou sólido sob condições gerais, isto é, não são voláteis (EPA, 2006). Assim, conforme os dados da Tabela 2.1 todos os compostos monoaromáticos e o etanol possuem a tendência de passar para o estado gasoso.

Tabela 2.1: Constantes físico-químicas e níveis de toxicidade para os compostos BTEX e Etanol

Propriedades/Compostos	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	Etanol
Fórmula Molecular	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$\text{CH}_3\text{H}_2\text{OH}$
Solubilidade do composto puro na água (mg.L^{-1}) 25 °C	1780	537	167	153	Infinita
Toxicidade ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ^a	5	170	200	300	-
K_{oc} (L.Kg^{-1}) 25°C	58,88	110	158,5	128,8	0,49-0,69
Constante de Henry ($\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$)	$5,5 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-6}$
K_{ow} (mol.L^{-1} octanol/ mol L^{-1} água)	130	590	1412	1318	0,49
Pressão de Vapor a 25 °C (mm Hg)	95,2	28,4	9,5	7,2	118,9

Fonte: Weber e DiGiano, 1996; USEPA, 1996 e ^aPortaria Federal 518, de 25.03.2004.

A gasolina comercial brasileira possui uma mistura de etanol entre 20 a 25% 7volume/volume, dependendo da disponibilidade de álcool no mercado, estando hoje vigente a portaria nº 51, de 22 de fevereiro de 2006, que fixa o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina em vinte por cento (BRASIL, 2006). Em sistemas solo/água, o etanol se distribui exclusivamente para a fase aquosa, apresentando um K_{ow} de 0,49 (Tabela 2.1). Desta forma a água é o grande reservatório do etanol no ambiente subterrâneo. Em contato com a água, o etanol tende a se separar do combustível e migrar para a água, deslocando-se mais rapidamente que os compostos menos solúveis em água (KAIPPER, 2003).

Entre as vantagens ambientais da mistura do etanol à gasolina podem ser citadas: a diminuição na emissão de gás carbônico à atmosfera e a baixa sorção pelo solo (em caso de derramamentos) representada pela reduzida constante K_{oc} (Tabela 2.1). Porém, essa mistura pode ter conseqüências ambientais indesejáveis caso ocorra um derramamento de gasolina num aquífero devido à maior solubilidade dos compostos monoaromáticos no etanol que na água. Essa propriedade é avaliada através do coeficiente da partição octanol/água (K_{ow}), o qual possui valores bastante elevados para os compostos BTEX (Tabela 2.1), significando que num derramamento de gasolina em aquíferos, a presença do etanol poderá aumentar a solubilidade desses compostos em água. Corseuil et al. (2004) demonstraram, em experimento de laboratório, que o efeito co-solvência é significativa para misturas com razões volumétricas superiores a 10 % (v/v), já sendo observado um aumento de solubilidade dos compostos BTEX na presença de 1% de etanol. No experimento de laboratório, observou-se um aumento na solubilidade desses compostos com o aumento da razão volumétrica entre 1% até 22% (FERNANDES, 1997). Portanto, considerando a razão volumétrica do etanol na gasolina brasileira (20-25% v/v), em casos de derramamentos de combustíveis, a presença do etanol pode aumentar a capacidade de migração dos compostos BTEX. Porém, é importante destacar que o trabalho de Kaipper (2003) não pôde verificar a influência do

efeito co-solvência do etanol sobre os hidrocarbonetos de petróleo (BTEX) num derramamento controlado de diesel e etanol.

2.2 Atenuação Natural Monitorada

Para a remediação de solos e aquíferos impactados com hidrocarbonetos de petróleo são utilizadas diversas tecnologias que podem ser classificadas em tecnologias ativas e passivas. Dentre as tecnologias ativas, podem ser citadas a biorremediação acelerada *in situ*, bombeamento e tratamento (*pump and treat*), aspersão de ar e bioventilação. A atenuação natural monitorada é considerada uma estratégia de remediação passiva (sem a intervenção do homem), podendo-se citar como suas vantagens a redução dos custos totais em relação às tecnologias de remediação ativa (com exceção dos pequenos derramamentos de combustíveis, cujos custos são menores) e a completa mineralização dos contaminantes a produtos inócuos. O seu uso não é aconselhado em locais onde ela resultaria na migração dos contaminantes ou em impactos indesejáveis a receptores (WIEDEMEIER et al., 1999c).

Como estratégia, a atenuação natural monitorada é o resultado da integração de vários mecanismos de atenuação de subsuperfície que são classificados como destrutivos ou não destrutivos. A equação diferencial parcial abaixo é unidimensional e representa, de forma simplificada, a migração e a atenuação de um composto químico na zona saturada, ao longo do tempo, baseada num modelo de biodegradação de primeira ordem (item 2.4.1). O primeiro termo do lado direito da eq. (2.1) indica o efeito da sorção, o segundo termo, da dispersão, o terceiro termo, do transporte advectivo e o último termo, o efeito da biodegradação (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \lambda C \quad \text{eq. (2.1)}$$

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

A biodegradação é o mecanismo mais importante da atenuação destrutiva. Mecanismos não destrutivos incluem advecção, sorção, dispersão, diluição de recarga e volatilização. A advecção é o principal mecanismo que controla o movimento dos contaminantes na subsuperfície, no qual a migração do soluto é consequência do movimento da água subterrânea. A advecção depende das propriedades do aquífero (porosidade efetiva, condutividade hidráulica, gradiente hidráulico) e é independente das propriedades dos contaminantes.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, relativamente hidrofóbicos, são sorvidos pelo carbono orgânico ou por minerais da argila. O modelo mais freqüente utilizado para descrever a sorção de compostos orgânicos voláteis em solo é a isoterma de Freundlich (CARMO et al., 2000), representado pela equação:

$$C_s = k_d C_w^n \quad \text{eq. (2.2)}$$

onde C_s é a concentração do composto sorvido (ML^{-3}), C_w é a concentração em solução (ML^{-3}), K_d é o coeficiente de distribuição (L^3M^{-1}) e n é o expoente de Freundlich.

Para compostos com baixo potencial de sorção, utiliza-se o modelo de sorção linear, isto é, o potencial de sorção aumenta uniformemente com o aumento da concentração. O coeficiente de retardo para sorção linear é dado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e} \quad \text{eq. (2.3)}$$

onde R é o coeficiente de retardo, ρ_b (ML^{-3}) é a densidade do aquífero, K_d (L^3M^{-1}) é o coeficiente de

distribuição e η_e é a porosidade efetiva do aquífero. O coeficiente de retardo é utilizado na eq. (2.1).

A condição básica da atenuação natural é que a taxa de transformação seja maior que a taxa de migração dos contaminantes, isto é, maior que os mecanismos não destrutivos. Ela é levada a cabo quando naturalmente ocorrem mecanismos de atenuação como a biodegradação (aeróbia e anaeróbia) que promovem a redução na massa total dissolvida dos contaminantes. Na biodegradação aeróbia, o oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons e, na degradação anaeróbia, os receptores de elétrons são: o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}), o manganês (IV), o íon ferro (III) e o dióxido de carbono (CO_2). Nessas reações químicas, os compostos BTEX e etanol agem como doadores de elétrons.

2.2.1 Indicadores da Atenuação Natural

Segundo Wiedemeier et al. (1999b), três indicadores podem ser utilizados para fundamentar a atenuação natural monitorada: redução de massa total dos contaminantes no local de estudo; variação de parâmetros geoquímicos (pH, alcalinidade, potencial de oxidação-redução, receptores de elétrons, subprodutos metabólicos) e indicador microbiológico direto. O indicador microbiológico tem como objetivo avaliar se a biota nativa é capaz de degradar o local contaminado.

2.2.2 Biodegradação Aeróbia

O oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons mais favorecido termodinamicamente usado na biodegradação de combustíveis do petróleo. Sua concentração de saturação em água a 20 C e ao nível do mar é aproximadamente 9 mg.L^{-1} (YALKOWSKY e HE, 2003). Durante a biodegradação aeróbia, ocorre diminuição das concentrações de oxigênio dissolvido e os microorganismos anaeróbios (anaeróbios obrigatórios) geralmente não são capazes de atuar a concentrações de

oxigênio dissolvido maiores que 0,5 mg.L⁻¹.

Na ausência de produção microbiana, a oxidação pela respiração aeróbia do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos é determinada pelas eqs. 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7, respectivamente (WIEDEMEIER et al., 1999b):



Avaliando-se a razão de massa entre o oxigênio e os hidrocarbonetos monoaromáticos, tem-se para o benzeno - 3,08: 1, para o tolueno - 3,13: 1; para o etilbenzeno - 3,17: 1 e para os xilenos - 3,17: 1. Na Tabela 2.3 é apresentada a razão molar e de massa entre os doadores, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos com produção celular,

A biodegradação aeróbia do etanol se dá por sua oxidação a CO₂ e H₂O por microorganismos via ciclo de Krebs. A equação simplificada da oxidação do etanol se encontra abaixo:



O etanol é o substrato preferencial dos microorganismos em relação aos hidrocarbonetos de petróleo (POWERS et al, 1998). Silva et al. (1998) determinaram em laboratório que a taxa de degradação do tolueno e do benzeno se reduzem em 75% e 60%, respectivamente, na presença de etanol. Portanto, a preferência dos microorganismos pelo etanol pode retardar o início da biodegradação dos compostos BTEX, esgotando o oxigênio dissolvido e outros receptores de elétrons necessários para a biodegradação.

2.2.3 Biodegradação Anaeróbia

Logo após a contaminação de hidrocarbonetos de petróleo no sistema de água subterrânea, ocorre o esgotamento do oxigênio dissolvido, devido ao aumento do nível da respiração microbiana, e se estabelecem condições anaeróbias dentro da pluma dos contaminantes dissolvidos. A atuação dos microorganismos anaeróbios depende da ausência de oxigênio dissolvido, da disponibilidade de fontes de carbono (compostos BTEX e etanol), de receptores de elétrons e de nutrientes essenciais, das variações apropriadas de pH, da temperatura e do potencial de oxidação-redução. A digestão anaeróbica transforma a matéria orgânica em compostos hidrolisados de baixo peso molecular que servem de substrato para os microorganismos anaeróbicos (arqueas e bacterianas). Quando o oxigênio está ausente, o nitrato, o sulfato, o íon ferro (III) e os gases carbônicos podem servir como receptores terminais de elétrons. A destruição de compostos mais perigosos (como os compostos BTEX) é associada ao acúmulo de ácidos graxos, produção de metano, solubilização de ferro, redução de nitrato e sulfato (COZZARELLI et al, 1990; WILSON et al, 1990).

O etanol também pode ser biodegradado anaerobicamente por receptores de elétrons como o nitrato, o íon ferro (III) e o sulfato. Diversos trabalhos documentaram a utilização do etanol como doador de elétrons no processo de biodegradação anaeróbia. Lovley e Phillips (1988) discutiram a redução do íon ferro (III), Nyberg et al. (1996) apresentaram o processo de desnitrificação e Widdel (1984), a sulfato-redução.

Dependendo do tipo de receptor de elétron presente (íon nitrato, íon ferro (III), sulfato, dióxido de carbono), das condições de pH e do potencial de oxidação-redução, a biodegradação anaeróbia pode acontecer por desnitrificação, redução do íon ferro (III), redução do sulfato ou metanogênese. Como no experimento da Ressacada as condições iniciais do aquífero não revelaram a possibilidade significativa da utilização de nitrato e de sulfato como receptores de elétrons (FERNANDES, 2002) devido às concentrações reduzidas desses ânions no meio, eles não foram

considerados na degradação anaeróbia nesse trabalho.

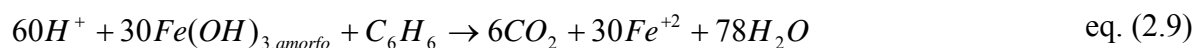
2.2.4 Subprodutos metabólicos

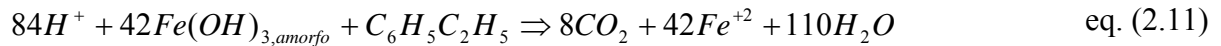
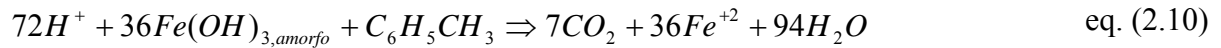
No caso da biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol pode-se considerar o íon ferro (II), o metano e o acetato como subprodutos metabólicos. Concentrações elevadas dos subprodutos metabólicos em áreas com contaminação de hidrocarbonetos de petróleo e etanol são um indicativo de biodegradação dos mesmos.

2.2.4.1 Íon ferro (II)

Uma vez esgotado o oxigênio dissolvido disponível e não havendo nitrato no aquífero, o íon ferro (III) pode ser usado como um receptor de elétron. Mediada por microorganismos, a redução de ferro insolúvel (íon ferro (III) - íon férrico) para a forma solúvel (íon ferro (II) - íon ferroso), por oxidação de matéria orgânica em água subterrânea, é uma ocorrência comum.

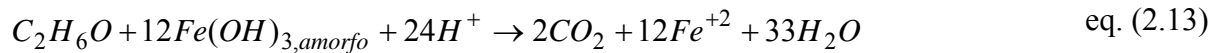
Para se verificar se o íon ferro (III) está sendo usado como receptor de elétron em determinado local, medem-se as concentrações do íon ferro (II) em água subterrânea. Se as áreas com concentrações altas de contaminantes coincidem com as áreas de altas concentrações do íon ferro (II), comparadas com as concentrações à montante, sem contaminação, então está ocorrendo provavelmente a biodegradação desses compostos por redução férrea. Assim, as concentrações do íon ferro (II) podem ser também usadas como um indicador de degradação anaeróbia de componentes do petróleo. A degradação de 1 mg.L^{-1} de compostos BTEX resulta na produção de aproximadamente $21,8 \text{ mg.L}^{-1}$ do íon ferro (II) durante a redução do íon ferro (III). Na ausência de produção microbiana, a mineralização do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são determinadas pelas eqs. 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12, respectivamente (WIEDEMEIER et al., 1999b):





Neste caso, foram obtidas as seguintes razões de massa entre o íon ferro (II) e hidrocarbonetos: benzeno - 21,5: 1; tolueno – 21,86: 1; etilbenzeno – 22: 1 e xilenos – 21,8: 1.

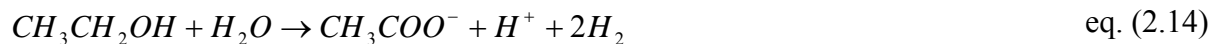
Quanto ao etanol, a equação de sua oxidação a partir da ferro-redução encontra-se abaixo. A razão de massa entre o íon ferro (II) e o etanol é de 14,57:1.



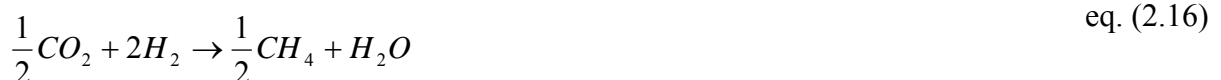
2.2.4.2 Acetato

O acetato tanto pode ser produzido como resultado da biodegradação anaeróbia do etanol (POWERS et al., 2001), assim como intermediário no processo de degradação fermentativa de compostos orgânicos (ABRAMS, 2000). A oxidação anaeróbia do etanol a acetato não é termodinamicamente favorável ($\Delta G = +9,6$ kJ/mol) e a segunda etapa da reação só será possível se o H_2 for retirado do meio (POWERS et al., 2001).

Primeira Etapa



Segunda Etapa



A importância do acetato como subproduto metabólico está na sua capacidade de acumulação nas águas subterrâneas, o que permite a investigação dos processos de biodegradação. No trabalho de Baedecker (1993), num aquífero próximo a Bemidji (Minnesota/USA), foi analisado

o acetato como subproduto metabólico da biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. A sua concentração variou entre 0,1 a 54 μM ($5,9 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$ – $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$). Kuivila (1989), analisando a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo no Lago Washington (Seattle, Washington/USA) observou também a variação do acetato como precursor do metano. A sua concentração variou entre 10-16 μM a 30-40 μM ($0,53$ - $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$ a $1,77$ – $2,36 \text{ mg.L}^{-1}$). Na sua pesquisa foi concluído que no Lago Washington, a fermentação do acetato foi responsável por 61 a 85% da produção total do metano.

Além disso, EDWARDS et GRBIC'-GALIC' (1994) concluíram que a presença de acetato prejudicava a biodegradação do tolueno e do o-xileno em culturas metanogênicas pelo fato de o acetato ser preferencialmente biodegradado em relação aos hidrocarbonetos citados.

2.2.4.3 Metano

A metanogênese é um processo de biodegradação anaeróbia, em que o gás carbônico e/ou acetato é usado como um receptor de elétrons, e metano é produzido. A metanogênese geralmente ocorre depois de o oxigênio, nitrato, íon ferro (III) e o sulfato terem sido consumidos na zona de tratamento, já que a produção do metano rende menos energia livre ao sistema que as outras espécies químicas.

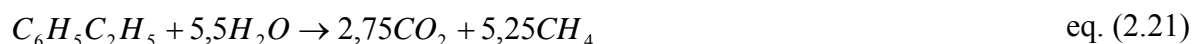
O metano pode ser produzido pelas arqueas metanogênicas acetoclásticas a partir da redução de ácido acético (eq. (2.19)) ou pelas arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (eq. (2.20)) a partir da redução de dióxido de carbono, conforme reações abaixo (LUBBERDING, 1995):



A presença de metano em água subterrânea é um indicativo de condições fortemente redutoras. A sua detecção é facilitada porque é o único composto orgânico no ciclo de carbono que

é termodinamicamente estável. Sua concentração de saturação em água a 25°C é 22 mg.L⁻¹ (YALKOWSKY e HE, 2003).

As equações 2.19, 2.20, 2.21 e 2.22 descrevem a estequiometria global de oxidação do benzeno, tolueno, etilbenzeno e m-xileno, respectivamente, por meio da metanogênese sem produção de massa microbiana. A razão de massa de metano produzida durante a respiração por hidrocarboneto degradado é para o benzeno 0,77:1; para o tolueno 0,78:1, para o etilbenzeno e para o m-xileno 0,79:1. Baseado nestes cálculos, a razão média de massa de metano produzido por mol de compostos BTEX degradado é 0,78:1 (WIEDEMEIER et al., 1999b).



Quanto ao etanol, a equação de sua oxidação por meio da metanogênese é realizada em duas etapas conforme as eqs. 2.14, 2.15 e 2.16. Para cada mol de etanol biodegradado é produzido 1,5 mol de metano, representando uma razão de massa de 0,52:1.

Devido às pequenas quantidades de energia livre produzida por estas reações, a metanogênese geralmente não é a reação termodinamicamente favorecida no ambiente anaeróbio, mas ocorrerá em ambientes onde faltam outros receptores de elétrons ou depois que estes (por exemplo, nitrato, sulfato) forem utilizados.

2.2.5 Outros Indicadores Geoquímicos

Além dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, já tratados anteriormente, outros indicadores geoquímicos são importantes na avaliação da biodegradação como a alcalinidade, pH e temperatura. A alcalinidade representa a capacidade da água subterrânea em tamponar as mudanças no pH causadas principalmente pela adição de ácidos gerados

biologicamente. Existe uma correlação positiva entre zonas com atividade biológica e aumento da alcalinidade. O aumento da alcalinidade é resultado da dissolução de rochas pela produção de gás carbônico produzido pelo metabolismo dos microorganismos, constatando-se que as concentrações (mg.L^{-1}) de CaCO_3 (alcalinidade), dentro da pluma de contaminação, apresentam o dobro dos valores da alcalinidade, se comparados com as concentrações observadas à montante, sem contaminação (WIEDEMEIER et al., 1999b). A respiração do oxigênio dissolvido, nitrato, íon ferro (III), e sulfato tende a aumentar a alcalinidade total de água subterrânea. Assim, a alcalinidade total dentro da pluma de contaminante geralmente é maior que à jusante da fonte de contaminação. Isto é esperado porque as reações mediadas microbiologicamente na biodegradação de hidrocarboneto de petróleo produzem gás carbônico. Mudanças na alcalinidade são mais pronunciadas durante respiração aeróbia, desnitrificação, redução férrea e redução de sulfato, e, menos pronunciadas durante metanogênese (MOREL et HERING, 1993). Porém, com a presença de etanol, as variações da alcalinidade divergem das observações verificadas com a presença somente de hidrocarbonetos. Conforme verificação realizada por Fernandes (2002) no experimento da Ressacada, os valores de alcalinidade foram muito baixos, devido à alta concentração de etanol presente no aquífero, o que resultou também na redução do pH no local. Além disso, como a biodegradação do etanol no aquífero foi principalmente pela metanogênese (item 4.7), a alcalinidade medida neste local foi baixa porque nesse processo houve uso do CO_2 como receptor de elétrons.

A temperatura da água subterrânea também afeta a atividade metabólica das bactérias. As taxas de biodegradação de hidrocarbonetos dobram para cada 10 graus centígrados ($^{\circ}\text{C}$) de aumento de temperatura no intervalo entre 5° e 25°C . Temperaturas menores que 5°C tendem a inibir a biodegradação, e geralmente são observadas taxas lentas de biodegradação nessas águas.

Os microorganismos anaeróbios preferem geralmente um pH neutro ou levemente alcalino, sendo a variação entre 6 e 8 é ideal para a maioria dos microorganismos, embora muitos

microorganismos possam tolerar variações entre 5 e 9. Segundo WIEDEMEIER et al. (1999b) ambientes com pH inferior a 5 não são propícios para a biodegradação microbiana e, conforme McCARTY (1964), os microorganismos responsáveis pela metanogênese são geralmente inibidos quando o pH é inferior a 6. Nas reações aeróbias, o pH tende a diminuir, enquanto que nos processos de desnitrificação e redução de sulfato, o pH aumenta (STUMM e MORGAN, 1981).

As condições de oxidação-redução constituem também uma parte importante do quadro geoquímico de controle do comportamento dos contaminantes nas plumas. O seu conhecimento permite a interpretação das condições experimentais, avaliação do desenvolvimento da pluma, riscos para as fontes de água à jusante da contaminação e avaliação da atenuação natural.

O sistema de oxidação-redução de plumas contaminadas pode envolver gases (O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2), componentes dissolvidos (NO_3^- , NH_4^+ , CH_2O , Fe^{+2} , Mn^{+2} , SO_4^{2-} , HS^- , H^+), assim como minerais ($FeOOH$, MnO_2 , $FeCO_3$, $MnCO_3$) e ânions (Fe^{+2} , Mn^{+2} , NH_4^+) associados aos sólidos por troca iônica. O potencial de oxidação-redução da água subterrânea (Eh) é uma medida de atividade de elétrons e é um indicador da tendência relativa de uma solução para aceitar ou transferir elétrons. Normalmente, as reações de oxidação-redução em águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo são mediadas biologicamente, assim, o potencial de oxidação-redução de um sistema de água subterrânea depende das taxas de biodegradação. O conhecimento do potencial de oxidação-redução da água subterrânea é importante porque alguns processos biológicos só operam dentro de uma gama prescrita de condições redox. O potencial de oxidação-redução da água subterrânea geralmente varia entre -400 millivolts (mV) e 800 mV. A Figura 2.2 mostra o potencial de oxidação-redução típico para águas subterrâneas quando diferentes receptores de elétrons são usados. A constatação desses potenciais de oxidação-redução em águas contaminadas indica a possibilidade da reação do ponto de vista termodinâmico.

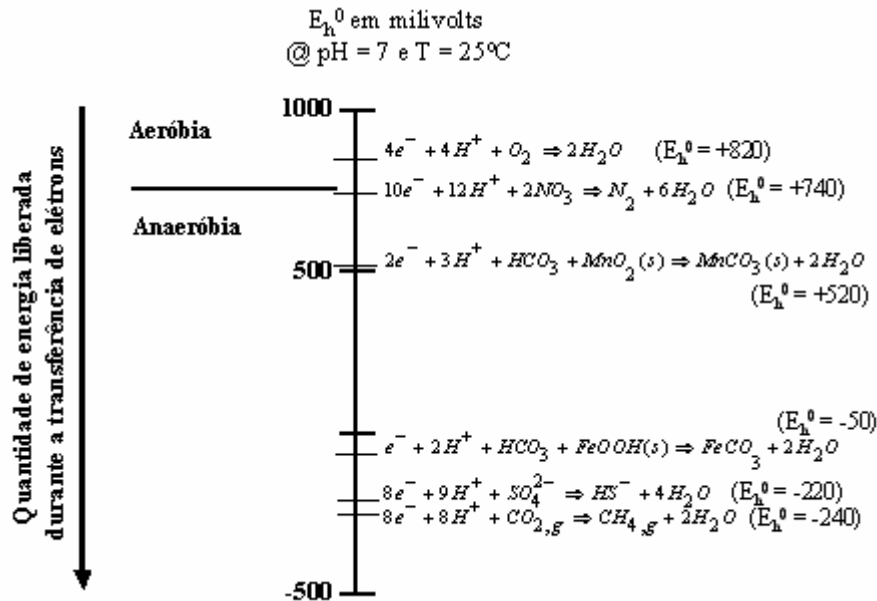


Figura 2.2 - Potencial oxidação-redução para vários receptores e elétrons
Fonte: Stumm e Morgan, 1981.

Como os processos de oxidação-redução possuem uma cinética muito lenta, é improvável que um sistema de águas subterrâneas esteja em equilíbrio termodinâmico, sendo que os valores dos potenciais de oxidação-redução de áreas monitoradas devem ser considerados de forma relativa entre si, pois representam muito mais uma mistura de potenciais de oxidação-redução dos processos em curso, que o resultado do potencial redox de um único par dominante (LINDBERG e RUNNELS, 1984).

O conceito de seqüência de potenciais de oxidação-redução auxilia a delimitação de zonas de oxidação-redução nas águas subterrâneas. Edmund et al. (1984) compilaram potenciais de oxidação-redução nos três maiores aquíferos da Inglaterra. Eles propuseram uma seqüência de quatro intervalos: (1) oxigênio-nitrogênio, (2) ferro, (3) sulfato e (4) metanogênese. Os potenciais correspondentes a esses intervalos eram respectivamente: (+) 250 mV a (+) 100 mV, (+) 100 mV a zero mV, zero a (-) 200 mV e abaixo de (-) 200 mV. Por último, Christensen et al. (2000) observaram em zonas contaminadas três zonas de oxidação-redução: zona aeróbia entre 200 e 370 mV, zonas extremamente redutoras (sulfato-redutoras, ferro-redutoras e metanogênicas) entre (-) 70

e (-) 100 mV e levemente redutoras entre (-) 20 e (+) 90 mV.

2.2.6 Modelo termodinâmico do consumo de diversos receptores de elétrons

Como o rendimento energético das reações é muito diferente, as populações microbianas que podem mediar uma reação altamente energética predominam em grande parte sobre as demais. As populações microbianas e as reações químicas, que dominam numa dada situação, são possivelmente uma função da energia livre de Gibb's, a qual pode ser liberada via reações químicas. Quanto maior for a energia livre liberada numa reação, maior será a eficiência da população microbiana na catálise da reação. Termodinamicamente, a energia livre de Gibb's identifica a ordem esperada para a ocorrência das reações, sendo que a reação que possui o ΔG (W) mais negativo é a mais favorável. Portanto, considerando-se a energia livre de Gibb's para a oxidação da matéria orgânica (em kilojoules por equivalente-grama da matéria orgânica oxidada) obtém-se a seguinte seqüência de reações: respiração aeróbia (-125 kJ.eq^{-1}), desnitrificação (-119 kJ.eq^{-1}), redução do manganês (-98 kJ.eq^{-1}), ferro-redução ($-42,2 \text{ kJ.eq}^{-1}$), redução do sulfato (-25 kJ.eq^{-1}) e metanogênese (-23 kJ.eq^{-1}). Assim, considerando o processo termodinâmico, a seqüência no consumo dos receptores de elétrons obedeceria a seguinte ordem: $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$ (CHRISTENSEN et al., 2000).

A Figura 2.3 representa o zoneamento da água subterrânea, considerando-se o consumo preferencial de elétrons baseado no princípio termodinâmico. O cenário varia da entrada de um escoamento de contaminantes dentro de um aquífero, passando pelo desenvolvimento de zonas de oxidação-redução extremamente fortes até a lenta recuperação da pluma com a diminuição da fonte de contaminação. O comprimento da pluma, a escala temporal e as diferentes zonas de oxidação-redução dependem fortemente do tamanho da fonte de contaminação, da velocidade do fluxo de água subterrânea e da geoquímica do aquífero.

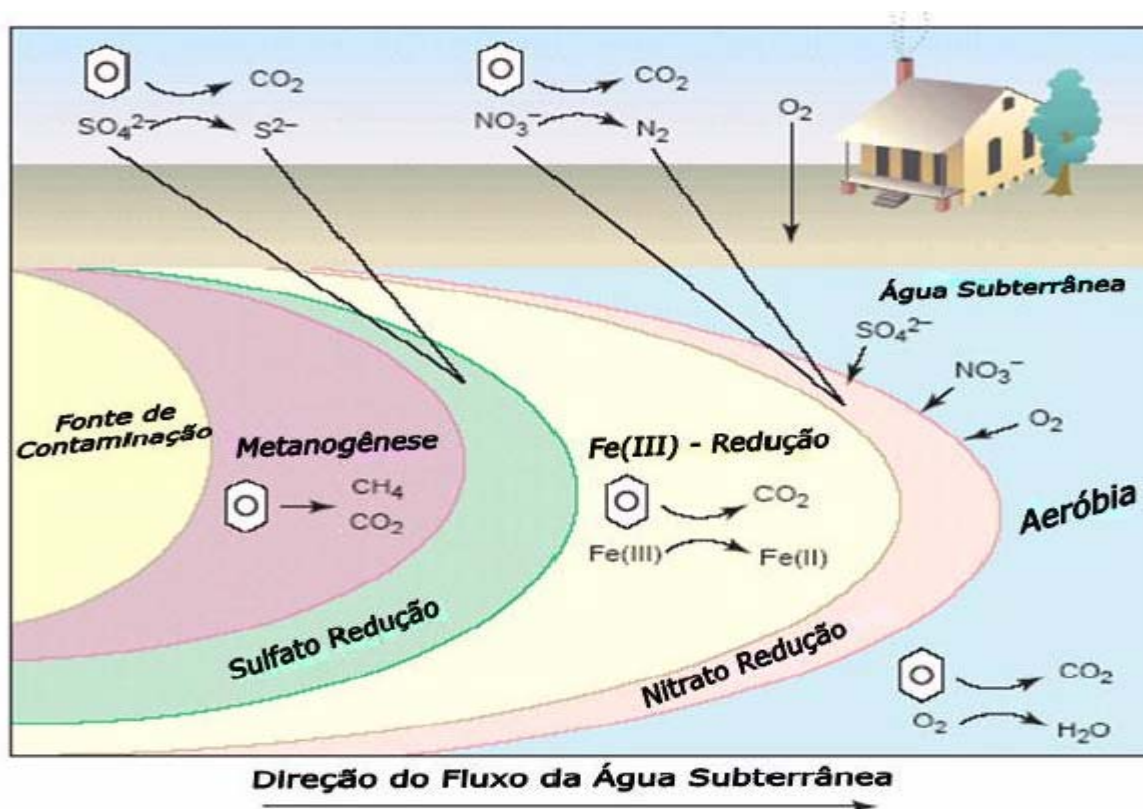


Figura 2.3 - Zoneamento da Água Subterrânea, resultante do uso preferencial de receptores de elétrons
 Fonte: Lovley, 2001.

Ainda que a teoria termodinâmica indique uma ordem cronológica para o uso dos receptores de elétrons, e que diversas pesquisas tenham proposto uma seqüência nesse sentido, a simultaneidade dos processos de oxidação-redução foi constatada pelos autores a seguir. Ludvigsen (1998), em sua pesquisa num aterro sanitário da Dinamarca, verificou que a metanogênese ocorria simultaneamente com a sulfato-redução em taxas significativas em quase todas as amostras, ainda que a sulfato-redução fosse termodinamicamente mais favorável. Comprovou, porém, a existência de um processo dominante entre os diversos processos simultâneos. Wiedemeier et al.(1999b) também confirmou a concomitância de processos de oxidação-redução na biodegradação de hidrocarboneto de petróleo em diferentes partes da pluma de contaminação. Winters (1995) observou que mecanismos bioquímicos com potenciais energéticos semelhantes (oxidação aeróbia e nitrato-redução) podem ocorrer concomitantemente quando o receptor de elétron preferencial está

em concentração reduzida. Acrescentou ainda que microorganismos aeróbios facultativos podem fazer a troca do metabolismo aeróbio para nitrato-redução quando o oxigênio ainda está presente, mas em concentrações baixas. Além disso, a sulfato-redução e a metanogênese podem ocorrer simultaneamente se for considerada a energia de Gibb's liberada nesses processos.

Christensen (2000) estabeleceu critérios para a determinação da zona redutora (metanogênica, sulfato-redutora, ferro-redutora, manganês-redutora, nitrato-redutora e aeróbia) da pluma contaminada. Para tal, fixou concentrações para os receptores de elétrons e subprodutos metabólicos. Assim, mesmo havendo concomitância de processos (por exemplo, ferro-redução e metanogênese) ficam estabelecidos limites máximos ou mínimos dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, a fim de se verificar qual é o processo dominante no espaço temporal pesquisado. A determinação de patamares de concentração dos diversos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, na identificação de zonas redutoras predominantes, é de grande valia para a verificação dos processos de biodegradação. Esses patamares variam, entre outros, com as condições iniciais do aquífero antes da contaminação. Assim, nas referências bibliográficas pesquisadas, encontraram-se diferentes patamares para os mesmos íons. Para a identificação da zona ferro-redutora, Christensen (2000) utilizou o patamar de 150 mg.L^{-1} , Wiedemeier (1999a), 50 mg.L^{-1} e Chapelle (1996a), 20 mg.L^{-1} respectivamente. A pesquisa de Schreiber e Bahr (1999) se diferenciou das demais porque considerou a variação do íon ferro (II) em águas límpidas e contaminadas para determinar o melhor patamar do processo de ferro-redução. Assim, foram encontrados valores de até 18 mg.L^{-1} para o íon ferro (II) em águas limpas e 40 mg.L^{-1} em águas contaminadas. Em relação ao oxigênio dissolvido, Schreiber e Bahr (1999) consideraram três zonas: uma zona aeróbia, onde a concentração do oxigênio dissolvido é superior a 3 mg.L^{-1} , uma zona intermediária entre 1 e 3 mg.L^{-1} e uma zona anaeróbia, onde a concentração de oxigênio dissolvido é inferior a 1 mg.L^{-1} . Quanto à metanogênese, Wiedemeier (1999a) estabeleceu três patamares

quanto às evidências da atenuação natural através da metanogênese: menor que $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, entre $0,05\text{-}2 \text{ mg.L}^{-1}$ e superior a 2 mg.L^{-1} .

2.3 Métodos para estimativa da biodegradação de contaminantes

A quantificação dos doadores de elétrons (compostos BTEX e etanol) envolvidos na biodegradação em áreas impactadas é necessária para a avaliação dos riscos potenciais da contaminação nos diversos usos da água subterrânea impactada e do processo de biodegradação. Dentre os métodos utilizados para obtenção de estimativas dos contaminantes em áreas atingidas encontram-se: (1) soluções analíticas e numéricas de equações para a determinação do fluxo da água subterrânea, do transporte dos contaminantes, de coeficientes de biodegradação e (2) interpoladores para a obtenção de estimativas de massa e distribuição espacial. Como exemplo da primeira abordagem podem ser citados: o método de Buscheck e Alcantar, o método da correção pelo traçador, o método baseado no fluxo de massa dos contaminantes e a simulação matemática por meio do *Bioscreen* (WIEDEMEIER et al., 1998). Já no segundo grupo, encontra-se o uso de métodos geoestatísticos e outros interpoladores determinísticos (COOPER e ISTOK, 1988b; KITADINIDIS, 1996; REED, 2004).

2.3.1 Método da Correção da concentração pelo Traçador

Este método consiste na correção das concentrações dos compostos BTEX na linha central da pluma a fim de diferenciar o processo da biodegradação (processo biótico) de processos abióticos (diluição, dispersão e sorção). Para tal, é conveniente usar compostos (traçadores) que não sejam afetados por processos biológicos dentro da pluma ou cujos efeitos sejam previsíveis. O composto trimetilbenzeno (1,3,5-TMB) pode ser empregado com esse intuito por ser o isômero mais recalcitrante do trimetilbenzeno. A equação seguinte é utilizada para estimar a concentração

de contaminante (no ponto B) à jusante da fonte (no ponto A):

$$C_{B,corr} = C_B \left(\frac{TMB_A}{TMB_B} \right) \quad \text{eq. (2.23)}$$

onde $C_{B,corr}$ é a concentração (ML^{-3}) corrigida de compostos BTEX no ponto B, C_B é concentração (ML^{-3}) de compostos BTEX no ponto B, TMB_A é a concentração (ML^{-3}) do trimetilbenzeno no ponto A e TMB_B é a concentração (ML^{-3}) do trimetilbenzeno no ponto B.

O coeficiente de biodegradação pode ser calculado entre dois pontos quaisquer de dados corrigidos (onde o ponto A está à montante do ponto B), conforme equação abaixo:

$$C_{B,corr} = C_{A,corr} e^{-\lambda \Delta t} \quad \text{eq. (2.24)}$$

onde $C_{B,corr}$ é a concentração (ML^{-3}) corrigida do contaminante à jusante (ponto B), $C_{A,corr}$ é a concentração (ML^{-3}) corrigida do contaminante à montante (ponto A), λ é o coeficiente de biodegradação de primeira ordem (T^{-1}) e Δt é o tempo (T) de percurso do contaminante entre os pontos A e B. Reescrevendo-se a eq. (2.24) em função do coeficiente de biodegradação, tem-se:

$$\lambda = \ln \frac{\left(\frac{C_{B,corr}}{C_{A,corr}} \right)}{\Delta t} \quad \text{eq. (2.25)}$$

O tempo de percurso (Δt) do contaminante entre dois pontos é calculado pela equação abaixo:

$$\Delta t = \frac{\Delta x}{v_c} \quad \text{eq. (2.26)}$$

onde Δx é a distância entre dois pontos (L), v_c é a velocidade de retardo do contaminante (LT^{-1}).

A velocidade de retardo é definida como a razão entre a velocidade de fluxo (v_x) e o coeficiente de retardo (R), descrito no item 2.2, pela eq. (2.3). Através de uma análise de regressão exponencial com os dados de campo, calcula-se o coeficiente de biodegradação por meio da eq. (2.24), a partir do melhor coeficiente de determinação (R^2), conforme Wiedemeier (1998).

2.3.2 Método Buscheck e Alcantar

Buscheck e Alcantar (1995) estabeleceram uma relação que permitiu o cálculo do coeficiente de biodegradação de primeira ordem para plumas em estado estacionário ($\frac{dx}{dt} = 0$). Isto significa que a pluma não está se expandindo ou contraindo e a eq. (2.1) passa a uma equação diferencial simples em função do coeficiente de biodegradação, abordado pela eq. (2.25). Conforme o método anterior, esse método é aplicado à linha central da pluma e não considera a dispersão vertical.

O método Buscheck e Alcantar é baseado na solução analítica do modelo unidimensional de transporte do contaminante no estado estacionário, incluindo a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação. O coeficiente de biodegradação (λ) é dado pela equação abaixo:

$$\lambda = \frac{v_c}{4\alpha_x} \left(\left[\left(1 + 2\alpha_x \left(\frac{k}{v_x} \right) \right)^2 - 1 \right] \right) \quad \text{eq. (2.27)}$$

onde λ é o coeficiente de biodegradação de primeira ordem (T^{-1}), v_c é a velocidade de retardo (ML^{-1}) na direção x , α_x é a dispersividade longitudinal, k é o coeficiente de decaimento, v_x é a velocidade da água subterrânea (WIEDEMEIER et al., 1998). O coeficiente de decaimento (k) incorpora a biodegradação, a sorção e a diluição. Considera-se que a concentração do contaminante tende a diminuir exponencialmente ao longo da linha central da pluma com o aumento da distância da fonte.

2.3.3 Método do Fluxo de Massa

O método do fluxo de massa pode ser utilizado para determinar a quantidade de massa dos contaminantes que está sendo fornecida da fonte à água subterrânea. O fluxo de massa total de um contaminante numa seção transversal de uma pluma de contaminação pode ser definido como a quantidade de massa por unidade de tempo (MT^{-1}) que se move através de uma seção de controle, conforme equação abaixo:

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot q \quad \text{eq. (2.28)}$$

onde F_i é o fluxo de massa na seção transversal x (MT^{-1}), C_i é a concentração do contaminante na seção transversal i (ML^{-3}), A_i é a área da seção transversal i (L^2), q é a velocidade de Darcy (LT^{-1}) e i é a posição do ponto onde a concentração foi amostrada (API, 2003, apud SCHNEIDER, 2005).

Para o modelo de biodegradação de primeira ordem, pode-se descrever o fluxo de massa em função do coeficiente de biodegradação por meio da equação abaixo:

$$F_x = F_o e^{-\lambda \Delta t} \quad \text{eq. (2.29)}$$

onde F_x é o fluxo de massa total para a seção transversal na distância x (MT^{-1}), F_o é o fluxo de massa total na fonte (MT^{-1}), λ é o coeficiente de biodegradação de primeira ordem (T^{-1}), Δt é o tempo de residência (T), o qual corresponde à distância (entre duas seções transversais) dividida pela velocidade de fluxo da água subterrânea ($\Delta t = \frac{\Delta x}{v_c}$).

A área de influência de cada profundidade amostrada é determinada pelos polígonos de Thiessen (BORDEN et al., 1997a), conforme Figura 3.3. Segundo esses autores, o método permite eliminar os efeitos de dispersão vertical e transversal, sem necessidade de um padrão interno para a correção da concentração como foi apresentado no item 2.3.1. A grande vantagem desse método é a utilização de um maior número de dados para a obtenção do coeficiente de biodegradação e não apenas dos poços da linha central da pluma.

2.3.4 Modelo Matemático *Bioscreen*

O sistema de suporte de decisão de atenuação natural – modelo *Bioscreen* – baseia-se no modelo analítico de transporte de solutos de Domenico (EPA, 1996). Esse modelo considera uma fonte de contaminação plana e vertical que se infiltra totalmente no escoamento subterrâneo como modo de simular a liberação de compostos orgânicos na água subterrânea em movimento.

Adicionalmente, a solução de Domenico leva em consideração os efeitos do transporte por advecção, dispersão, sorção e decaimento de primeira ordem. É um modelo simplificado que simula a remediação dos efeitos produzidos pela dissolução de hidrocarbonetos em áreas com derramamento de combustível. O modelo é capaz de simular a biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias. O programa, construído sob forma de planilha do *Microsoft Excel*, foi desenvolvido pela Divisão de Transferência Tecnológica do *Air Force Center for Environmental Excellence* (AFCEE) da Força Aérea dos Estados Unidos da América.

Schneider (2001) determinou os coeficientes de biodegradação para o experimento da Ressacada utilizando a técnica de Buscheck e Alcantar, o método da correção para o traçador (brometo), o método do fluxo de massa e o programa *Bioscreen* (Tabela 2.2), considerando os dados até 23 meses após a contaminação. No caso do fluxo de massa, foi considerada a velocidade de Darcy de $0,56 \text{ m ano}^{-1}$ (SCHNEIDER, 2001), obtida multiplicando-se o gradiente hidráulico médio na área experimental ($0,018 \text{ m m}^{-1}$) pela condutividade hidráulica do meio ($1 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$) e as áreas de influência foram aquelas apresentadas na Figura 3.3.

Tabela 2.2: Coeficientes de Biodegradação

Contaminante	Coeficiente de Biodegradação (primeira ordem) – Unidade: ano^{-1}			
	Método do Traçador	Buscheck e Alcantar	Método do fluxo de massa	Bioscreen
Benzeno	1,57	1,75	2,22	0,69
Tolueno	2,37	2,63	2,95	0,99
Etilbenzeno	1,68	1,72	2,99	0,58
Xilenos	1,72	1,75	2,48	0,58
Etanol	x	2,37	3,29	1,15

Fonte: Schneider (2001)

Fernandes (2002), utilizando o modelo matemático *Bioscreen* avaliou as plumas de contaminação dos compostos BTEX e etanol, obtendo os seguintes coeficientes de biodegradação de primeira ordem para o etanol, $2,77 \text{ ano}^{-1}$; para o tolueno, $0,58 \text{ ano}^{-1}$; para os xilenos, $0,58 \text{ ano}^{-1}$;

para o benzeno, $0,53 \text{ ano}^{-1}$ e para o etilbenzeno, $0,53 \text{ ano}^{-1}$. As diferenças obtidas por Schneider (2001) e Fernandes (2002) nos resultados obtidos para os coeficientes de biodegradação, por meio do modelo matemático *Bioscreen*, podem ser atribuídas ao período considerado para a avaliação do processo, 23 (SCHNEIDER, 2001) e 32 (FERNANDES, 2002) meses após a contaminação, respectivamente. Aos 32 meses, o etanol já havia se esgotado, e, portanto, o coeficiente de biodegradação calculado nesse período ($2,77 \text{ anos}^{-1}$) foi mais elevado que aos 23 meses ($1,15 \text{ ano}^{-1}$).

Utilizando o fluxo de massa para o cálculo dos coeficientes de biodegradação na intemperização dos hidrocarbonetos na fonte de contaminação, Schneider (2005) obteve 50, 128, 221 e 190 ano^{-1} pra o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

A análise da biodegradação pelos métodos supracitados depende da precisão da influência dos efeitos da velocidade do fluxo da água subterrânea, da sorção, da dispersão, isto é, da separação dos processos microbianos dos abióticos e está sujeita a diversas incertezas (CHAPELLE, 1996b). Além disso, são métodos que consideram somente os dados de concentração da linha central da pluma, com exceção do método do fluxo de massa. Por último, segundo Nyer et. (1998), são métodos baseados em concentrações, os quais são menos efetivos que aqueles baseados no cálculo da massa total.

2.3.5 Interpoladores Espaciais

A motivação para o uso de interpoladores espaciais é justificada pela busca de métodos que não dependam da precisão do cálculo das variáveis hidrodinâmicas supramencionadas, que utilizem o maior número de dados de campo possível e que se baseiem no cálculo da massa total. Segundo o relatório (SULLIVAN e ARMSTRONG, 2000) do Programa de Verificação de Tecnologias Ambientais (ETV), criado pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), são utilizados

comumente três interpoladores espaciais para a análise ambiental: o vizinho mais próximo, o inverso da distância ponderada e a krigagem.

Reed et al. (2004) comparam diversos métodos de interpolação para representação da distribuição espacial de plumas de contaminação não estacionárias. O estudo de caso abordou a contaminação de uma pluma de percloroetileno (PCE) e consideraram, dentre os métodos de interpolação, a krigagem ordinária, a krigagem por quantis e o inverso da distância ponderada, sendo que a krigagem por quantis foi o método que apresentou o menor erro quadrático (RMSE) e tem a vantagem adicional de ser um método não paramétrico (independente da distribuição dos dados).

Segundo Chica-Olmo e Luque-Epinar (2002), nas ciências ambientais, a importância da estimativa da distribuição espacial de um determinado contaminante não se encontra necessariamente em se quantificar o valor de sua concentração em determinado local, mas sim determinar se sua concentração ultrapassou ou não o limite de risco para o mesmo. Esses autores analisaram dois métodos, um paramétrico e outro não paramétrico para representar a distribuição espacial, por meio de níveis de corte. A krigagem indicativa foi o método não paramétrico estudado, o qual vem sendo largamente aceito na análise de problemas ambientais tais como contaminações de solo e água.

Hu et al. (2005), analisando a contaminação por nitrato das águas subterrâneas na zona rural do norte da China, onde a água é utilizada para consumo humano, aplicaram a krigagem ordinária para mapear a concentração desse composto químico na região e a krigagem indicativa para determinar os locais onde a concentração era superior àquela permitida legalmente para o consumo humano.

Smith e Williams (1996) estudaram a krigagem indicativa como metodologia para avaliação de risco em locais contaminados com metais pesados. Segundo os autores, é possível estabelecer

estratégias para remediação considerando o grau, o custo da remediação e o risco do erro na classificação de área contaminada e não contaminada a partir desse método de interpolação.

Quanto ao uso da interpolação espacial para o cálculo da massa, Cooper e Istok (1988 a,b,c) apresentaram a aplicação da krigagem ordinária para a análise de compostos orgânicos voláteis, ferro, manganês, entre outros.

Assim, como este trabalho fez uso dos interpoladores espaciais para o cálculo da massa e mapas de distribuição espacial, a seguir, é apresentada uma revisão bibliográfica dos métodos de interpolação.

Conceitos Fundamentais sobre Métodos de Interpolação

Interpolação é um procedimento de estimação do valor de um atributo em locais não amostrados a partir de pontos amostrados na mesma área ou região. Segundo Burrough (1986), os métodos de interpolação podem ser caracterizados como globais ou locais; determinísticos ou estocásticos; exatos ou aproximados e de transição gradual ou abrupta.

Os interpoladores globais determinam uma função que é aplicada em toda a região a ser interpolada. Uma alteração num valor de entrada afeta todo o mapa da superfície. Enquanto que interpoladores locais aplicam algoritmos repetidamente a subconjuntos de pontos próximos do conjunto total de pontos considerados e uma alteração num valor de entrada afeta apenas o resultado localmente.

Os interpoladores estocásticos (ou probabilísticos) incorporam o conceito de aleatoriedade, isto é, cada variável é caracterizada por uma determinada distribuição de probabilidades. Se essa distribuição não variar ao longo do tempo, trata-se de um processo estacionário. Os métodos geoestatísticos são modelos estatísticos probabilísticos que incluem a autocorrelação espacial, a qual expressa a similaridade entre as amostras medidas em relação à distância e à direção. Por outro

lado, os interpoladores determinísticos não usam quaisquer elementos da teoria da probabilidade e com isso não é possível estimar os valores desconhecidos, nem fazer uma avaliação da qualidade da estimativa para intervalos de confiança estabelecidos. Eles exigem um conhecimento aprofundado do fenômeno à priori e uma descrição quantitativa do mesmo. Os métodos determinísticos são baseados diretamente nos dados medidos na vizinhança e/ou fórmulas matemáticas aplicadas a estes mesmos valores.

A interpolação exata respeita os dados dos pontos os quais ela é baseada e a superfície passa por meio de todos os pontos cujos valores são conhecidos, tendo resíduos nulos. Enquanto interpoladores aproximados são usados quando existe alguma incerteza sobre as superfícies de valores e se baseiam na hipótese de que, em muitos conjuntos de dados, existem tendências globais, com variações suaves, e simultaneamente flutuações locais, que variam rapidamente produzindo incerteza (erro) nos dados amostrados (DAVIS, 1975). Os interpoladores aproximados apresentam resíduos entre a superfície gerada e os valores originais. Por último, os interpoladores produzem superfícies que podem variar de forma gradual ou abrupta.

Interpolação Polinomial

A interpolação polinomial (Superfície/Tendência) é classificada como um método global, estocástico, de transição gradual e aproximado. A superfície é aproximada pelo ajuste de um polinômio aos dados pontuais, por meio de uma regressão múltipla dos valores do atributo em função da localização geográfica. O polinômio é então usado para estimar valores de pontos numa malha regular num dado local. O atributo Z^* , numa dada posição (X, Y) na superfície, é obtido pela equação de Z^* em função de X e Y . O ajuste é incrementado pela adição de termos de ordem superior à equação polinomial após o ajuste da superfície aos dados amostrados, segundo o grau desejado. Após a solução das equações, com a determinação dos coeficientes, as mesmas são

utilizadas para o cálculo de Z^* para qualquer valor de X e Y . Abaixo estão as equações polinomiais representadas até a terceira ordem.

Superfície de primeira ordem:

$$Z^* = a + bX + cY \quad \text{eq. (2.30)}$$

Superfície de segunda ordem:

$$Z^* = a + bX + cY + dX^2 + eXY + fY^2 \quad \text{eq. (2.31)}$$

Superfície de terceira ordem:

$$Z^* = a + bX + cY + dX^2 + eXY + fY^2 + gX^3 + hX^2Y + iXY^2 + jY^3 \quad \text{eq. (2.32)}$$

onde Z^* é o valor estimado de Z^*_i para o nó da grade (variável dependente); X e Y são as coordenadas X_i e Y_i (variáveis independentes) e a, b, \dots, j são os coeficientes que proporcionam o melhor ajuste aos dados amostrados (LANDIM, 2001).

Entre as vantagens da regressão polinomial, podem ser destacadas as fáceis definições de parâmetros e a estimativa de valores acima e abaixo dos amostrados. Na utilização da regressão polinomial, o número de pontos amostrados deve ser sempre maior que o número de coeficientes da respectiva ordem do polinômio.

Método da Distância Ponderada

Distância ponderada é um interpolador local, determinístico, de transição gradual e exato. O algoritmo do inverso ponderado da distância calcula estimativas de valores desconhecidos dependendo de valores vizinhos. A distância atua como o peso, e, o expoente permite ajustamentos a esse peso, sendo que maiores expoentes significam aumentar a influência do valor vizinho conhecido.

$$\hat{Z} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^p} z_i}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^p}} \quad \text{eq. (2.33)}$$

onde \hat{Z} é o valor interpolado, d_i é a distância do nó da grade a um dado ponto conhecido i , z_i é o valor do ponto conhecido i , p é o expoente de ponderação da distância e n é o número de pontos amostrados para interpolar cada nó. O valor do expoente (p) interfere nos dados estimados. Se ele for igual a dois, trata-se do inverso do quadrado da distância, se for igual a zero, têm-se estimativas de média móvel, se os expoentes forem baixos (0-2) anomalias locais serão destacadas e se os expoentes forem altos (3-5) as anomalias locais serão suavizadas (MILNE, 1968).

Método das Mínimas Curvaturas

É um interpolador local, determinístico, de transição gradual e exato. Por meio de polinômios, é criada uma superfície que minimiza a curvatura da mesma, resultando numa superfície suavizada. São necessários quatro passos para que a malha final seja gerada: primeiramente, uma regressão de mínimos quadrados é ajustada às observações; em segundo lugar, os resíduos são calculados em relação aos valores originais; em terceiro lugar, o modelo de curvatura mínima é usado para interpolar os resíduos nos nós da malha de observação; por último, os valores do modelo de regressão localizados nos nós da malha são adicionados aos resíduos interpolados, obtendo-se então a superfície final. O algoritmo de curvatura mínima gera uma superfície que interpola todas as observações disponíveis por meio da solução da equação diferencial com tensão (CARVALHO, 2002):

$$(1 - T_i) \nabla^2 (\nabla^2 Z) - T_i \nabla^2 Z = 0 \quad \text{eq. (2.34)}$$

com três conjuntos de condições limites, duas nas extremidades, abaixo discriminadas:

$$(1 - T_i) \partial^2 Z / \partial n^2 + T_i \partial Z / \partial n = 0 \quad \text{eq. (2.35)}$$

e

$$\partial(\nabla^2) / \partial n = 0 \quad \text{eq. (2.36)}$$

e uma condição limite nos cantos, a saber:

$$\partial^2 Z / \partial x \partial y = 0 \quad \text{eq. (2.37)}$$

onde ∇^2 é o operador de Laplace, n é a fronteira normal, T é a tensão que varia de 0 a 1 e Z , as observações.

A solução é forçada a assumir o valor da observação no ponto de observação e a equação é resolvida numericamente, fornecendo, então, a solução do problema, que consiste em definir um conjunto de valores, em pontos de uma malha regular, para que um valor do ponto da malha tenda a um valor observado, se a posição da observação também tender àquela do ponto da malha. As propriedades de suavização seguem do método de deduzir as equações diferenciais. Cada elemento da malha é calculado até que sucessivas mudanças em seu valor sejam menores que um erro máximo absoluto fixado, ou um número máximo de iterações fixado.

Krigagem Ordinária

É um interpolador local, estocástico, exato e de transição gradual, o qual está fundamentado na teoria das variáveis regionalizadas, cujos valores dependem da localização espacial com características intermédias entre as variáveis puramente aleatórias e as variáveis determinísticas. A teoria das variáveis regionalizadas pressupõe que a alteração de uma variável pode ser expressa pela soma de três componentes (BURROUGH, 1986): a) uma componente estrutural, associada a um valor médio constante ou a uma tendência constante; b) uma componente aleatória, espacialmente correlacionada; e c) um ruído aleatório ou erro residual.

Se \mathbf{x} representa uma posição em uma, duas ou três dimensões, então o valor da variável Z , em \mathbf{x} , é dada por (BURROUGH, 1986):

$$Z(\mathbf{x}) = m(\mathbf{x}) + \varepsilon'(\mathbf{x}) + \varepsilon''(\mathbf{x}) \quad \text{eq. (2.38)}$$

onde $m(\mathbf{x})$ é uma função determinística que descreve a componente estrutural de Z em \mathbf{x} ; $\varepsilon'(\mathbf{x})$ é um termo estocástico, que varia localmente e depende espacialmente de $m(\mathbf{x})$ e $\varepsilon''(\mathbf{x})$ é um ruído aleatório não correlacionado, com distribuição normal com média zero e variância σ^2 .

Ao se considerar, por exemplo, o teor de um contaminante $z(\mathbf{x}_1)$ num determinado ponto particular \mathbf{x}_1 de um aquífero, o teor pode ser considerado como uma realização particular de uma determinada variável aleatória $Z(\mathbf{x}_1)$ definida no ponto \mathbf{x}_1 . O conjunto de teores $z(\mathbf{x})$ para todos os pontos \mathbf{x} do aquífero (variável regionalizada), pode ser considerado como uma realização particular de um conjunto de variáveis aleatórias $\{Z(\mathbf{x}), \mathbf{x} \in \text{aquífero}\}$.

A krigagem leva em consideração as características de autocorrelação espacial de variáveis regionalizadas e utiliza distâncias ponderadas e estimação por médias móveis pela qual os pesos adequados são obtidos a partir de um variograma. A estimativa por krigagem é reconhecida como a melhor estimativa linear e não tendenciosa (BLUE = *best, linear, unbiased estimate*), devido às seguintes características: as estimativas são feitas a partir de uma combinação linear de dados, o método tem por meta que o erro residual médio seja igual a zero e o método minimiza a variância dos erros (STURARO e LANDIM, 1995).

Dentre as vantagens da krigagem encontram-se o fato de não haver exigências para a distribuição dos dados (normalidade da função), de fornecer um interpolador exato, isto é, o valor estimado no nó da célula é exatamente igual ao valor observado naquele ponto, e evitar a ponderação arbitrária dos pontos amostrados (LANDIM, 2000). Segundo Kitanidis (1997), a maior vantagem da krigagem em relação a outros métodos de interpolação é a sua flexibilidade. Os pesos não são aplicados baseados em regras arbitrárias que podem ser aplicadas em alguns casos, mas em outros não, mas na variabilidade em função do espaço, utilizando o variograma experimental para determinar os pesos apropriados. Ele exemplifica a sua constatação por meio dos polígonos de Thiessen, os quais aplicam o mesmo peso para todos os dados, independentemente da maior ou

menor variabilidade da função no espaço.

Entre as desvantagens do uso da krigagem podem ser citados: o aspecto trabalhoso para obtenção dos diversos variogramas para cada função, a sensibilidade a valores extremos, e, dependendo do tamanho da amostragem ou dos erros analíticos existentes, a impossibilidade de construção de um variograma adequado à variação espacial da função analisada (LANDIM, 2000).

A krigagem é um método geoestatístico que começou sendo utilizado na geologia, mas hoje tem sido aplicado em outras áreas. Sophocleous (1982) utilizou a teoria das variáveis regionalizadas para otimizar o programa de monitoramento das águas subterrâneas do Kansas (USA); Kitanidis (1996) utilizou a krigagem para o estudo da distribuição espacial do tricloroetileno num aquífero arenoso (USA) e Semprini (1995) investigou a transformação anaeróbia de hidrocarbonetos alifáticos clorados em um aquífero arenoso baseado na distribuição espacial dos compostos químicos envolvidos na biodegradação.

O procedimento para utilização da geoestatística na estimativa de variáveis, é basicamente realizado em duas etapas: cálculo do variograma experimental com o ajuste ao modelo teórico e o processo de estimativa por meio da krigagem.

Variograma

O variograma é uma ferramenta básica de suporte às técnicas de krigagem, que permite representar quantitativamente a variação de um fenômeno regionalizado no espaço. Na Figura 2.4 estão representadas duas variáveis regionalizadas, X e Y , onde $X = Z(\mathbf{x})$ e $Y = Z(\mathbf{x}+\mathbf{h})$. Neste caso, referem-se ao mesmo atributo (por exemplo, o teor de metano no aquífero) medido em duas posições diferentes, conforme ilustra a figura citada, onde \mathbf{x} denota uma posição em duas dimensões, com componentes (x_i, y_i) , e \mathbf{h} um vetor distância (módulo e direção) que separa os pontos.

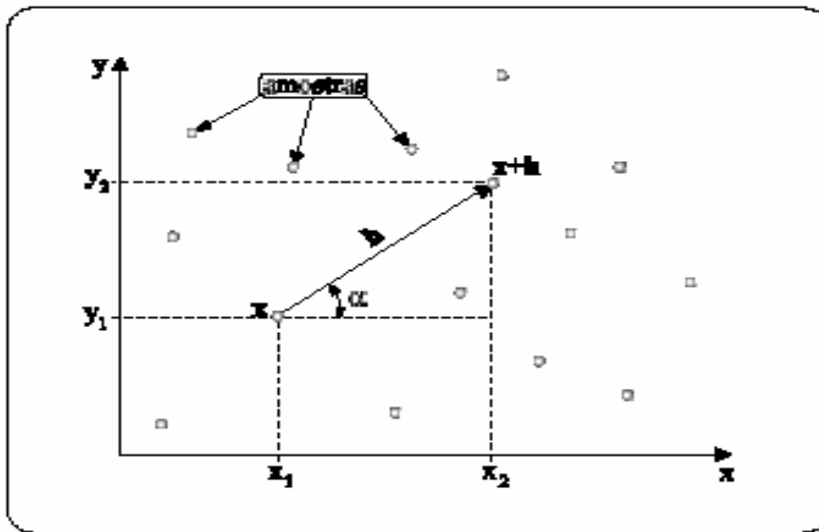


Figura 2.4 - Variáveis Regionalizadas
Fonte: Camargo, 2004.

O nível de dependência entre essas duas variáveis regionalizadas, X e Y, pode ser estimado por um variograma por meio de uma amostra $z(\mathbf{x}_i)$, $i=1, 2, \dots, n$, por:

$$\hat{2\gamma}(h) = \frac{1}{N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(\mathbf{x}_i) - z(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})]^2 \quad \text{eq. (2.39)}$$

onde $\hat{2\gamma}(h)$ é o variograma estimado; $N(\mathbf{h})$ é o número de pares de valores medidos, $z(\mathbf{x}_i)$ e $z(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})$, separados por um vetor distância \mathbf{h} ; $z(\mathbf{x}_i)$ e $z(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})$ são valores da i -ésima observação da variável regionalizada, coletados nos pontos \mathbf{x}_i e $\mathbf{x}_i + \mathbf{h}$ ($i = 1, \dots, n$), separados pelo vetor \mathbf{h} .

A expressão semivariograma é relativa à metade da variância, refere-se à metade da eq. (2.39). A Figura 2.5 ilustra um semivariograma experimental com características muito próximas do ideal. É presumido que observações mais próximas geograficamente tenham um comportamento mais semelhante entre si do que aquelas separadas por maiores distâncias. Desta maneira, é esperado que $\gamma(\mathbf{h})$ aumente com a distância \mathbf{h} .

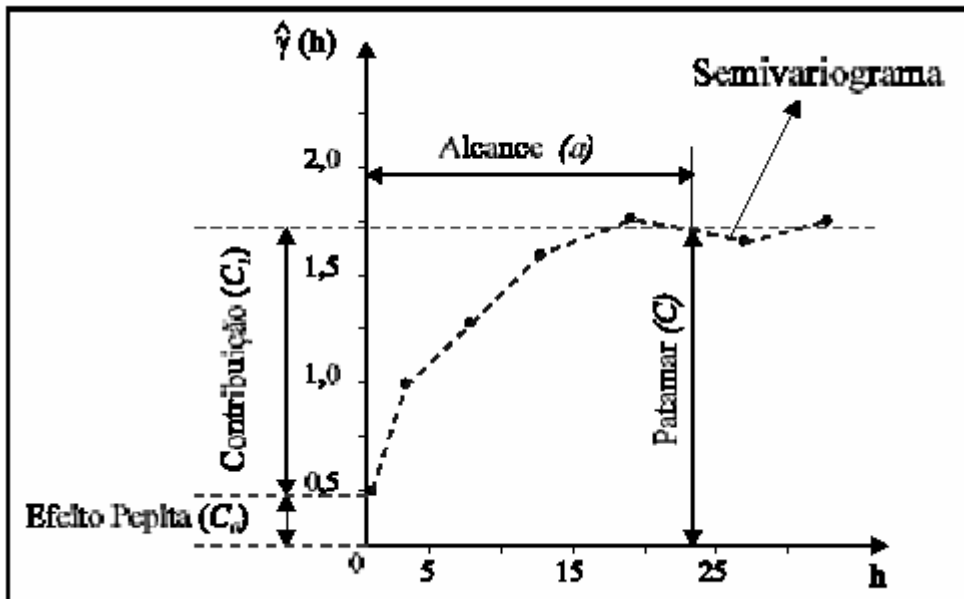


Figura 2.5 – Semivariograma
 Fonte: Camargo, 2004

Os parâmetros do semivariograma (Figura 2.5) estão abaixo discriminados:

- *Alcance (a)* é a distância a partir da qual os valores passam a ser independentes. Em outras palavras, o alcance reflete o grau de homogeneização entre os valores, ou seja, quanto maior for o alcance maior será a homogeneidade entre os valores. Nesse sentido, o variograma dá um significado preciso da noção tradicional de zona de influência. O alcance separa o campo estruturado (valores correlacionados) do campo aleatório (valores independentes);

- *Patamar (C)* é o valor do semivariograma correspondente a seu *alcance (a)*. Deste ponto em diante, considera-se que não existe mais dependência espacial entre os valores, porque a variância da diferença entre pares de valores ($\text{Var}(Z(\mathbf{x}) - Z(\mathbf{x}+\mathbf{h}))$) não varia com a distância.

- *Efeito Pepita (C₀)* é o valor da função variograma na origem ($\mathbf{h}=0$), que idealmente, seria $\gamma(\mathbf{0})=0$. Entretanto, na prática, à medida que \mathbf{h} tende para 0 (zero), $\gamma(\mathbf{h})$ se aproxima de um valor positivo chamado Efeito Pepita (C_0), que revela a descontinuidade do semivariograma para distâncias menores do que a menor distância encontrada entre os valores observados. Parte desta descontinuidade pode ser também devida a erros de medição, porém é impossível quantificar se a

maior contribuição provém dos erros de medição ou da variabilidade de pequena escala não captada pela amostragem. O efeito pepita também é chamado de variância aleatória;

- *Contribuição (C_1)* é a diferença entre o patamar (C) e o Efeito Pepita (C_0).

A condição determinante para o uso da krigagem é a relação de dependência espacial das variáveis em estudo. Se o efeito pepita for menor ou igual a 25% do patamar, a dependência espacial é forte, se estiver entre 25% e 75%, a dependência é moderada e se o efeito pepita for maior ou igual a 75% do patamar, a dependência é fraca (GUIMARÃES, 2004).

Anisotropia e Limites de tolerância

Como \mathbf{h} é um vetor, conseqüentemente o semivariograma depende da magnitude e da direção de \mathbf{h} . Quando o semivariograma é idêntico para qualquer direção de \mathbf{h} , ele é chamado de isotrópico e quando o semivariograma apresenta os parâmetros C , C_0 , a e/ou modelo diferenciado, dependendo da direção de \mathbf{h} , ele é chamado anisotrópico (LANDIM, 2003). Como não foi encontrada anisotropia nos dados de campo analisados, esse tema não foi mais aprofundado.

Modelos Teóricos

O gráfico do semivariograma experimental é sempre ajustado a um modelo teórico. O procedimento de ajuste não é direto e automático, como no caso de uma regressão, por exemplo, mas sim interativo, pois nesse processo o intérprete faz um primeiro ajuste e verifica a adequação do modelo teórico. Dependendo do ajuste obtido, o intérprete pode ou não redefinir o modelo, até obter um que seja considerado satisfatório.

Os modelos isotrópicos (sem anisotropia) estão divididos em dois tipos: modelos com patamar e modelos sem patamar. Modelos do segundo tipo não atingem o patamar, e continuam aumentando enquanto a distância aumenta. Tais modelos são utilizados para representar fenômenos

que possuem capacidade infinita de dispersão e presença de tendência. Os modelos mais utilizados com patamar são: modelo esférico (Sph), modelo exponencial (Exp) e modelo gaussiano (Gau).

A Figura 2.6 apresenta semivariogramas experimentais com efeito pepita (C_0) maior que zero e valores de patamar (C) maiores que a unidade, para os modelos exponencial, esférico e gaussiano.

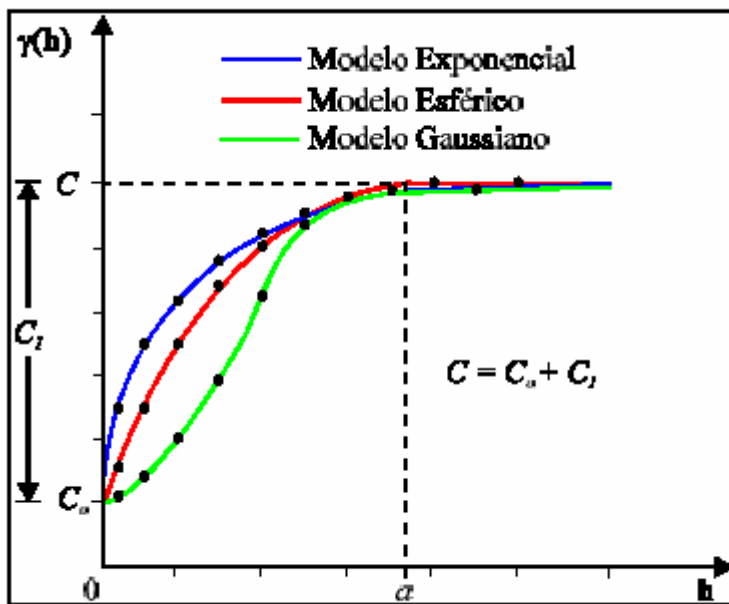


Figura 2.6 - Modelo teóricos com efeito pepita maior que zero
Fonte: Camargo, 2004.

Sendo a o alcance, h a distância entre os valores, C_0 o efeito pepita e $C_0 + C_1$ é o patamar, abaixo são apresentados modelos com patamar:

Modelo esférico de Semivariograma

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0, & |h|=0 \\ C_0+C_1 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{|h|}{a} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{|h|}{a} \right)^3 \right] = C_0+C_1(\text{Sph}\{|h|\}), & 0 < |h| \leq a \\ C_0+C_1, & |h| > a, \end{cases} \quad \text{eq. (2.40)}$$

$$\text{onde Sph}\{|h|\} = \left[\frac{3}{2} \left(\frac{|h|}{a} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{|h|}{a} \right)^3 \right]$$

Modelo Exponencial de Semivariograma

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0, & |h|=0 \\ C_0+C_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{|h|}{a}\right) \right] = C_0+C_1(\text{Exp}\{|h|\}), & |h| \neq 0, \end{cases} \quad \text{eq. (2.41)}$$

$$\text{onde Exp}\{|h|\} = \left[1 - \exp\left(-\frac{|h|}{a}\right) \right]$$

Modelo Gaussiano de Semivariograma

$$\gamma(h) = \begin{cases} 0, & |h|=0 \\ C_0+C_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{|h|^2}{a}\right) \right] = C_0+C_1(\text{Gau}\{|h|\}), & |h| \neq 0 \end{cases} \quad \text{eq. (2.42)}$$

$$\text{onde Gau}\{|h|\} = \left[1 - \exp\left(-\frac{|h|^2}{a}\right) \right]$$

(CAMARGO, 2004)

Os modelos com anisotropia não foram considerados, dada a inexistência da mesma para os dados de campo estudados. A consistência dos pontos do variograma experimental depende exclusivamente do número de pares de valores amostrais. Alguns autores recomendam que sejam utilizados pelo menos 100 pontos amostrais, ainda que bons resultados de ajuste de semivariogramas possam ser obtidos a partir de 45 pontos de amostragem (GUIMARÃES, 2004).

Validação Cruzada

Como visto anteriormente, a análise do semivariograma compreende o levantamento do semivariograma experimental e posteriormente o ajuste a uma família de modelos teóricos. Em toda esta seqüência, existe sempre um certo grau de incerteza sobre os parâmetros ajustados aos modelos. Esta incerteza é o erro da estimativa. Ele pode ser obtido por meio do procedimento chamado validação cruzada do modelo. Resumidamente, remove-se um dado do conjunto de dados amostrais e, usando-se um estimador e uma função ponderada relacionada com a distância, o valor retirado é estimado a partir das amostras remanescentes. O erro da estimação pode ser calculado pela diferença entre o valor real e o estimado, sendo repetido para cada local amostrado. Antes de executar a krigagem, é recomendável verificar os resultados da validação cruzada. Problemas óbvios podem ser identificados com os parâmetros de entrada (por exemplo, a especificação do semivariograma) ou com os dados (por exemplo, valores anômalos, ou "outliers").

Interpolador da Krigagem

O interpolador geoestatístico, conhecido como krigagem, apresenta a seguinte seqüência de cálculos, segundo Thompson (1992):

$$[A]^{-1}[b] = [\lambda] \quad \text{eq. (2.43)}$$

onde $[A]^{-1}$ é a matriz inversa de semivariância entre as localidades da vizinhança de um ponto, determinada pelo modelo de semivariograma com base nas distâncias euclidianas entre as localidades; $[b]$ é a matriz de semivariância entre as localidades vizinhas (com a variável estimada) e o ponto para o qual a variável será interpolada, também determinado pelo modelo de semivariograma, com base nas distâncias entre as localidades vizinhas e o ponto a ser interpolado e $[\lambda]$ é a matriz de pesos de krigagem.

$$X_p = \sum_{i=1}^n \lambda_i X_i \quad \text{eq. (2.44)}$$

onde X_p é variável interpolada; λ_i é o peso da i -ésima localidade vizinha; X_i é o valor da variável para a i -ésima localidade e n é o número de localidades vizinhas empregadas para interpolação do ponto.

Krigagem indicativa

Na krigagem indicativa, o enfoque passa a ser, não estimar um determinado valor, como na krigagem ordinária, mas sim definir áreas com maior ou menor probabilidade que um determinado evento ocorra. A krigagem indicativa consiste basicamente na aplicação da krigagem ordinária para a variável transformada, ou seja, a variável resultante da aplicação da função não linear $f(z) = 0$ ou 1 .

O conceito inicial foi apresentado por Journel (1983) como uma proposta para construir uma função de distribuição de probabilidades acumuladas para a estimativa de distribuições espaciais. No processo básico da krigagem, a estimativa é feita para determinar um valor médio em um local não amostrado. Pode-se, porém, também fazer estimativas baseadas em valores que se situam abaixo ou acima de um determinado nível de corte. Este procedimento, estabelecido para vários níveis de corte (percentis, decis e/ou quartis, por exemplo) de uma distribuição acumulada, conduzirá a uma estimativa de vários valores dessa distribuição em determinado local, cuja função

pode ser ajustada.

Segundo a metodologia geoestatística, os valores de um determinado atributo num determinado ponto do espaço \mathbf{x} podem ser considerados como uma realização de uma variável aleatória, descrita como $Z(\mathbf{x})$. No ponto \mathbf{x} , portanto, $Z(\mathbf{x})$ pode assumir diferentes valores para o atributo considerado, com cada valor associado a uma determinada probabilidade. Desse modo, uma variável aleatória (contínua ou discreta, depois de ordenada) pode ser caracterizada pela sua função de distribuição acumulada condicionada, isto é, uma função de distribuição acumulada condicionada aos n dados amostrados.

Para se atingir estes objetivos, o primeiro passo é transformar os dados originais em indicadores, isto é, transformar os valores que estão acima de um determinado nível de corte no número um (1), e aqueles que estão abaixo, no número zero (0) (LANDIM, 2003):

$$i_j(v_c) = \begin{cases} 1 & \text{se } v_j \geq v_c \\ 0 & \text{se } v_j < v_c, \end{cases} \quad \text{eq. (2.45)}$$

onde v_c é o nível de corte, v_j é o nível observado e i_j são os indicadores.

A frequência acumulada de valores observados, para valores abaixo do nível de corte, pode ser expressa pela eq. (2.46):

$$F(v_c) = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n i_j(v_c) \quad \text{eq. (2.46)}$$

Da mesma forma, a proporção de valores abaixo do nível de corte pode ser considerada como a média ponderada dos indicadores, situados na vizinha dos locais avaliados é dada pela eq. (2.47):

$$\hat{F}(v_c) = \sum_{j=1}^n w_j i_j(v_c) \quad \text{eq. (2.47)}$$

onde w_j são os pesos, cuja a soma deve ser 1 pela condição de não viés; i_j são os indicadores e v_c , o

nível de corte (LANDIM, 2003).

Em seguida, são calculados os semivariogramas experimentais indicativos para determinados níveis de corte e estabelecidos os modelos variográficos para os mesmos. Os semivariogramas indicativos podem ser estimados pela função abaixo:

$$\gamma_i(h, v_c) = \frac{1}{2N_h} \sum_{i=1}^{N_h} [i(x+h, v_c) - i(x, v_c)]^2, \quad \text{eq. (2.48)}$$

onde h é o passo (lag) básico, v_c é o nível de corte e N é o número de pares.

Efetuada-se a krigagem ordinária pontual sobre os valores transformados, obtém-se a probabilidade de $v_c < v_i$. À medida que se incrementa v_c , obter-se-ão estimativas da função de distribuição de probabilidade acumulada, assim expressa:

$$F\left(v; \frac{v_c}{n}\right) = E\left[\frac{i(v; v_c)}{n}\right] \quad \text{eq. (2.49)}$$

Definidas as funções da distribuição acumulada, pode-se, portanto, obter qualquer intervalo probabilístico da variável, ou seja:

$$F(v_j) - F(v_i), \text{ onde } v_j > v_c \quad \text{eq. (2.50)}$$

Outra aplicação da krigagem idicativa foi apresentada por Sturaro e Landim (1995) para a análise de fenômenos espaciais simultâneos. Supondo que dois eventos (X_1 e X_2) são independentes, os autores aplicaram a regra multiplicativa de probabilidades, discriminada abaixo, para obtenção de um mapa geoaplicado:

$$P(X_1 \geq v_c) \times P(X_2 \geq v_c) \quad \text{eq. (2.51)}$$

onde v_c representa os valores de corte de interesse para cada variável. O resultado fornecido é um mapa combinado mostrando as probabilidades de ocorrência de dois eventos simultaneamente.

2.4 Cinética da Biodegradação

2.4.1 Cinética das reações químicas

A cinética química estuda a velocidade das reações, sua variação em função das diferentes

condições do meio e os mecanismos de desenvolvimento das reações. A velocidade de uma reação indica como os reagentes estão sendo consumidos ou os produtos estão sendo formados. As reações cinéticas podem ser expressas quantitativamente pela lei da ação das massas, e, considerando um único reagente, tem-se a seguinte equação:

$$\frac{dC}{dt} = \lambda C^n \quad \text{eq. (2.52)}$$

onde C é a concentração do único reagente, λ é a constante da reação, n é a ordem da reação e t , o tempo.

Segundo Borden et al. (1997b), a biodegradação dos compostos BTEX, analisada como total desses hidrocarbonetos aromáticos, está mais próxima de uma curva de primeira ordem que os compostos individualmente, sendo que o coeficiente de biodegradação resultante é um parâmetro mais apropriado para descrever a atenuação natural que as estimativas individuais.

2.4.2 Modelo de Reação Instantânea ou Receptor limitado de elétrons

O modelo de receptor de elétron limitado, também denominado, modelo de reação instantânea foi proposto pela primeira vez por Borden e Bedient (1986) para simular a biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos de petróleo. Eles observaram que a cinética de biodegradação microbiana era rápida em comparação ao transporte de oxigênio e, que o crescimento microbiano e a utilização de oxigênio e de compostos orgânicos, na subsuperfície, podiam ser simulados como receptor limitado de elétrons ou reação instantânea entre o contaminante orgânico e o oxigênio. O modelo de reação instantânea pressupõe que a taxa de utilização do contaminante e do oxigênio pelo microorganismo é muito elevada e que o tempo requerido para a biodegradação do contaminante é muito pequeno, quase instantâneo, em relação à velocidade de fluxo da água subterrânea. Utilizando o oxigênio como receptor de elétrons, a biodegradação pode ser calculada utilizando a expressão abaixo:

$$\Delta C_R = \frac{-O}{F} \quad \text{eq. (2.53)}$$

onde ΔC_R representa a variação da concentração do contaminante devido à biodegradação, O representa a concentração do oxigênio à montante da fonte de contaminação e F é o fator de utilização (fração de massa) de oxigênio pelo composto biodegradado. Portanto, dividindo-se a concentração do receptor de elétrons à montante da fonte pela razão de massa entre o receptor de elétrons e o contaminante, estima-se a capacidade de biodegradação do aquífero ou capacidade assimilativa.

A eq. (2.53) pode ser reescrita, considerando-se a capacidade assimilativa do aquífero em relação ao oxigênio, conforme a eq. (2.54):

$$CA = F(O_i - O_f) \quad \text{eq. (2.54)}$$

onde CA é a capacidade assimilativa do aquífero na biodegradação de um determinado composto, O_i é a concentração inicial do receptor de elétrons (oxigênio) medida antes da contaminação, O_f é a concentração final do receptor de elétrons (oxigênio) medida após a contaminação e F é a fração de massa que corresponde à quantidade em massa de composto degradado por unidade de oxigênio consumido na reação de oxidação, especificada na Tabela 2.3. É importante destacar que a capacidade assimilativa calculada é aquela que foi usada e não indica a capacidade assimilativa restante para o receptor de elétrons analisado.

2.4.3 Cinética Microbiana

Ao contrário das reações químicas comuns, onde a definição da concentração de reagentes e produtos determina adequadamente a situação do processo, em um fenômeno biológico o agente ativo que promove as alterações observadas é o microorganismo presente. O microorganismo age segundo seu sistema enzimático, cujas enzimas são sintetizadas pelo próprio microorganismo. O

acompanhamento da cinética do crescimento celular, do consumo do substrato limitante e do surgimento do produto é considerado na curva típica, apresentada na Figura 2.7, composta de quatro (4) fases para o caso batelada.

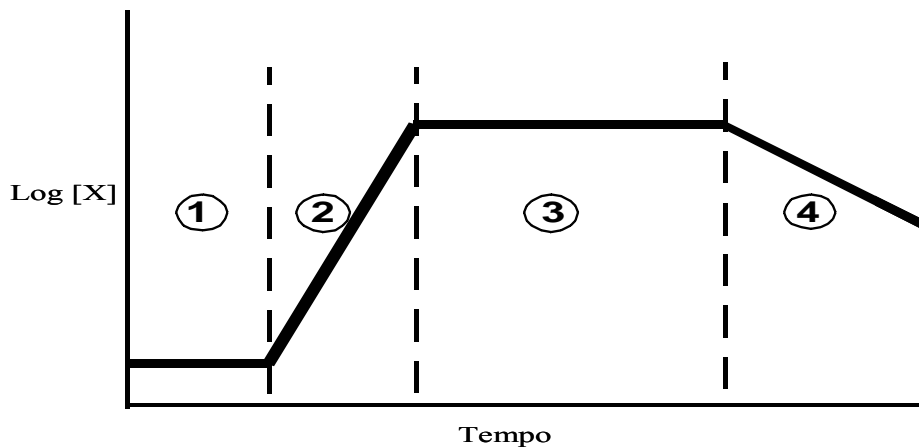


Figura 2.7 - Fases do Crescimento Microbiano
Fonte: Bedient, P.B., 2006.

Define-se como fase “lag” ou adaptação (1) a fase do cultivo na qual a concentração do microorganismo permanece constante, entendendo-se que o microorganismo está rearranjando seu sistema enzimático a fim de iniciar a metabolização do substrato disponível. A duração dessa fase depende do meio e das condições de cultivo empregadas. Assim, quanto mais aclimatado estiver o microorganismo, menor será a duração dessa fase. Concluída a fase de adaptação, inicia-se a proliferação das células cujo comportamento de crescimento é considerado como fase “log” ou fase exponencial (2) e o substrato começa a ser consumido. Devido ao consumo do substrato limitante e o acúmulo do produto da reação no meio, as condições para o desenvolvimento contínuo das células torna-se menos favorável. O comportamento das células passa a fazer parte da fase de desaceleração (2-3), caracterizada pela redução da velocidade de crescimento. A passagem da fase de desaceleração para a fase estacionária (3) é reconhecida por meio do término do substrato limitante e/ou a presença de uma concentração exagerada do produto, provocando um meio tóxico para as células. A última fase é a de declínio (4), onde ocorre uma redução da concentração celular, com a

conseqüente redução do número de células presentes (TORTORA et al., 2000).

Segundo Borden et al. (1997b), a avaliação da biodegradação anaeróbia dos compostos BTEX depende de duas variáveis: do período de adaptação e do coeficiente de biodegradação. Quanto ao período de adaptação dos microrganismos (Figura 2.8), ele é caracterizado por grande variação. Os autores atribuem essa variação à adaptação dos microrganismos ao substrato, à biodisponibilidade de receptores de elétrons e à geoquímica do aquífero em estudo. No estudo que realizaram em laboratório, com material coletado de um aquífero contaminado, o período de adaptação para a biodegradação anaeróbia do benzeno, tolueno, orto-xileno e meta-xileno e para-xileno oscilou entre 184 a 403, 22 a 120, 37 a 120 e 0 a 184 dias, respectivamente. Em outro estudo de laboratório com material coletado de um aquífero contaminado com compostos BTEX, Borden et al. (1997a), observaram um período de adaptação para a biodegradação aeróbia dos compostos BTEX entre 10 a 16 dias .

Quanto ao etanol, Suflita e Mormile (1993) obtiveram em laboratório um período de adaptação para a biodegradação anaeróbia entre 25 a 30 dias, com um coeficiente de biodegradação de ordem zero no valor de $17,9 \text{ mg.L}^{-1}\text{dia}^{-1}$.

Monod (BORZANI et al., 1988) observou a variação da velocidade específica de crescimento de um dado microorganismo em função da concentração do substrato limitante (S) e desenvolveu a equação abaixo para o sistema estacionário:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \quad \text{eq. (2.55)}$$

onde μ é a velocidade específica de crescimento no tempo t (T^{-1}), S é concentração do substrato limitante no tempo t (ML^{-3}), μ_{\max} é velocidade específica máxima (T^{-1}) e K_s é constante de saturação do substrato ($M_{\text{substrato}}L^{-3}$). O valor de K_s da equação de Monod representa a concentração do substrato para a qual o valor da velocidade específica (μ) é igual a $\mu_{\max}/2$.

Como o interesse ambiental é a remoção do substrato (compostos BTEX e etanol) e como o crescimento da biomassa é sustentado pela utilização do substrato, é preferível considerar a taxa de utilização do substrato como a taxa básica, enquanto o crescimento celular é derivado da utilização do substrato. Assim, costuma-se apresentar a equação de Monod em função da variação do substrato, conforme a eq. (2.57):

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{kXS}{S + K_s} \quad \text{eq. (2.56)}$$

onde X é a concentração da biomassa (ML^{-3}), o termo k (T^{-1}) representa a taxa máxima de utilização do substrato e depende dos receptores de elétrons e do tipo de microorganismos existentes na água subterrânea. A reação é de ordem zero quando a concentração do substrato limitante (S) for tão elevada ($S \gg K_s$) que se possa desconsiderar a constante de saturação (K_s). Se a concentração do substrato for muito menor que a constante de saturação ($S \ll K_s$), a reação será de primeira ordem. O trecho da curva (Figura 2.8), correspondente à região regida pela cinética de primeira ordem de Monod, também pode ser aproximadamente expresso pela cinética química de primeira ordem química, representada pela eq. (2.52), onde n é igual a 1. Da mesma forma o trecho onde rege a cinética de ordem zero de Monod pode ser comparado à cinética química de ordem zero, onde n é igual a zero. Por último, afirma que somente o trecho central da curva deve ser expresso por meio da cinética de Monod.

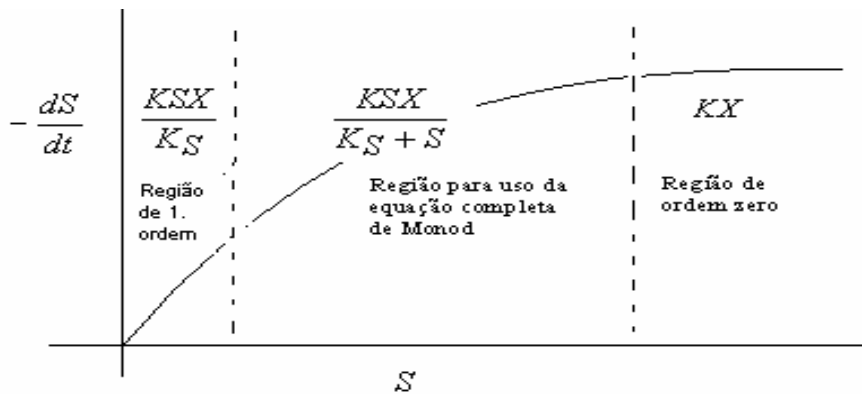


Figura 2.8 – Cinética de Monod

Fonte: Bedient, P.B., 2006.

Embora o modelo cinético de Monod possa representar a biodegradação em análises de ambientes controlados, há limitações dentro da cinética de Monod para o seu uso em experimentos de campo. A sua utilização exige a determinação de parâmetros como a constante de saturação e a quantidade de biomassa atuante no meio (SCHREIBER, 2004).

O estudo realizado em laboratório por Corseuil (1992, 1994), baseado na cinética de Monod, confirmou que grandes populações de microorganismos são capazes de biodegradar hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) em relativamente curtos períodos de tempo, sob condições favoráveis de crescimento e em presença de quantidades adequadas de oxigênio. Porém, seu estudo também revelou que baixas populações de microorganismos presentes na subsuperfície podem atrasar o processo de biodegradação. Esse atraso, aqui entendido como período para o desenvolvimento da população microbiana, era inversamente proporcional ao número de microorganismos específicos para o composto em questão.

Além disso, Martins (2004) avaliando a cinética de biodegradação do etanol em ambientes controlados com o material de solo do aquífero da Ressacada (SC), verificou que após o esgotamento do etanol, as células microbianas mantiveram o seu crescimento, justificado pelo uso de outros substratos decorrentes da biodegradação do etanol que deram suporte a esse processo.

A fim de quantificar a importância da biomassa na biodegradação da gasolina em relação aos receptores e subprodutos metabólicos, Fernandes (2002) determinou a sua relação de massa e molar para os compostos BTEX e etanol a partir do modelo energético de cinética de crescimento bacteriano desenvolvido por McCarty (1969), o qual é baseado na termodinâmica clássica. A Tabela 2.3 apresenta essas relações para os compostos BTEX e etanol. Comparando-se essas relações de massa e molar com aquelas obtidas por Wiedemeier et al.(1999b), apresentadas no item 2.2.2 e 2.2.4, verifica-se a relevância dos microorganismos na redução de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos para a biodegradação dos compostos BTEX. O mesmo papel dos microorganismos é constatado para o etanol.

Além da importância da biomassa para viabilizar a biodegradação de substratos, Yocubal et al. (2003) investigaram a influência do oxigênio dissolvido e a disponibilidade do substrato na formação e dinâmica de zonas bioreativas no meio poroso saturado. Segundo os autores, uma zona bioreativa é definida como a região onde a comunidade microbiana é suficientemente ativa para metabolizar os substratos biodisponíveis. A localização e tamanho das zonas bioreativas são controladas por condições físico-químicas (heterogeneidade da subsuperfície, natureza e concentração dos substratos, aceptores de elétrons e nutrientes) e por fatores microbiológicos (atividade microbiana, entre outros). Analisando a biodegradação de compostos orgânicos (naftaleno) em sistema de colunas com *Pseudomonas putida*, concluíram que a zona bioreativa cercava toda a coluna, situando-se a atividade microbiana entre a abertura e a metade da coluna quando o oxigênio dissolvido não era um fator limitante da biodegradação, isto é, quando a sua concentração não era baixa. Quando o receptor de elétrons passou a ser limitante para grandes quantidades de substrato, o tamanho da zona bioreativa se reduziu e a sua localização se limitou à entrada da coluna.

2.4.4 Indicadores da biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo

Dentre os indicadores de biodegradação, os coeficientes cinéticos referentes à diminuição de massa dos contaminantes possuem especial destaque. Na bibliografia pesquisada, os trabalhos de Suarez e Rifai (1999) e Aronson e Howard (1997) se sobressaem na sistematização de coeficientes de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo, apresentando parâmetros estatísticos como a mediana para a compilação dos dados. Apesar da diferenciação entre os resultados de campo e laboratório, o tempo de contaminação não foi incorporado para o cálculo dos parâmetros estatísticos nestes trabalhos. Além disso, o número de trabalhos de campo sobre biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos de longo prazo era pequeno em relação ao total sistematizado. Assim, optou-se pela apresentação dos coeficientes referentes a derramamentos de gasolina, por trabalho realizado e tempo de contaminação, sem destacar a análise estatística, por meio da Tabela 2.4. Além das obras citadas, foram incluídos naquela tabela outros trabalhos relevantes nessa área (BORDEN, et. al., 1997 e AFCEE, 1999 e 2003).

Tabela 2.3: Razão de Massa e Molar entre os doadores, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos

Composto químico	Reações de oxidação-redução do composto químico	Razão de massa entre os receptores de elétrons e o composto químico <i>com produção celular</i>	Razão de massa entre os subprodutos metabólicos e o composto químico <i>com produção celular</i>	Razão molar entre os receptores de elétrons e o composto químico <i>com produção celular</i>	Razão molar entre os subprodutos metabólicos e composto químico <i>com produção celular</i>	Razão de Massa entre o composto degradado por unidade de massa de receptores de elétrons utilizados <i>com produção celular</i>	Razão de massa entre o composto degradado por unidade de massa de subprodutos metabólicos utilizados <i>com produção celular</i>
benzeno	respiração aeróbia	1,40:1	-	3,42:1	-	0,71	-
	ferro-redução	-	10,17:1	-	13,99:1	-	0,10
	metanogênese	-	0,77:1	-	3,74:1	-	1,30
tolueno	respiração aeróbia	1,44:1	--	4,15:1	-	0,69	-
	ferro-redução	-	10,61:1	-	17,22:1	-	0,09
	metanogênese	-	0,79:1	-	4,54:1	-	1,27
etilbenzeno	respiração aeróbia	1,45:1	--	4,82:1	-	0,69	-
	ferro-redução	-	10,55:1	-	19,70:1	-	0,09
	metanogênese	-	0,79:1	-	5,21:1	-	1,27
xilenos	respiração aeróbia	1,46:1	-	4,85:1	-	0,68	-
	ferro-redução	-	10,65:1	-	19,91:1	-	0,09
	metanogênese	-	0,78:1	-	5,20:1	-	1,28
etanol	respiração aeróbia	0,76:1	-	1,10:1	-	1,32	-
	ferro-redução	-	5,53:1	-	4,48:1	-	0,18
	metanogênese	-	0,47:1	-	1,34:1	-	2,13
BTEX (média)	respiração aeróbia	1,44:1	-	4,31:1	-	0,69	-
	ferro-redução	-	10,50:1	-	17,7:1	-	0,10
	metanogênese	-	0,78:1	-	4,67:1	-	1,28

Fonte: Fernandes (2002)

Tabela 2.4: Coeficientes de Biodegradação (ano⁻¹)

Local	Aqüífero - Nort Caroline(USA) ^{c) f)}	Offut - AFB, Nebraska ^{a) g)}	Offut - AFB, Nebraska ^{a) g)}	Tibbets Road Site, Barrington, New Hampshire ^{d)}	Offut - AFB, Nebraska ^{a) g)}	Offut - AFB, Nebraska ^{a)} ^{g)}	Tibbets Road Site, Barrington, New Hampshire ^{d)}	Offut - AFB, Nebraska ^{b) f)}
Tempo após a contaminação (anos)	3,3	4,5	6	6,5	7	8	10,1	11,6
Contaminantes								
Benzeno	0,22-0,50	(0,07) (0,15)	(0,04) (0,40)	0,79	(0,02) (0,04)	(0,05) (0,17)	0,61	(0,151) (0,154)
Tolueno	0,18-2,27	(0,01) (0,09)	(0,03) (0,21)	1,40	(---) (0,01)	(0,02) (0,06)	0,83	(---) (0,027)
Etilbenzeno	0,29-2,10	(---) (0,01)	---	1,15	---	---	0,65	(---) (0,005)
Xilenos-m,p	0,43-1,26	---	---	---	---	---	---	---
Xilenos-o	0,25-0,61	---	---	0,79	---	---	0,54	---
Xilenos-m				1,20			0,58	
Xilenos-p				0,65			0,68	
Xilenos totais	0,25-1,26	(---) (0,01)	(0,02) (0,05)		---	---		---
Total Btex	n.i.	(---) (0,05)	(0,02) (0,11)		---	(0,01) (0,03)		(---) (0,04)

^{a)} AFCEE, 1999; ^{b)} AFCEE, 2003; ^{c)} Borden et al, 1997.

^{d)} Aronson, D., Howard, P.H. (1997)

^{e)} Aronson, D., Howard, P.H. (1997)

^{f)} valores mínimos e máximos

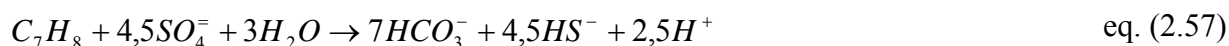
^{g)} resultado do monitoramento de 2 poços

n.i. - não informado

AFB - Air Force Base

--- - valores negativos, concentração medida maior que a concentração inicial

Além dos supracitados coeficientes de biodegradação, o consumo de receptores de elétrons e o acúmulo de um produto final do metabolismo microbológico podem servir também como indicadores da biodegradação, Chapelle (1996b) calculou a variação do coeficiente de consumo do íon sulfato ($K_{SO_4}^- = -0,02$ a $0,08/\text{dia}$) corrigido para a equação estequiométrica 2.54, onde cada mol de tolueno oxidado necessita de 4,5 mols de sulfato. Dessa avaliação, obteve um coeficiente de consumo de sulfato ($K_{SO_4}^-$) corrigido entre $-0,0044$ e $0,018/\text{dia}$ cuja variação se situou no mesmo patamar do coeficiente de atenuação do tolueno ($k_{tol} = -0,005$ a $-0,02/\text{dia}$). Ele observou, porém, que a sulfato-redução também estava ligada à biodegradação de outros hidrocarbonetos regidas por outras reações estequiométricas e essa correspondência poderia ter sido uma mera coincidência.



Schroth et al. (2001) avaliaram o $K_{SO_4}^-$ para uma área contaminada com hidrocarbonetos de petróleo em Studen (Suíça) e chegaram ao mesmo valor que Chapelle (1996b). Lu et al (1999) encontraram um $K_{SO_4}^-$ em torno de $-0,004/\text{dia}$ em outra área contaminada com hidrocarbonetos de petróleo. Uma comparação entre os diversos valores de $K_{SO_4}^-$ para aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo é difícil devido às diferentes concentrações de sulfato no meio, diferença de temperatura e pH que trazem conseqüências para a ação dos microorganismos. Além disso, a variação espacial da ação dos microorganismos é outro fator que pode explicar as diferenças encontradas (CHIANG et al., 1989).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, a área em estudo é caracterizada, apresentando-se tanto a metodologia de derramamento do meio experimental, de coleta e análise dos contaminantes e parâmetros físico-químicos como a metodologia para o tratamento dos dados coletados a fim de atender aos objetivos propostos.

3.1 Área de estudo

O local de estudo é o Campo Experimental Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) que fica situado em Florianópolis, no bairro da Tapera, próximo ao Aeroporto Hercílio Luz, cuja área é de 5.600 m².

Em dezembro de 1998, após o conhecimento detalhado da hidrogeologia da área (condutividade hidráulica, direção de fluxo, velocidade de migração da água subterrânea, etc) e instalação de 45 poços de monitoramento multiníveis (profundidades variando entre 1 e 5 metros) foram liberados, ao nível do lençol freático (Figura 3.1), 100 litros de gasolina comercial brasileira, contendo 24% de etanol e 1kg do traçador brometo de potássio. O brometo foi utilizado como traçador, por ser recalcitrante, permitindo o acompanhamento do fluxo advectivo da água subterrânea. Considerando a quantidade e a composição da gasolina utilizada no derramamento experimental, a massa solúvel na fonte da gasolina foi de 7025 gramas para os compostos BTEX (355 gramas – benzeno; 2234 gramas – tolueno; 680 gramas – etilbenzeno e 3756 gramas – xilenos) e 19 kg para o etanol (SCHNEIDER, 2005).

Na área experimental (Figura 3.1), os 45 poços de monitoramento se localizavam na direção do fluxo da água subterrânea, sendo que somente os poços P1 e P2 se localizaram à montante (1,5 metro) da fonte de derramamento, os demais estavam localizados à jusante da fonte. Cada poço

possuía 5 pontos de monitoramento nas seguintes profundidades: 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m.

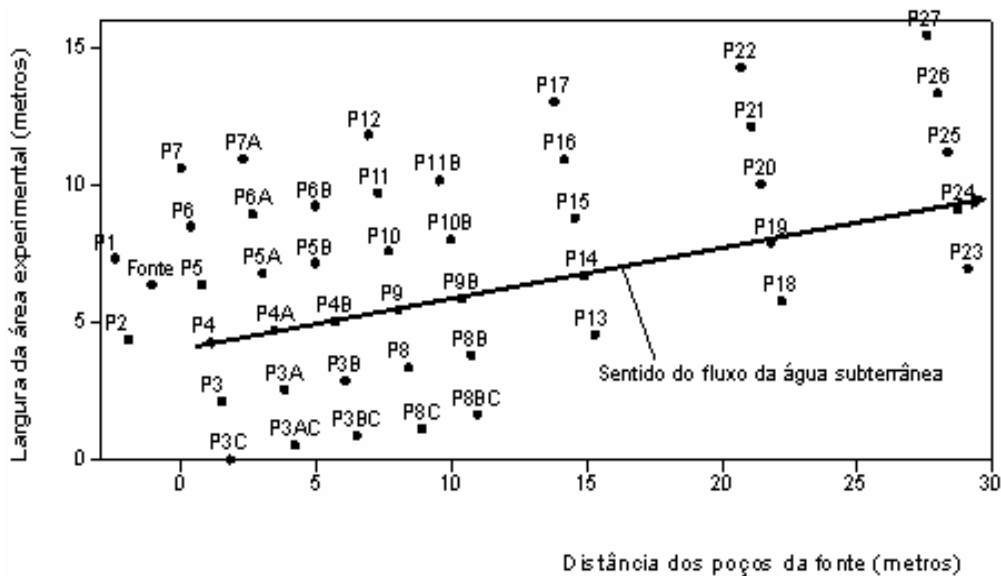


Figura 3.1 - Poços de Monitoramento

3.2 Caracterização hidrogeológica

Os parâmetros hidrogeológicos da área experimental foram determinados por meio de experimentos de campo, de laboratório e levantamento topográfico planialtimétrico. O solo foi caracterizado na camada da subsuperfície como areia 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 foi realizado o ensaio de carga pela empresa Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda, 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.

3.3 Caracterização do solo e da água subterrânea

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 feitas pelo 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.

As análises de solo apresentaram para cálcio, magnésio, manganês, alumínio, potássio, ferro, cobre e enxofre os seguintes valores médios respectivamente: 0,2 mg.L⁻¹, 0,1 mg.L⁻¹, 0,7 mg.L⁻¹, 0,4 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, traços, 0,005 mg.L⁻¹, 0,01 mg.L⁻¹. As análises das amostras da água subterrânea, coletadas nas profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros, apresentaram os seguintes resultados: temperatura entre 17 – 24°C, pH entre 5,0 – 5,3, potencial de oxidação-redução entre +32 – +169 mV, oxigênio dissolvido entre 5 – 8 mg.L⁻¹, nitrato entre 0,05 – 0,137mg.L⁻¹, sulfato entre 0,3 – 4,3 mg.L⁻¹, sulfeto entre 0,006 a 0,014mg L⁻¹, ferro (II) entre 0 – 1,64mg.L⁻¹, fosfato entre 0,05 - 0,54mg.L⁻¹, metano igual a 0,01 mg.L⁻¹ e alcalinidade entre 4 - 30 mg.L⁻¹.

3.4 Intervalo de amostragem

Entre dezembro de 1998 e julho de 2005, foram coletadas amostras de água subterrânea em 5 níveis de profundidade, para o monitoramento dos processos de atenuação natural da pluma de contaminação da gasolina, do traçador (brometo) e parâmetros geoquímicos nos intervalos temporais especificados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Coletas realizadas entre dezembro de 1998 a julho de 2005

Número da Coleta	Data	Período de tempo após a contaminação
1	dez/98	14 dias
2	jan/99	1 mês
3	mar/99	3 meses
4	mai/99	5 meses
5	ago/99	8 meses
6	nov/99	10 meses
7	abr/00	16 meses (1 ano e 4 meses)
8	nov/00	23 meses (1 ano e 11 meses)
9	ago/01	32 meses (2 anos e 8 meses)
10	jan/02	37 meses (3 anos e 1 mês)
11	out/02	46 meses (3 anos e 10 meses)
12	dez/03	60 meses (5 anos)
13	ago/04	68 meses (5 anos e 8 meses)
14	jul/05	79 meses (6 anos e 7 meses)

3.5 Análise Química

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

Esses parâmetros foram analisados em campo por meio de um analisador de água *Micropurge® Flow Cell*, modelo FC4000 e uma bomba peristáltica *Milan*, modelo 601 (FERNANDES, 2002).

3.5.2 Compostos BTEX, Etanol e Metano

As soluções-padrão para os compostos BTEX e o etanol foram preparadas segundo normas da *Environmental Protection Agency (USA) EPA/8015^A – Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography* (EPA, 1996). As amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso da firma *Hewlett Packard* (modelo 5890 – série II), equipado com detector por ionização em chama (FID),

conectado a um computador Pentium II com o *programa ChemStation*, versão A.05.01. Os limites de detecção para o etanol e os compostos BTEX foram: etanol -73 $\mu\text{g L}^{-1}$, benzeno -0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, tolueno - 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, etilbenzeno - 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, m- e p-xileno - 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, o-xileno- 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$.

As amostras foram coletadas com uma bomba peristáltica *Milan* com mangueiras *Masterflex® Tygon* e bombeadas diretamente para frascos de vidro, tendo-se o cuidado de evitar a aeração das amostras (FERNANDES, 2002).

A análise do metano também foi realizada no cromatógrafo gasoso supracitado, sendo o limite de detecção para o metano igual a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. A solução-padrão para o metano foi preparada a partir de uma mistura-padrão de 65% de metano e 25% de dióxido de carbono. 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 do metano na fase aquosa, através da lei de Henry, e representada em miligramas por litro de água (STUMM e MORGAN, 1981).

3.5.3 Ânions – brometo e acetato.

Os ânions brometo (Br^-) e acetato (CH_3COO^-) foram analisados por cromatografia líquida, em cromatógrafo DIONEX (modelo DX -120) equipado com detector de condutividade iônica. A coluna utilizada foi AS4A-SC e o método empregado foi o 4110 B (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). O limite mínimo de detecção foi de 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o brometo e de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o acetato.

3.5.4 Ânion - ferro (II)

A análise de ferro (II) foi conduzida em espectrofotômetro HACH – DR/4000; seguindo

método 3500-Fe D – 1,10 fenantrolina (APHA, 1992). O reagente utilizado foi da HACH (1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio, na proporção para analisar 25mL de amostra) e o limite mínimo de detecção foi de $8 \mu\text{g.L}^{-1}$.

3.5.5 Alcalinidade

O método volumétrico de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1992) foi utilizado na determinação da alcalinidade (Métodos 2310B e 2320B). O reagente utilizado para a alcalinidade foi o ácido sulfúrico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, padronizado com Na_2CO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O Na_2CO_3 utilizado foi da empresa VETEC e o ácido sulfúrico, da MERCK. Todos com pureza acima de 99%. O pH-metro empregado foi da ORION, modelo – 9107BN. Os resultados foram apresentados em mg L^{-1} de CaCO_3 .

3.6 Tratamento dos Dados

3.6.1 Análise estatística (Percentis)

Para análise estatística e resumo dos dados observados foram utilizados os percentis (10%, 25%, 75% e 90%), a mediana, além dos valores mínimo e máximo para todas as variáveis ao longo do tempo (etanol, compostos BTEX, oxigênio dissolvido, acetato, íon ferro (II), metano, potencial de oxidação-redução, alcalinidade e pH), nos diversos níveis de profundidade, obtidos com o programa *Statistica 6.0*. A média não foi considerada por ser muito sensível a valores excessivamente altos ou baixos e a distribuição das variáveis estudadas ser assimétrica, não sendo uma função normal. O uso dos percentis permitiu a avaliação dos dados de campo para a escolha do nível de corte adequado para uso da krigagem indicativa.

3.6.2 Avaliação da distribuição espacial

Para a análise espacial foi aplicada a krigagem indicativa pelo seu valor como método na identificação de áreas com contaminações acima do limite de risco (2.3.5) e pela sua adaptação aos dados de campo existentes, isto é, por ser um método não paramétrico. A desvantagem da krigagem indicativa para o estudo realizado é que ela não permite o uso de diversas isolinhas com diferentes teores de concentrações, que em muitos casos facilitaria a visão global da área para a análise dos parâmetros estudados. O ideal teria sido poder usar a krigagem ordinária para a confecção de mapas com a distribuição espacial. Porém, numa análise prévia com os dados de campo existentes, verificou-se um efeito pepita pronunciado, conforme Figura 3.2, impossibilitando a construção de variogramas, e, portanto, a utilização da krigagem ordinária (item 2.3.5). Os mapas confeccionados com o método da mínima curvatura (método com o menor erro médio quadrático), os quais permitiriam o uso dos isovalores foram caracterizados com a presença de artefatos nos cantos da área monitorada. Assim, optou-se pelo uso de mapas probabilísticos através da krigagem indicativa.

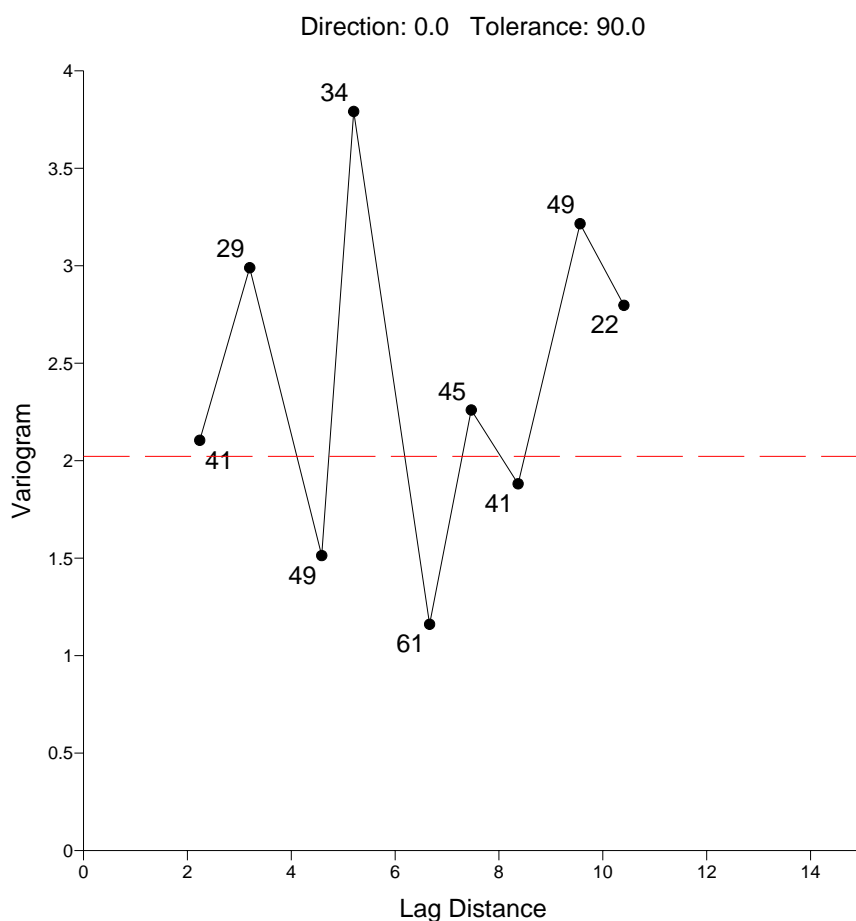


Figura 3.2: Variograma do Brometo – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)

Assim, a avaliação do processo de biodegradação na área experimental foi realizada por meio da elaboração de mapas que apresentaram a variação das concentrações dos diversos parâmetros (compostos BTEX, etano, brometo, subprodutos metabólicos, pH, potencial de oxidação-redução, oxigênio dissolvido) ao longo do tempo. Essa etapa cumpriu os seguintes objetivos: a verificação da distribuição espacial e do tempo de permanência das variáveis supracitadas na área experimental, a análise de probabilidade de ocorrência espacial de fenômenos simultâneos (ferro-redução e metanogênese) e a formação de zonas bioreativas. Como a utilização da krigagem indicativa para duas ou mais variáveis exige que elas sejam independentes, a análise da correlação das variáveis foi realizada com o programa *Statistica 6.0*.

A confecção de mapas probabilísticos envolveu a transformação das variáveis para o nível de

corte escolhido, a elaboração de variogramas experimentais para as variáveis estudadas, o ajuste dos variogramas experimentais aos modelos teóricos (item 2.3.5) com a determinação dos parâmetros do variograma (alcance, efeito pepita, patamar) e por fim a elaboração dos mapas a partir das malhas obtidas com a krigagem. Para tais procedimentos foram utilizados os programas *GEOEAS*, *Variowin* e *Surfer 8.0* (LANDIM e USHIZIMA, 2003). A avaliação da distribuição espacial só foi possível a partir de 8 meses após o derramamento, devido ao número de poços reduzidos no início do monitoramento.

3.6.3 Comparação entre os métodos de interpolação

Este estudo comparou três métodos de interpolação (regressão polinomial, inverso da distância ponderada e mínima curvatura) para o cálculo da massa dos hidrocarbonetos de petróleo, etanol, oxigênio dissolvido, íon ferro (II), acetato, metano e íon (H^+). A escolha do melhor método foi baseada no erro médio quadrático (RMSE), sendo apresentada a variação absoluta e percentual entre o método com o menor erro médio quadrático (RMSE) e os demais (LEÃO et al., 2004).

Segundo Cooper e Istok (1988b), dados de concentração expressos em unidades de massa de soluto por unidade de volume de água do aquífero ($\mu g.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$) não representam acumulações verdadeiras e não possuem caráter aditivo. Há necessidade de converter os dados de concentração em variáveis aditivas por meio da multiplicação pela porosidade do meio. Além disso, como a análise realizada foi bidimensional, as densidades volumétricas das concentrações ($\mu g.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$) foram convertidas em densidades por área do aquífero ($mg.m^{-2}$ ou $g.m^{-2}$) por meio da multiplicação pela espessura da pluma. O erro foi baseado nessas unidades transformadas (COOPER e ISTOK, 1988b), portanto, nas densidades do soluto por área do aquífero. É importante lembrar que para fins de interpolação as concentrações medidas representam apenas a porção do contaminante dissolvida na água subterrânea e não inclui a porção sorvida no meio poroso.

O erro médio quadrático (RMSE) é dado por:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n_{est}} \sum_{j=1}^{n_{est}} [d_{est}(x) - d_{obs}(x)]^2} \quad \text{eq. (3.1)}$$

onde n_{est} é número de valores estimados, $d_{est}(x)$ é densidade do soluto por área do aquífero (mg.m^{-2} ou g.m^{-2}) estimada para cada localidade e $d_{obs}(x)$ é densidade do soluto por área do aquífero (mg.m^{-2} ou g.m^{-2}) observada para cada localidade. Após a verificação do método que apresentou o menor erro, procedeu-se ao cálculo da massa, conforme abordado no item 3.6.4.

Também para o cálculo da massa, o ideal teria sido utilizar a krigagem ordinária, já que esse método é reconhecido como a melhor estimativa linear e não tendenciosa. Porém, conforme citado no item 3.6.2, não foi possível aplicar essa metodologia para os dados de campo existentes.

3.6.4 Cálculo da Massa

Para o cálculo da massa, foi necessária a transformação dos dados de campo conforme especificado no item 3.6.3, utilizando-se a mesma área de influência aplicada por Schneider (2005) para espessura da pluma nos diversos níveis de profundidade (Figura 3.3) e a porosidade obtida na análise de campo.

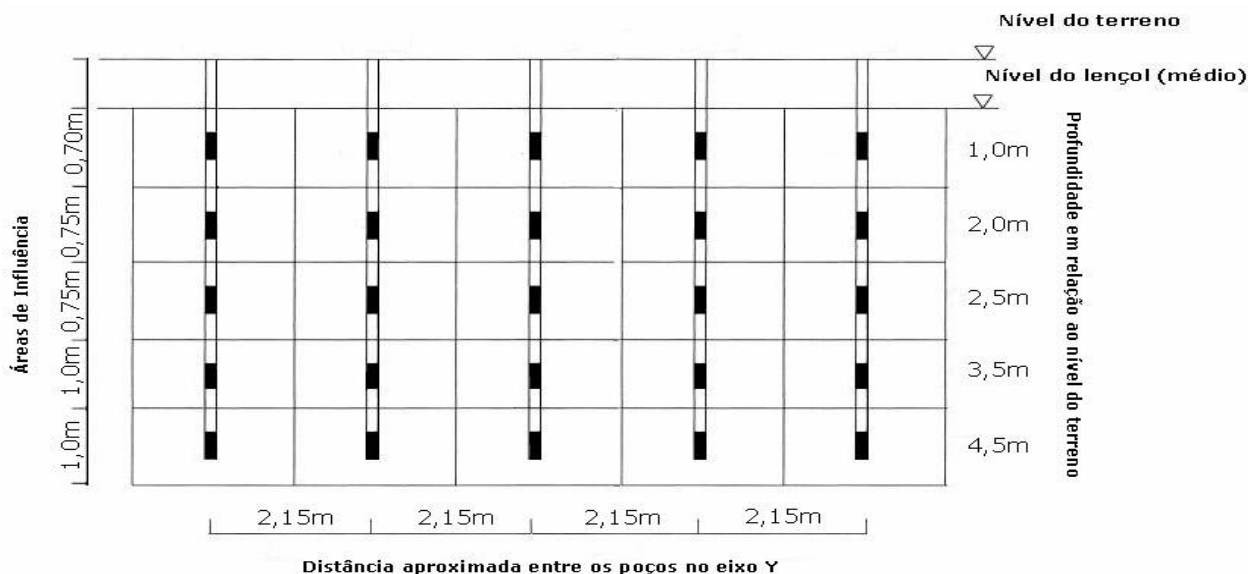


Figura 3.3: Áreas de influência para as diferentes profundidades de amostragem

A massa foi calculada por meio da integração das variáveis x e y , conforme eq. (3.2), utilizando-se o programa *Surfer 8.0*. Ele considera uma superfície definida por uma região retangular estendendo-se de x_{\min} a x_{\max} e y_{\min} e y_{\max} .

$$\text{Massa} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} f(x, y) dx dy \quad \text{eq. (3.2)}$$

onde x e y são as coordenadas geográficas e $f(x,y)$ é a função utilizada para a interpolação. Essa função foi escolhida entre a regressão polinomial, o inverso da distância ponderada ou mínima curvatura, conforme o erro apresentado (item 3.6.3). O programa *Surfer 8.0* realiza uma aproximação para obter as integrais unidimensionais por meio de algoritmos para integração numérica, dos quais foi escolhido o algoritmo de Simpson cuja formulação matemática encontra-se abaixo.

$$\text{Área: } A_i = \frac{\Delta x}{3} [G_{i,1} + 4G_{i,2} + 2G_{i,3} + 4G_{i,4} + \dots + 2G_{i,nCol-1} + G_{i,nCol}] \quad \text{eq. (3.3)}$$

$$\text{Massa} = \frac{\Delta y}{3} [A_1 + 4A_2 + 2A_3 \dots + 2A_{nCol-1} + A_{nCol}] \quad \text{eq.(3.4)}$$

Na equação acima A_i é a área total correspondente, a qual representa a soma das áreas das

diversas malhas (G) nas diversas colunas nCol; Δx e Δy são distâncias incrementais no plano horizontal.

Os dados foram tratados em relação aos possíveis valores negativos, oriundos da interpolação, por meio da função $C = \max(a, 0)$ a fim de zerar os valores menores que zero. Além disso, a área interpolada foi limitada, conforme polígono abaixo, cujos limites são os poços extremos observados. Esse procedimento foi realizado por meio do comando *blankfile* do programa *Surfer 8.0* (LOOSE et al., 1998), o qual restringiu a área para o cálculo da massa, reduzindo o aparecimento de artefatos nos cantos do retângulo a seguir, os quais não foram monitorados.

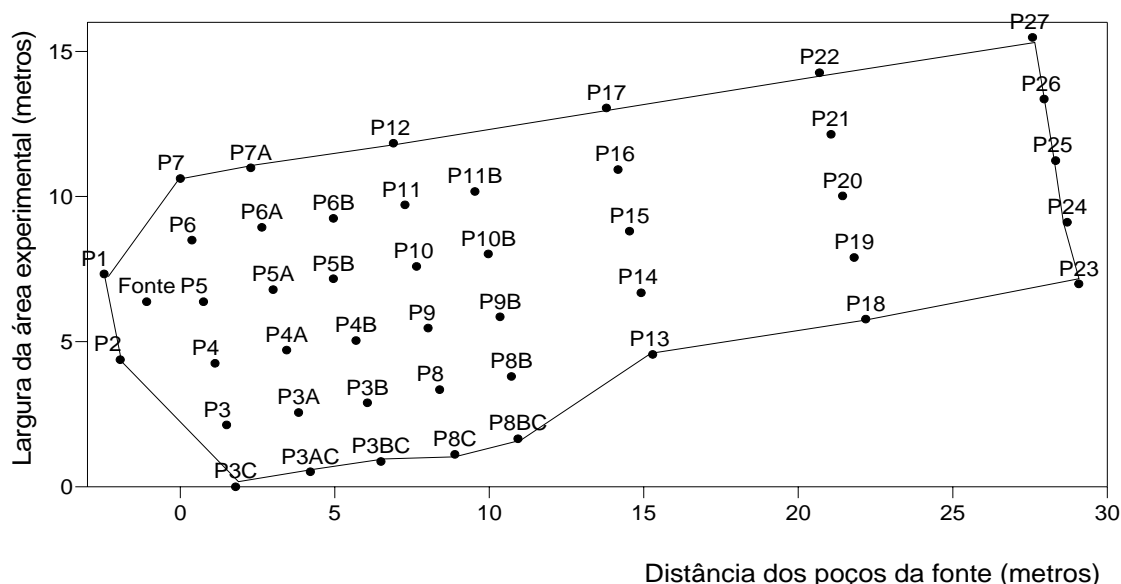


Figura 3.4: Mapa da área experimental com os poços de monitoramento e limites da área interpolada

O cálculo do erro da massa foi realizado por meio do traçador, já que é um composto recalcitrante e a quantidade de massa solúvel desse composto no meio era conhecida. A razão percentual da massa interpolada do traçador pela massa teórica representou o erro total do método. Esse erro total incorpora o erro da interpolação (mínima curvatura, regressão polinomial ou inverso da distância ponderada), o erro do algoritmo de Simpson utilizado para o cálculo da massa, assim como erros analíticos na determinação das concentrações e a saída do composto do meio por meio do

transporte. O erro devido ao processo de sorção não foi significativo dado o percentual reduzido de carbono orgânico no meio (0,06%) e a completa solubilidade do traçador em água. O percentual obtido foi empregado para correção da massa dos compostos solúveis em água.

3.6.5 Determinação da Cinética de Biodegradação dos compostos BTEX e etanol

Ainda que a cinética de biodegradação tenha ocorrido por meio da ação de microorganismos, conforme abordado no item 2.4.3, não foi utilizada a cinética de Monod conforme justificado no mesmo item. A simplificação do modelo, por meio do uso das reações químicas (item 2.4.1), oferece mais confiança nos resultados. Conforme abordado no mesmo item, a biomassa é de fundamental importância na biodegradação da gasolina, e a sua incorporação na avaliação cinética nesse estudo foi realizada por meio da relação de massa e molar entre os receptores de elétrons e subprodutos metabólicos e os doadores de elétrons na biodegradação dos compostos BTEX e etanol, apresentadas na Tabela 2.3. Além disso, indicativos do tempo de crescimento da população crítica dos microorganismos responsáveis pela biodegradação dos substratos foram levados em consideração (item 4.5.1).

Como a avaliação da cinética de biodegradação foi realizada a partir da massa, é importante reescrever a eq. (2.52) em função da massa, conforme equação a seguir:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d(M/V)}{dt} = \frac{dM}{dt} \cdot \frac{1}{V} + \frac{Md(1/V)}{dt} \quad \text{eq. (3.5)}$$

onde C é a concentração (ML^{-3}), M a massa (M), V o volume (L^3) e t o tempo (T).

Considerando-se o volume constante, pode-se, portanto, considerar a cinética baseada na variação da massa, conforme eq. (3.6):

$$\frac{dM}{dt} = -\lambda M^n \quad \text{eq. (3.6)}$$

onde λ é o coeficiente de biodegradação, n é a ordem da reação e M, a massa. A partir das massas

obtidas para os compostos BTEX, foi empregada a eq. (3.6) para a avaliação da cinética de biodegradação dos mesmos para o período de predominância de biodegradação, isto é de decréscimo da massa.

3.6.6 Capacidade Assimilativa e Coeficiente de Acúmulo dos Subprodutos Metabólicos

A capacidade assimilativa do meio foi calculada a partir da eq. (2.54) e reescrita em função da massa e considerando o volume constante, conforme equação abaixo.

$$CA = F(M_i - M_f) \quad \text{eq. (3.7)}$$

onde CA é a capacidade assimilativa do aquífero na biodegradação de um determinado composto, M_i é a massa inicial do receptor de elétrons (ou subproduto metabólico) medida antes da contaminação, M_f é a massa final do receptor de elétrons (ou subproduto metabólico) medida após a contaminação e F é a fração de massa que corresponde à quantidade em massa de composto degradado por unidade de receptor de elétrons (ou subproduto metabólico) consumido (acumulado) na reação de oxidação, especificada na Tabela 2.3. Também foram calculados os coeficientes de acúmulo do íon ferro (II) e metano, conforme Chapelle (1996b) a partir da variação da massa desses subprodutos metabólicos ao longo do tempo. A relação molar e de massa utilizadas foram aquelas apresentadas na Tabela 2.3 com produção celular.

4 RESULTADOS

Os resultados deste trabalho são apresentados em seis blocos: análise estatística (4.1), distribuição espacial (4.2), comparação entre os métodos de interpolação (4.3), cálculo da massa (4.4), cinética e indicadores da biodegradação (4.5) e a influência do etanol na biodegradação dos compostos BTEX (4.6).

4.1 Análise Estatística

A análise estatística descritiva foi uma excelente ferramenta para a sistematização do banco de dados existente do experimento da Ressacada, assim como para a observação das tendências dos valores monitorados ao longo do tempo. Ela cumpriu dois objetivos: o primeiro foi o acompanhamento da variação dos parâmetros analisados ao longo do tempo e o segundo foi subsidiar a análise espacial a partir dos níveis de corte. Assim, a análise estatística dos percentis permitiu também relacionar o percentual dos valores observados que corresponderam ao nível de corte escolhido.

As seguintes variáveis foram avaliadas: compostos BTEX, etanol, brometo, oxigênio dissolvido, íon ferro (II), acetato, metano, potencial de oxidação-redução, pH e alcalinidade, respectivamente. Para todas as variáveis foram discriminados o valor mínimo, o valor máximo, a mediana, os quartis 25% e 75% e os percentis 10% e 90%. A avaliação correspondeu ao período entre 14 dias até 79 meses após o monitoramento para os cinco níveis de profundidades analisados. As variáveis são identificadas pelo seu nome e por uma referência temporal relacionada com o número da coleta especificada na Tabela 3.1 (t1 a t14). Somente a coleta 12 (60 meses após o

monitoramento) não foi utilizada porque os dados de campo obtidos para o íon ferro (II) e pH foram discrepantes do processo em curso. Os valores do pH atingiram valores superiores a 9 e as concentrações do íon ferro (II) foram muito elevadas comparadas com aquelas obtidas em coletas após o esgotamento do etanol.

4.1.1 Brometo

O brometo foi utilizado para avaliação do fluxo advectivo a fim de se obter um indicativo para o tempo de residência no meio dos demais compostos analisados na pesquisa. A distribuição espacial do brometo, e o seu tempo de residência no meio são abordados pelos mapas probabilísticos no item 4.2.1. A avaliação da massa de brometo dissolvida no meio é apresentada no item 4.4.1.

Na Tabela 8.1, verificou-se que a maior concentração atingida pelo brometo foi aos 23 meses, no nível de profundidade 2,5 metros, com $191,10 \text{ mg.L}^{-1}$, seguida pela concentração de $93,73 \text{ mg.L}^{-1}$, no mesmo período, no nível 2,0 metros. Os maiores valores da mediana também foram verificados para o nível 2,0 ($3,28 \text{ mg.L}^{-1}$) e 2,5 metros ($3,41 \text{ mg.L}^{-1}$) aos 32 meses. A migração do brometo para os níveis de profundidades 3,5 e 4,5 metros se revelou bastante baixa, com valores máximos inferiores a 4 mg.L^{-1} . Diferentemente dos hidrocarbonetos e do etanol, a presença do brometo foi verificada em todos os percentis e quartis discriminados na tabela acima, apresentando uma distribuição menos assimétrica que os compostos supracitados.

4.1.2 Etanol

Na Tabela 8.2, constatou-se que a maior concentração observada do etanol foi aos 16 meses após o derramamento, no nível de profundidade 2,0 metros com $2.503,20 \text{ mg.L}^{-1}$. Como os hidrocarbonetos de petróleo, as maiores concentrações para o etanol ocorreram nos níveis 2,0 e 2,5 metros de profundidade. Quanto à sua migração vertical, observou-se que ela foi reduzida,

excetuando-se o período de 10 meses após o derramamento, nas profundidades 3,5 e 4,5 metros onde o valor máximo da concentração do etanol foi de 110 e 1.244 mg.L⁻¹, respectivamente. Com exceção do poço P4 (Figura 3.1) que apresentou uma concentração de 49,92 mg.L⁻¹ (Tabela 8.2), aos 32 meses, no nível 2,0 metros, as concentrações remanescentes em poços isolados a partir desse período foram inferiores a 5 mg.L⁻¹, configurando-se, portanto, o esgotamento do etanol (FERNANDES, 2002).

Quanto à distribuição dos dados, observando-se os quartis (25% e 75%), assim como os percentis (10%, 50% e 90%) apresentados na Tabela 8.2, para os níveis de profundidade 3,5 e 4,5 metros, só foi constatada a presença do etanol a partir do percentil 90%. Para os níveis de maior concentração, 2,0 e 2,5 metros de profundidade, observou-se a presença de etanol já a partir do quartil 25% e 50%, respectivamente. A distribuição espacial e a avaliação da massa desse composto são abordadas nos itens 4.2.2 e 4.4.2.

4.1.3 Compostos BTEX

Na Tabela 8.3, verificou-se que o valor máximo observado para os hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo (BTEX), durante 79 meses de monitoramento, foi de 50.803,38 µg.L⁻¹ e ocorreu aos 32 meses, no nível de profundidade 2,0 metros. O valor máximo do nível 2,5 metros (49.323,84 µg.L⁻¹) foi quase tão elevado como o do nível 2,0. O valor máximo do nível 1,0 metro, 41.914,13 µg.L⁻¹ também ocorreu aos 32 meses. Os valores máximos dos níveis 3,5 metros e 4,5 metros foram 34.669,27 e 1.512,61 µg.L⁻¹ e ocorreram aos 37 e 46 meses, respectivamente. Comparando-se os valores da mediana, do quartil 75% e do percentil 90% de todos os níveis, verificou-se que o processo de contaminação se concentrou nos níveis 2,0 e 2,5 metros de profundidade e que a distribuição dos contaminantes apresentou-se de forma assimétrica na área monitorada. Além disso, para o todo o período de monitoramento, em todos os níveis, a mediana foi

sempre inferior a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ nos níveis 1, 3,5 e 4,5. Nos níveis mais contaminados, a mediana só foi superior a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ aos 16 e 32 meses, no nível 2,0 metros, e, aos 32 meses, no nível 2,5 metros. Aos 79 meses, as maiores concentrações permaneceram nos níveis 2,0 e 2,5 metros, com valores de 10.666,00 e 4.269,00 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Os níveis de profundidade 1, 3,5 e 4,5 metro(s) apresentaram valores de 509, 284 e 190 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, bastante inferiores aos níveis mais contaminados. A localização das regiões mais contaminadas é abordada por meio da distribuição espacial, apresentada no item 4.2.3, e a avaliação da massa desses contaminantes é discutida no item 4.4.3.

4.1.4 Oxigênio Dissolvido

A Tabela 8.4 apresenta a análise estatística para os períodos monitorados em todas as profundidades. Sabendo-se que a variação da concentração do oxigênio dissolvido antes do processo de contaminação situava-se entre $5-8 \text{ mg.L}^{-1}$ constatou-se, já aos 14 dias após o derramamento de gasolina, que a concentração mínima de oxigênio dissolvido em todos os níveis se encontrava abaixo de 4 mg.L^{-1} . A partir de 16 meses após o monitoramento, a concentração mínima de oxigênio dissolvido para todos os níveis foi menor que 1 mg.L^{-1} , exceto para o nível 4,5 metros aos 32 ($1,02 \text{ mg.L}^{-1}$) e 37 ($1,15 \text{ mg.L}^{-1}$) meses. É importante também destacar a variação do percentil 90% para todos os níveis, que partiu de uma concentração elevada entre $7-9 \text{ mg.L}^{-1}$, no início do derramamento, e apresentou um decréscimo uniforme para todos os níveis até 79 meses de monitoramento, cujo mínimo variou entre $4,98 \text{ mg.L}^{-1}$ (nível 1,0) e $0,57 \text{ mg.L}^{-1}$ (nível 2,5). Nessa comparação ficou explícita a diferença entre o nível 1,0 metro e os demais níveis quanto ao processo de difusão das bordas. Enquanto no primeiro nível, o percentil 90% apresentou valores sempre superiores a 3 mg.L^{-1} , considerados como fase aeróbia por Schreiber e Bahr (1999), os demais níveis apresentaram concentrações de oxigênio dissolvido abaixo desse patamar a partir dos 23 meses, com

pequenas alterações aos 46 meses para o nível 2,0 (3,03 mg.L⁻¹) e 3,5 (3,62 mg.L⁻¹) metros. Concluiu-se que, devido ao contato com a atmosfera gasosa, somente o nível 1,0 metro manteve, para 90% dos valores observados, o nível aeróbio durante os 79 meses de monitoramento.

Os mapas probabilísticos da distribuição espacial, apresentados no item 4.2.4, para o oxigênio dissolvido dão visibilidade à localização das concentrações abaixo e acima do nível aeróbio (3 mg.L⁻¹) durante o processo de biodegradação (2.2.6).

4.1.5 Íon ferro (II)

A Tabela 8.5 apresenta a análise estatística para o subproduto metabólico íon ferro (II). A maior concentração observada durante todo o processo foi de 205,50 mg.L⁻¹ aos 32 meses, no nível de profundidade 2,0 metros. Ainda que o nível 2,0 tenha apresentado as maiores concentrações durante todo o processo, foi possível verificar concentrações elevadas desse íon também para os demais níveis, conforme tabela supracitada, excetuando-se o nível mais profundo, nível 4,5 metros, o qual teve a sua concentração máxima aos 10 meses, no valor de 15 mg.L⁻¹. A partir dos 32 meses, as concentrações decresceram em todos os níveis, atingindo aos 79 meses, o valor máximo de 12,50 mg.L⁻¹ para o nível 2,0 metros.

Sabendo-se que a concentração do meio, antes do derramamento, variava entre 0 -1 ,64 mg.L⁻¹ (item 3.3), considerou-se prudente atribuir como inerentes ao meio as variações de concentração do íon ferro (II) inferiores a 5 mg.L⁻¹ (SCHREIBER E BAHR, 1999) e, só a partir desse patamar, atribuí-las ao processo de biodegradação. Sendo assim, o processo de biodegradação foi admitido como iniciado a partir de 5 meses de contaminação, quando a mediana desse íon (nível 2,0) superou esse patamar.

Por meio do cálculo da massa do íon ferro (II), apresentado no item 4.4.5, foi possível também avaliar a importância da ferro-redução no processo global da biodegradação dos compostos

BTEX e etanol, como a sua variação em relação aos níveis de profundidade. Por meio dos mapas probabilísticos (item 4.2.5), verificou-se a sua distribuição espacial ao longo do tempo.

4.1.6 Acetato

A Tabela 8.6 apresenta a análise estatística do acetato, cuja maior concentração foi observada aos 32 meses de monitoramento, no nível de profundidade 2,5 metros, com o valor de $360,14 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo que a concentração no nível 2,0 metros, foi de $335,97 \text{ mg.L}^{-1}$. Nessa tabela, observou-se que os níveis 2 e 2,5 metros de profundidade apresentaram as maiores concentrações de acetato durante o período monitorado e os níveis 1 e 4,5 apresentaram durante todo o processo concentrações menores que 20 mg.L^{-1} . O nível 3,5 metros apresentou suas concentrações mais elevadas aos 23 meses e aos 32 meses, $44,22 \text{ mg.L}^{-1}$ e $33,66 \text{ mg.L}^{-1}$. A partir de 32 meses, as concentrações de acetato decaíram ao longo do tempo. Aos 79 meses, a concentração máxima foi obtida no nível 3,5 metros, no valor de $5,77 \text{ mg.L}^{-1}$.

A maior parte da produção de acetato esteve vinculada principalmente à biodegradação do etanol (item 2.2.4.2), que se esgotou aos 32 meses. As concentrações elevadas aos 37 e 46 meses, nos valores de $79,84$ e $40,67 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, ocorreram possivelmente devido ao acúmulo do acetato produzido no meio antes do esgotamento do etanol, e, da ação dos microorganismos remanescentes que devem ter atuado na biodegradação dos compostos BTEX após o esgotamento do substrato preferencial (SCHNEIDER, 2005). A quantidade de etanol restante aos 37 e 46 meses no meio, conforme abordado no item 4.4.2, não poderia ter sido responsável pelas quantidades ainda elevadas de acetato nesses períodos. A produção de acetato, conforme trabalhos de Baedecker (1993) e Kuivila (1989), relatados no item 2.2.4.2, relativa exclusivamente à biodegradação dos compostos BTEX, geraria concentrações máximas em torno de 3 mg.L^{-1} . Concentrações nesse patamar foram observadas somente aos 79 meses no nível de profundidade 2,0 metros.

Os mapas da distribuição espacial e o cálculo da massa são apresentados nos itens 4.2.6 e 4.4.6, respectivamente.

4.1.7 Metano

Utilizando-se os valores máximos e mínimos, mediana e percentis (10, 25, 75 e 90) foi proposta uma avaliação estatística da produção do subproduto metabólico metano. É importante destacar que o metano não foi avaliado nos primeiros cinco meses de contaminação porque a metanogênese termodinamicamente comparada com a respiração aeróbia (consumo de oxigênio dissolvido) e a ferro-redução, ocorre por último, sendo, portanto, a sua probabilidade de ocorrência no início do processo de biodegradação muito reduzida, sendo a concentração do metano no meio monitorado antes do derramamento era de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$.

Por meio da Tabela 8.7, que apresenta a análise estatística do metano, verificou-se que a partir de 23 meses após o derramamento, a concentração do metano atingiu níveis superiores a sua concentração de saturação (22 mg.L^{-1}), revelando, portanto, em algumas regiões da pluma, áreas supersaturadas. Essas áreas são identificadas a partir dos mapas de distribuição espacial (item 4.2.7). Observou-se que, aos 32 meses, ocorreu o ápice da supersaturação de metano no meio, em todos os níveis, com exceção do nível 4,5 metros. Porém, até aos 79 meses foram observadas concentrações superiores ao nível de saturação do metano em água, como no nível 2,5 metros, no valor de $112,21 \text{ mg.L}^{-1}$. Considerando-se a mediana para a comparação temporal e por níveis, verificou-se que ela atingiu aos 32 meses, no nível 2,0 metros, o valor de $16,68 \text{ mg.L}^{-1}$ e no nível 2,5, $5,36 \text{ mg.L}^{-1}$. Para o nível 1,0 metro, aos 32 meses, a mediana era de $3,15 \text{ mg.L}^{-1}$ e para os demais níveis ela, inferior a 1 mg.L^{-1} . Aos 79 meses a mediana era nula para todos os níveis, ainda que nesse período os valores máximos para os níveis 2 e 2,5 metros tenham sido superiores ao nível de saturação. A distribuição espacial e o cálculo da massa são apresentados nos itens 4.2.7 e 4.4.7, respectivamente.

4.1.8 Potencial de oxidação-redução

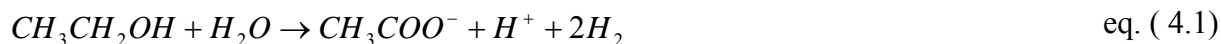
Por meio da Tabela 8.8, pôde-se verificar que o valor mínimo do potencial de oxidação-redução, ocorreu aos 79 meses, no nível de profundidade 4,5 metros, no valor de (-) 247,00 mV. Durante a presença do etanol no meio, o menor potencial foi observado aos 23 meses após o derramamento, no nível de profundidade 2,0 metros, (-) 223,50 mV. Considerando a mediana como parâmetro para comparação, observou-se que somente em dois períodos a mediana foi negativa para os níveis avaliados, aos 46 e aos 79 meses, isto é, somente nesses dois períodos a metade dos valores observados apresentou um potencial negativo, não coincidindo com os períodos de maior acúmulo de íon ferro (II) e metano (itens 4.1.5 e 4.1.7). A relação entre os processos químicos (consumo de oxigênio dissolvido, ferro-redução e metanogênese) e os potenciais de oxidação-redução é apresentada no item 4.2.8, a partir da avaliação dos mapas probabilísticos.

4.1.9 pH

A análise estatística do pH é apresentada na Tabela 8.9. Considerando-se a variação do pH antes do derramamento (5 - 5,3), verificou-se que a metade dos valores observados (mediana) dos níveis 2,0 e 2,5 metros entre 16 meses até 79 meses de monitoramento se encontrava entre 4,7 e 5,00, constatando-se, portanto, uma redução do pH. Observou-se que os menores valores do pH foram constatados aos 37 meses no nível de profundidade três e meio metros (pH= 3,85). Também nesse período, os demais níveis tiveram os seus valores mínimos, com exceção do nível um, que apresentou o seu valor mínimo aos 79 meses.

Esse abaixamento do pH foi devido à produção do íon (H^+), que durante a presença do etanol no meio, foi possivelmente proveniente da produção de ácidos orgânicos voláteis como: o ácido acético, o ácido propiônico e o ácido butírico (FERNANDES, 2002). Além disso, na oxidação do

etanol pela metanogênese, foram produzidos acetato e íon hidrogênio, conforme reação abaixo (FERNANDES, 2002):



Tanto os mapas probabilísticos (item 4.2.9) como o cálculo da massa do íon (H^+) (item 4.4.8) permitem analisar a distribuição espacial e a relação entre o íon (H^+), etanol e o acúmulo de acetato no meio. Ainda que teoricamente o pH baixo possa inibir o crescimento de algumas populações microbianas, principalmente as metanogênicas (2.2.5), isso não foi constatado no experimento da Ressacada, conforme abordado no item 4.4.8.

4.1.10 Alcalinidade

A Tabela 8.10 apresenta a análise estatística para a alcalinidade para todos os níveis, ao longo do tempo. O valor máximo da alcalinidade observado foi de 608 mg.L⁻¹ aos 32 meses no nível de profundidade 2,0 metros, seguido pelo valor do nível 2,5 metros, 399 mg.L⁻¹. Considerando a variação da alcalinidade inicial, entre 4 e 30 mg.L⁻¹ de CaCO₃ e as ponderações de Wiedemeier et al.(1999b), as quais apontam para a duplicação dos valores da alcalinidade dentro da área da pluma de contaminação, seria esperado um patamar de 60 mg.L⁻¹ de CaCO₃ na área onde se concentrou o derramamento. Porém, verificou-se que somente aos 32 e 37 meses, nos níveis 2 e 2,5 metros, ocorreu uma elevação condizente ao patamar esperado para a metade dos valores observados (mediana). Nos demais períodos, a variação da alcalinidade permaneceu nos níveis da alcalinidade inicial, entre 4 e 30 mg.L⁻¹ de CaCO₃. Tampouco a variação da alcalinidade respaldou as conclusões de Morel e Hering (1993), citadas no item 2.2.5. As maiores variações de alcalinidade do experimento da Ressacada foram predominantes no período de maior produção de metano aos 32 meses e não durante a predominância da respiração aeróbia (0 a 5 meses) ou da ferro-redução, entre 5 e 16 meses. Devido à pequena variação apresentada pela alcalinidade durante o processo de biodegradação, não foram elaborados mapas probabilísticos para sua distribuição espacial.

4.2 Distribuição Espacial

Como no processo de contaminação, os hidrocarbonetos de petróleo (BTEX) e o etanol apresentaram as maiores concentrações no nível de profundidade 2,0 metros. Conforme resultado da análise estatística, esse nível foi escolhido para a análise da distribuição espacial apresentada aqui. Os níveis de corte foram escolhidos de acordo com a toxicidade dos contaminantes e valores indicativos para os processos geoquímicos ocorridos no meio estudado. A escolha de níveis de corte constantes para todo o período monitorado foi necessária para possibilitar uma análise temporal dos fenômenos estudados. A relação estatística, entre o nível de corte escolhido e o percentual de valores observados que correspondem a esse valor, foi realizada por meio de processo comparativo entre os percentis calculados (item 4.1).

A escala dos mapas probabilísticos varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de zero, maior a probabilidade do valor se encontrar no limite definido pelo nível de corte. Quanto mais próximo de um, maior a probabilidade do valor se encontrar acima do limite definido pelo nível de corte. O nível de probabilidade de 50% foi destacado em todos os mapas por meio de uma linha azul tracejada, sendo balizador da análise espacial realizada. Além disso, foi indicada a distância aproximada da fonte (em metros) para os compostos BTEX, etanol e brometo a fim de avaliar o movimento desses parâmetros em relação à fonte. A escolha da coloração para os parâmetros analisados foi aleatória, objetivando simplesmente a distinção entre os parâmetros e a melhor visualização. Com exceção do pH e do oxigênio dissolvido, o destaque foi dado para as concentrações superiores ao nível de corte, isto é, o interesse foi apontar as concentrações elevadas. Para o oxigênio dissolvido e o pH, a relevância foi dada às concentrações baixas.

4.2.1 Brometo

A importância da avaliação do brometo está relacionada com o efeito do transporte sobre os contaminantes e produtos da biodegradação. Como composto recalcitrante, portanto, não sujeito à biodegradação, a sua distribuição espacial foi utilizada como orientadora para o tempo de residência dos compostos químicos na área experimental. Por isso, a análise se restringiu ao período de probabilidade de saída desse composto do meio monitorado.

Para o nível de profundidade 2,0 metros, por meio da Tabela 8.1, verificou-se que a distribuição do traçador na área experimental se intensificou até 23 meses, apresentando nesse período o valor máximo da concentração observada (191,10 mg.L⁻¹). Aos 32 meses, o valor mínimo de todos os poços monitorados foi 1,66 mg.L⁻¹. Como nesse período foram monitorados todos os poços até 30 metros da fonte, a presença do traçador nos extremos da área monitorada necessariamente apresentou concentrações $\geq 1,66$ mg.L⁻¹, revelando a saída do meio. Com o objetivo de verificar se o brometo já havia atingido os limites da área monitorada antes de 32 meses, considerou-se o nível de corte Cd50 (mediana) para os períodos 16 meses (0,10 mg.L⁻¹) e 23 meses (0,65 mg.L⁻¹). Para os períodos de 46 e 79 meses foi considerado um nível de corte de 1 mg.L⁻¹ a fim de acompanhar o processo de saída do brometo do meio monitorado. Os parâmetros variográficos para o brometo estão discriminados na Tabela 8.13 (Anexos). Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5. Quanto mais próximo de 1 (em amarelo), maior foi a probabilidade do valor se encontrar no limite definido pelo nível de corte. Quanto mais próximo de um (em vermelho), maior foi a probabilidade do valor estar acima do limite definido pelo nível de corte.

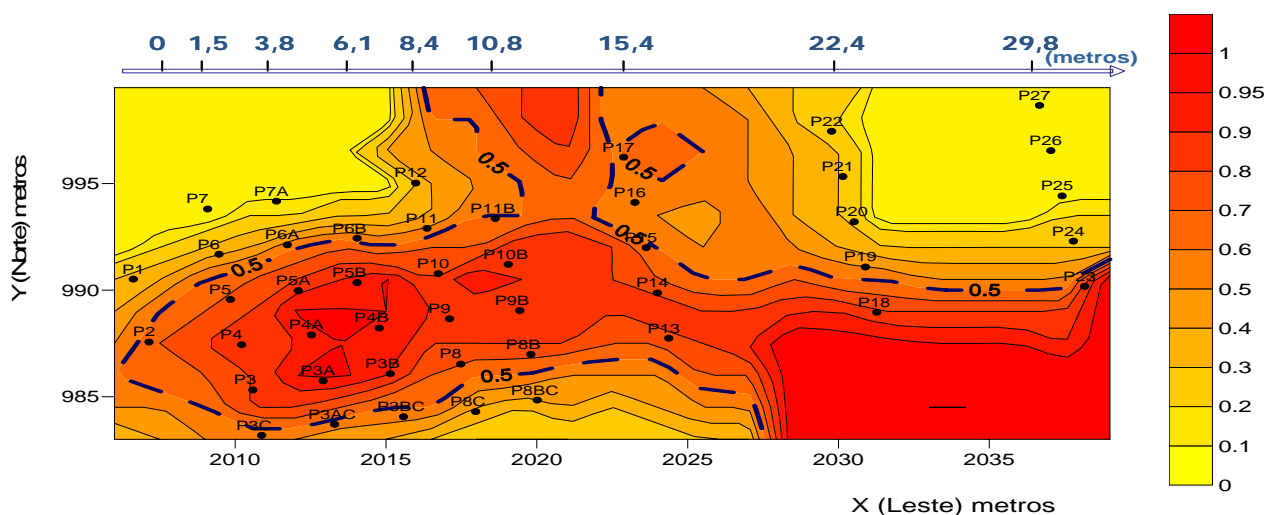


Figura 4.1: Brometo -16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte (Cd50) - 0,10 mg.L⁻¹

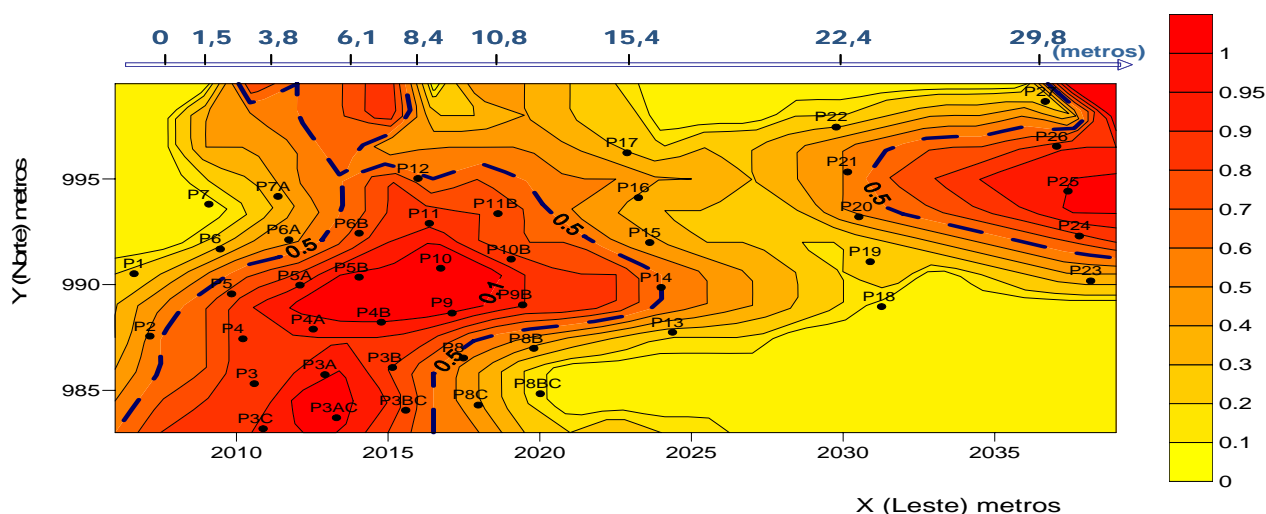


Figura 4.2: Brometo - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) -Nível de Corte (Cd50) – 0,65 mg.L⁻¹

Aos 16 meses (Figura 4.1), a probabilidade da concentração do brometo estar dentro do limite do nível de corte ($Cd50 = 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$) para o poço P23 (a 29,8 m da fonte) no extremo leste-oeste da área monitorada é de 50%. Isto significa que existiu uma possibilidade de 50% de saída do traçador nesse período, ainda que em concentrações reduzidas. O valor extremo (direção leste-oeste) monitorado nesse período foi o do poço P18 (a 22,4 metros da fonte) com uma concentração de $0,57 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo a probabilidade obtida do poço P23 resultado da interpolação, já que não estavam disponíveis dados de campo para os poços de P23 a P27.

Aos 23 meses de monitoramento, o mapa probabilístico (Figura 4.2) indicou que os poços extremos (P24, P25 e P26) possuíam valores superiores ao nível de corte ($0,65 \text{ mg.L}^{-1}$). Nesse período os poços P23 e P24 foram monitorados, sendo que o valor para P23 foi inferior ao valor de corte (confirmado pela interpolação) e o valor para o P24 foi de $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$, superior ao nível de corte, também confirmado pela interpolação e, portanto, indicador da saída do brometo da área monitorada. Aos 23 meses, tanto o resultado da interpolação como os dados de campo, apresentaram concentrações superiores à mediana ($0,65 \text{ mg.L}^{-1}$) para os poços no extremo da área monitorada. Somente aos 32 meses, a concentração de saída é superior a $1,66 \text{ mg.L}^{-1}$, valor mínimo observado nesse período (Tabela 8.1). A Figura 4.3 apresenta o mapa probabilístico do brometo com nível de corte de 1 mg.L^{-1} para o período de 46 meses e revela a continuidade da saída do brometo do meio monitorado. A Figura 4.4 expressa a situação espacial do brometo na última coleta considerada nesse estudo (79 meses). Verifica-se, aos 79 meses, a diminuição de brometo na área monitorada em relação ao período anterior (46 meses) com prosseguimento da saída do íon brometo do meio monitorado.

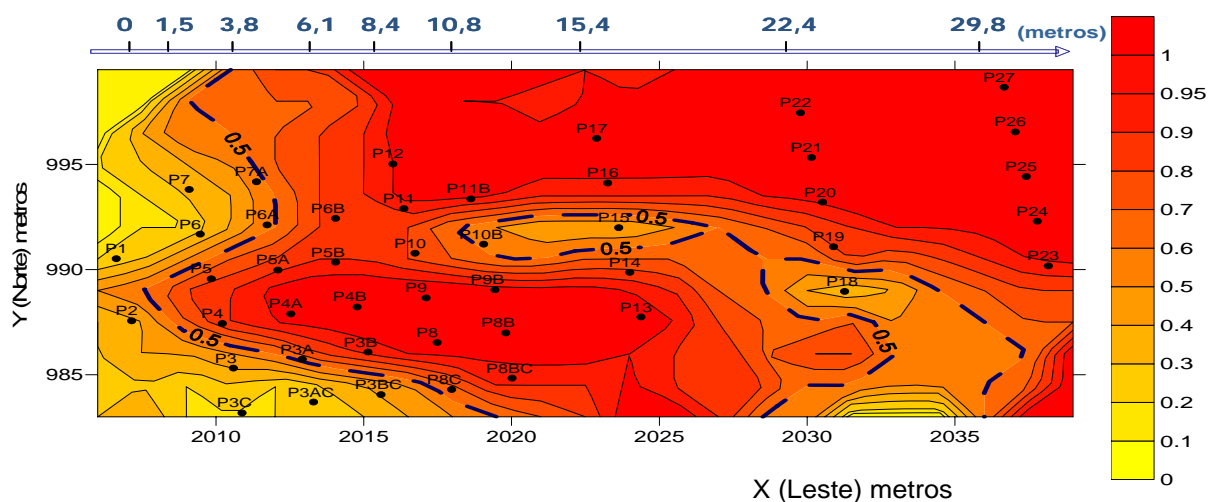


Figura 4.3: Brometo - 46 meses após o derramamento (Coleta 11) -Nível de Corte– 1 mg.L⁻¹

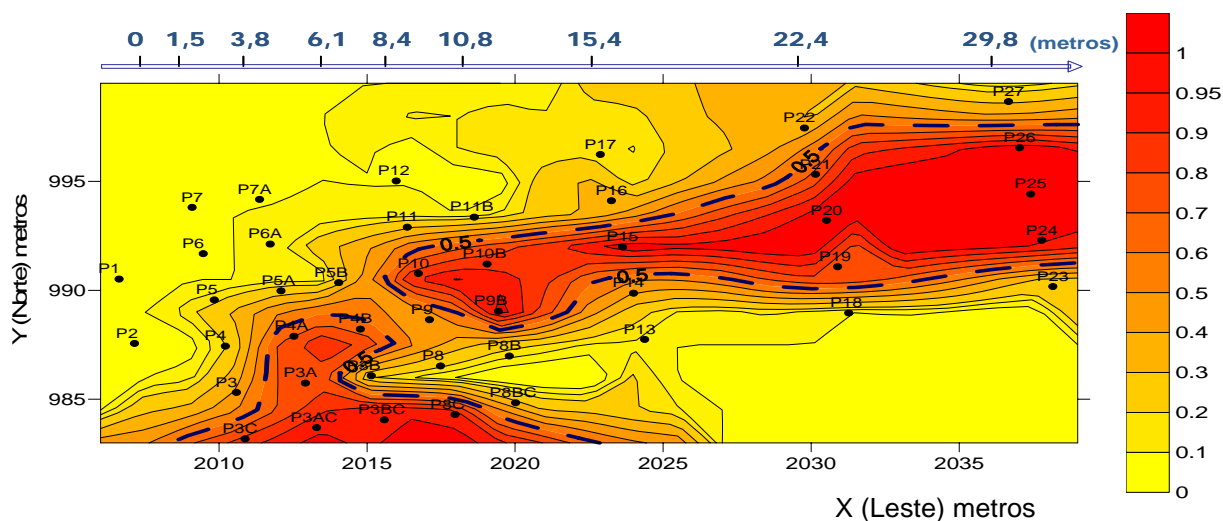


Figura 4.4: Brometo - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) -Nível de Corte – 1 mg.L⁻¹

Pôde-se concluir que o traçador apresentou aos 16 meses a probabilidade de 50% de saída da área monitorada com concentrações reduzidas, no entorno de 0,10 mg.L⁻¹ (Cd50). Aos 23 meses, a concentração de saída elevou-se para 0,65 mg.L⁻¹ (Cd50), sendo que somente aos 32 meses, a concentração de saída chegou ao patamar de 1,66 mg.L⁻¹ (valor mínimo). Portanto, o início da saída do brometo da área monitorada se deu aproximadamente aos 16 meses. Além disso, verificou-se que até aos 79 meses de monitoramento a saída do brometo da área monitorada ainda estava em curso.

4.2.2 Etanol

Para o nível de profundidade 2,0 metros, pela Tabela 8.2, verificou-se que no período entre 14 dias até 16 meses após o derramamento, as concentrações máximas do etanol aumentaram ao longo do tempo, atingindo aos 16 meses o pico de 2503 mg.L^{-1} e, a partir desse período, elas diminuíram sucessivamente esgotando-se praticamente aos 32 meses. Quanto à mediana, somente aos 16 meses, ela foi diferente de zero e só a partir dos quartis superiores (75% e 90%) constatou-se concentrações superiores a 100 mg.L^{-1} , podendo-se concluir que a pluma de contaminação não esteve uniformemente distribuída na área experimental.

A fim de estabelecer um processo comparativo ao longo do tempo para a evolução do etanol na área contaminada foi escolhido o nível de corte de 50 mg.L^{-1} para os períodos de 8, 10, 16 e 23 meses. Somente para os períodos de 16 e 23 meses, quando ocorreu maior contaminação, foram também elaborados mapas com níveis de corte de 1000 mg.L^{-1} . Para esses níveis de corte, pôde-se verificar o comprimento máximo da pluma e sua distribuição na área contaminada, além de avaliar a localização das áreas mais afetadas pelo etanol. Não foram apresentados mapas para os períodos após 32 meses, dada a exaustão do etanol nesse período. Os parâmetros variográficos para o etanol estão discriminados na Tabela 8.25 (Anexos). Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5. Quanto mais próximo de zero (em amarelo), maior foi a probabilidade do valor se encontrar no limite definido pelo nível de corte. Quanto mais próximo de um (em vermelho), maior foi a probabilidade de o valor estar acima do limite definido pelo nível de corte.

A fim de facilitar o acompanhamento temporal do derramamento da mistura gasolina/etanol, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

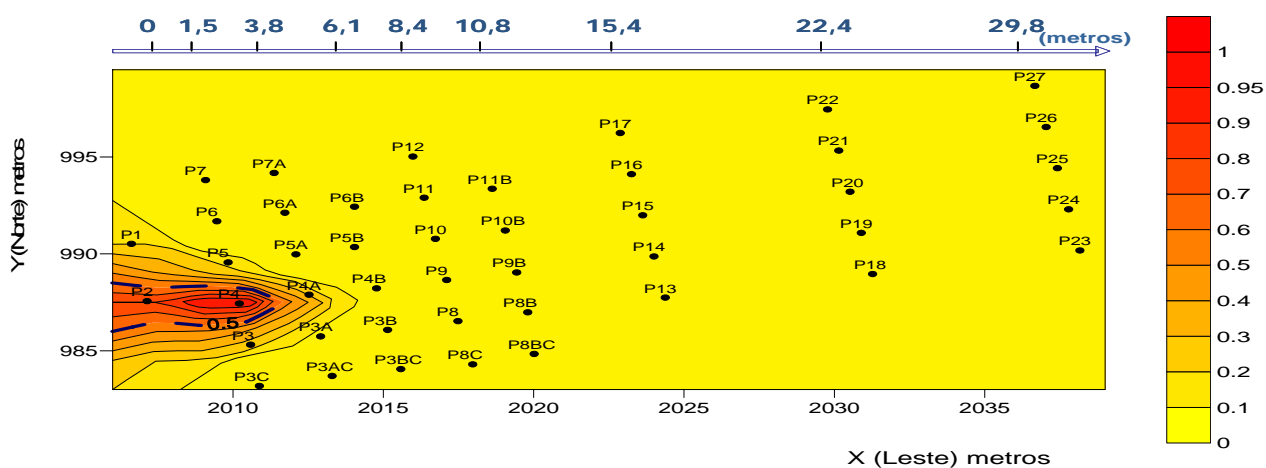


Figura 4.5: Etanol - 8 meses após o derramamento (Coleta 5) - Nível de Corte – 50 mg.L^{-1}

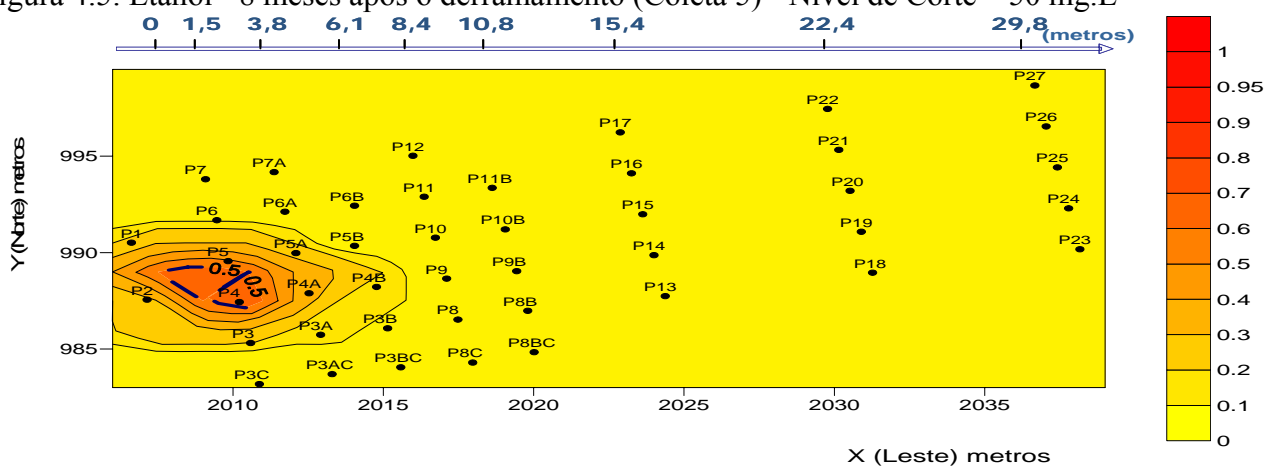


Figura 4.6: Etanol - 10 meses após o derramamento (Coleta 6) - Nível de Corte – 50 mg.L^{-1}

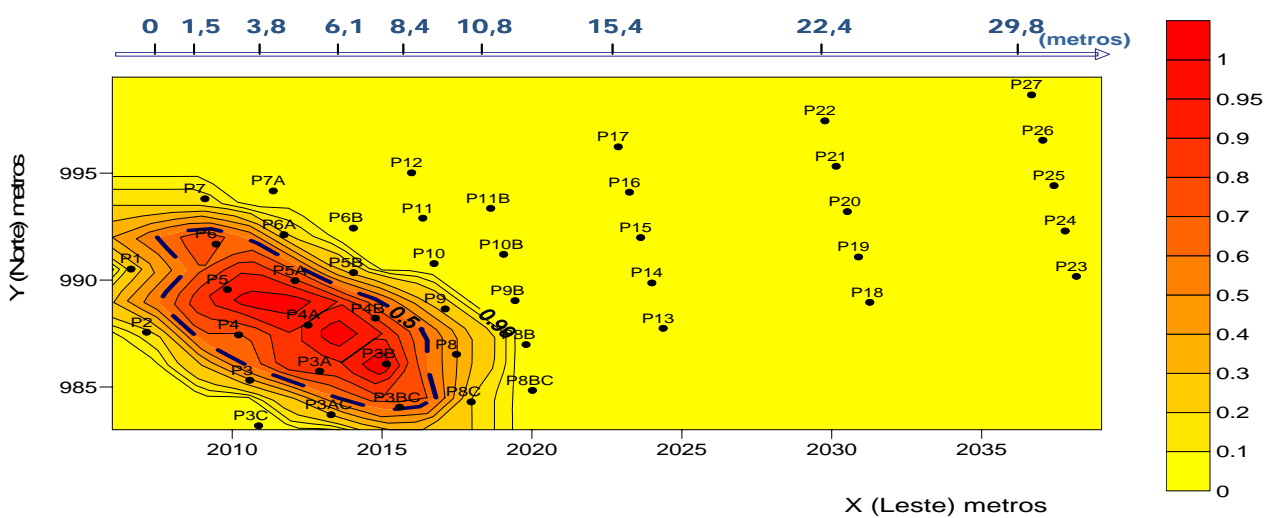


Figura 4.7: Etanol - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – 50 mg.L^{-1}

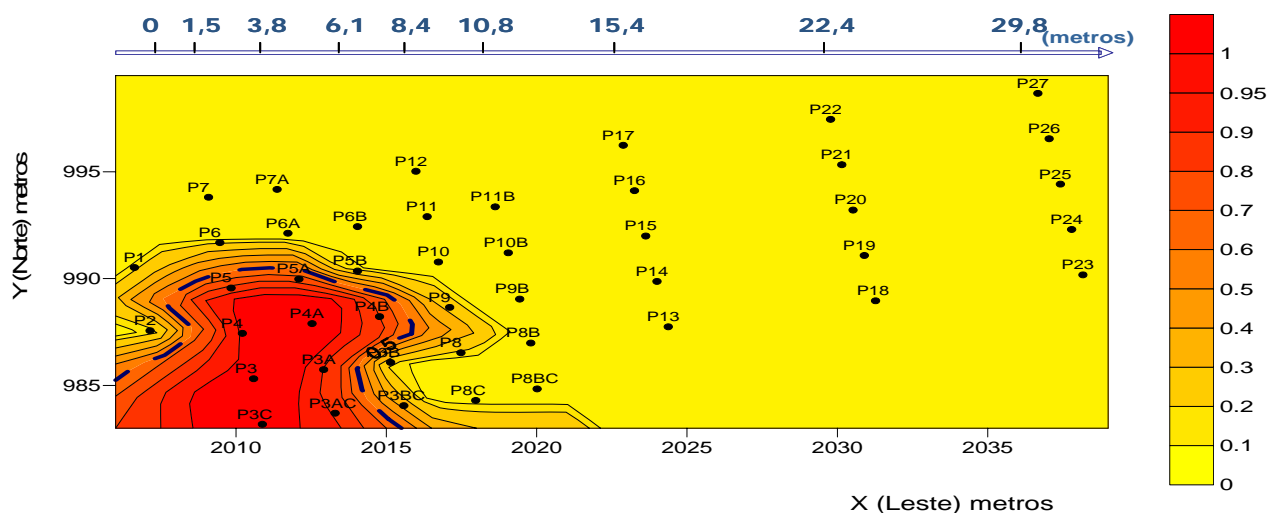


Figura 4.8: Etanol - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 50 mg.L^{-1}

Aos 8 meses de monitoramento, considerando-se um nível de corte de 50 mg.L^{-1} , a região com valores superiores a 50 mg.L^{-1} se localizou em torno dos poços P4 e P2, plotada em vermelho, e delimitada pela linha tracejada em azul (Figura 4.5). Toda a região em amarelo possuía concentrações abaixo do nível de corte. É importante destacar que um nível de corte de 50 mg.L^{-1} correspondeu a um percentil superior a 90%, conforme Tabela 8.2, isto é, somente considerando 90% dos valores observados foi possível verificar concentrações com esse nível de corte. Além disso, a partir dessa tabela, verificou-se que o valor máximo aos 8 meses de monitoramento foi de $1321,10 \text{ mg.L}^{-1}$.

Aos 10 meses após o derramamento, 90% dos valores observados se encontravam até o patamar de 20 mg.L^{-1} (Tabela 8.2), portanto o nível de corte de 50 mg.L^{-1} situava-se entre 90% e o valor máximo. Observou-se pela Figura 4.6 que a distribuição espacial não variou muito em relação ao período anterior.

Aos 16 meses após o derramamento, considerando-se o nível de corte de 50 mg.L^{-1} , a região com concentrações acima do nível de corte se ampliou em direção aos poços P4B, P5A e P3BC, conforme Figura 4.5. Esse nível de corte se situava entre a mediana e o percentil de 75% e foi nesse

período que a distribuição espacial do etanol atingiu o seu ápice. Para concentrações acima de 50 mg.L^{-1} , a pluma atingiu aproximadamente 9 metros da fonte, conforme Figura 4.5. Considerando-se os valores observados nesse período, a pluma do etanol atingiu aproximadamente 11 metros da fonte de contaminação nos poços P8BC e P8B, com concentrações de $22,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $6,6 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente, portanto inferiores ao nível de corte (50 mg.L^{-1}). Essa distância da fonte de contaminação foi a maior observada para o etanol e pôde também ser verificada na Figura 4.7, na isolinha de 99% de probabilidade. Isto significou que a probabilidade da concentração nessa isolinha ser superior ao nível de corte de 50 mg.L^{-1} foi de somente 1%, condizente com os valores observados. Aos 23 meses, o percentil Cd90 se reduziu de 2193,50 para $515,95 \text{ mg.L}^{-1}$. Considerando-se o Cd75, verificou-se que 75% dos valores observados eram nulos. Comparando-se os dois mapas probabilísticos (Figuras 4.5 e 4.6) de 16 e 23 meses para 50 mg.L^{-1} verificou-se que a pluma de etanol com concentrações superiores a 50 mg.L^{-1} se retraiu em algumas regiões (P8B, P8BC, P8C, P10), mas ainda atingiu o poço P4B, a 6,1 metros da fonte.

Os mapas probabilísticos com níveis de corte de 1000 mg.L^{-1} (Figura 4.9 e Figura 4.10), apresentados a seguir, foram úteis para a avaliação da distribuição espacial do etanol com concentrações elevadas.

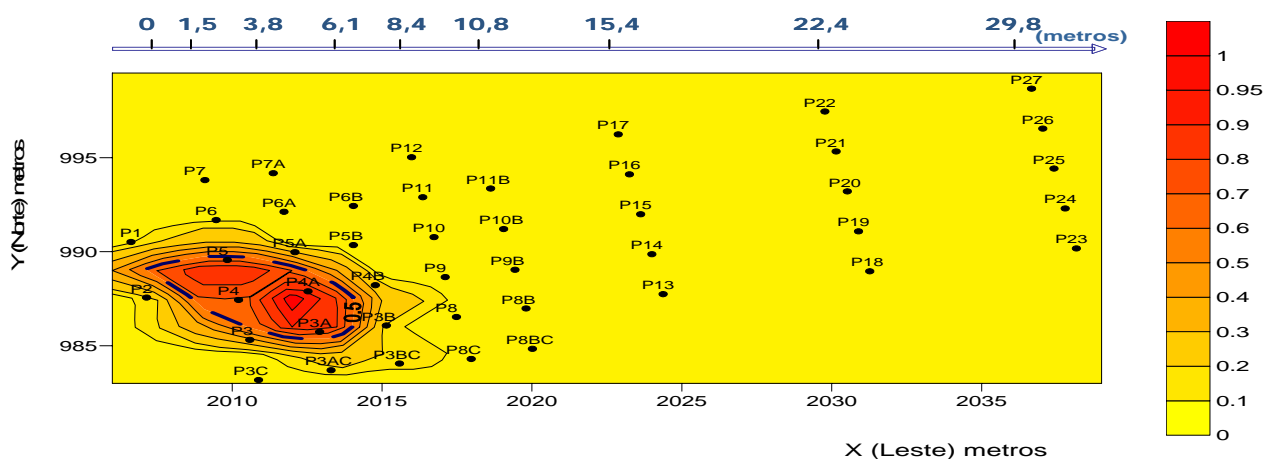


Figura 4.9: Etanol - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – 1000 mg.L^{-1}

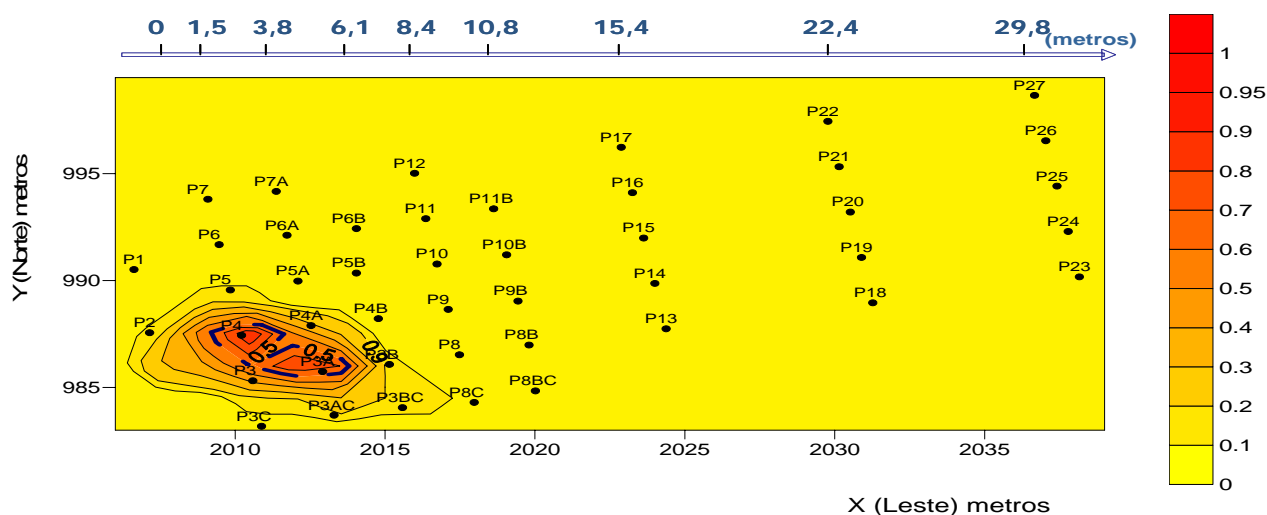


Figura 4.10: Etanol - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 1000 mg.L⁻¹

Aos 16 meses, ocorreram os maiores valores observados do etanol, e o comprimento da pluma com valores superiores a 1000 mg.L⁻¹ se situou em torno de 3,8 metros da fonte de contaminação (Figura 4.9). Aos 23 meses (Figura 4.10), verificou-se uma pequena diminuição na área com concentrações superiores ao nível de corte, ainda que o comprimento da pluma permanecesse em torno de 3,8 metros devido ao P3A. Entre 23 e 32 meses de contaminação ocorreu a exaustão do etanol na área monitorada.

Considerando-se os valores observados do etanol, pôde-se verificar que a extensão máxima da pluma foi de aproximadamente 11 metros da fonte de contaminação aos 16 meses, para concentrações inferiores a 50 mg.L⁻¹. Além disso, verificou-se que a pluma de etanol se concentrou até 9 metros da fonte com valores superiores a 50 mg.L⁻¹ (Figura 4.5) e aproximadamente 4 metros, com valores superiores a 1000 mg.L⁻¹ (Figura 4.9).

4.2.3 Compostos BTEX

De 14 dias até 32 meses após o derramamento, para o nível de profundidade 2,0 metros, conforme Tabela 8.3, os valores máximos observados aumentaram ao longo do tempo, atingindo o

pico de $50.083 \mu\text{g.L}^{-1}$ aos 32 meses, e a partir desse período, observou-se a sua diminuição, chegando aos 79 meses a $10.666 \mu\text{g.L}^{-1}$, correspondendo aproximadamente a um quinto do valor máximo.

Observou-se também que somente aos 16 e 32 meses a mediana foi superior a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Assim, só considerando o quartil superior (75%) foi possível constatar-se concentrações superiores a $500 \mu\text{g.L}^{-1}$, podendo-se concluir que a pluma de contaminação não esteve uniformemente distribuída na área experimental.

Para avaliar a distribuição espacial dos compostos BTEX foram escolhidos dois níveis de corte $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$. O nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi avaliado para todo o período monitorado e o nível de corte de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ somente para os períodos de 23, 32 meses e 79 meses, correspondendo aos períodos com as maiores concentrações (23 e 32 meses) e o último monitoramento. O objetivo de dois níveis de corte foi avaliar tanto a distribuição espacial em relação à extensão da toxicidade na área monitorada como situar a localização das regiões mais contaminadas.

Com exceção do benzeno, os demais compostos monoaromáticos possuem o seu nível de toxicidade superior a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (item 2.1). Por esse motivo, para avaliação da pluma do benzeno foram elaborados mapas probabilísticos com nível de corte de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ para os períodos de 23, 32 e 37 meses de monitoramento correspondentes aos períodos de maior contaminação (4.2.3.1) e para o último período para acompanhamento da biodegradação. Os parâmetros variográficos para os compostos BTEX estão discriminados na Tabela 8.26 (Anexos). Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5. Quanto mais próximo de zero (em amarelo), maior foi a probabilidade do valor se encontrar no limite definido pelo nível de corte. Quanto mais próximo de um (em vermelho), maior foi a probabilidade de o valor estar acima do limite definido pelo nível de

corde.

A fim de facilitar o acompanhamento temporal do derramamento da mistura gasolina/etanol, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

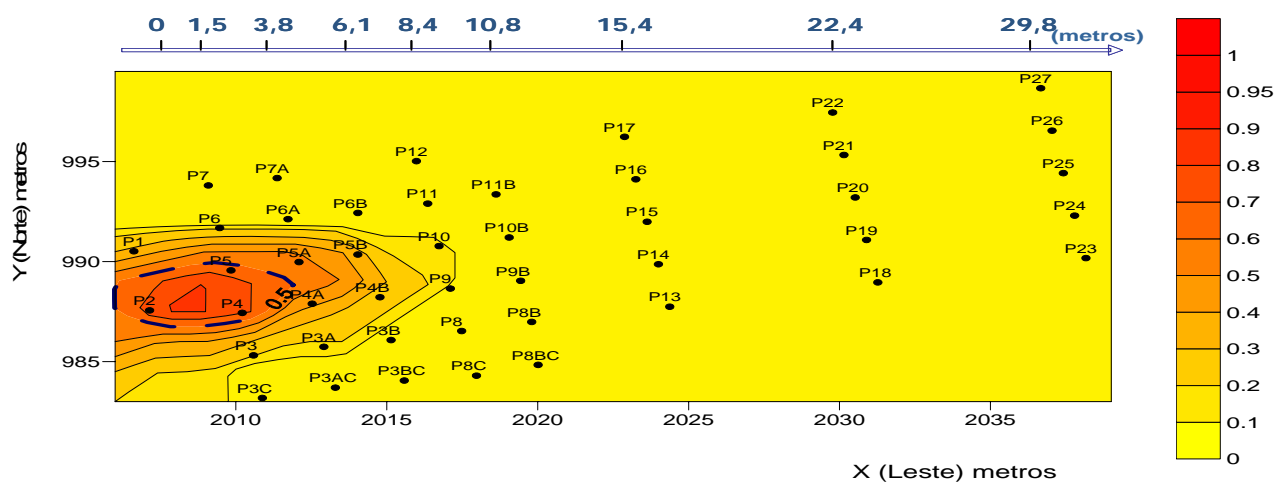


Figura 4.11: BTEX - 8 meses após o derramamento (Coleta 5) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

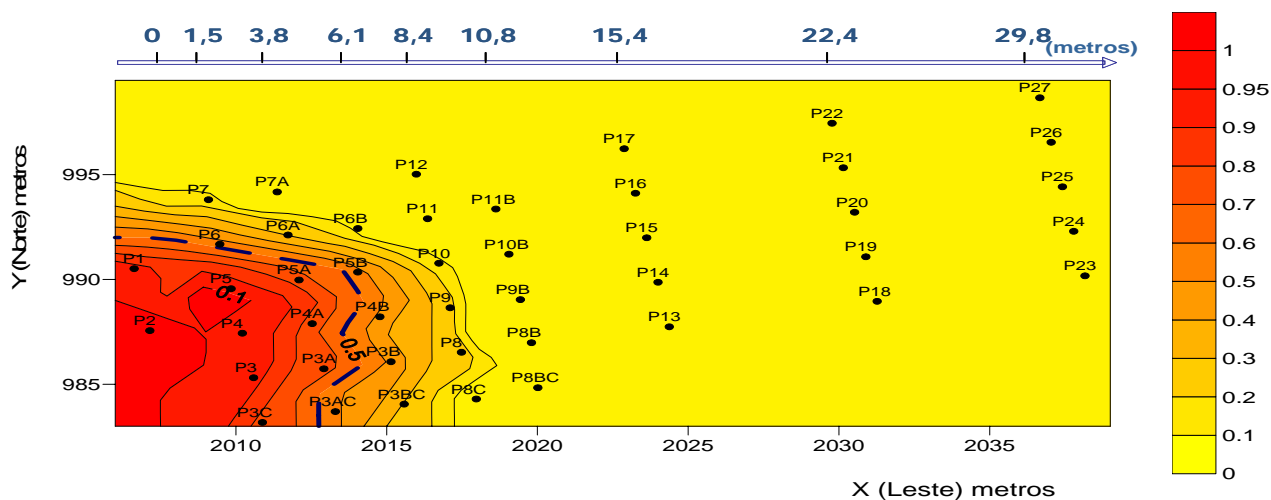


Figura 4.12: BTEX - 10 meses após o derramamento (Coleta 6) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

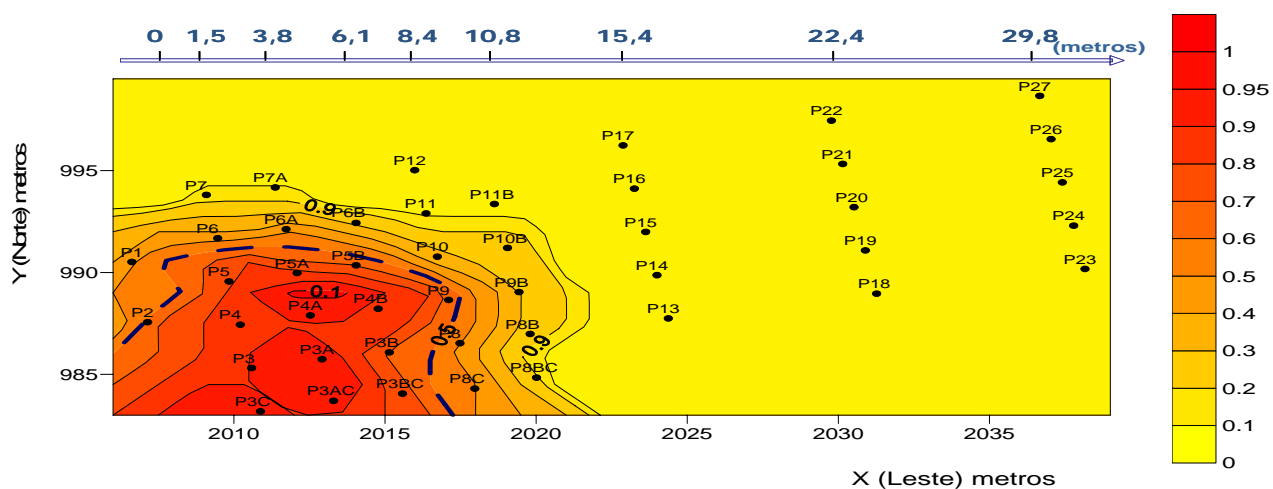


Figura 4.13: BTEX - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

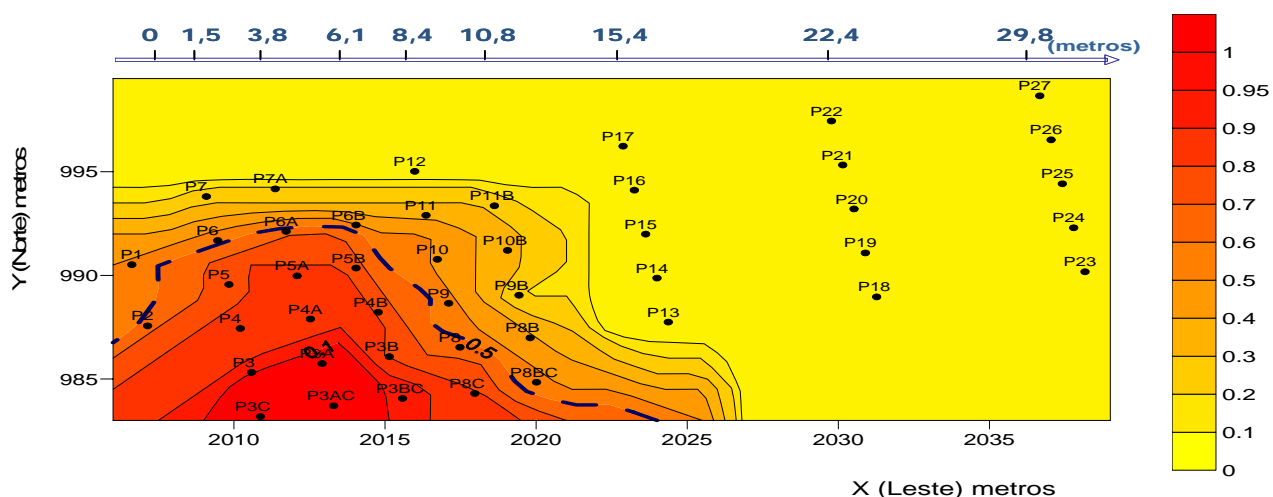


Figura 4.14: BTEX - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

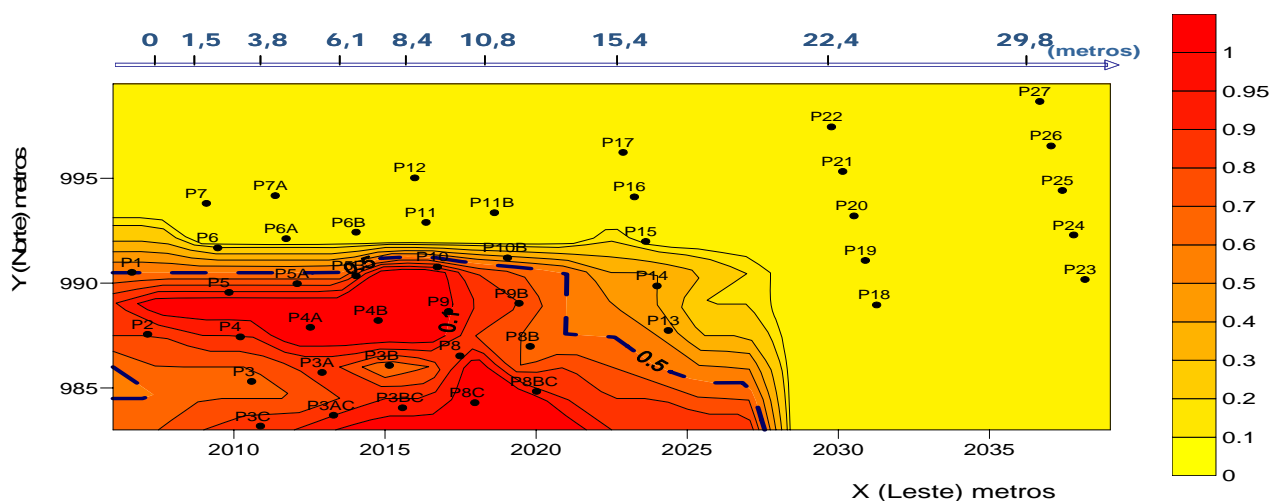


Figura 4.15: BTEX - 32 meses após o derramamento (Coleta 9) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

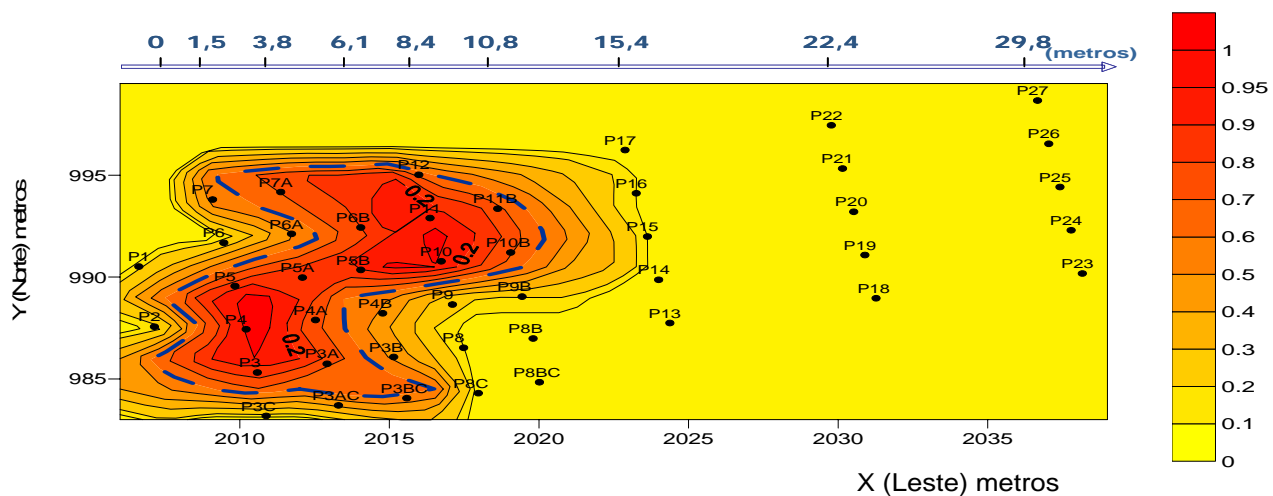


Figura 4.16: BTEX - 37 meses após o derramamento (Coleta 10) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

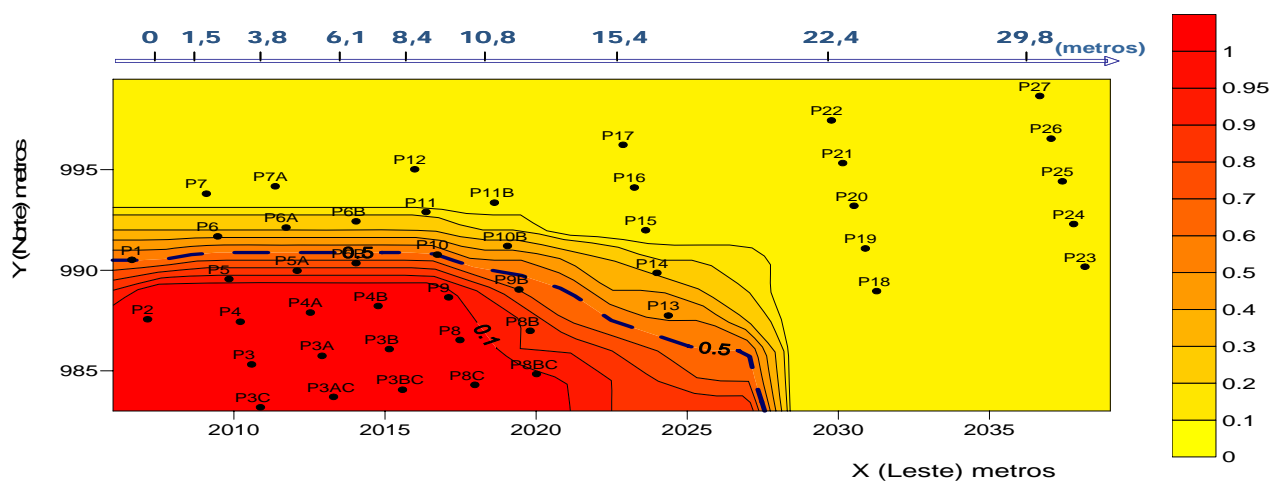


Figura 4.17: BTEX - 46 meses após o derramamento (Coleta 11) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

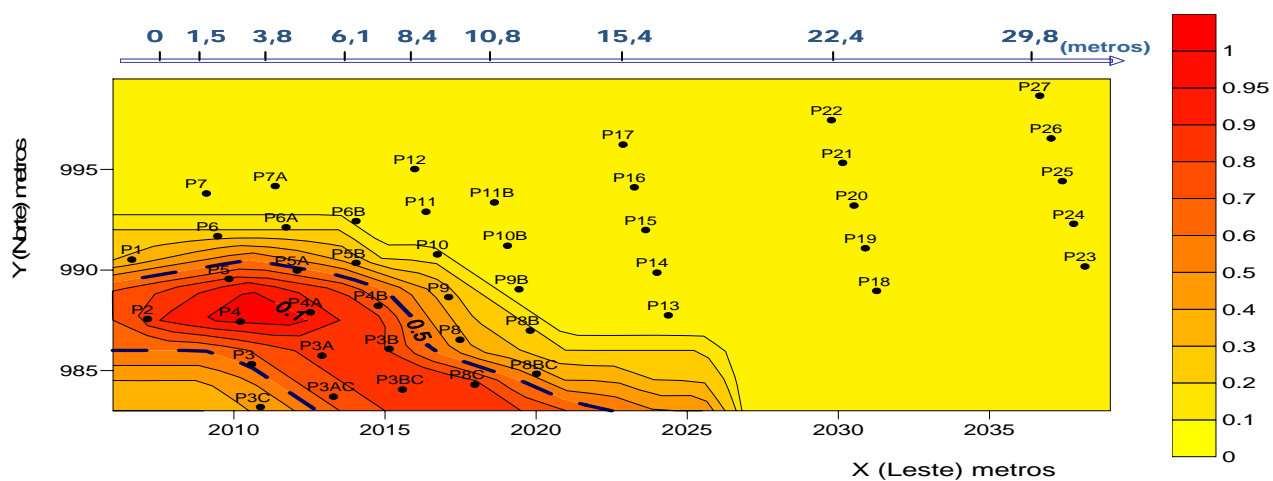


Figura 4.18: BTEX - 68 meses após o derramamento (Coleta 13) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

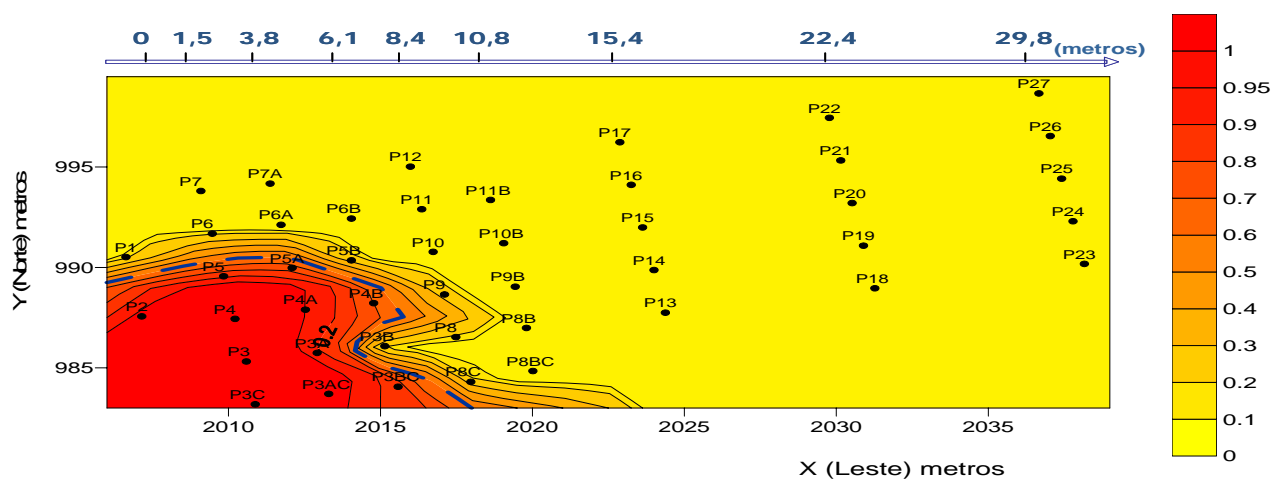


Figura 4.19: BTEX - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) - Nível de Corte – $100 \mu\text{g.L}^{-1}$

A Figura 4.9 apresenta a distribuição espacial dos compostos BTEX para os 8 meses, para o nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. O nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ correspondeu ao percentil 90% e somente no entorno do poço P4 foi observada a probabilidade de 50% de concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Aos 10 meses de contaminação, o percentil 75% passou a $435 \mu\text{g.L}^{-1}$, estando o nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ entre a mediana e o percentil de 75%. Em relação ao período anterior, a pluma (Figura 4.13) com concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ se expandiu, aproximando-se dos 5 metros da fonte.

Aos 16 meses, o nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ correspondeu aproximadamente à mediana, isto é, 50% dos valores observados foram superiores ao nível de corte. Considerando-se a distância da fonte (Figura 4.13), a área com concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ atingiu 8,4 metros (linha tracejada em azul). A pluma com concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ avançou de 5 metros, aos 10 meses (Figura 4.12) para 8,4 metros, aos 16 meses (Figura 4.11).

Aos 23 meses, a mediana foi de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o percentil de 75% é de $2930 \mu\text{g.L}^{-1}$, estando, portanto, os níveis de corte de 100 e $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ entre esses dois percentis. Quanto à evolução da pluma, verificou-se que ela não avançou uniformemente na área monitorada. Enquanto a região central da pluma aos 23 meses se encontrava a 8,4 metros da fonte (P4B), a região no entorno do poço 8BC já havia ultrapassado o limite de 10,8 metros (Figura 4.14).

Aos 32 meses, a mediana foi a mais elevada de todo o período monitorado ($383 \mu\text{g.L}^{-1}$). O nível de corte se situou entre o Cd25 e o Cd50. O comprimento da pluma para o nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ passou de 8,4 para 10,8 metros entre 23 (Figura 4.14) e 32 meses (Figura 4.15), no que tangia a região central da pluma. Considerando toda a região monitorada, devido ao avanço da pluma no entorno do P8BC, a pluma atingiu 15,4 metros. Todos os poços monitorados ao longo dos 15,4 metros da fonte (P13 a P17) apresentaram valores abaixo de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. O deslocamento do limite de 50% próximo ao P8BC, atingindo 15,4 metros da fonte, foi resultado do processo de

interpolação, a partir do valor observado para o P8BC, $1745 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Aos 37 meses de contaminação, a mediana foi nula e o percentil de 75% atingiu $76,14 \mu\text{g.L}^{-1}$. Portanto, o nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ representou um percentual inferior a 25% dos valores observados. Em relação à região central, a pluma com concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ se encontrava a 6,1 metros da fonte e, nesse período, percebeu-se outra variação do fluxo próxima aos poços P11 e 11B, atingindo nessa região 10,8 metros da fonte (Figura 4.16).

Aos 46 meses de monitoramento, a mediana foi nula, e o percentil de 75% é de $983,28 \mu\text{g.L}^{-1}$. O nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ esteve entre a mediana e o Cd75. A pluma com concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, na região central se encontrava a 10,8 metros da fonte, e em toda a área monitorada a 15,4 metros, devido ao entorno do poço P8BC (Figura 4.17).

Aos 68 meses, a mediana permaneceu nula e o Cd75 era de $1278 \mu\text{g.L}^{-1}$. O nível de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ se situava entre a mediana e o Cd75. Em relação à probabilidade de 50%, o comprimento da pluma de contaminação na região central era de 6,1 metros, e em toda a região monitorada atingiu 10,8 metros, devido ao entorno do poço 8BC (Figura 4.18).

Aos 79 meses, o nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ correspondia aproximadamente ao Cd75 ($125 \mu\text{g.L}^{-1}$), isto é, cerca de 25% dos valores observados eram superiores ao nível de corte. O comprimento da pluma na região central com valores superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ se encontrava a 6,1 metros da fonte (Figura 4.19), sendo o comprimento de toda a área contaminada, 8,4 metros. Comparando-se os níveis de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ entre 32 e 79 meses, verificou-se a redução de comprimento de pluma na região central de 10,8 (Figura 4.15) para 6,1 metros (Figura 4.19). Considerando-se toda a área contaminada, a redução no comprimento foi de 15,4 para 8,4 metros para o nível de corte $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

A seguir, estão discriminados os mapas probabilísticos para o nível de corte de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ para os períodos de 16, 23, 32 e 79 meses a fim de avaliar as regiões mais contaminadas.

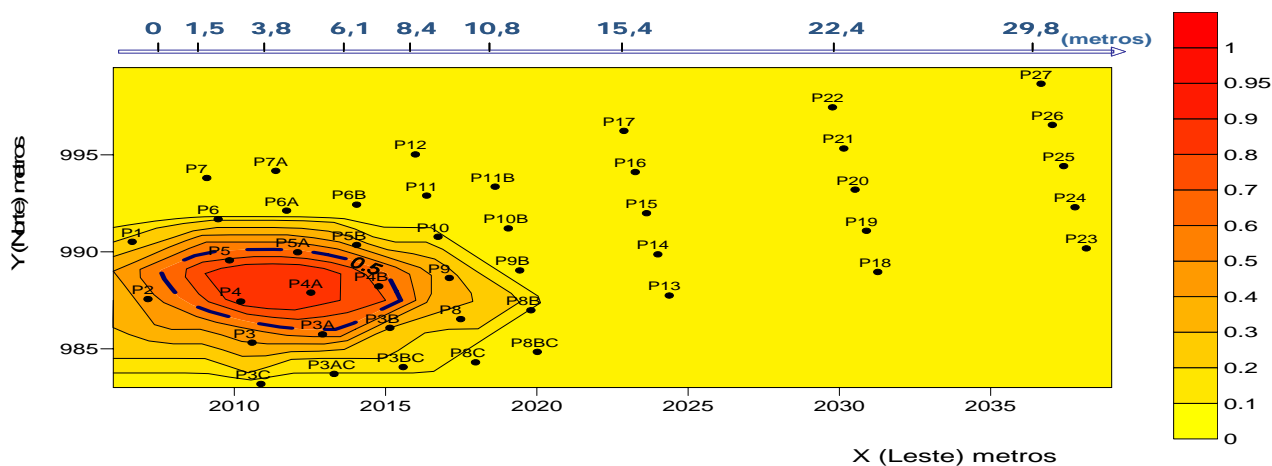


Figura 4.20: BTEX - 16 meses após o derramamento (Coleta 7) - Nível de Corte – $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$

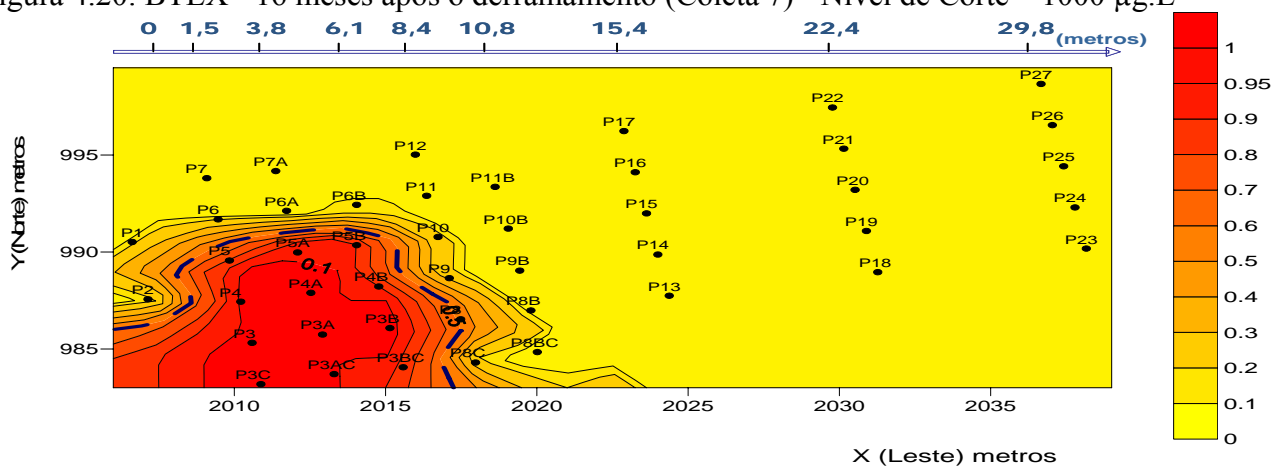


Figura 4.21: BTEX - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$

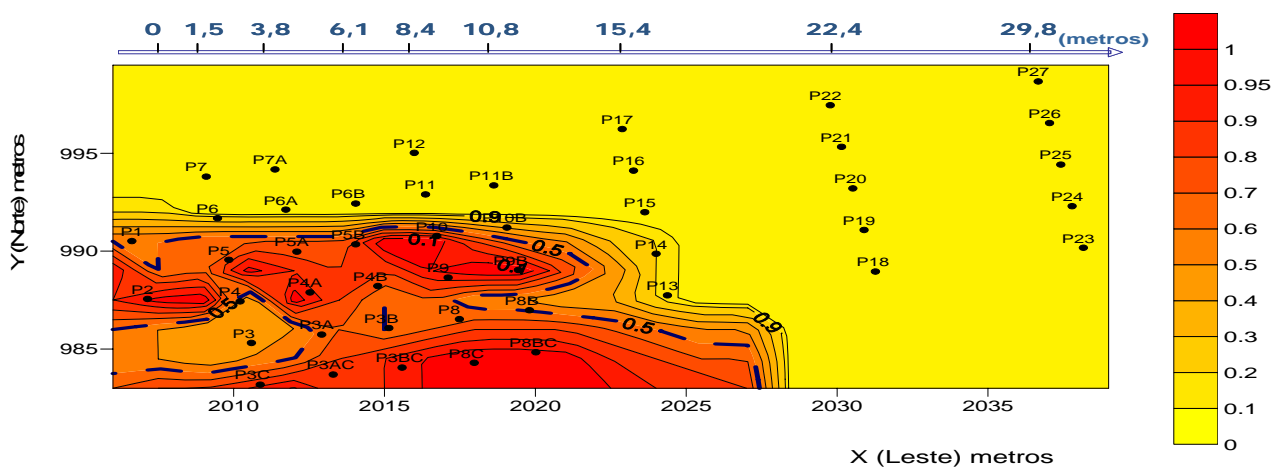


Figura 4.22: BTEX - 32 meses após o derramamento (Coleta 9) - Nível de Corte – $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$

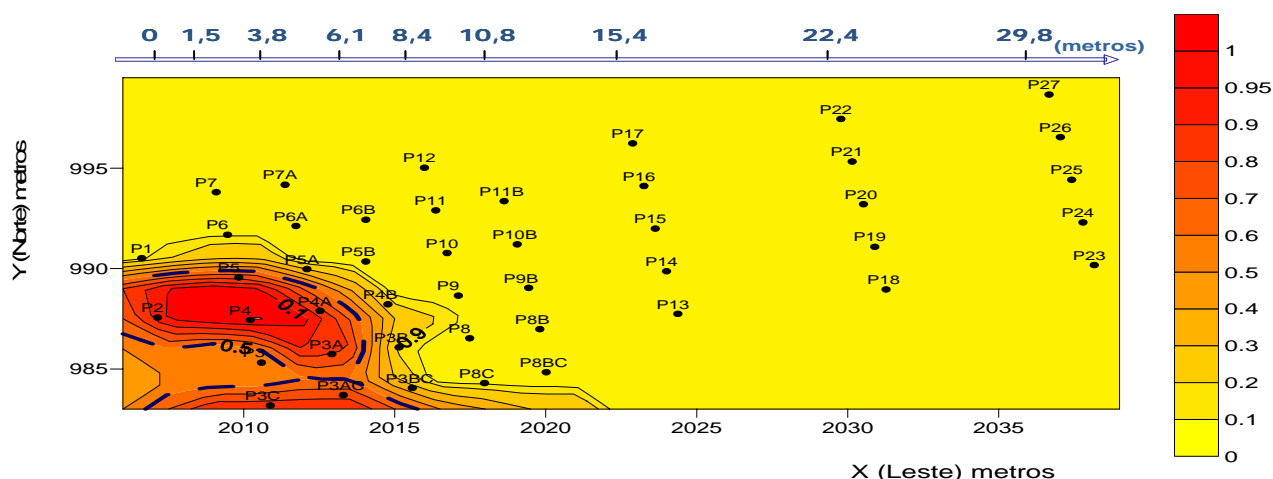


Figura 4.23: BTEX - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) - Nível de Corte – $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$

Para o nível de corte de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$, verificou-se que aos 16 meses (Figura 4.20), a pluma se encontrava a 6,1 metros e aos 23 meses (Figura 4.19) a 8,4 metros, configurando-se também para esse nível de corte uma expansão da pluma. Aos 32 meses (Figura 4.22), o comprimento da pluma atingiu 10,8 metros da fonte na região central, e considerando toda a área contaminada, 15,4 metros, devido ao avanço do poço 8BC. É possível ter havido um desvio na direção do fluxo da água subterrânea nesse período. Portanto, aos 32 meses, para os dois níveis de corte avaliados (100 e $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$), a pluma atingiu o seu comprimento máximo, seja na região central da pluma, de 10,8 metros, seja para toda a região contaminada, de 15,4 metros. Aos 79 meses, em relação ao nível de corte de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ foi possível observar uma redução na região central da pluma 10,8 metros aos 32 meses (Figura 4.22) para 5 metros aos 79 meses (Figura 4.23). Considerando-se toda a região contaminada, a redução se deu de 15,4 (32 meses) para 6,1 metros (79 meses), devido ao entorno do poço 8BC.

Assim, por meio da análise da distribuição espacial dos compostos BTEX, pôde-se concluir que a extensão máxima da pluma para toda a região contaminada, com concentrações superiores a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, foi de 15,4 metros aos 32 meses (Figura 4.15), não havendo diferença no comprimento máximo da pluma para nível de corte de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 4.22). Aos 79 meses de monitoramento, a pluma de contaminação com nível de corte de $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ atingia 6,1 metros da fonte, enquanto

que aquela com nível de corte de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ainda se encontrava a 8,4 metros da fonte. Pôde-se também avaliar a importância da escolha de um método de interpolação adequado para áreas onde não houve monitoramento, por meio dos resultados obtidos para a região no entorno do poço 8BC. Os valores observados para este poço (X (Leste)=2030,015 e Y (Norte)=984,839) ao longo do tempo permitiram a estimativa de probabilidade de contaminação para a região na direção leste-oeste a partir desse ponto, para a qual não houve monitoramento.

4.2.3.1 Benzeno

Conforme mencionado no item 4.2.3, foram elaborados mapas probabilísticos para o benzeno com nível de corte equivalente a sua toxicidade ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$). Para o nível 2,0 metros, verificou-se a partir da Tabela 8.11, que a mediana só foi superior ao nível de toxicidade para os períodos de 16, 23 e 32 meses para o nível de profundidade 2,0 metros, isto é, que somente para esses períodos a metade dos valores observados foi superior a $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Sendo que dentre os períodos citados, foi aquele de 32 meses que apresentou o quartil de 10% com concentração superior ao nível de toxicidade (nível de corte), significando que somente 10% dos valores observados apresentavam valores inferiores a $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e caracterizando aquele onde a maior parte da parte da monitorada apresentava concentrações acima do nível de toxicidade do benzeno. O valor máximo monitorado para o benzeno foi de $11.411 \mu\text{g.L}^{-1}$, aos 23 meses.

Conforme abordado no item 4.2.3, foram elaborados mapas probabilísticos para o benzeno somente para os períodos de 23, 32, 37 e 79 meses. Os parâmetros variográficos para o benzeno estão discriminados na Tabela 8.27 (Anexos). Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5. A fim de facilitar o acompanhamento temporal do da dissolução e biodegradação do benzeno

no meio monitorada, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

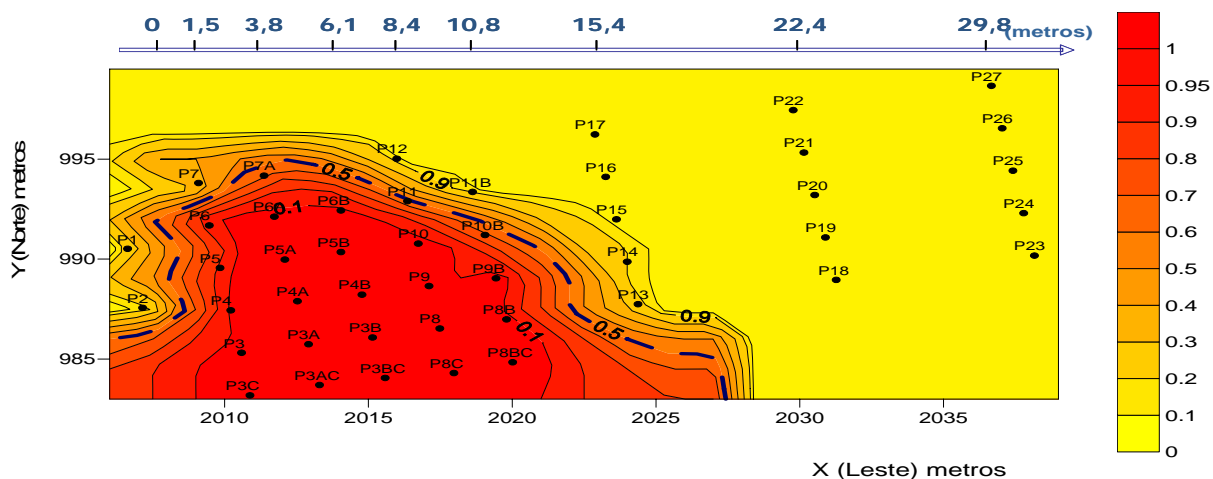


Figura 4.24: Benzeno - 23 meses após o derramamento (Coleta 8) - Nível de Corte – 5 µg.L⁻¹

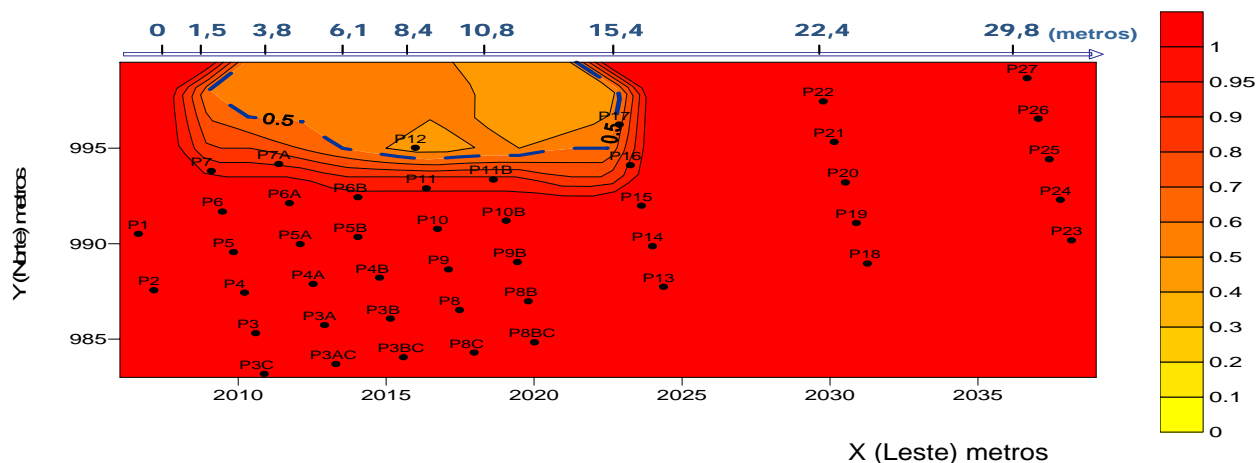


Figura 4.25: Benzeno - 32 meses após o derramamento (Coleta 9) - Nível de Corte – 5 µg.L⁻¹

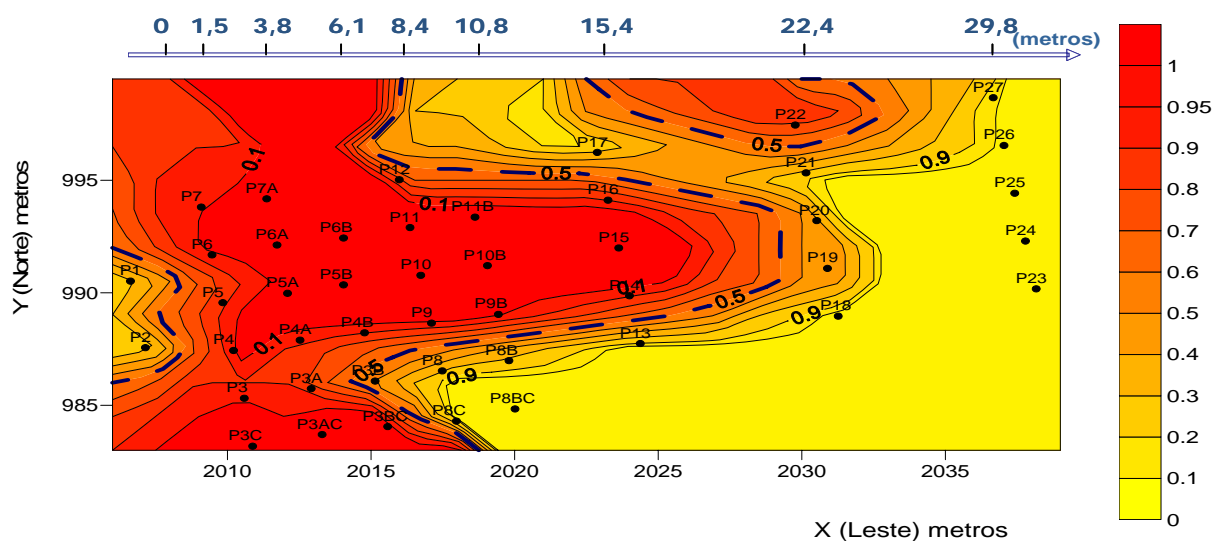


Figura 4.26: Benzeno - 37 meses após o derramamento (Coleta 10) - Nível de Corte – $5 \mu\text{g.L}^{-1}$

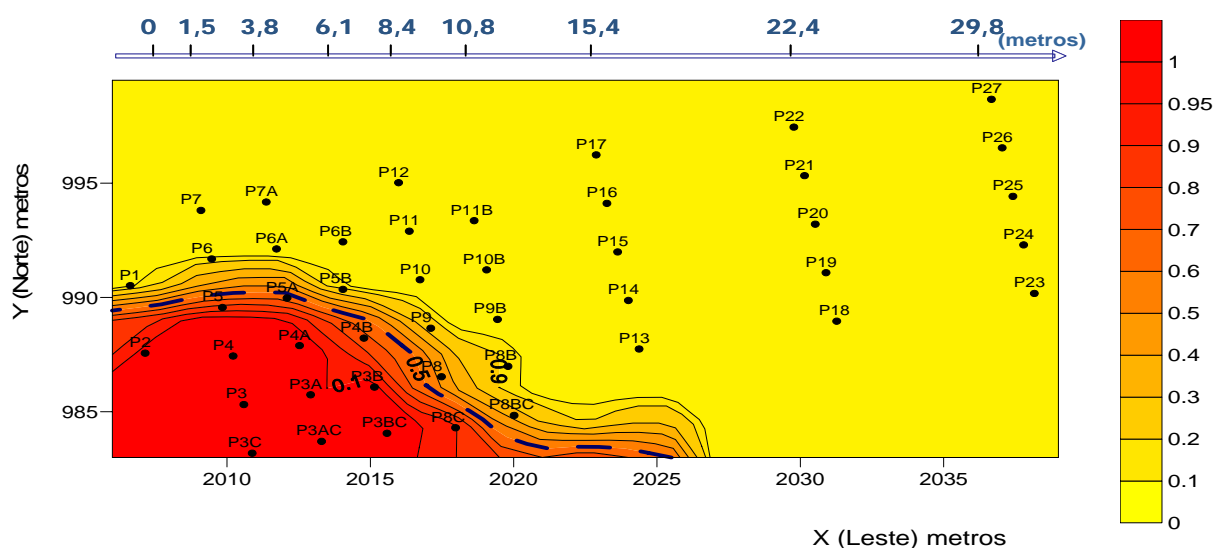


Figura 4.27: Benzeno - 79 meses após o derramamento (Coleta 14) - Nível de Corte – $5 \mu\text{g.L}^{-1}$

Aos 23 meses, a pluma de contaminação do benzeno atingia 10,8 metros da fonte na região central, e em toda a região contaminada, a pluma do benzeno chegava a 15,4 metros (Figura 4.24).

Aos 32 meses, toda a área monitorada possuía concentração superior ao nível de toxicidade do benzeno (Figura 4.25), com exceção da região no entorno do poço P12. Aqui é importante destacar que os poços P17, P22 e P27 não foram monitorados e que o resultado da interpolação sofreu a influência do poço P16, cuja concentração observada foi de $85 \mu\text{g.L}^{-1}$. Da mesma forma, os

poços P18 e P23 não foram coletados e o resultado da interpolação dessa região levou em consideração o poço P13, cuja concentração foi de $28 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Aos 37 meses (Figura 4.26), observou-se uma redução da pluma de 29,8 para 22,9 metros da fonte e, por último, aos 79 meses (Figura 4.27), a pluma do benzeno se encontrava entre 6,1 a 8,4 metros na região central da pluma e atingia ainda quase 15,4 metros para toda a região contaminada, devido ao entorno do poço 8BC (Figura 4.27).

Pôde-se concluir que a pluma do benzeno atingiu o seu máximo aos 32 meses (Figura 4.25), alcançando 29,8 metros da fonte, quando praticamente toda a região monitorada possuía concentrações superiores a $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e aos 79 meses de monitoramento a pluma se encontrava entre 10,8 a 15,4 metros, conforme Figura 4.27.

4.2.4 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido, por meio da respiração aeróbia, é o receptor de elétrons termodinamicamente preferencial para o processo de biodegradação. Após o esgotamento do oxigênio dissolvido do meio, os microorganismos fazem uso dos demais receptores disponíveis, do íon Fe (III) e do gás carbônico. Observou-se que a concentração do oxigênio dissolvido, para o nível de profundidade 2,0 metros, desde 14 dias até 79 meses após o derramamento (Tabela 8.4) sofreu um processo de diminuição para todos os parâmetros estatísticos considerados na tabela supracitada (valor mínimo, percentil 10%, percentil 25%, percentil 50%, percentil 75%, percentil 90%) com exceção do valor máximo que variou positivamente entre 68 e 79 meses. Considerando-se a mediana, verificou-se que aos 14 dias, a metade dos valores monitorados era superior a $7,43 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto que aos 79 meses, a metade dos valores se encontrava abaixo de $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$. Quanto ao percentil Cd75, constatou-se que aos 14 dias, 75% dos valores observados estavam abaixo de $8,54 \text{ mg.L}^{-1}$, enquanto aos 79 meses, 75% dos valores monitorados estavam abaixo de $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para a análise da variação da concentração do oxigênio dissolvido foram escolhidos três

níveis de corte: 3, 1 e 0,5 mg.L⁻¹. Esses valores foram baseados no estudo de SCHREIBER e BAHR (1999) que identificaram estes níveis como relevantes quanto ao consumo de oxigênio dissolvido no processo de biodegradação. O nível de corte de 0,5 mg.L⁻¹ foi escolhido para os dois últimos períodos monitorados (68 e 79 meses), quando a quantidade de valores observados com concentrações até 1 mg.L⁻¹ foi inferior a 25%. Para os três níveis de corte, as áreas em azul representam concentrações até o limite do nível de corte (3, 1 ou 0,5 mg.L⁻¹) e a área em marfim, concentrações superiores ao nível de corte, sendo a probabilidade de 50% identificada por meio de linha tracejada azul. Em todos os mapas a direção do fluxo subterrâneo, com a distância da fonte de contaminação, está identificada. Os parâmetros variográficos para o oxigênio dissolvido estão discriminados na Tabela 8.28 (Anexos). Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5. A única exceção foi a coleta 8, nível de corte 1 mg.L⁻¹ (Tabela 8.4) para a qual a relação entre o efeito pepita e o patamar foi de 40%, revelando dependência moderada. A fim de facilitar o acompanhamento temporal do consumo do oxigênio dissolvido no meio monitorado, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

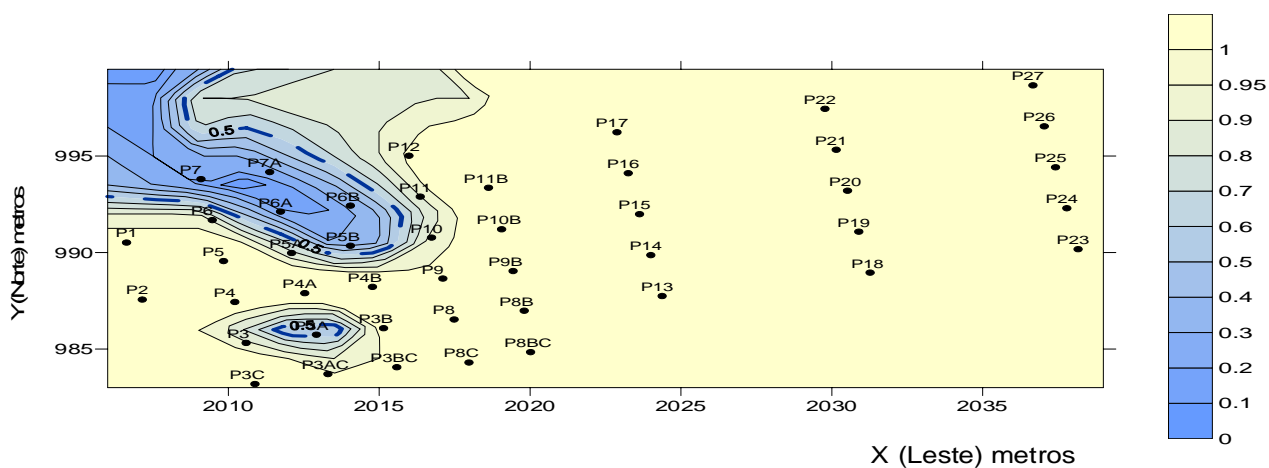


Figura 4.28: Oxigênio – 8 meses após o derramamento (Coleta 5) – Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

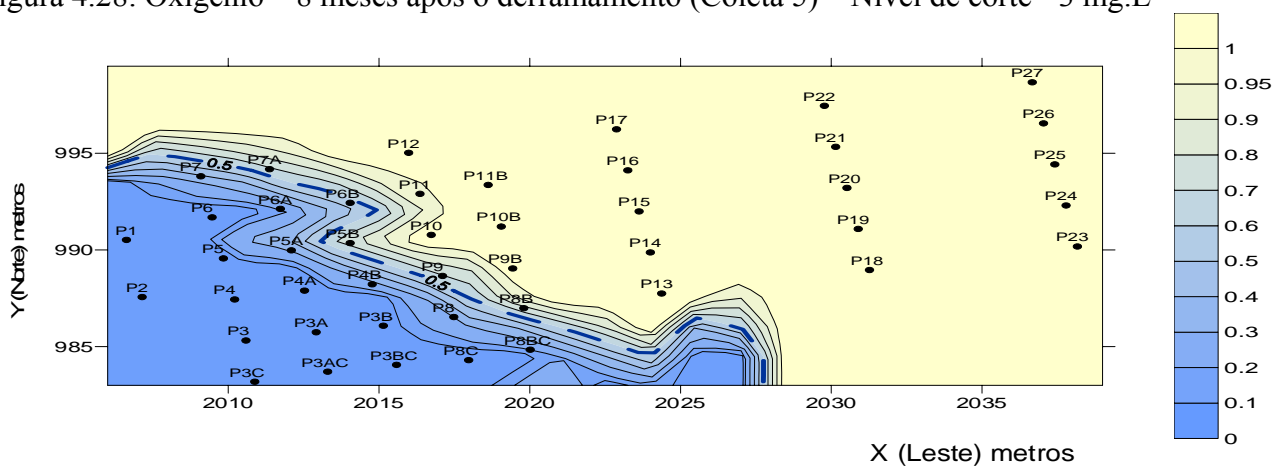


Figura 4.29: Oxigênio – 10 meses após o derramamento (Coleta 6) – Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

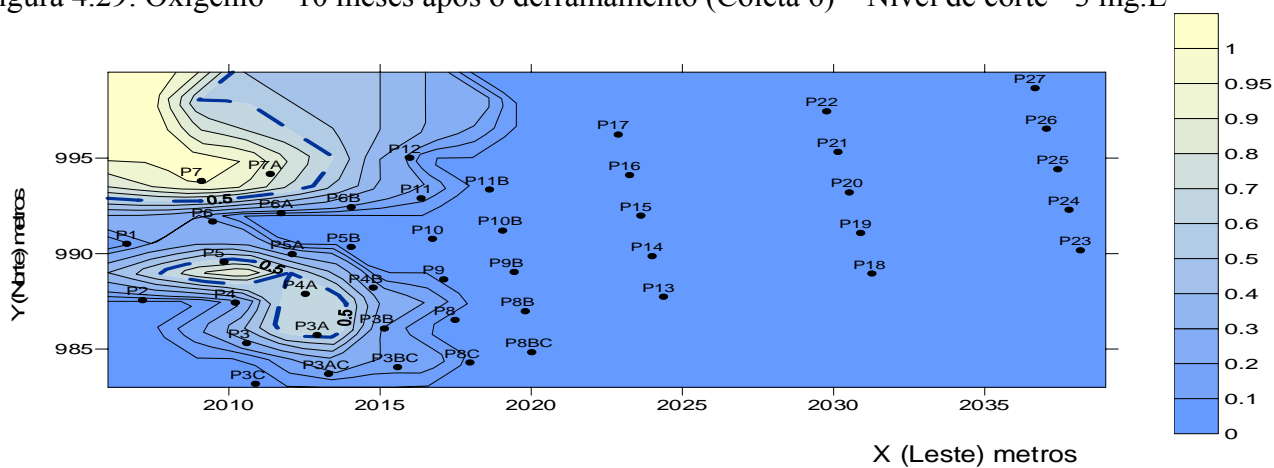


Figura 4.30: Oxigênio – 16 meses após o derramamento (Coleta 7) – Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

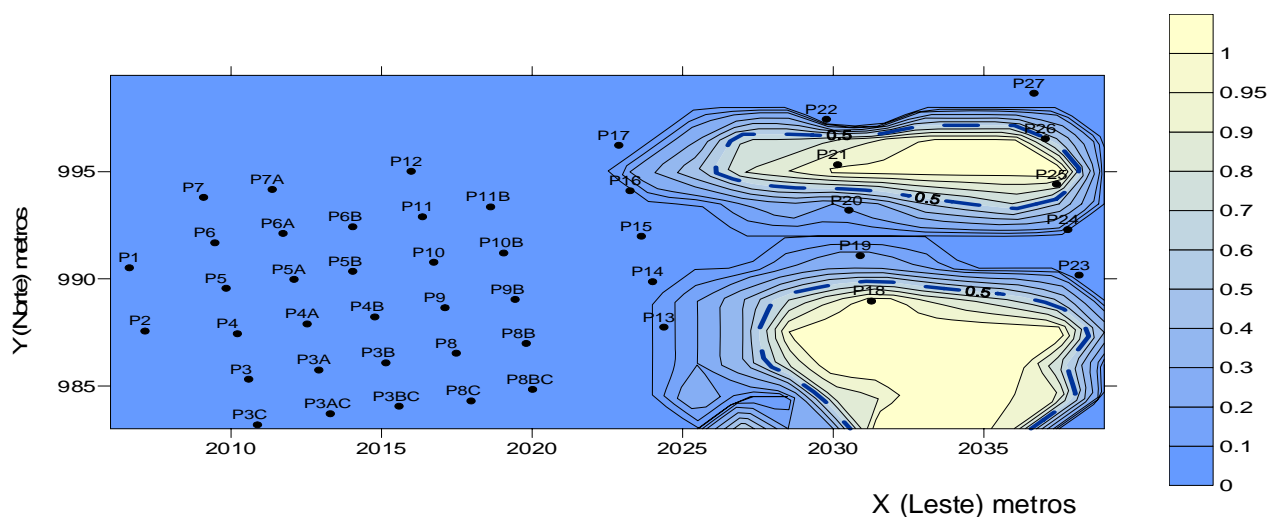


Figura 4.31: Oxigênio – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

Aos 8 meses de contaminação, a mediana correspondia a $4,21 \text{ mg.L}^{-1}$ e o Cd25 era de $3,53 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.4), significando que menos de 25% dos valores observados eram inferiores a 3 mg.L^{-1} . Por meio do mapa probabilístico (Figura 4.28), verificou-se que a parcela da área monitorada com concentrações inferiores a 3 mg.L^{-1} (em azul), se situava em regiões próximas à fonte de contaminação, local onde se deu em primeiro lugar o consumo do oxigênio dissolvido.

Aos 10 meses de monitoramento, a mediana se reduziu de $4,21$ para $2,27 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.4), e o nível de corte de 3 mg.L^{-1} estava situado entre a mediana e o percentil Cd75. Comparando-se a distribuição dos contaminantes e etanol na zona monitorada nesse período (Figura 4.6 e Figura 4.12) com o consumo do oxigênio dissolvido (Figura 4.29), verificou-se que a área em azul (correspondente à zona com concentrações até 3 mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido) coincidiu com a área de distribuição dos compostos BTEX e do etanol, comprovando-se que a diminuição do oxigênio dissolvido foi resultado do processo de biodegradação dos compostos BTEX.

Aos 16 meses de monitoramento, a mediana se reduziu de $2,27 \text{ mg.L}^{-1}$ para $1,81 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.4), e o nível de corte 3 mg.L^{-1} estava situado entre o percentil Cd75 e o percentil Cd90. Comparando-se a distribuição dos compostos BTEX e do etanol na zona monitorada nesse

período (Figura 5.5 e Figura 4.11) com o consumo do oxigênio dissolvido (Figura 4.28), verificou-se que a área em azul, representando a zona com concentrações até 3 mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido, não correspondeu à área de distribuição dos compostos BTEX.

Após 23 meses de monitoramento, 90% dos valores observados se encontravam até o limite de $2,65 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.4), significando que menos de 10% dos valores observados eram superiores a 3 mg.L^{-1} (Figura 4.31). Assim, a partir desse período, o nível de corte dos mapas probabilísticos é de 1 mg.L^{-1} , a fim de se verificar se essas concentrações de oxigênio dissolvido corresponderam aos locais dos compostos BTEX. As zonas anaeróbias, com concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1} , estão representadas em azul e as áreas em marfim possuem concentrações acima de 1 mg.L^{-1} .

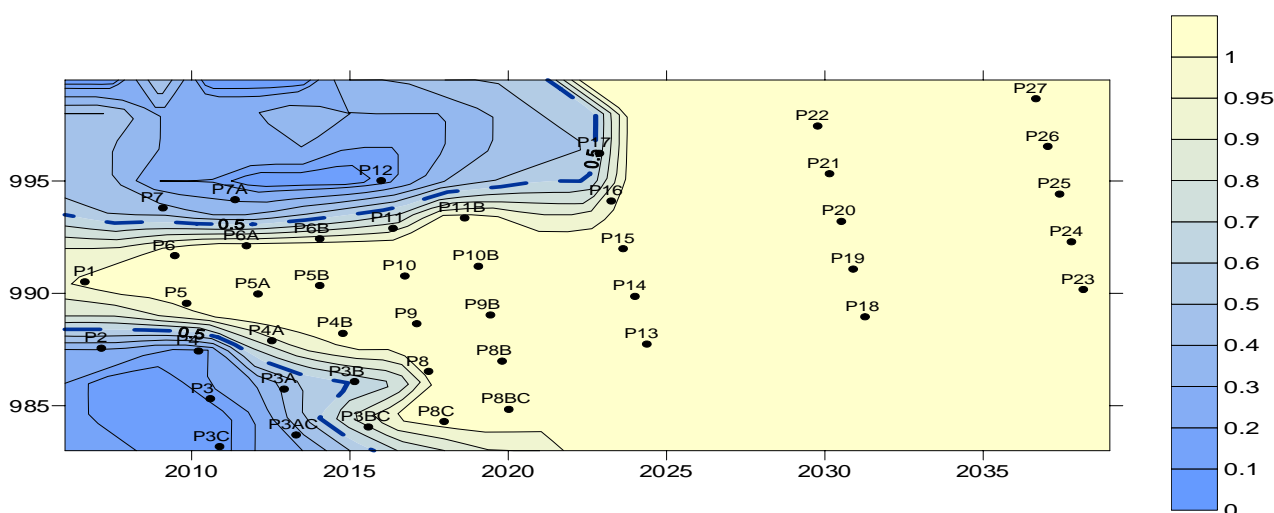


Figura 4.32: Oxigênio – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 1 mg.L^{-1}

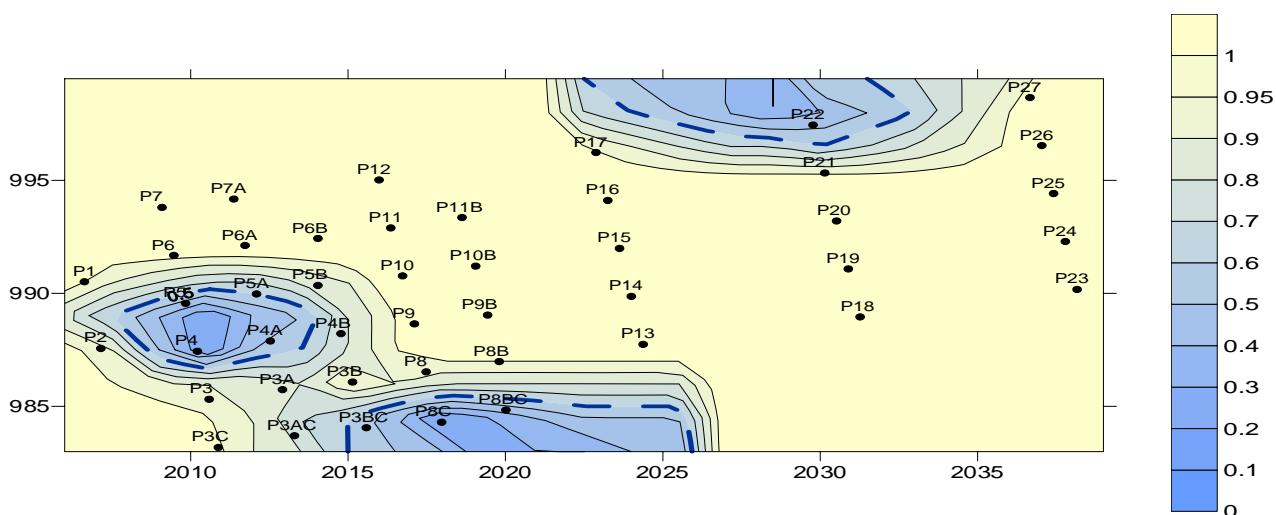


Figura 4.33: Oxigênio – 37 meses após o derramamento (Coleta 10)– Nível de corte - 1 mg.L^{-1}

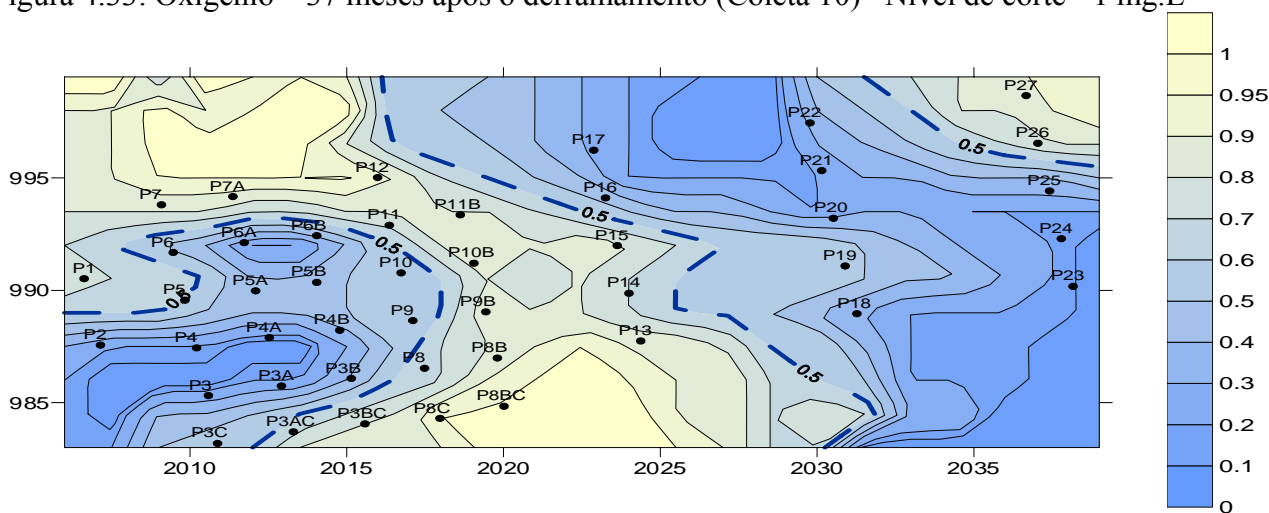


Figura 4.34: Oxigênio – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 1 mg.L^{-1}

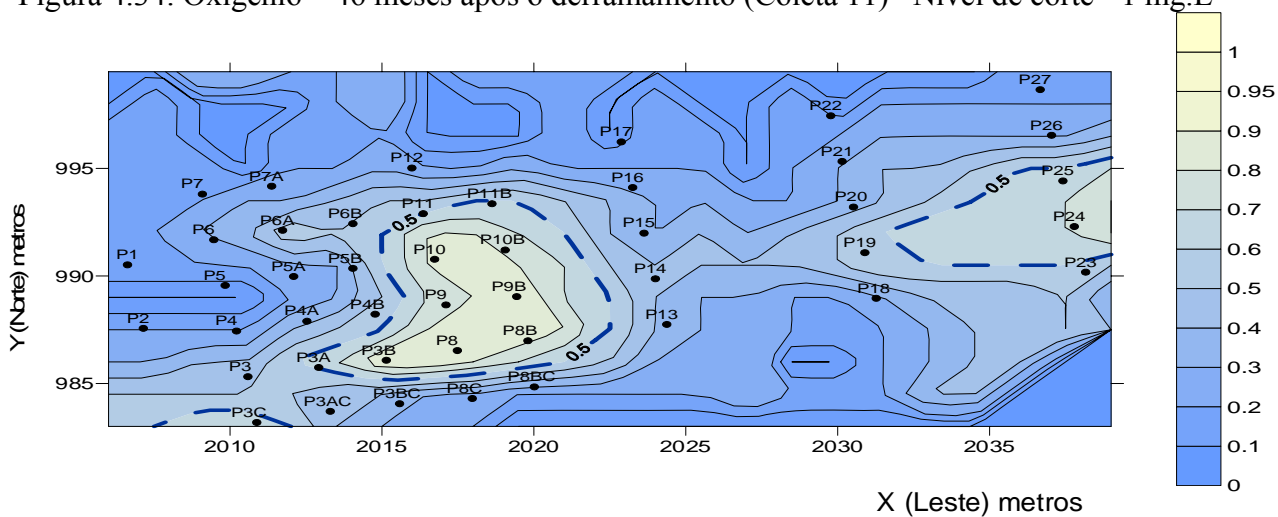


Figura 4.35: Oxigênio – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 1 mg.L^{-1}

Os mapas de distribuição espacial entre 32 e 68 meses apresentam a localização das concentrações de oxigênio dissolvido inferiores a 1 mg.L^{-1} . Nesse período toda a área monitorada é considerada como zona anaeróbia, pois todos os valores observados possuem concentrações inferiores a 3 mg.L^{-1} . Porém, como as concentrações de oxigênio dissolvido continuaram a decrescer nesses períodos (Tabela 8.4), entendeu-se importante continuar relacionando a diminuição da concentração do oxigênio dissolvido e a localização dos compostos BTEX. Aos 32 meses de monitoramento (Tabela 8.4), a metade dos valores observados possuía uma concentração inferior a $1,14 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo o valor máximo observado de $2,12 \text{ mg.L}^{-1}$. A Figura 4.32 apontou os locais onde se situavam as concentrações até $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em azul. Comparando-se a distribuição dos compostos BTEX nesse período com o consumo do oxigênio dissolvido, verificou-se que a área em azul (concentrações inferiores a 1 mg.L^{-1}) correspondia parcialmente à área de distribuição dos compostos BTEX (Figura 4.22), pois nas localidades onde $Y(\text{Norte}) \geq 995$ e $2006 \leq X(\text{Leste}) \leq 2025$, as concentrações dos compostos BTEX aos 32 meses de monitoramento eram nulas e a presença da zona anaeróbia ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$) nessa região não pôde ser justificada pelo processo de biodegradação dos compostos BTEX nesse período. Até o próprio benzeno que nesse período (Figura 4.25) se encontrava distribuído com concentrações superiores ao nível de corte ($5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) em quase toda a área monitorada, apresentava concentrações inferiores a $5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ próximo ao poço P12. Existe a possibilidade dos compostos BTEX terem estado nesse local entre 23 e 32 meses, período não monitorado, ou dessas concentrações baixas terem sido resultados do processo de difusão das bordas, isto é, as regiões mais contaminadas próximas à fonte, utilizaram o oxigênio dissolvido das bordas de regiões mais afastadas, diminuindo as suas concentrações, apesar da ausência nestes locais de substratos (doadores de elétrons).

Aos 37 meses de monitoramento, a metade dos valores observados possuía uma concentração inferior a $1,38 \text{ mg.L}^{-1}$, sendo nesse período o valor máximo observado de $2,04 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.4).

A Figura 4.31 apontou os locais onde as concentrações se situavam até $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Comparando-se a distribuição dos compostos BTEX na zona monitorada nesse período com o consumo do oxigênio dissolvido, verificou-se que a área em azul (Figura 4.31), correspondente à zona com concentrações até 1 mg.L^{-1} , se relacionou parcialmente com a área de distribuição dos compostos BTEX (Figura 4.22), pois para as localidades onde Y (Norte) ≥ 995 e X (Leste) ≥ 2025 , as concentrações dos compostos BTEX eram extremamente baixas ou nulas e a presença da zona anaeróbia ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$) nessa região não pôde ser justificada pelo processo de biodegradação nesse período. A pluma do benzeno atingiu esse local (Figura 4.26), porém em concentrações muito baixas (aproximadamente $20 \mu\text{g.L}^{-1}$), podendo ter contribuído para o uso do oxigênio dissolvido nessa região, mas não ter sido o responsável pelas concentrações abaixo de 1 mg.L^{-1} . O processo de difusão das bordas pode ter sido responsável por essas concentrações baixas.

A expansão da zona anaeróbia (concentração de oxigênio dissolvido $\leq 1 \text{ mg.L}^{-1}$) foi observada nos períodos de 46 (Figura 4.34) e 68 meses (Figura 4.35), sendo o valor máximo observado aos 68 meses de $1,60 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.4), constituindo-se, portanto, o menor valor máximo observado para esse parâmetro em todo o processo de monitoramento. A pluma de contaminação dos compostos BTEX estava em processo de retração a partir dos 32 meses, não havendo a possibilidade de justificar a zona anaeróbia ($<1 \text{ mg.L}^{-1}$) nos extremos da área monitorada. Assim, como justificativas plausíveis para este fato poderiam ser citadas o processo de difusão das bordas, que utilizaria o oxigênio dissolvido das extremidades para suprir a necessidade do interior da pluma (próximo à fonte) e o transporte do oxigênio dissolvido.

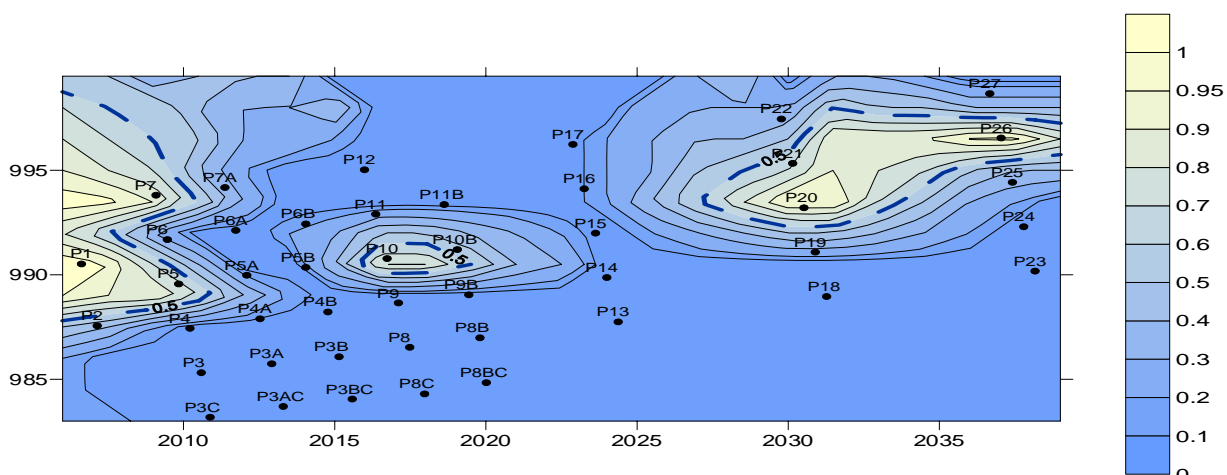


Figura 4.36: Oxigênio – 79 meses após o derramamento (Coleta 14) – Nível de corte - $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

Por último, utilizando o nível de corte $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para retratar o esgotamento do oxigênio dissolvido no meio após 68 meses de monitoramento, apresentou-se para o último período monitorado (79 meses) o mapa probabilístico com concentrações até $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 4.36). O esgotamento ocorreu em toda a área monitorada, não estando restrito à área de localização dos compostos BTEX.

A passagem da fase aeróbia para a fase anaeróbia da região monitorada pôde ser claramente observada ao longo do tempo. Considerando-se a distribuição espacial, o percentual dos valores observados que correspondeu à fase anaeróbia ($\leq 3 \text{ mg.L}^{-1}$) evoluiu de 10% aos 8 meses, para 50%, aos 10 meses, para 75% aos 16 meses, para 90% aos 23 meses, atingindo a totalidade dos valores observados aos 32 meses de monitoramento. As concentrações de oxigênio continuaram a decrescer até 79 meses, sendo o limite máximo de 90% dos valores observados nesse período igual a $1,10 \text{ mg.L}^{-1}$. Quanto à sua localização, a fase anaeróbia esteve parcialmente presente na região onde se concentraram os compostos BTEX e o etanol, porém também tenham foram observadas concentrações reduzidas em áreas sem contaminação, cuja causa pode ter sido o processo de difusão das bordas e o transporte. Pôde-se também observar a expansão da zona anaeróbia ao longo do tempo, estando aos 79 meses de monitoramento quase a totalidade da área monitorada dentro do

limite de corte de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, isto é, quase a totalidade dos valores observados eram inferiores a esse valor. O esgotamento do oxigênio dissolvido ocorreu em toda a área monitorada, e, não apenas nos locais onde se encontravam os substratos. Levando-se em consideração a Figura 2.3, que representa o zoneamento da água subterrânea, verificou-se a formação da zona anaeróbia que corresponde às zonas de ferro-redução e metanogênese, analisadas nos itens 4.2.5 e 4.2.7. A zona oxigenada, a mais distante da fonte de contaminação, não foi observada na distribuição espacial apresentada nesse item por estar possivelmente a mais de 30 metros da fonte de contaminação, comprimento máximo monitorado no experimento da Ressacada. Ela possivelmente será observada quando houver redução da ferro-redução e metanogênese e a zona oxigenada avançar em direção à fonte.

4.2.5 Íon Ferro (II)

Analisando-se a variação do íon ferro (II) ao longo do tempo (Tabela 8.18), para o nível 2,0 metros, verificou-se o aumento dos valores máximos de concentração até 32 meses, após o derramamento, culminando com 205 mg. L^{-1} . A mediana, assim como os percentis Cd75 e Cd90 cresceram até 32 meses de contaminação, atingindo também nesse período os seus valores máximos, $14,83$, $29,80$ e $59,50 \text{ mg. L}^{-1}$, respectivamente. O processo de ferro-redução continuou em curso após 32 meses, porém sem apresentar concentrações tão elevadas. A partir desse período, os valores desses parâmetros estatísticos decresceram até 79 meses após o derramamento.

O objetivo da avaliação da distribuição espacial do íon ferro (II) foi relacionar a produção desse subproduto metabólico com a biodegradação dos compostos BTEX e do etanol e com o seu tempo de residência no meio, pois o cálculo da massa no item 4.4 está diretamente relacionado com esse critério. Para a produção do íon ferro (II) foram escolhidos dois níveis de corte: 10 e 5 mg.L^{-1} . Essa escolha foi baseada tanto nos valores orientadores apresentados no item 2.2.4.1, como na análise estatística dos dados de campo (Tabela 8.18). O valor de 10 mg.L^{-1} foi utilizado para os períodos de 8 a 68 meses após o derramamento e o valor de 5 mg.L^{-1} para o período de 79 meses e para verificação

do tempo de residência do íon ferro (II) no meio monitorado. O nível de corte de 5 mg.L^{-1} foi escolhido para o tempo de residência porque esse valor foi considerado como limite mínimo do processo de biodegradação dos compostos BTEX e etanol no item 2.2.4.1. Na Tabela 8.29 (Anexos) estão discriminados os parâmetros variográficos para o íon ferro (II). Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5.

As regiões plotadas em verde expressam concentrações superiores ao nível de corte (≥ 5 ou 10 mg.L^{-1}), e a coloração marfim, dentro do limite do nível de corte (< 5 ou 10 mg.L^{-1}). A fim de facilitar o acompanhamento temporal da produção do íon Ferro (II) no meio monitorado os mapas são apresentados primeiramente e em seguida, a análise da distribuição espacial.

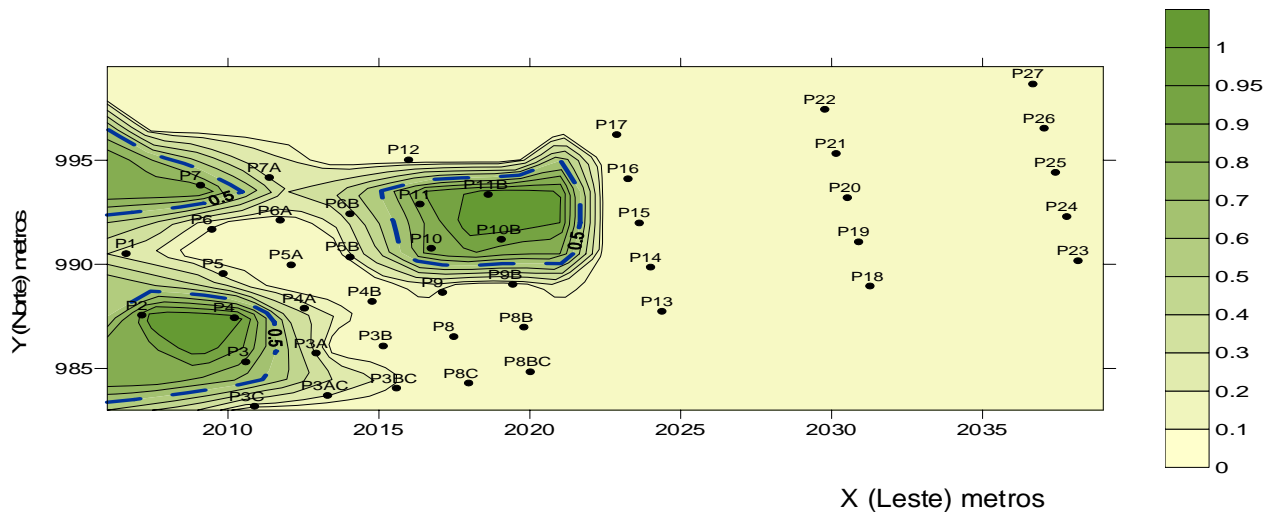


Figura 4.37: Íon Ferro (II) – 8 meses após o derramamento (Coleta 5) – Nível de corte 10 mg.L^{-1}

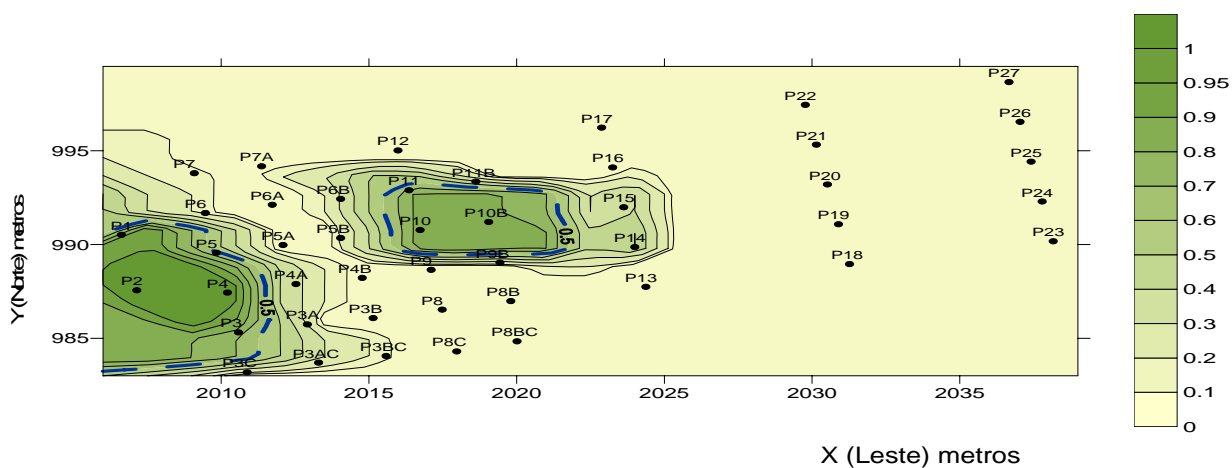


Figura 4.38: Íon Ferro (II) – 10 meses após o derramamento (Coleta 6)– Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

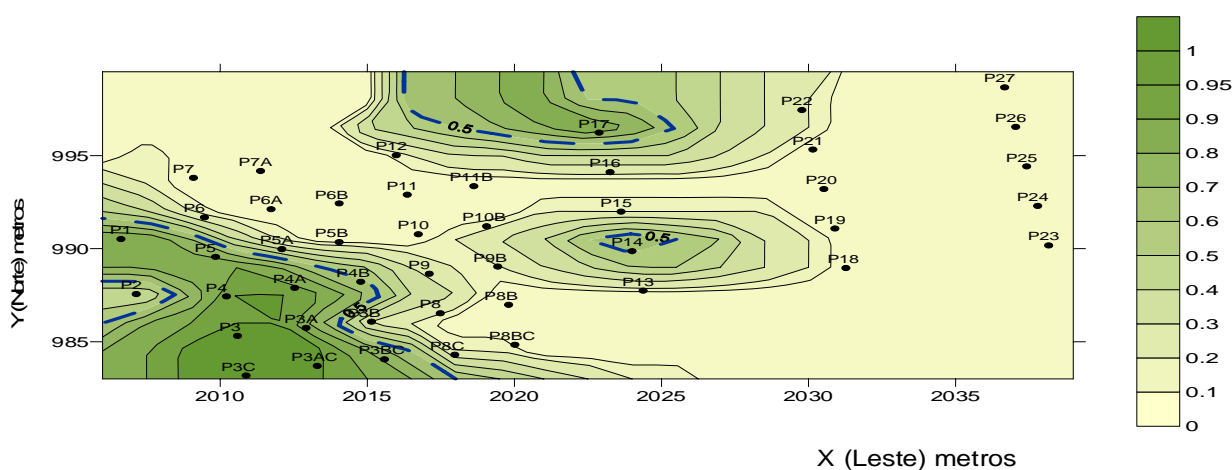


Figura 4.39: Íon Ferro (II) – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

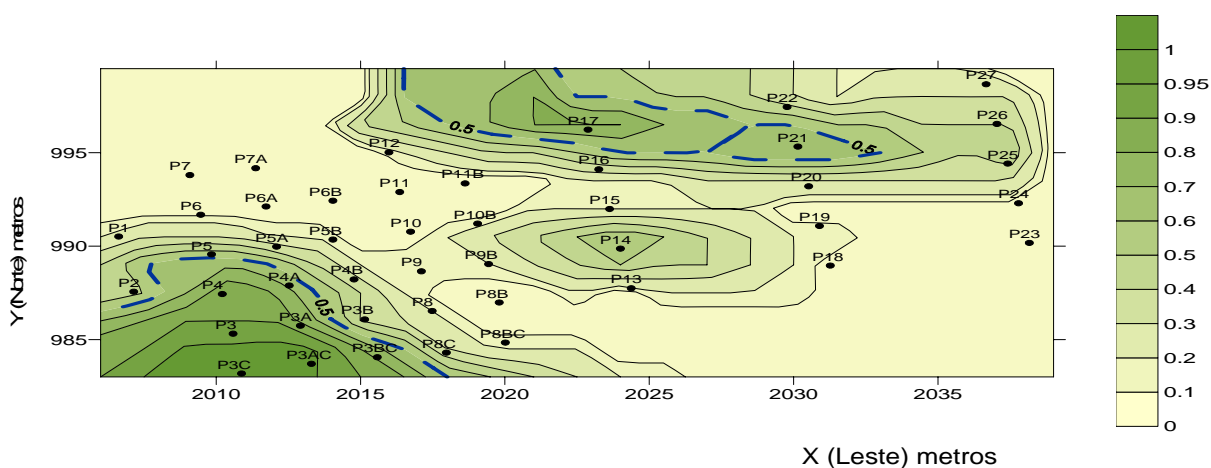


Figura 4.40: Íon Ferro (II) – 23 meses após o derramamento (Coleta 8) – Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

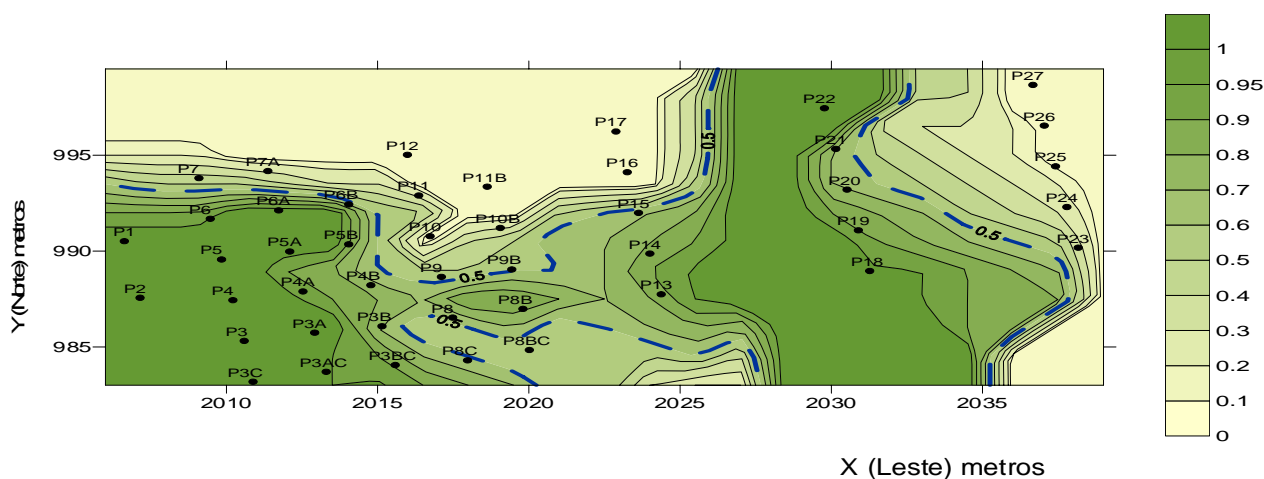


Figura 4.41: Íon Ferro (II) – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

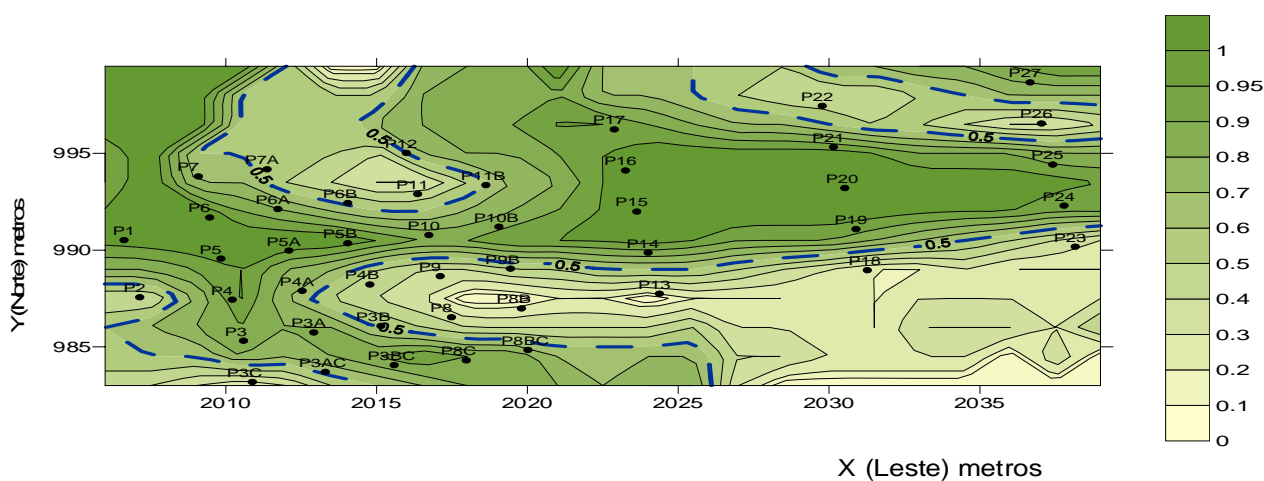


Figura 4.42: Íon Ferro (II) – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) –Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

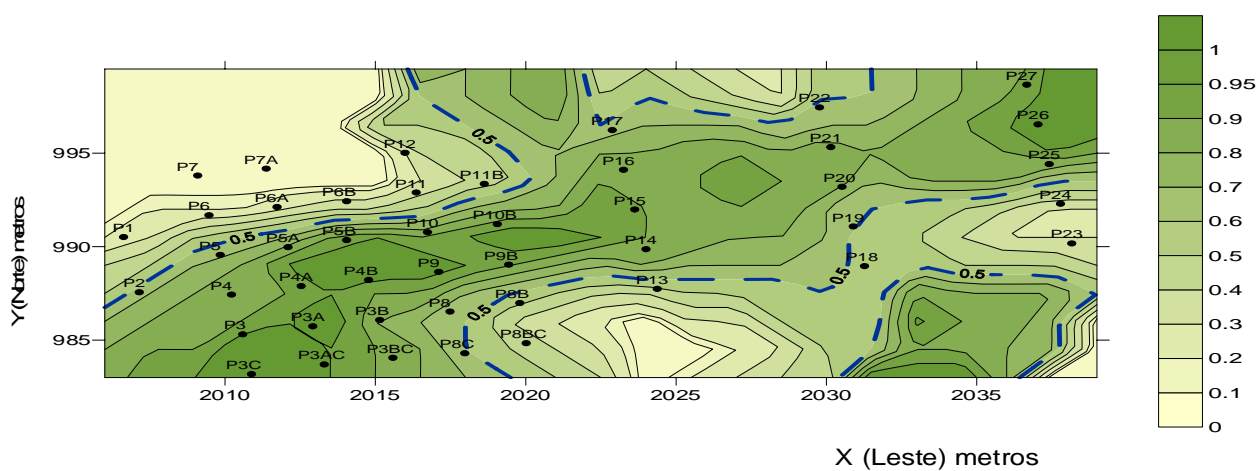


Figura 4.43: Íon Ferro (II) – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

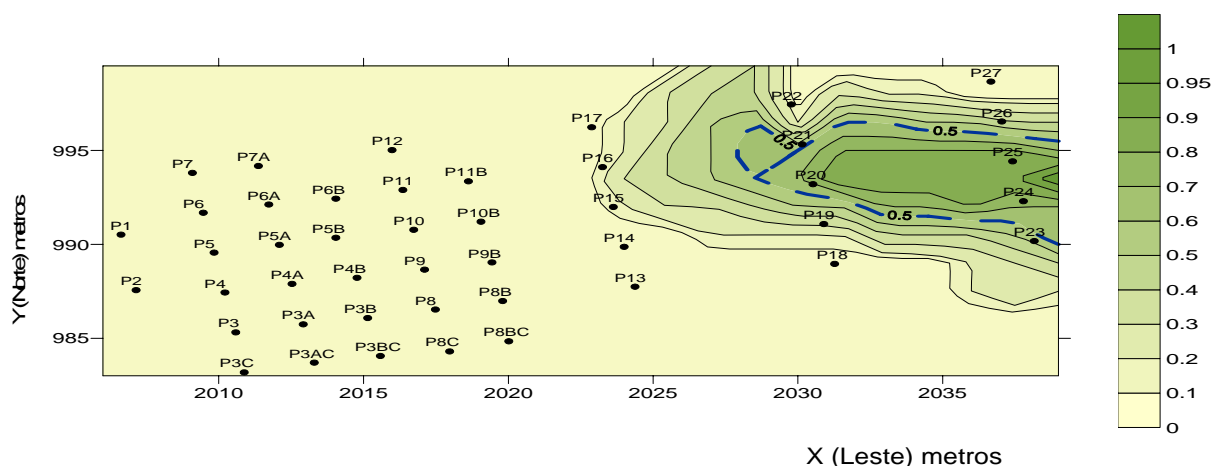


Figura 4.44: Íon Ferro (II) – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

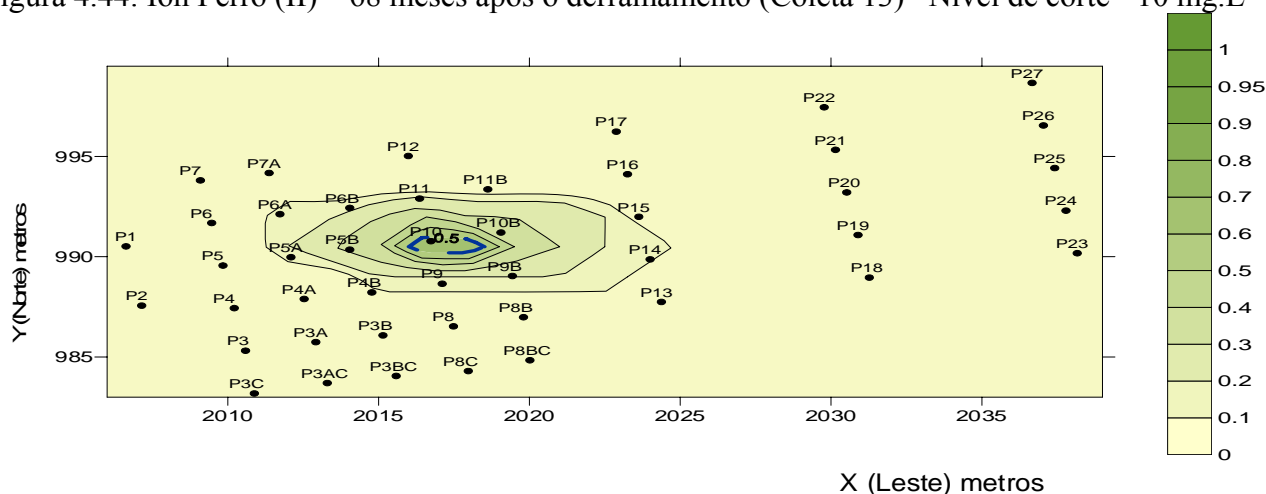


Figura 4.45: Íon Ferro (II) – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 10 mg.L^{-1}

Aos 8 meses após o derramamento, o nível de corte de (10 mg.L^{-1}) correspondia aproximadamente ao percentil Cd75 (Tabela 8.18). Os valores acima do limite do nível de corte se encontravam próximos à fonte (P2, P3, P4) e no entorno de poços mais afastados (P10B e P11B), a 10,8 metros da fonte. Já nesse período, observou-se a migração do íon ferro (II) do local de produção (existência dos compostos BTEX e etanol) para áreas mais distantes. A concentração superior ao nível de corte (verde), em torno dos poços P10B e P11B, correspondeu à migração desse íon produzido à montante, já que nessa área e nesse período a concentração dos hidrocarbonetos e do etanol era nula (Figura 4.5 e Figura 4.9).

Aos 10 meses, a localização das concentrações do íon ferro (II) superiores ao limite do nível de corte (10 mg.L^{-1}) foi semelhante ao período anterior e correspondeu também, aproximadamente, ao percentil Cd75 (Tabela 8.18). Os valores acima do limite do nível de corte se encontravam parcialmente próximos da fonte (P1, P2, P3, P4 e P5) e em torno dos poços P10 e P10B. Também aqui as concentrações elevadas em torno dos poços P10 e P10B corresponderam à migração do íon ferro (II). As concentrações do íon ferro (II) a 22,4 metros (P18 a P22) e 29,4 metros (P23 a P27) da fonte se encontravam dentro do limite do nível de corte, isto é, inferiores a 10 mg.L^{-1} .

Aos 16 meses (Figura 4.39), as concentrações a 22,4 metros (P18 a P22) e 29,4 metros (P23 a P27) da fonte se encontravam dentro do limite do nível de corte, isto menores que 10 mg.L^{-1} . Além disso, as concentrações acima do nível de corte nos poços P14 e P17, a 15,4 metros da fonte, não puderam ser justificadas pela presença dos compostos BTEX (Figura 4.5 e Figura 4.13), mas sim pelo transporte desse íon.

Aos 23 meses (Figura 4.40), o nível de corte 10 mg.L^{-1} também correspondeu aproximadamente, ao percentil Cd75. A grande diferença em relação aos períodos anteriores foi a migração do íon ferro (II) para os poços localizados a 22,4 metros (P21) com valores superiores ao limite de corte. É importante ainda destacar que os valores elevados nos poços a 22,4 e 29,4 metros da fonte corresponderam à migração do íon ferro (II) produzido à montante, já que naqueles locais, a 23 meses de contaminação, não havia nenhum poço contaminado com hidrocarbonetos de petróleo (Figura 4.14), sendo que o etanol (Figura 4.8) não atingiu essa distância até seu esgotamento (item 4.2.2).

Aos 32 meses, foi atingido não só o valor mais elevado para a mediana ($14,85 \text{ mg.L}^{-1}$), como também para os percentis Cd 75 ($29,80 \text{ mg.L}^{-1}$), Cd90 ($59,50 \text{ mg.L}^{-1}$) e para o valor máximo (205 mg.L^{-1}). A Figura 4.41 apresenta o mapa probabilístico para esse nível de corte, com os valores a 29,8 metros da fonte suficientemente elevados e dando continuidade ao processo de saída do íon

ferro (II). O nível de corte de 10 mg.L^{-1} se situou entre o Cd25 e o Cd50, significando, portanto, que mais da metade dos valores observados foram superiores a esse nível de corte

Aos 37 meses de contaminação, a mediana foi $13,52 \text{ mg.L}^{-1}$, estando o nível de corte entre o Cd25 e o Cd50, significando, portanto, que mais da metade dos valores observados foram superiores ao nível de corte (Figura 4.40). Nesse período iniciou-se a redução de todos os parâmetros estatísticos analisados: mediana, percentis 25%, 75%, 90% e valor máximo. Apesar das concentrações apontarem para uma produção elevada de íon ferro (II) nesse período, o cálculo da massa no item 4.4.5, revelou um decaimento significativo entre 32 e 37 meses.

Aos 46 meses, o nível de corte de 10 mg.L^{-1} correspondia aproximadamente à mediana ($10,26 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo a localização das regiões acima do nível de corte semelhantes àquela do período anterior (Figura 4.43).

Aos 68 meses (Tabela 8.18), a mediana passou à metade do valor ($4,65 \text{ mg.L}^{-1}$) obtido aos 46 meses ($10,26 \text{ mg.L}^{-1}$) e o valor máximo era de $19,40 \text{ mg.L}^{-1}$. Os valores superiores ao nível de corte se localizavam somente no extremo sudoeste (X (Leste) > 2025) da área monitorada (Figura 4.44), resultado do transporte. O nível de corte de 10 mg.L^{-1} foi superior ao Cd90, significando que o número de valores observados superior a esse valor era inferior a 10%.

Aos 79 meses, o nível de corte de 10 mg.L^{-1} também correspondeu a um percentual inferior a 10% dos valores observados (Figura 4.45), como no período anterior, sendo a mediana igual a $4,30 \text{ mg.L}^{-1}$. Somente no entorno do poço P10, a concentração do íon Ferro (II) foi superior ao nível de corte, não correspondendo à localização dos compostos BTEX (Figura 4.19).

Como a partir de 68 meses não foi possível observar concentrações acima do nível de corte (10 mg.L^{-1}) próximas à fonte, considerou-se importante avaliar para os dois últimos períodos a distribuição espacial para o nível de corte de 5 mg.L^{-1} , considerado o mínimo necessário para ser considerado como resultado do processo de biodegradação. Abaixo estão as Figuras para 68 e 79

meses para esse nível de corte.

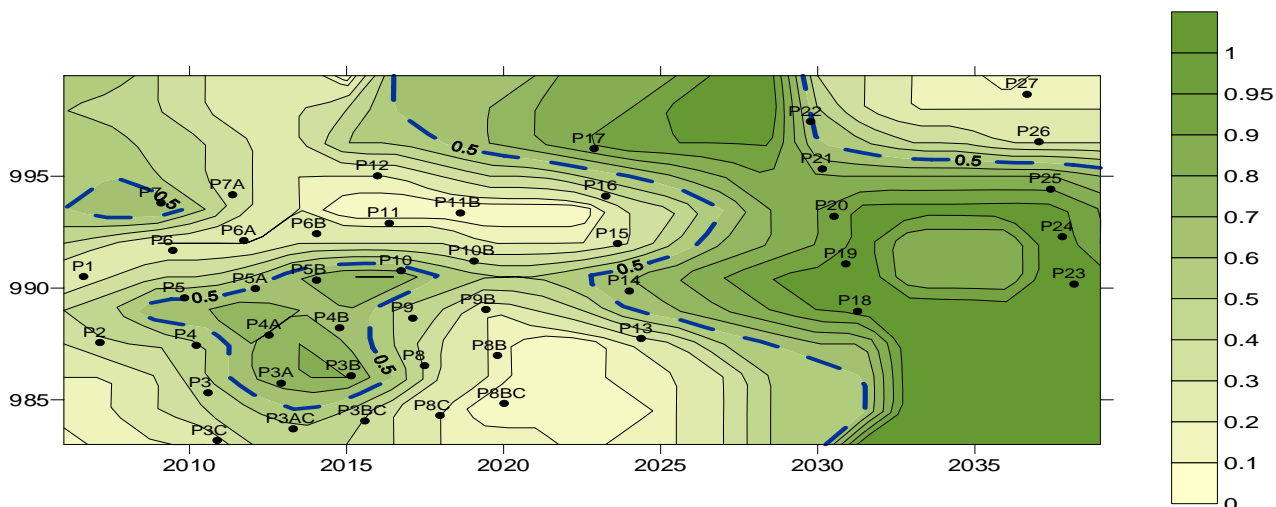


Figura 4.46: Íon Ferro (II) – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 5 mg.L^{-1}

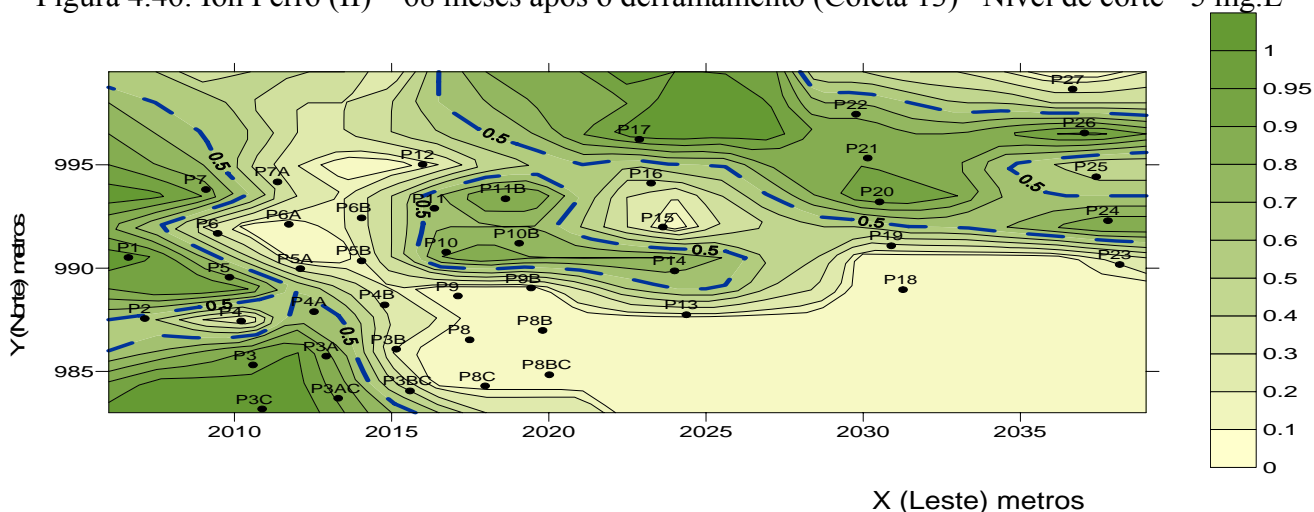


Figura 4.47: Íon Ferro (II) – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 5 mg.L^{-1}

Aos 68 (Figura 4.46) e 79 meses (Figura 4.47), foi possível ainda verificar concentrações do íon ferro (II) superiores ao nível de corte próximas à fonte e estabelecer uma relação espacial para esse nível de corte com a localização dos compostos BTEX nesses períodos (Figura 4.18 e Figura 4.19), isto é a presença de íon Ferro (II) nesses locais correspondeu a biodegradação dos compostos BTEX através da ferro-redução.

Por último foi avaliado o período de residência do íon Ferro (II) no meio monitorado. Como o

ion brometo (item 4.2.1) apresentou indícios de saída da área experimental aos 16 meses, começou-se a avaliação para a saída do íon ferro (II) a partir desse período e para o nível de corte de 5 mg.L^{-1} .

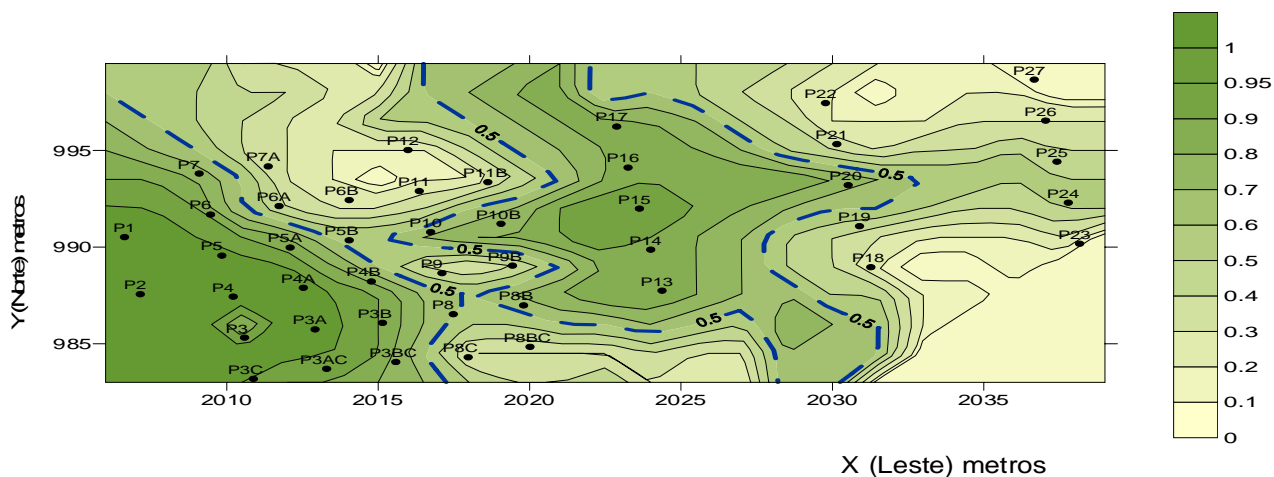


Figura 4.48: Íon Ferro (II) – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 5 mg.L^{-1}

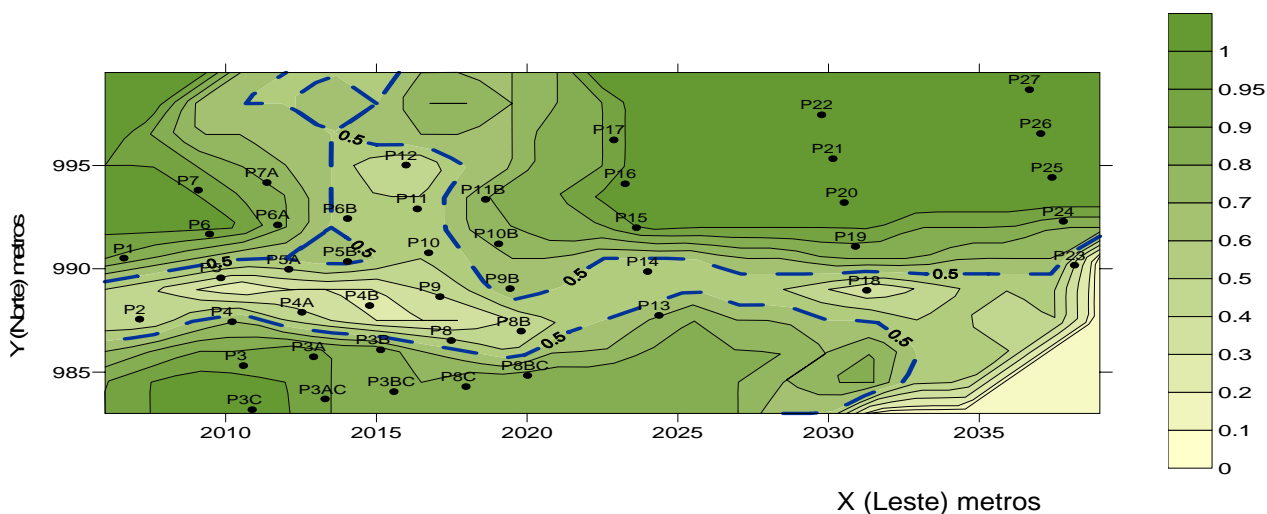


Figura 4.49: Íon Ferro (II) – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 5 mg.L^{-1}

Conforme Figura 4.48, verificou-se que a probabilidade de 50% de superar o nível de corte de 5 mg.L^{-1} não chegou aos 22,4 metros da fonte, podendo-se, portanto, concluir que nesse período o íon ferro (II) produzido em concentrações superiores a 5 mg.L^{-1} permaneceu na área monitorada.

Para o período de 23 meses (Figura 4.47) pôde-se confirmar a saída do íon ferro (II) com uma

probabilidade de 50% para os poços a 29,4 metros da fonte. Essa ocorrência foi conferida por meio dos valores observados para os poços P23 (9,48 mg.L⁻¹) e P24 (9,96 mg.L⁻¹). O resultado para os demais poços a essa distância da fonte (P25, P26 e P27) foi resultado da interpolação, já que os mesmos não foram coletados.

Por meio da distribuição espacial do íon ferro (II), pôde acompanhar a ferro-redução entre 8 a 79 meses na área monitorada. A produção de íon ferro (II) iniciou-se próxima à fonte (8 meses) e foi se expandindo ao longo do tempo para os poços mais afastados (32 meses). Após a exaustão do etanol (32 meses), ainda foram observadas concentrações superiores a 10 mg.L⁻¹ próximas à fonte até 46 meses. Essas concentrações elevadas corresponderam possivelmente à produção acumulada no meio resultante da biodegradação do etanol e da ação dos microorganismos remanescentes da biodegradação do etanol sobre os compostos BTEX. Pôde-se ainda constatar que o íon ferro (II) produzido através da biodegradação atingiu os extremos da área monitorada aos 23 meses, através do transporte, configurando a sua saída do meio monitorado. A verificação de concentrações elevadas do íon ferro (II) em poços além de 10,8 metros à jusante da fonte de contaminação foi resultado da migração desse íon para esses locais através do transporte. Os poços monitorados a 15,4, 22,4 e 29,4 metros distantes da fonte, não foram atingidos pela pluma do etanol e as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo nesses locais foram muito reduzidas (BTEX < 100 µg.L⁻¹ e benzeno ≈ 20 µg.L⁻¹) para dar origem a concentrações do íon ferro (II) superiores a 10 mg.L⁻¹. O pH baixo (item 4.1.9), que predominou durante o processo de biodegradação, impediu a precipitação do íon ferroso a íon férrico, estando a massa produzida disponível para o processo migratório. Segundo Ferreira (2006), seria necessário um pH superior a seis para possibilitar essa precipitação.

Quanto à Figura 2.3, representativa do zoneamento da água subterrânea, observou-se que a localização da zona ferro-redutora situou-se preferencialmente próxima à fonte, local da zona anaeróbia, mas que foi afetada pelo transporte.

4.2.6 Acetato

O acetato é um subproduto metabólico importante na avaliação do processo de biodegradação pela sua capacidade de acumulação no meio. Além disso, ele pode ser resultado tanto da biodegradação dos hidrocarbonetos e do etanol, diferenciando-se apenas na sua magnitude, conforme especificado no item 2.2.4.2. A avaliação do acetato para os dados de campo iniciou-se aos 23 meses, quando já havia presença de metano no meio. Ainda que a pesquisa bibliográfica aponte o aparecimento de acetato em processos aeróbios de biodegradação, não foi possível realizar essa avaliação dado o meio já se encontrar nesse período em estado anaeróbio (item 4.2.4). Porém, conforme abordado no item 4.4.6, a massa interpolada de acetato para o período de 23 meses foi bastante reduzida, podendo-se concluir que o acúmulo de acetato anterior aos 23 meses foi insignificante.

Como um dos objetivos desse trabalho foi avaliar a influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo (item 1.2) foram consideradas as observações de Kuivila (1989) e Badecker (1993) quanto às concentrações de acetato em meios contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, discutidas no item 2.2.4.2, para a escolha do nível de corte de 3 mg.L^{-1} . Concentrações até 3 mg.L^{-1} podem ser consideradas como resultantes tanto da biodegradação dos compostos BTEX como do etanol, porém concentrações acima desse nível de corte são possivelmente resultado apenas da biodegradação do etanol. Nos mapas probabilísticos, a coloração rosa representou as regiões onde as concentrações estavam acima do nível de corte e a coloração acinzentada, a probabilidade que as concentrações se encontrassem até o nível de corte. Na Tabela 8.30 (Anexos) estão discriminados os parâmetros variográficos para o acetato. Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5.

Para o nível de profundidade 2,0 metros (Tabela 8.30), o valor máximo mais elevado foi aos 32 meses ($335,97 \text{ mg.L}^{-1}$). Concentrações elevadas de acetato ocorreram até 46 meses após o derramamento, período para o qual o valor máximo foi de $40,67 \text{ mg.L}^{-1}$. Ainda que o etanol tenha se esgotado aos 32 meses de monitoramento, as concentrações elevadas nesse período podem ter se originado a partir do acúmulo do acetato no meio, entre 23 e 32 meses, como também pela ação da biomassa remanescente da biodegradação do etanol sobre os compostos BTEX, já que a produção de acetato somente pela biodegradação de hidrocarbonetos atingiria patamares muito menores (item 2.2.4.2). A quantidade remanescente do etanol até aos 46 meses (4.1.2) não poderia ser responsável pelas concentrações ainda elevadas de acetato nessa data. A partir de 68 meses, a produção de acetato foi bem mais reduzida, estando em conformidade com os níveis observados por Kuivila (1989) e Badecker (1989) para os hidrocarbonetos.

A fim de facilitar o acompanhamento temporal do acúmulo de acetato no meio monitorado, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

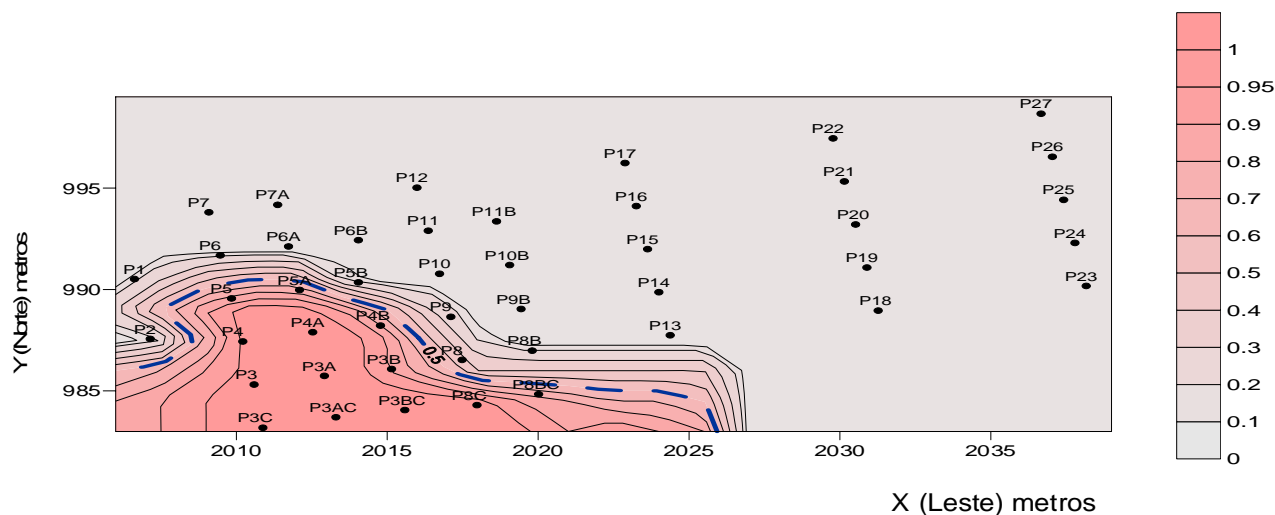


Figura 4.50: Acetato – 23 meses após o derramamento (Coleta 8) – Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

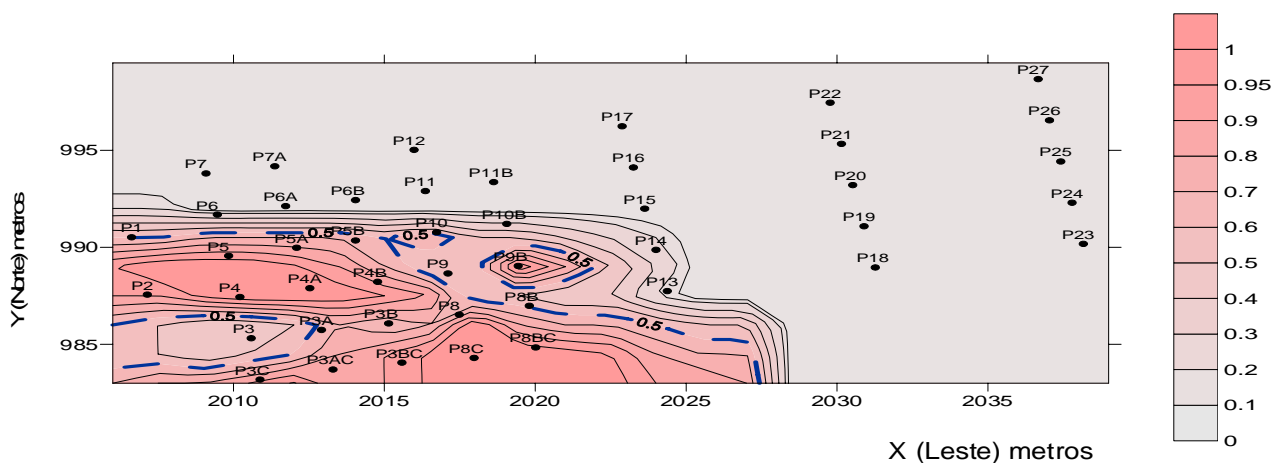


Figura 4.51: Acetato – 32 meses após o derramamento (Coleta 9) – Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

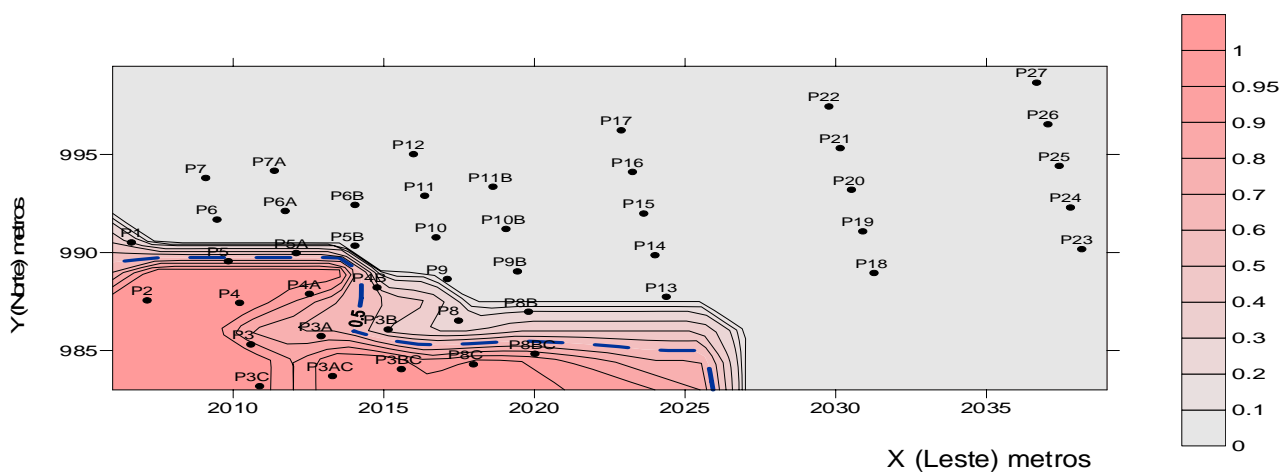


Figura 4.52: Acetato – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) – Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

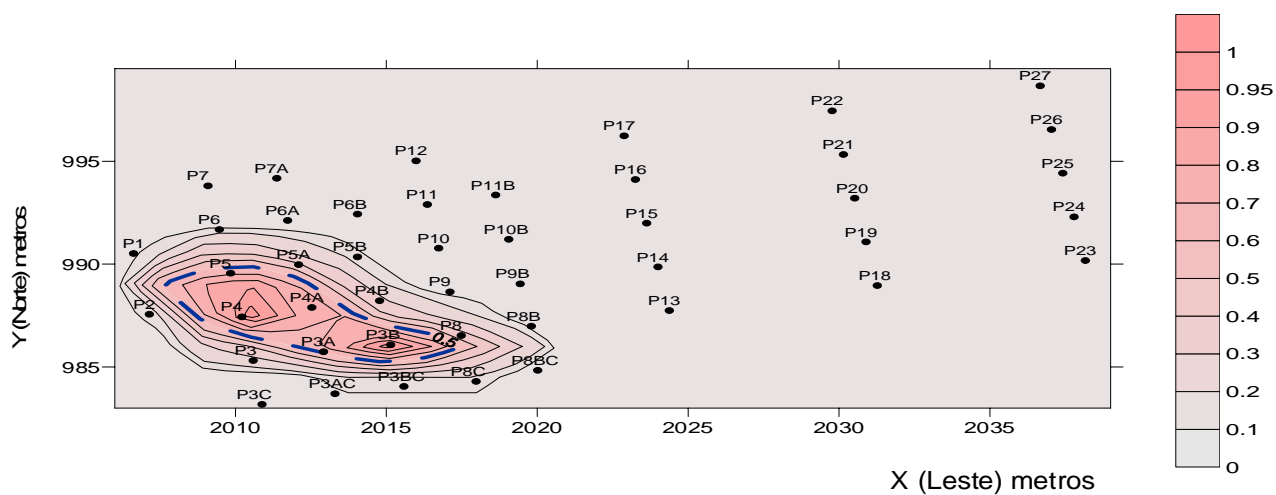


Figura 4.53: Acetato – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

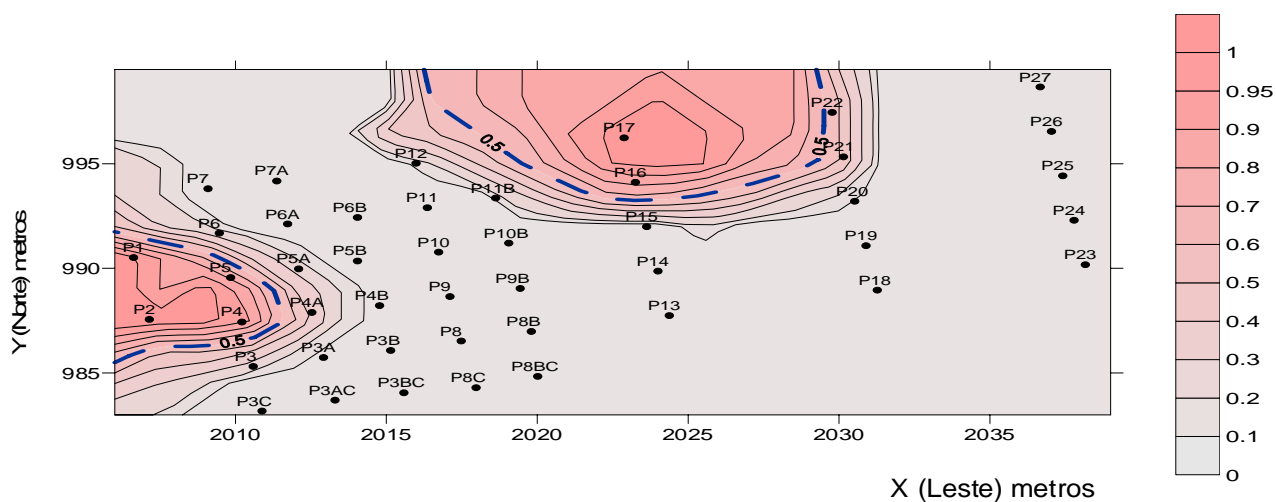


Figura 4.54: Acetato – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

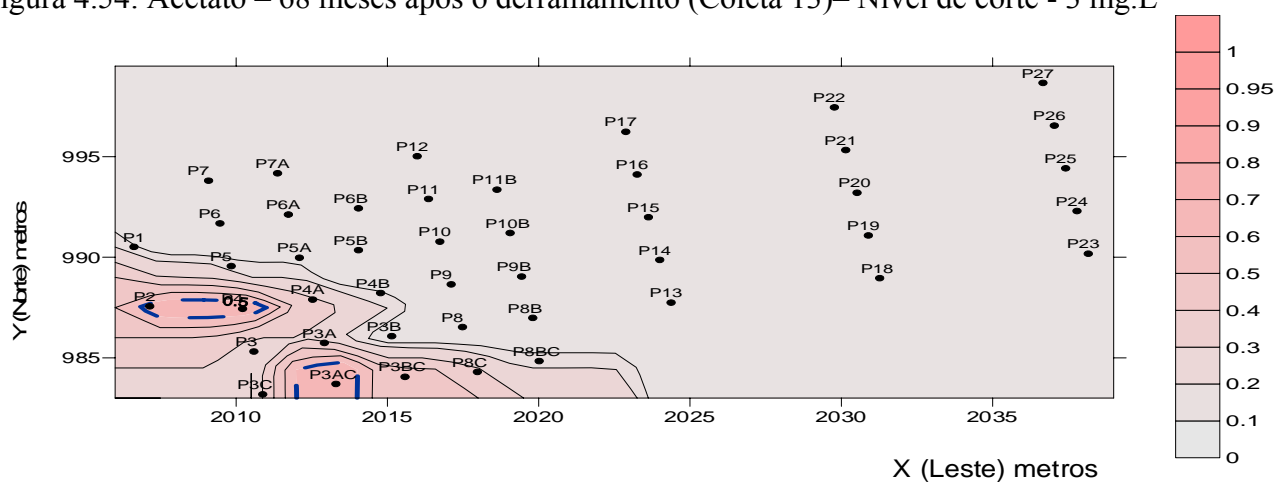


Figura 4.55: Acetato – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 3 mg.L^{-1}

Aos 23 meses após o monitoramento, a distribuição espacial do acetato com valores acima do nível de corte 3 mg.L^{-1} , apresentada na Figura 4.50, foi muito semelhante à distribuição espacial dos hidrocarbonetos (Figura 4.14) e do etanol (Figura 4.8) no mesmo período. Porém, conforme discutido anteriormente, essa localização do acetato se referiu mais à influência do etanol que a dos compostos BTEX. O nível de corte escolhido se situava entre a mediana ($0,30 \text{ mg.L}^{-1}$) e o percentil Cd75 ($16,93 \text{ mg.L}^{-1}$), significando que um percentual superior a 25% dos valores observados foram superiores ao nível de corte.

Aos 32 meses de monitoramento, ocorreram os valores mais elevados para os parâmetros estatísticos calculados: mediana ($1,02 \text{ mg.L}^{-1}$), percentis Cd75, Cd90 e valor máximo ($335,97 \text{ mg.L}^{-1}$). Comparando-se a Figura 4.50 com a Figura 4.51 observou-se uma expansão da pluma de acetato no sentido leste-oeste (P9B). Nesse período a probabilidade de 50% (linha tracejada em azul), atingiu 10,8 metros da fonte na região central da pluma e, no entorno do poço P8BC, 15,4 metros. Ainda que a localização das concentrações acima do nível de corte (Figura 4.51) se assemelhasse à distribuição espacial dos compostos BTEX no mesmo período (Figura 4.13), a quantidade de acetato produzida nesse período (item 4.4.6) foi demasiadamente elevada para corresponder à biodegradação dos hidrocarbonetos. Mesmo que a pluma do etanol já tivesse desaparecido nesse período, a quantidade de acetato produzida entre 23 e 32 meses permaneceu acumulada no meio.

Aos 37 meses de monitoramento, a mediana se reduziu para $0,19 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 8.6), sendo que o nível de corte escolhido se situava entre a mediana e o Cd75. Também nesse período foi possível observar a presença de acetato próxima à fonte, com concentrações superiores ao nível de corte, as quais possivelmente corresponderam ao acúmulo do acetato no meio e a ação dos microorganismos remanescentes da biodegradação do etanol sobre os compostos BTEX. Nesse período a distribuição espacial do acetato acima do nível de corte coincidiu com a distribuição

espacial dos compostos BTEX (Figura 4.22) somente para a região delimitada por $X \leq 2015$ e $Y \leq 990$. Aos 46 meses (Tabela 8.6), a mediana era superior ao dobro ($0,46 \text{ mg.L}^{-1}$) do período anterior ($0,19 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo o nível de corte 3 mg.L^{-1} superior ao Cd90 ($1,34 \text{ mg.L}^{-1}$). O nível de corte escolhido se situava entre o Cd90 e o valor máximo, o qual atingiu $40,67 \text{ mg.L}^{-1}$ e correspondeu a menos de 10% dos valores observados. A distribuição espacial do acetato acima do nível de corte (Figura 4.53) foi muito mais reduzida que a distribuição dos compostos BTEX no mesmo período (Figura 4.17) .

Aos 68 meses de monitoramento, ainda que a mediana tenha atingido o valor mais elevado durante o período monitorado, observou-se uma redução significativa no valor máximo ($7,48 \text{ mg.L}^{-1}$). Verificou-se na Figura 4.54 o efeito do transporte para o acetato, no entorno dos poços P16, P17, P21, P22. Comparando-se a Figura 4.54 e Figura 4.18 (BTEX), constatou-se que a distribuição espacial dos compostos BTEX nesse período não coincidiu com a distribuição do acetato, a não ser para os poços mais próximos à fonte.

Aos 79 meses (Tabela 8.6), a mediana passava a $0,26 \text{ mg.L}^{-1}$ e o valor máximo, a $4,29 \text{ mg.L}^{-1}$. Comparando-se a Figura 4.19 (BTEX) e Figura 4.55, verificou-se que as regiões com valores de acetato superiores ao nível de corte estavam dentro da área com probabilidade de 50% de localização dos compostos BTEX.

Quanto à saída do acetato do meio monitorado, verificou-se que a partir dos 46 meses para o nível de corte equivalente à mediana ($0,46 \text{ mg.L}^{-1}$) a pluma do acetato atingiu os limites do meio monitorado, conforme Figura 4.56.

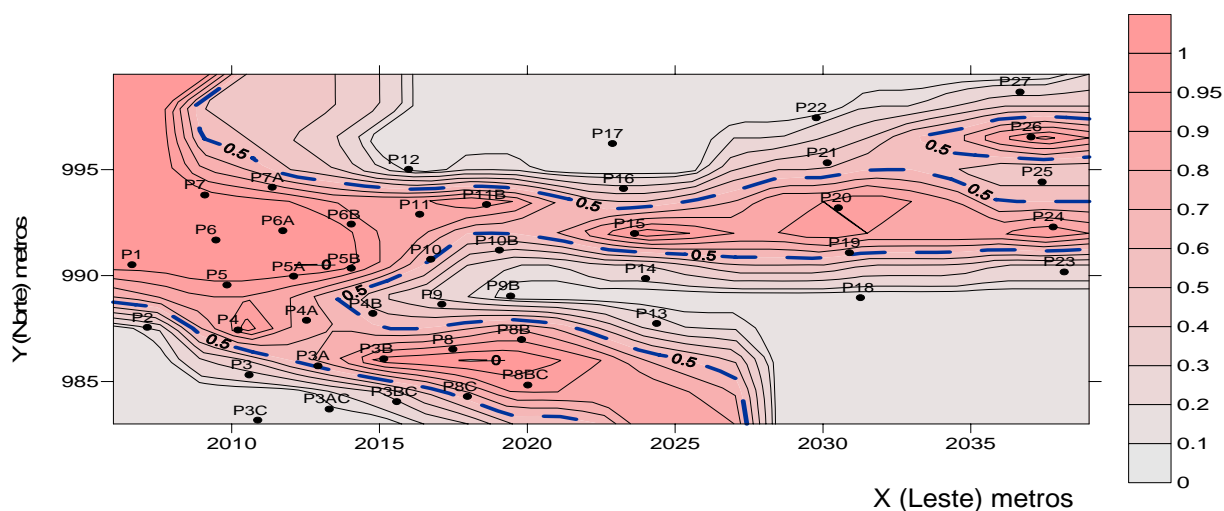


Figura 4.56: Acetato – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte – $0,46 \text{ mg.L}^{-1}$

Por meio da distribuição espacial do acetato para níveis de corte de 3 mg.L^{-1} durante o período monitorado, pôde-se acompanhar a produção do mesmo ao longo do tempo. Observou-se um aumento da área com concentrações acima de 3 mg.L^{-1} entre 23 e 32 meses, e a partir desse período uma redução da área até 79 meses. A redução da área com concentrações acima de 3 mg.L^{-1} esteve diretamente ligada à presença do etanol no meio. A produção de acetato após a exaustão do etanol aos 32 meses correspondeu à biodegradação dos compostos BTEX, porém em concentrações menores. Além disso, a análise da distribuição espacial permitiu estabelecer parcialmente uma relação entre a localização desse subproduto metabólico com concentrações superiores ao nível de corte e a presença do etanol e dos compostos BTEX, sabendo-se que a influência do etanol foi preponderante até 32 meses. A influência do etanol na produção do acetato também foi observada após o seu esgotamento, por meio do acúmulo no meio e possivelmente da ação dos microorganismos remanescentes da biodegradação do etanol que atuaram sobre a biodegradação dos compostos BTEX. Até 68 meses após o derramamento observou-se concentrações superiores a 3 mg.L^{-1} próximas à fonte. Constatou-se também o efeito do transporte na distribuição espacial do acetato como nos parâmetros analisados anteriormente, porém a saída do mesmo do meio monitorado

se deu somente a partir de 46 meses para o nível de corte equivalente à mediana, inferior ao nível de 3 mg.L^{-1} . Este fato pode ser justificado porque o acetato ainda funcionou como substrato, podendo ter gerado gás carbônico e metano, conforme item 2.2.4.2, diminuindo, portanto, a massa disponível no meio para o processo migratório.

4.2.7 Metano

Analisando-se a variação do metano ao longo do tempo, no nível de profundidade 2,0 metros (Tabela 8.7), verificou-se que o valor máximo para todos os percentis ocorreu aos 32 meses. Porém, até aos 79 meses foi possível constatar ainda um valor máximo de $63,77 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondendo ainda à existência de supersaturação de parte da área experimental. Após o esgotamento do etanol, aos 32 meses, observou-se uma redução intensa em todos os percentis, sendo que a mediana se reduziu de $16,68 \text{ mg.L}^{-1}$ (32 meses) para zero (79 meses).

O nível de corte escolhido de 2 mg.L^{-1} foi baseado no patamar superior da zona metanogênica (WIEDEMEIER et al., 1999b), citado no item 2.2.6 e nos dados de campo. A coloração alaranjada correspondeu às concentrações acima do nível de corte e a coloração cinza, àquelas dentro do limite. Na Tabela 8.31(Anexos) estão discriminados os parâmetros variográficos para o metano. Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5.

A fim de facilitar o acompanhamento temporal do acúmulo de metano no meio monitorado, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

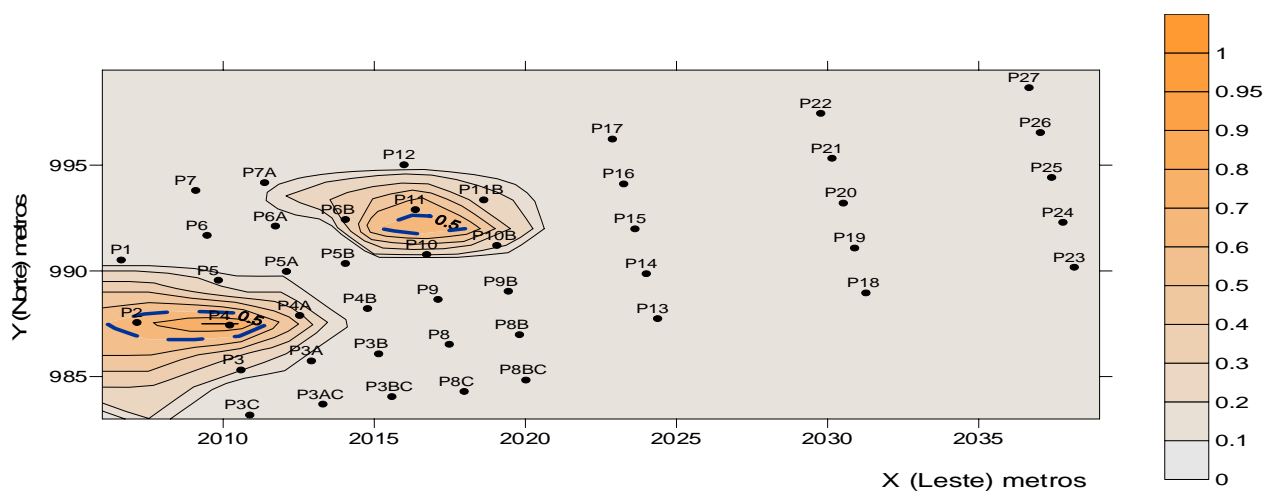


Figura 4.57: Metano – 8 meses após o derramamento (Coleta 5)– Nível de corte - 2 mg.L⁻¹

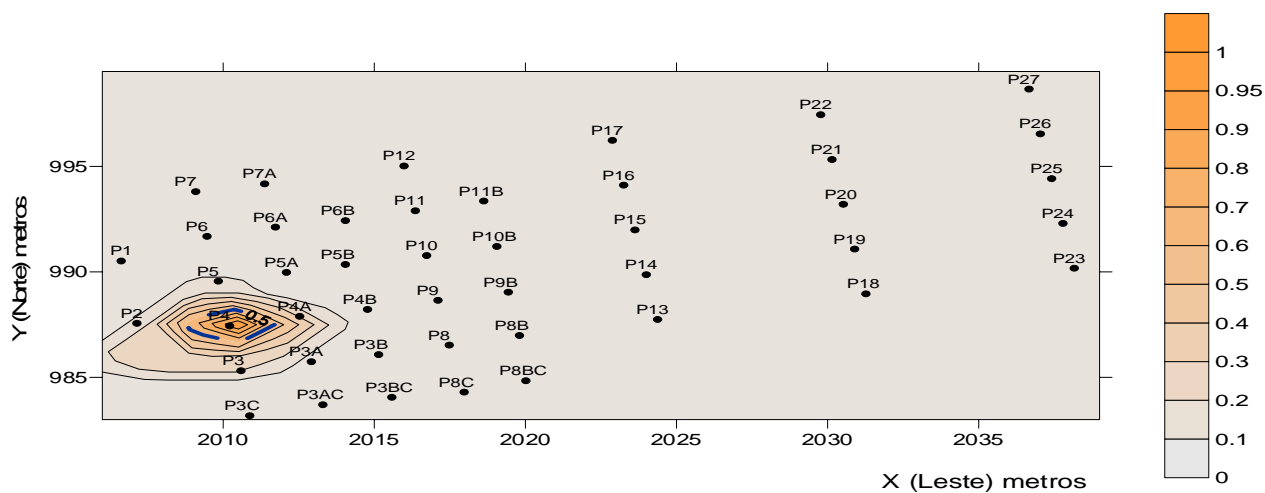


Figura 4.58: Metano – 10 meses após o derramamento (Coleta 6)– Nível de corte - 2 mg.L⁻¹

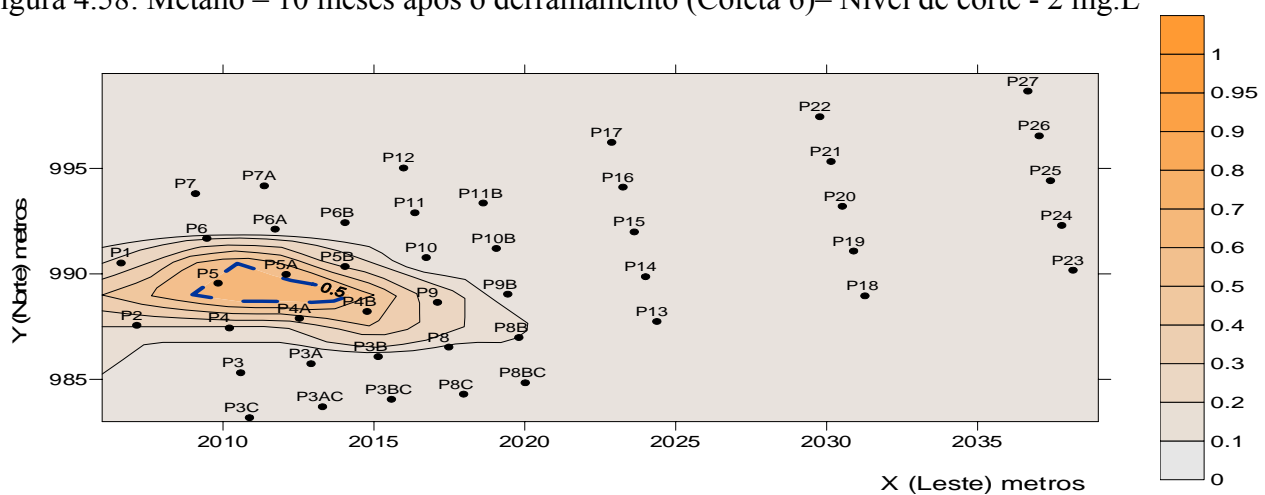


Figura 4.59: Metano – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 1 mg.L⁻¹

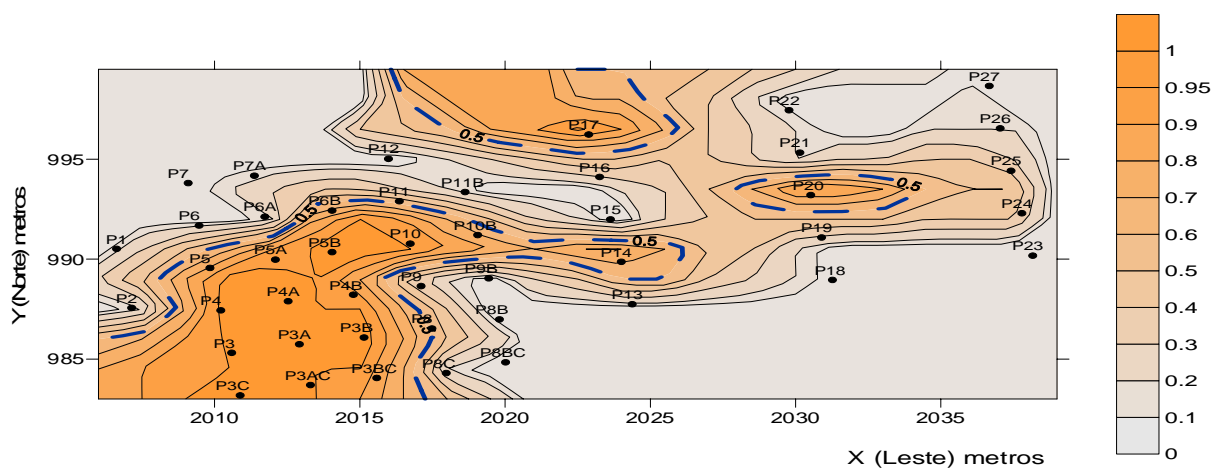


Figura 4.60: Metano – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 2 mg.L^{-1}

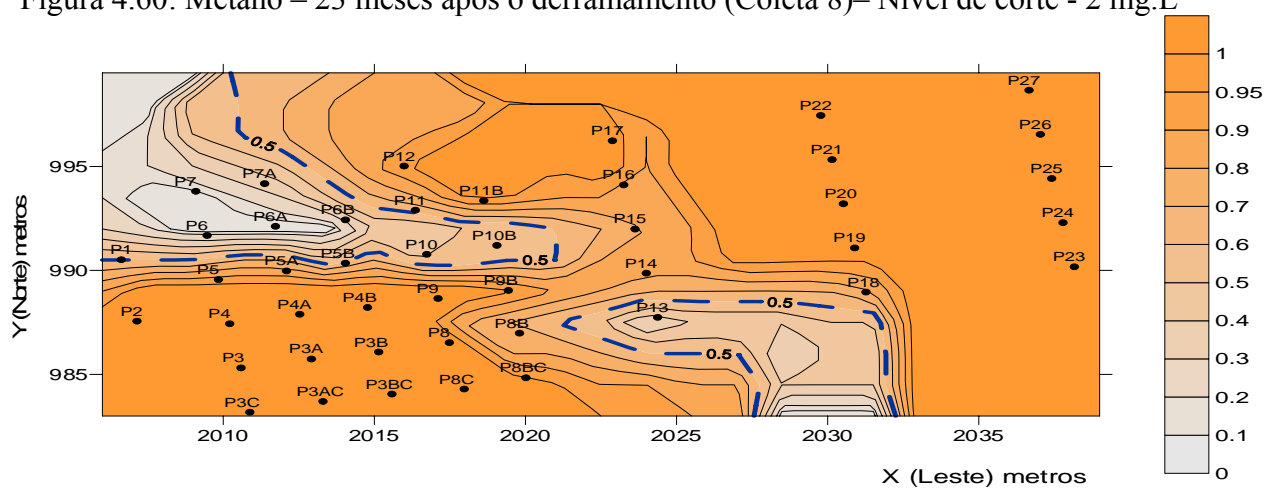


Figura 4.61: Metano – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 2 mg.L^{-1}

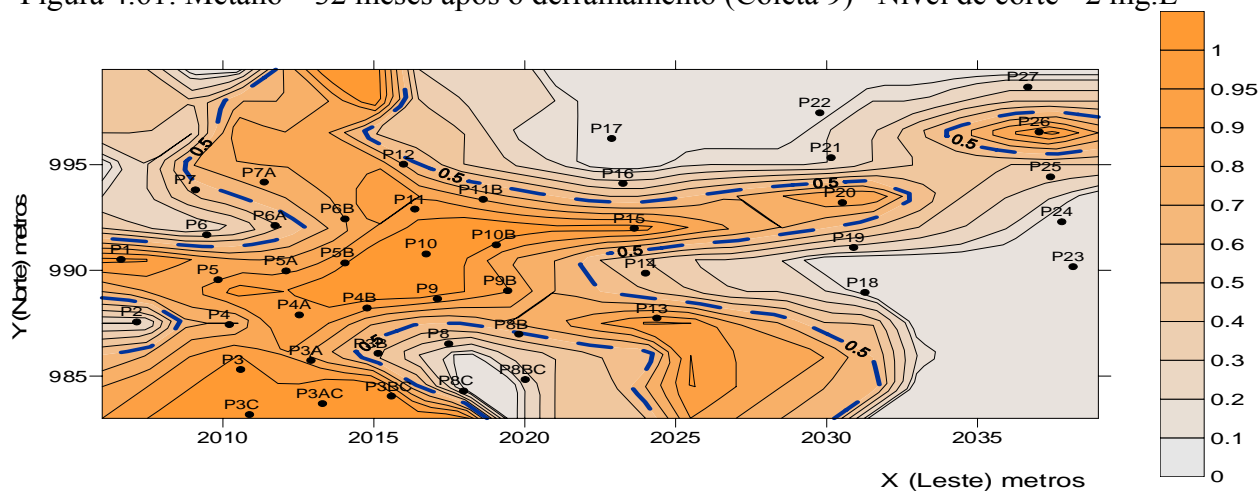


Figura 4.62: Metano – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) – Nível de corte - 2 mg.L^{-1}

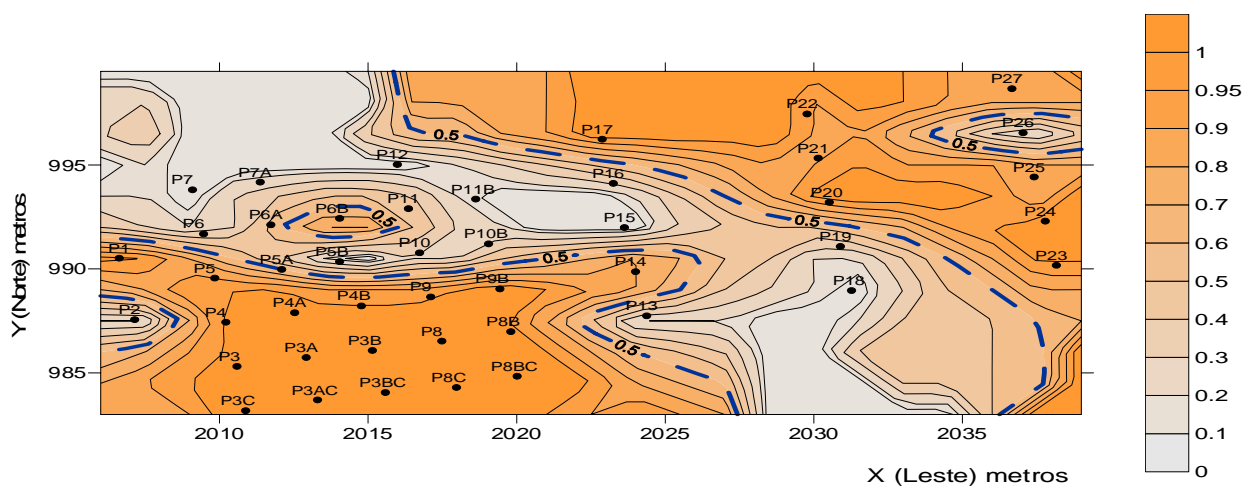


Figura 4.63: Metano – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 2 mg.L^{-1}

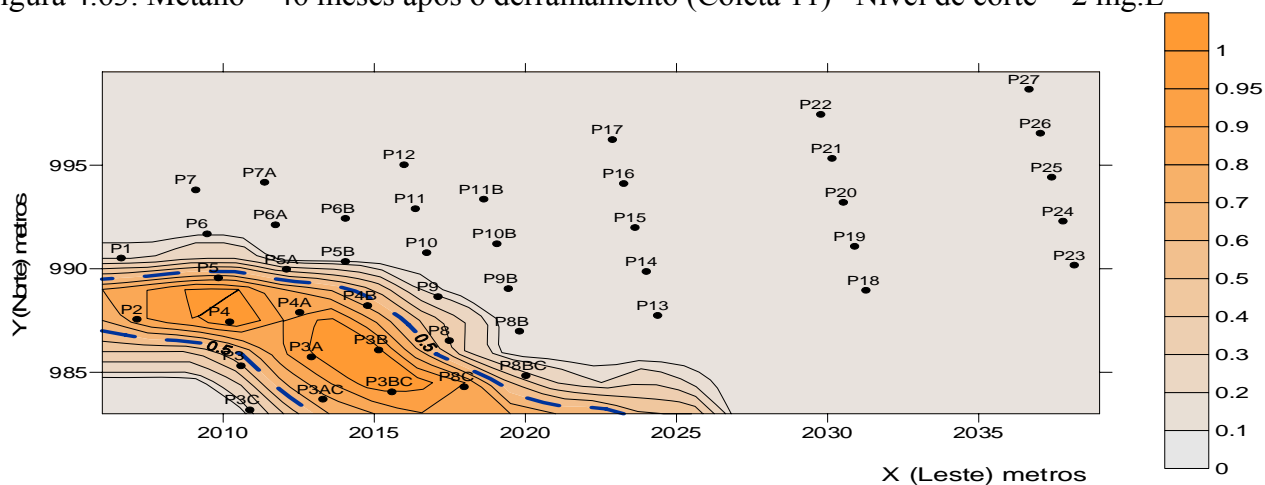


Figura 4.64: Metano – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 2 mg.L^{-1}

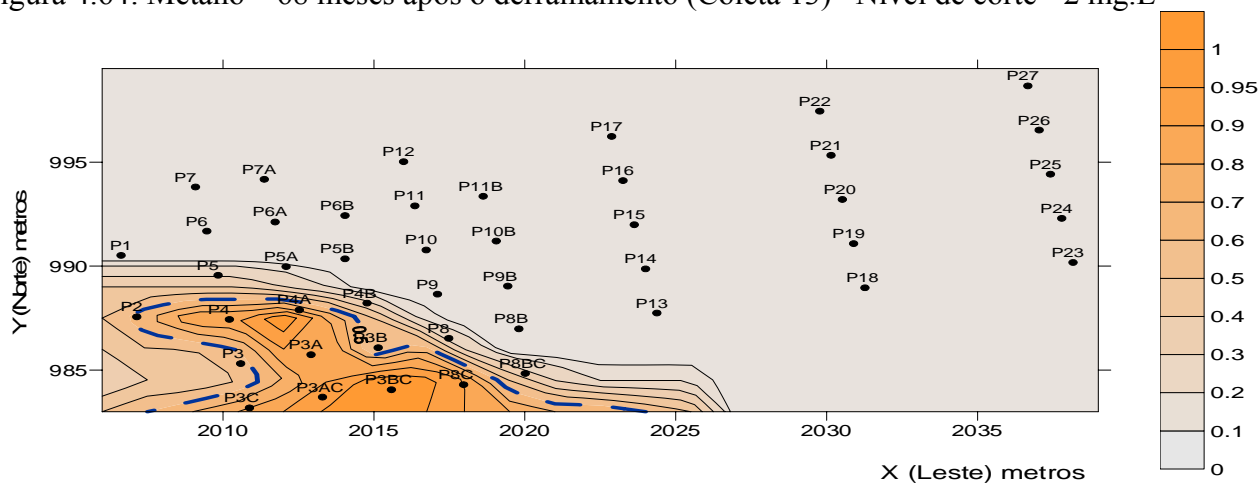


Figura 4.65: Metano – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 2 mg.L^{-1}

A Figura 4.61 apresenta o mapa probabilístico do metano aos 32 meses de monitoramento. O nível de corte 2 mg.L^{-1} é inferior ao percentil Cd25 ($3,10 \text{ mg.L}$), significando que um percentual superior a 75% possuía valores superiores a esse nível de corte (coloração alaranjada). Aos 32 meses (Tabela 8.7), foi atingido não só o valor mais elevado para o percentil Cd 75 ($99,68 \text{ mg.L}^{-1}$), como também para a mediana ($16,68 \text{ mg.L}^{-1}$), para o percentil Cd90 ($158,45 \text{ mg.L}^{-1}$) e para o valor máximo (170 mg.L^{-1}). O maior número de poços com valores supersaturados ($> 22 \text{ mg.L}^{-1}$) de metano ocorreu também nesse período. A localização espacial do metano coincidiu parcialmente com a distribuição espacial dos compostos BTEX (Figura 4.15), pois as concentrações elevadas além das coordenadas X (Leste) ≥ 995 e Y (Norte) ≥ 2025 não corresponderam a áreas contaminadas. A pluma do benzeno (Figura 4.25) ainda que atingisse essa região não pôde ser considerada responsável pela produção de metano nessa área com concentrações acima de 2 mg.L^{-1} , devido às baixas concentrações do benzeno ($22 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) a essa distância da fonte. Além disso, a saída do metano do meio aos 32 meses foi constatada com concentrações superiores a 2 mg.L^{-1} para os poços situados no extremo oeste da área monitorada (P23 a P27). As altas concentrações de metano verificadas aos 32 meses corresponderam possivelmente ao acúmulo de sua produção entre 23 até o seu esgotamento e ao efeito dos microorganismos remanescentes da biodegradação do etanol, após o seu esgotamento, sobre a dos compostos BTEX.

Aos 37 meses, a mediana passava a $1,34 \text{ mg.L}^{-1}$ e nível de corte (2 mg.L^{-1}) se situava entre o Cd50 e o Cd75, isto é, menos da metade dos valores observados possuía concentrações superiores a 2 mg.L^{-1} , havendo, portanto, uma redução das concentrações elevadas. Nesse período a supersaturação se limitava a um percentil superior a Cd90, isto é, aproximadamente 10% dos valores observados. A relação de distribuição espacial do metano (Figura 4.62) com os compostos BTEX (Figura 4.16) presentes no meio pôde ser identificada apenas para X (Leste) ≤ 995 e Y (Norte) ≤ 2025 .

A Figura 4.63 apresenta o mapa probabilístico para a distribuição espacial do metano aos 46 meses. Nesse período, o nível de corte representava um percentil inferior a mediana ($2,57 \text{ mg.L}^{-1}$), significando que um percentual superior a 50% possuía valores superiores a 2 mg.L^{-1} . Ainda que a mediana tenha sido superior ao período anterior, o cálculo da massa no item 4.4.7, revelou que a produção de metano diminuiu entre 37 e 46 meses. A relação de distribuição espacial entre os compostos BTEX (Figura 4.17) e metano se restringiu às coordenadas geográficas X (Leste) ≤ 990 e Y (Norte) ≤ 2025 .

Aos 68 meses de monitoramento (Figura 4.64), verificou-se a redução da área monitorada com concentrações superiores a 2 mg.L^{-1} . O nível de corte ficou entre a mediana ($0,49 \text{ mg.L}^{-1}$) e o percentil Cd75 ($4,38 \text{ mg.L}^{-1}$). A relação entre a distribuição espacial dos compostos BTEX (Figura 4.18) e do metano se restringiu à área onde X (Leste) ≤ 990 e Y (Norte) ≤ 2020 .

Aos 79 meses de monitoramento, a mediana foi nula e o percentil Cd75 foi igual a $1,18 \text{ mg.L}^{-1}$, significando que o percentual dos valores observados com valores acima de 2 mg.L^{-1} foi menor que 25%. Pôde-se verificar uma relação significativa entre a distribuição espacial do metano (Figura 4.65) e dos compostos BTEX (Figura 4.19) aos 79 meses.

A fim de verificar o tempo de residência do metano no meio monitorado, foi escolhido o nível de corte de $0,63 \text{ mg.L}^{-1}$ correspondente ao percentil Cd25 (Tabela 8.7), para o período de 23 meses, o qual é bastante superior à concentração antes do derramamento ($0,01 \text{ mg.L}^{-1}$). A Figura 4.66 confirmou a saída do metano do meio monitorado a partir dos 23 meses, através dos poços P23 a P27, como já havia sido detectado para o íon ferro (II) e para o traçador nesse período.

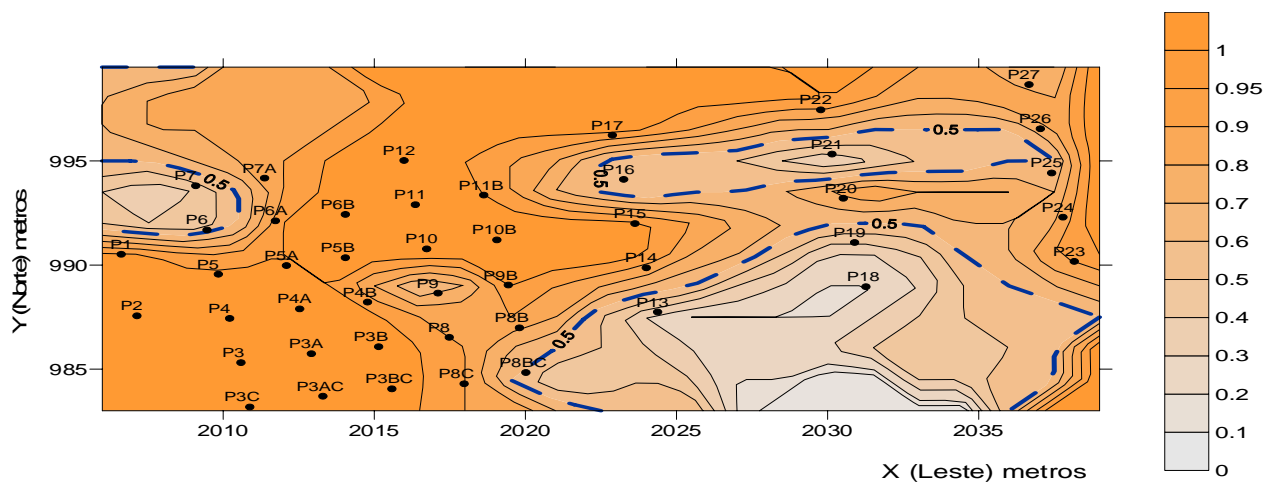


Figura 4.66: Metano – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte – $0,63 \text{ mg.L}^{-1}$

4.2.8 Potencial de oxidação-redução (Eh)

Conforme explicitado no item 2.2.5, o processo de biodegradação dos compostos BTEX e etanol ocorre devido à utilização do oxigênio, da ferro-redução e da metanogênese. Os potenciais de oxidação-redução teóricos para esses agentes são 820 mV , (-50 mV) e (-240 mV) , respectivamente, para pH igual a 7.

A análise da distribuição espacial dos potenciais oxidação-redução teve por objetivo identificar zonas de oxidação-redução durante o período de monitoramento. A partir da Tabela 8.8, para o nível de profundidade 2,0 metros, verificou-se que até 46 meses de monitoramento, os potenciais negativos abrangeram apenas 10% dos valores observados, enquanto a ferro-redução e a metanogênese tiveram a sua maior produção até essa data (itens 4.2.5 e 4.2.7), cujos potenciais teóricos seriam (-50 mV) e (-240 mV) , respectivamente. Assim, a diferença entre o padrão teórico e os dados de campo pôde ser aqui identificada, confirmando também as observações de Christensen et al. (2000) citadas no item 2.2.5, e, concluindo-se que o potencial de oxidação-redução é apenas um indicativo para os processos termodinâmicos, mas não definidor dos mesmos. Além disso, é possível ocorrer uma defasagem entre a ocorrência dos processos termodinâmicos (respiração aeróbia, ferro-redução, metanogênese, potencial de oxidação-redução) e os monitoramentos, isto é, as coletas são

realizadas num determinado período de tempo (t_n) e a ocorrência desses processos pode já estar em curso, e dependendo da duração dos mesmos, os valores observados de um determinado potencial de oxidação-redução podem corresponder a processos já ocorridos num tempo t_{n-1} .

Para análise do potencial de oxidação-redução foram escolhidos dois níveis de corte: o nível 0 mV e (-)100 mV. O nível de corte 0 mV teve como objetivo separar os potenciais positivos e negativos durante o período de monitoramento e ser um indicativo de processos menos e mais redutores, já que a correspondência entre padrão teórico e empírico não pôde ser observada. E o nível de corte (-)100 mV (CHRISTENSEN et al., 2000), para avaliar as regiões fortemente redutoras que ocorreram somente para os períodos de 46, 68 e 79 meses. Os níveis de corte correspondentes a ferro-redução [(-50) mV] e a metanogênese [(-)240 mV] não foram escolhidos como consequência da análise estatística, isto é, depois de se ter verificado que a correspondência entre o padrão teórico e de campo é muito pequena. A coloração lilás correspondeu aos potenciais negativos e a coloração cinza, aos potenciais positivos. Na Tabela 8.32 (Anexos) estão discriminados os parâmetros variográficos para o potencial de oxidação-redução. Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5.

A fim de facilitar o acompanhamento temporal da produção de acetato no meio monitorado, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

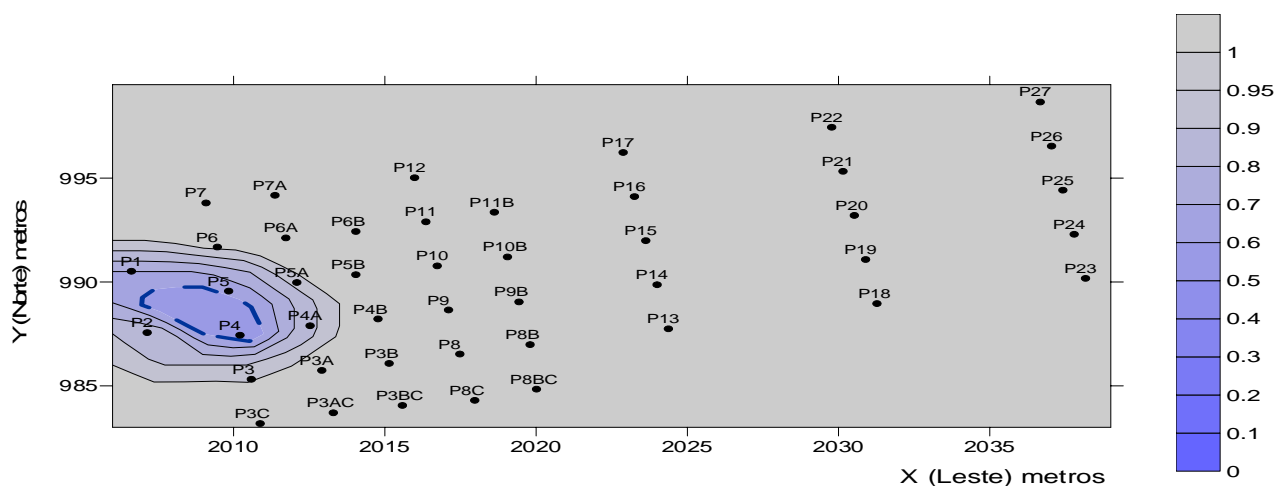


Figura 4.67: Potencial Redox – 8 meses após o derramamento (Coleta 5)– Nível de corte - 0 mV

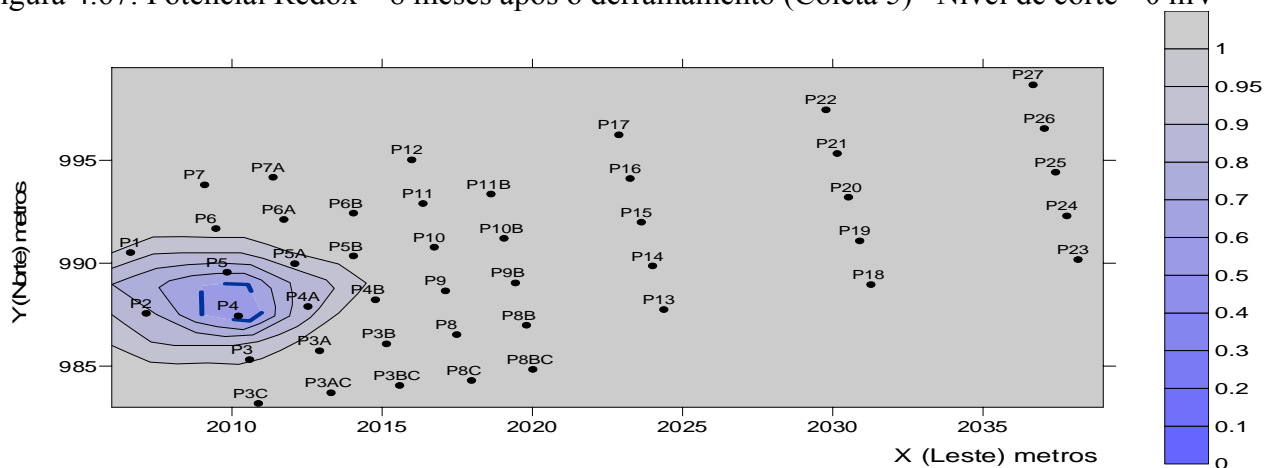


Figura 4.68: Potencial Redox – 10 meses após o derramamento (Coleta 6)– Nível de corte - 0 mV

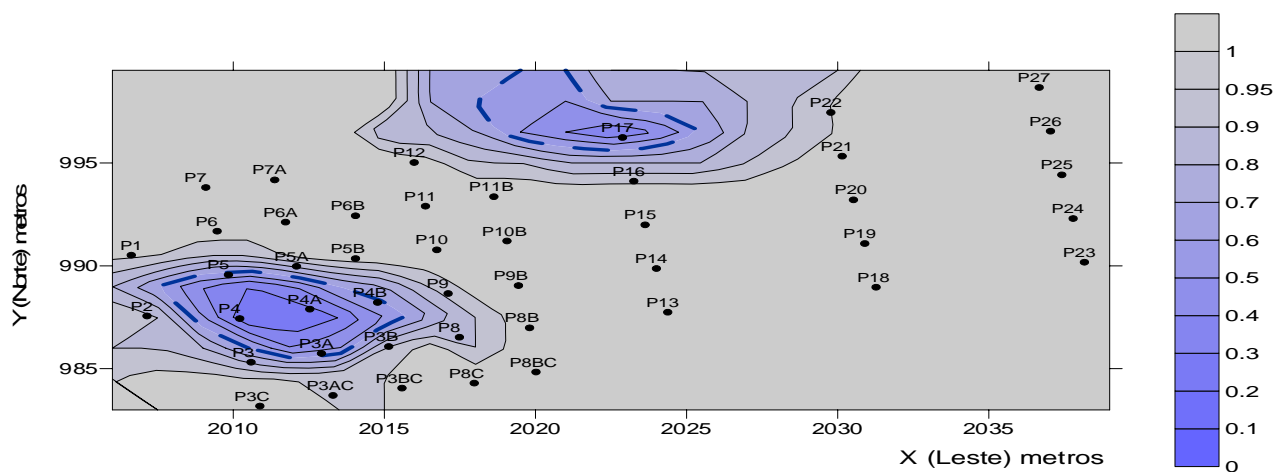


Figura 4.69: Potencial Redox – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 0 mV

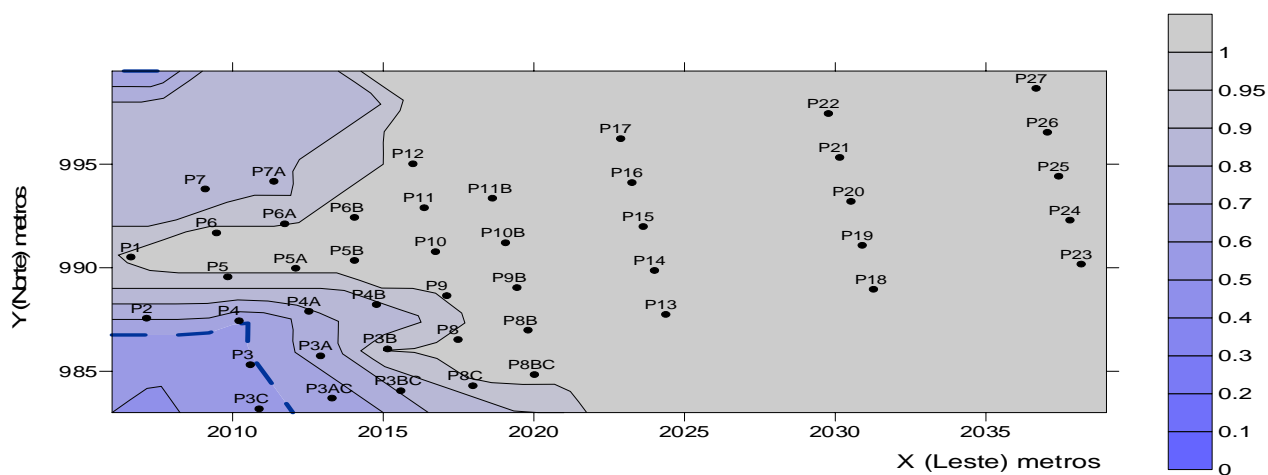


Figura 4.70: Potencial Redox – 23 meses após o derramamento (Coleta 8) – Nível de corte - 0 mV

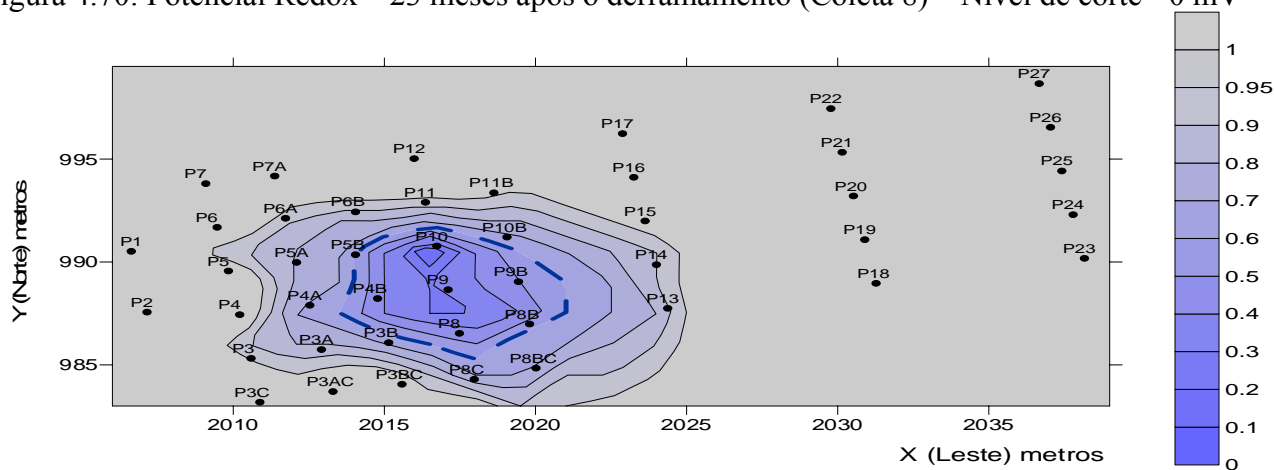


Figura 4.71: Potencial Redox – 37 meses após o derramamento (Coleta 10) – Nível de corte - 0 mV

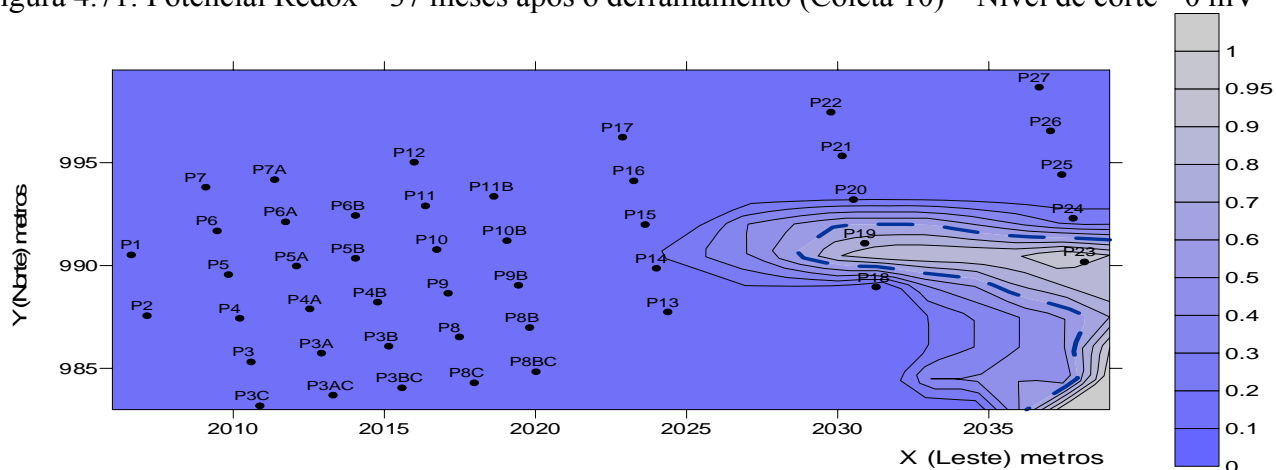


Figura 4.72: Potencial Redox – 46 meses após o derramamento (Coleta 11) – Nível de corte - 0 mV

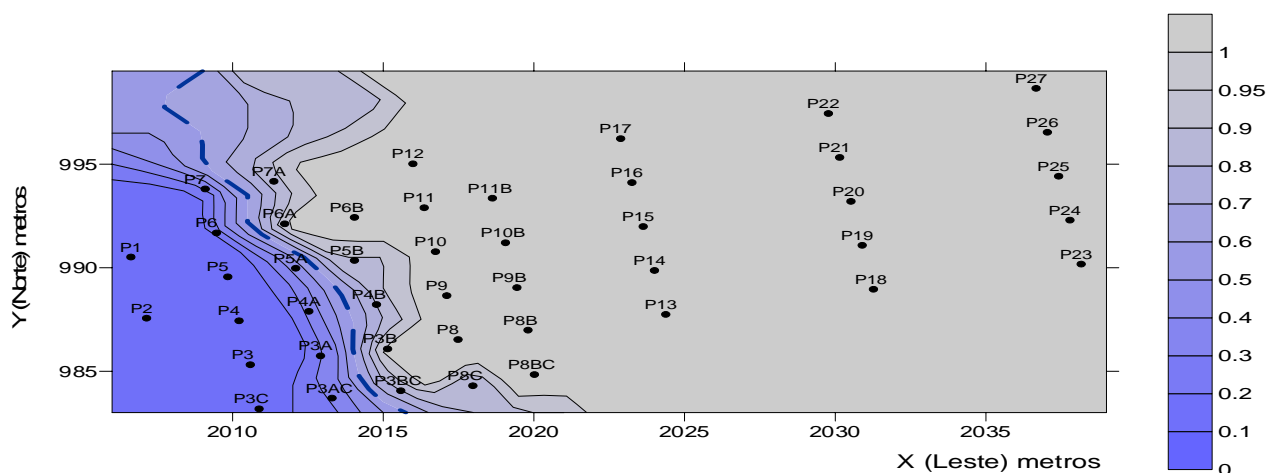


Figura 4.73: Potencial Redox – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 0 mV

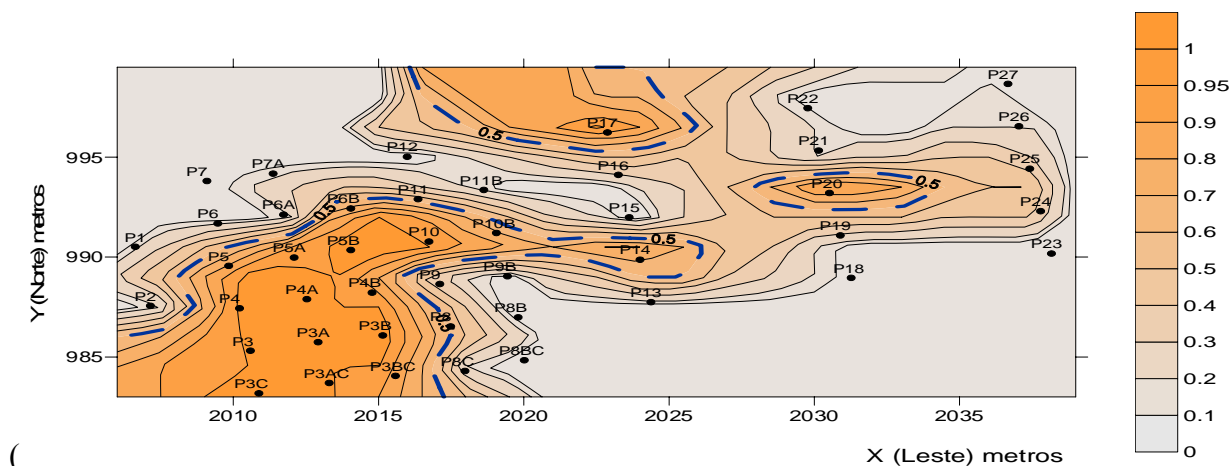
Aos 8 meses, menos de 10% dos valores observados (Tabela 8.8) apresentava potenciais redox negativos, sendo que o valor mínimo é de (-) 14,50 mV. Portanto, o nível de corte de 0 mV (Figura 4.67), representou um percentual menor que 10% dos valores observados. A mediana nesse período foi (+) 112,15 mV, significando que metade dos valores observados apresentou valores acima de 112,15 mV. Assim, por meio do potencial de oxidação-redução, concluiu-se que nesse período predominou a respiração aeróbia. A Figura 4.28 (variação do oxigênio dissolvido aos 8 meses) confirmou o predomínio da respiração aeróbia, portanto, justificando o potencial de oxidação-redução positivo predominante. Além disso, por meio da Figura 4.37 [íon ferro (II)] e Figura 4.57 (metano), pôde-se também constatar a produção do íon ferro (II) e metano no entorno do poço P4, explicando o potencial de oxidação-redução negativo nessa área. O aparecimento de concentrações elevadas do íon ferro (II) e de metano no entorno dos poços 10B e P11B aos 8 meses, caracterizada como migração desses produtos (íon ferro II e metano) de poços à montante, pôde ser aqui também justificada pelo potencial de oxidação-redução positivo nessa área.

Aos 10 meses, menos de 10% dos valores observados (Tabela 8.8) apresentava potenciais de oxidação-redução negativos, sendo que o valor mínimo era de (-) 120,00 mV. A mediana nesse período foi (+) 165,10 mV, significando que metade dos valores observados apresentava valores

acima de 165,10 mV. Assim, por meio do potencial de oxidação-redução, concluiu-se que nesse período predominou a respiração aeróbia. A Figura 4.29 (oxigênio dissolvido) confirmou o predomínio da respiração aeróbia, portanto, justificando o potencial de oxidação-redução positivo predominante. Além disso, por meio da Figura 4.38 [variação do íon ferro (II)] e Figura 4.59 (variação do metano) pôde-se verificar a produção de íon ferro (II) e metano no entorno do poço P4, explicando o potencial de oxidação-redução negativo nessa área. O aparecimento de concentrações elevadas do íon ferro (II) e de metano no entorno dos poços P10 e P11 aos 10 meses, caracterizada como migração desse íon produzido à montante, pôde ser aqui também justificada pelo potencial de oxidação-redução positivo nessa área. Aos 16 meses, o Cd10 passava a (-) 45,30 mV, ficando o nível de corte de 0 mV entre o Cd10 e o Cd25. A mediana nesse período era (+) 71,80 mV, significando que metade dos valores observados apresentava valores acima desse nível. A localização da pluma anaeróbia aos 16 meses de monitoramento (Figura 4.30) não correspondeu à evolução esperada em relação aos compostos BTEX, discutida no item 4.2.4, tampouco em relação ao potencial de oxidação-redução. Quanto à ferro-redução (Figura 4.38), pôde-se constatar que a produção do íon ferro (II) se concentrou nos poços próximos à fonte, onde também se localizaram potenciais negativos de oxidação-redução. No entorno do poço P17, houve coincidência da ocorrência de íon ferro (II) e potencial de oxidação-redução negativo. Enquanto, no entorno do poço P14, houve presença de íon ferro (II) sem correspondência de potencial negativo. Quanto à metanogênese (Figura 4.59), os potenciais redox negativos puderam ser justificados para os poços próximos à fonte, onde espacialmente se encontrava a produção de metano.

Aos 23 meses de monitoramento, o valor mínimo era de (-)223,50 mV e o Cd10, (-)17,50 mV. O nível de corte continuava entre o Cd10 e o Cd25, significando que uma parte muito reduzida da área monitorada possuía potencial de oxidação-redução negativo. A Figura 4.70 indicou que a distribuição espacial do potencial de oxidação-redução negativo se localizava próxima à fonte

de contaminação. Comparando-se a distribuição espacial do potencial de oxidação-redução negativo e da distribuição espacial da ferro-redução (Figura 5.40) e da metanogênese



(Figura 4.60) , verificou-se que somente para os poços próximos à fonte existiu coincidência de localização, isto é, o potencial negativo correspondeu à produção do íon ferro (II) e de metano. As plumas de ferro e metano também estiveram presentes nas regiões mais afastadas da fonte, conforme as figuras supracitadas, e corresponderiam ao transporte desses compostos para poços à jusante da fonte.

Aos 32 meses de monitoramento (Tabela 8.8) , todos os potenciais de oxidação-redução foram positivos, não coincidindo com a grande produção de ferro (Figura 5.40) e de metano (Figura 5.59), nem tampouco com a predominância da zona anaeróbia (Figura 4.32) nesse período.

Aos 37 meses de monitoramento, o nível de corte de 0 mV estava situado entre o Cd10 e o Cd25, correspondendo a uma pequena parcela da área experimental. A região lilás correspondeu às localizações dos poços P4B, P9, P9B, P8, P10 que também foram regiões com presença de ferro (II) e metano aos 37 meses. Porém, as regiões próximas à fonte, como nas proximidades dos poços P4, P4A, P3, P3AC, onde foram observadas a ferro-redução (Figura 4.42) e a metanogênese (Figura 5.59) não apresentaram potenciais redox negativos. Quanto às regiões mais afastadas da fonte, que apresentaram concentrações elevadas de ferro e metano nesse período, não houve

correspondência com os potenciais negativos, confirmando a atribuição feita ao transporte na avaliação realizada nos itens 4.2.5 e 4.2.7.

Aos 46 meses de monitoramento, somente o valor máximo foi positivo (Tabela 8.8), todos os demais parâmetros estatísticos foram negativos. A Figura 4.72 apresenta a distribuição espacial dos potenciais de oxidação-redução superiores ao nível de corte 0 mV, atingindo basicamente quase toda a área monitorada, excetuando os entornos dos poços P18 e P23. Comparando-se a Figura 4.72 com a Figura 4.42 (ferro- redução) e Figura 4.63 (metanogênese), verificou-se que grande parte das áreas onde se localizavam os potenciais negativos correspondeu aos locais com presença de íon ferro (II) e metano.

Aos 68 meses, 50% dos valores observados foram positivos e superiores a (+)78,60 mV. Somente a área próxima à fonte possuía potenciais redox negativos, conforme Figura 4.69. Comparando-se os locais com potenciais negativos com a distribuição espacial da ferro-redução (Figura 4.43) e metanogênese (Figura 4.64), verificou-se que os potenciais negativos eram coincidentes com a região onde a metanogênese ocorria acima do nível de corte (2 mg.L^{-1}) e não eram coincidentes com a região onde a ferro-redução ocorria acima do nível de corte (10 mg.L^{-1}), conformando o efeito do transporte sobre o íon ferro (II) naquele período. Entre 46 e 68 meses, a diminuição da área com potenciais negativos pode respaldar a redução dos processos redutores (ferro-redução e metanogênese) nesse período.

Aos 79 meses de monitoramento, toda a pluma possuía potencial de oxidação-redução negativo, não havendo correlação entre a redução da zona redutora e metanogênica observada nesse período.

Abaixo, estão os mapas para o nível de corte (-) 100 mV para os períodos de 46, 58 e 79 meses, sendo que a relação é feita apenas para a zona metanogênica, já que o potencial para a ferro-redução é superior.

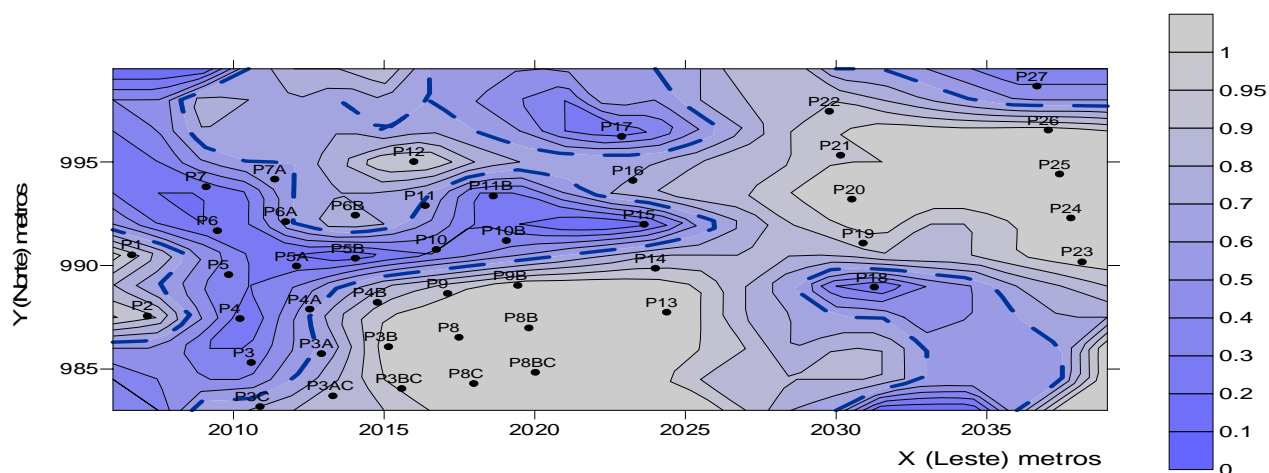


Figura 4.74: Potencial Redox – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte (-)100 mV

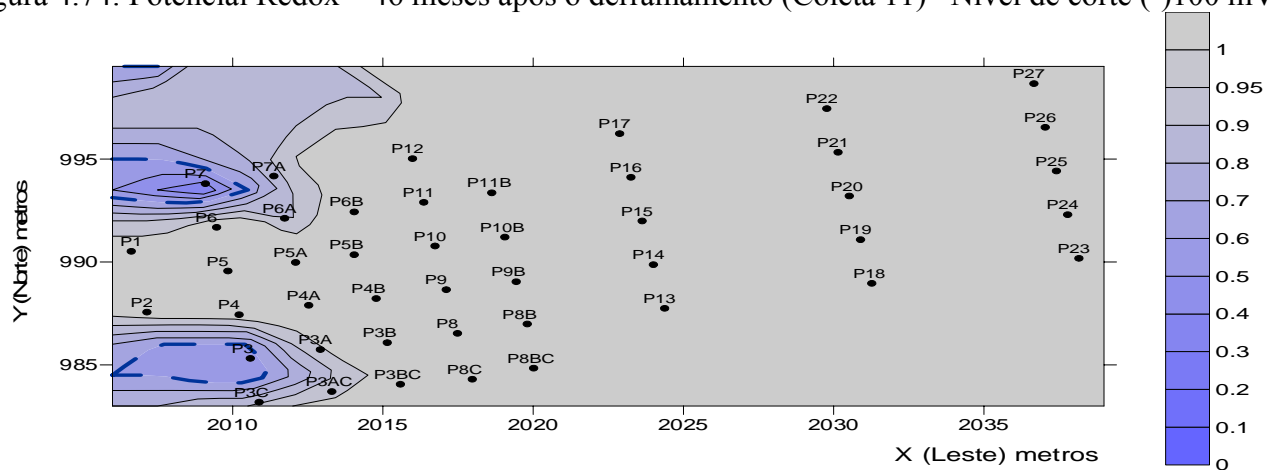


Figura 4.75: Potencial Redox – 68 meses após o derramamento (Coleta 13) – Nível de corte (-)100 mV

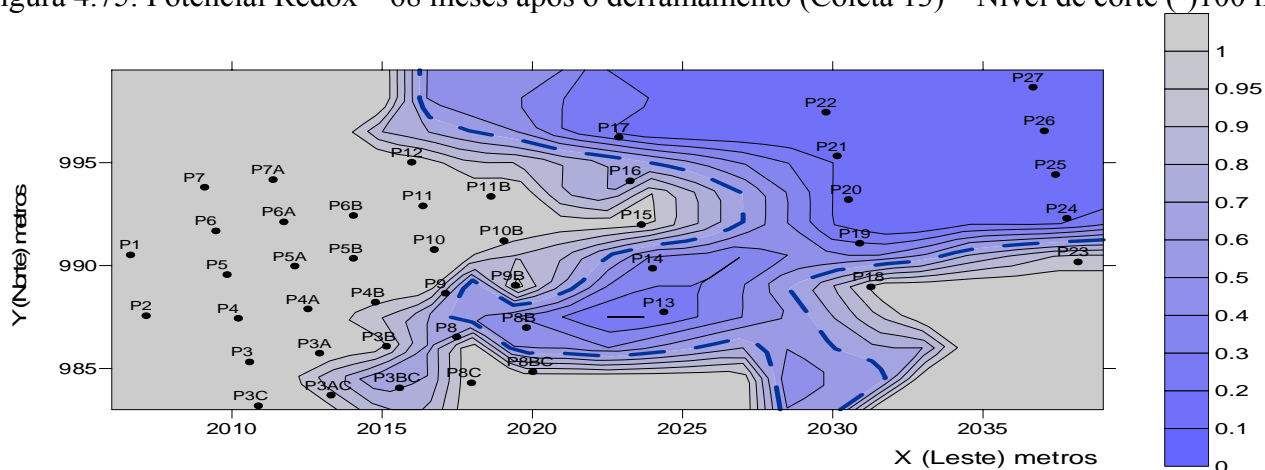


Figura 4.76: Potencial Redox – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte (-)100 mV

Considerando o nível de corte (-)100 mV, no período de 46 meses, a região determinada pelas

coordenadas geográficas X (Leste) ≤ 995 e Y (Norte) ≤ 2025 , próxima à fonte, e com presença de metano (Figura 4.63) nessa época, apresentou correspondência com os potenciais fortemente redutores até (-100) mV (Figura 4.74), com exceção do trecho delimitado por X (Leste) ≤ 990 e $2015 \leq Y$ (Norte) ≤ 2025 , que não apresentou potenciais fortemente redutores (Figura 4.74), apesar da presença de metano (Figura 4.63).

Aos 68 meses, as concentrações elevadas de metano estavam próximas à fonte (Figura 4.64), correspondendo aos potenciais redutores verificados na Figura 4.75 nessa mesma área.

Quanto ao nível de corte (-) 100 mV, aos 79 meses, as concentrações elevadas de metano foram verificadas nas coordenadas geográficas X (Leste) ≤ 990 e Y (Norte) ≤ 2020 (Figura 4.65) para as quais não existiu correspondência na Figura 4.76. Não houve correspondência entre a diminuição da produção do íon ferro (II) e metano aos 79 meses, com o predomínio de potenciais fortemente redutores nesse período.

A avaliação da distribuição espacial do potencial de oxidação-redução durante o período de monitoramento permitiu verificar que para os primeiros meses de monitoramento (8 e 10 meses) houve correspondência entre os potenciais redox e os processos termodinâmicos em curso. A partir desse período, foi possível detectar potenciais negativos em áreas onde não houve nenhum derramamento (Figura 4.72). A ocorrência de defasagem entre o processo termodinâmico (ferro-redução e/ou metanogênese) e os monitoramentos, pode ter sido uma das causas da existência de potenciais negativos ou positivos em áreas, onde os processos termodinâmicos em curso não justificavam o evento, como ocorreu aos 32 meses com a grande produção de metano e íon ferro (II) e toda a área com potencial de oxidação-redução positivo. Esses processos podem ter ocorrido anteriormente, os subprodutos terem permanecido no meio e o potencial de oxidação-redução já ter se modificado.

Assim, tanto a defasagem entre a ocorrência dos processos termodinâmicos e os

monitoramentos, como a influência do transporte, afetaram a constatação da relação espacial direta entre os potenciais redox e o uso dos receptores de elétrons. Porém, a variação dos potenciais redox antes do derramamento de um patamar entre (+) 32-(+)169 mV para potenciais fortemente redutores durante o processo, confirmou a variação do meio em relação aos processos ocorridos e a validade do potencial de oxidação-redução como indicador da biodegradação.

4.2.9 pH

Sabendo-se que o pH inicial, antes do derramamento, variou entre 5 e 5,3, e que a oxidação do etanol e a presença de acetato podem ter sido responsáveis pelo abaixamento do pH durante o processo de biodegradação (item 2.2.4.2), pretendeu-se relacionar a distribuição espacial da variação do pH no meio com a presença do etanol e a produção do acetato. Baseado na avaliação estatística dos dados de campo (Tabela 8.9), para o nível de profundidade 2,0 metros, foi escolhido o nível de corte 4,5 para o pH para todos os períodos, com exceção dos 2 últimos períodos para os quais o nível de corte foi de 4,7. A coloração vermelho (tijolo) correspondeu às regiões com o pH inferior ao nível de corte e a coloração cinza, às aquelas com o pH igual ou superior ao nível de corte. Na Tabela 8.33 (Anexos) estão discriminados os parâmetros variográficos para o pH. Considerando a relação entre o efeito pepita e o patamar discriminados nessa tabela, verificou-se a existência de forte dependência espacial para todas as coletas analisadas, pois o efeito pepita foi menor que 25% do patamar, conforme abordado no item 2.3.5.

Como a avaliação do acetato foi iniciada somente aos 23 meses de monitoramento, a avaliação do pH até esse período foi realizada comparando-se a distribuição espacial do pH com a do etanol, pois a produção do acetato se deu principalmente como subproduto metabólico do etanol, conforme item 2.2.4.2. Visando facilitar o acompanhamento temporal da variação do pH, primeiramente são apresentados os mapas e em seguida, a análise da distribuição espacial.

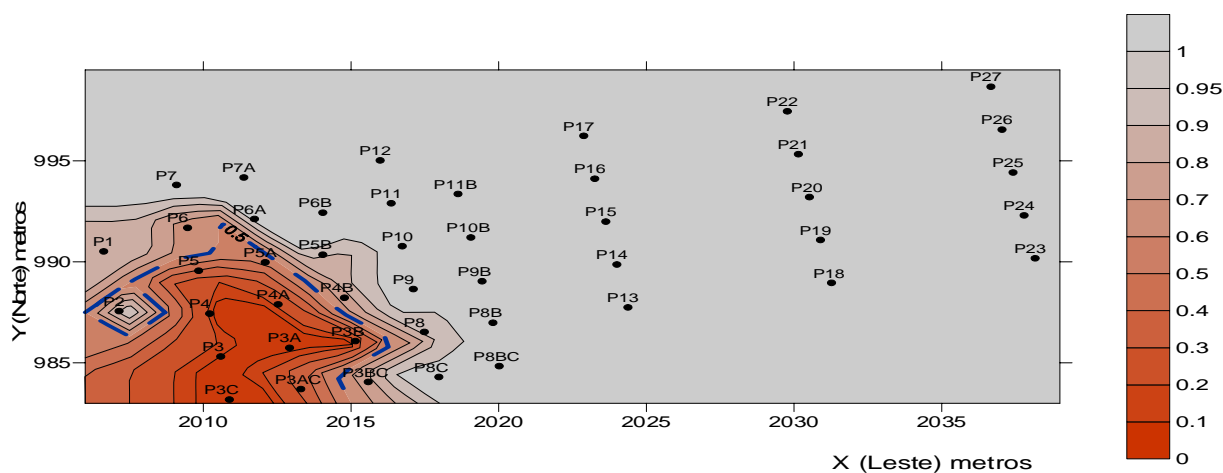


Figura 4.77: pH – 8 meses após o derramamento (Coleta 5)– Nível de corte - 4,5

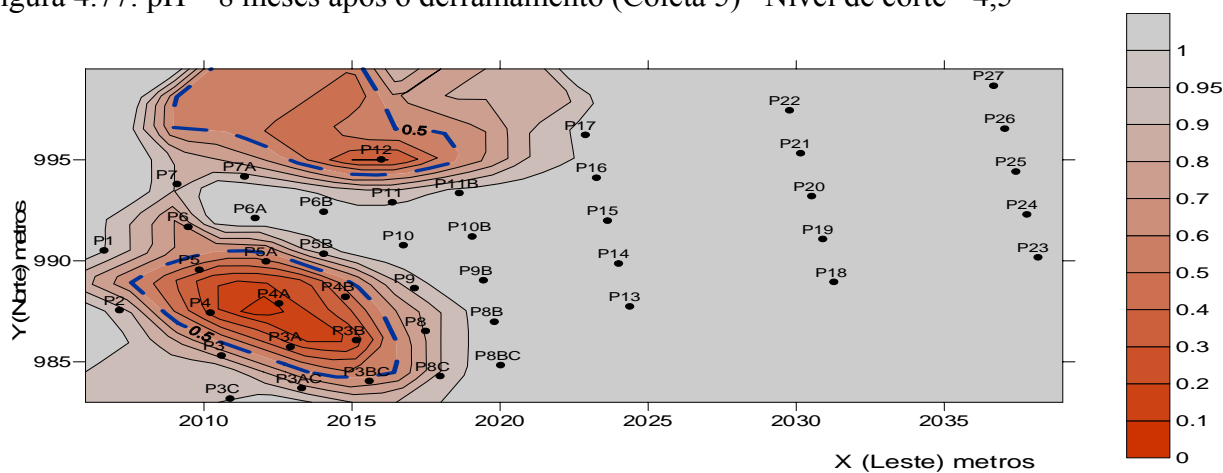


Figura 4.78: pH – 16 meses após o derramamento (Coleta 7)– Nível de corte - 4,5

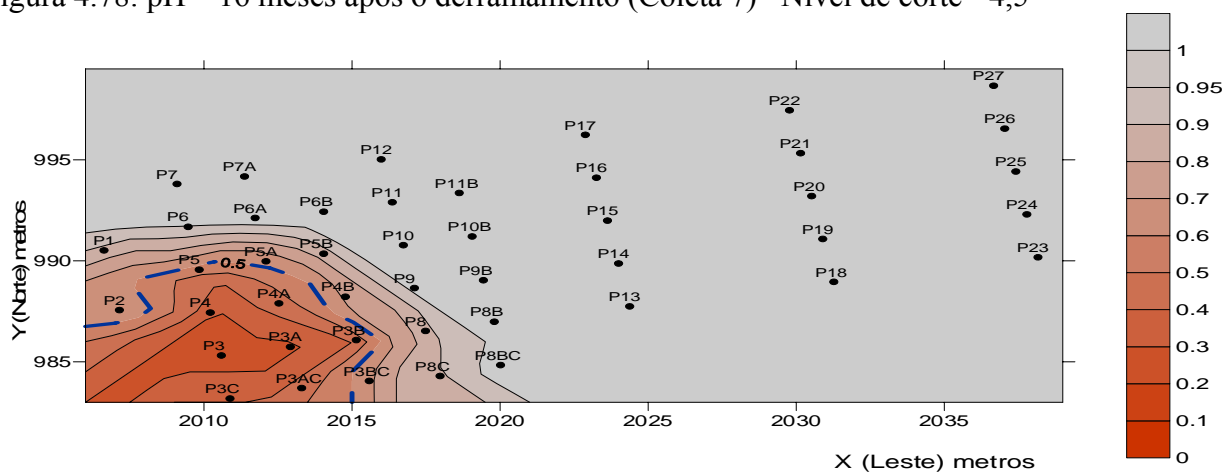


Figura 4.79: pH – 23 meses após o derramamento (Coleta 8)– Nível de corte - 4,5

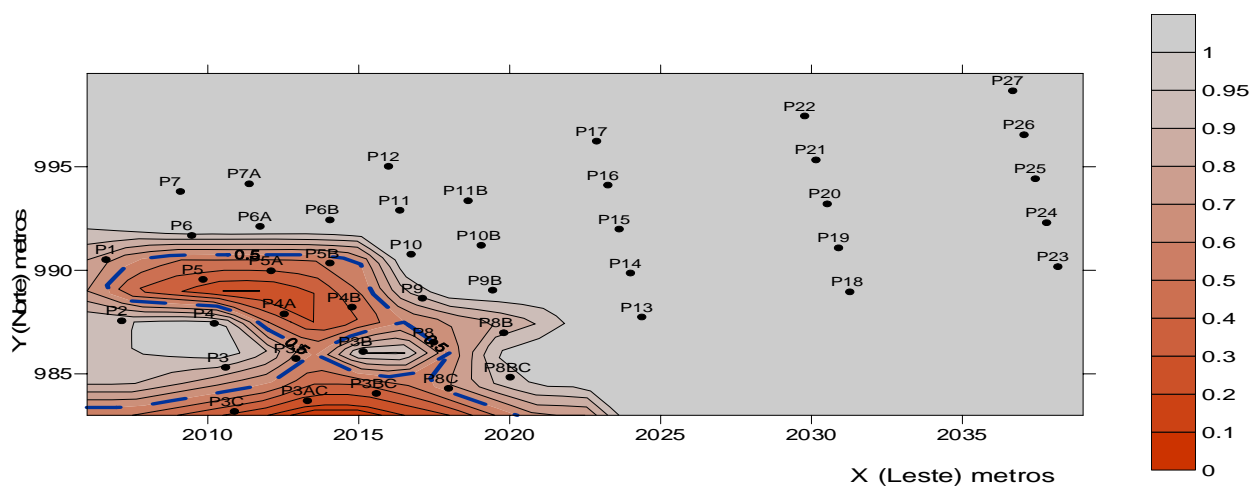


Figura 4.80: pH – 32 meses após o derramamento (Coleta 9)– Nível de corte - 4,5

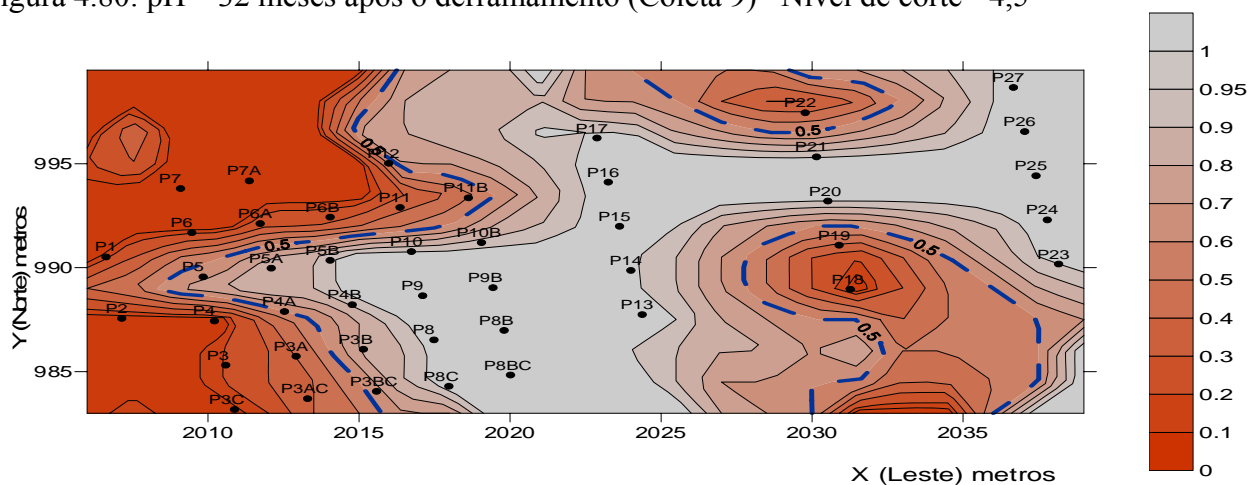


Figura 4.81: pH – 37 meses após o derramamento – Nível de corte - 4,5

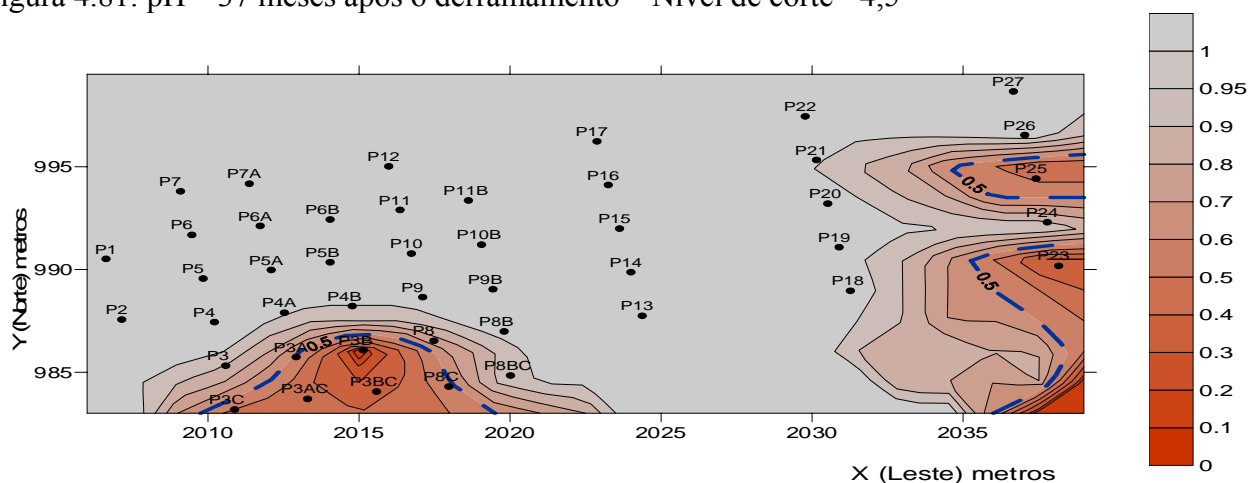


Figura 4.82: pH – 46 meses após o derramamento (Coleta 11)– Nível de corte - 4,5

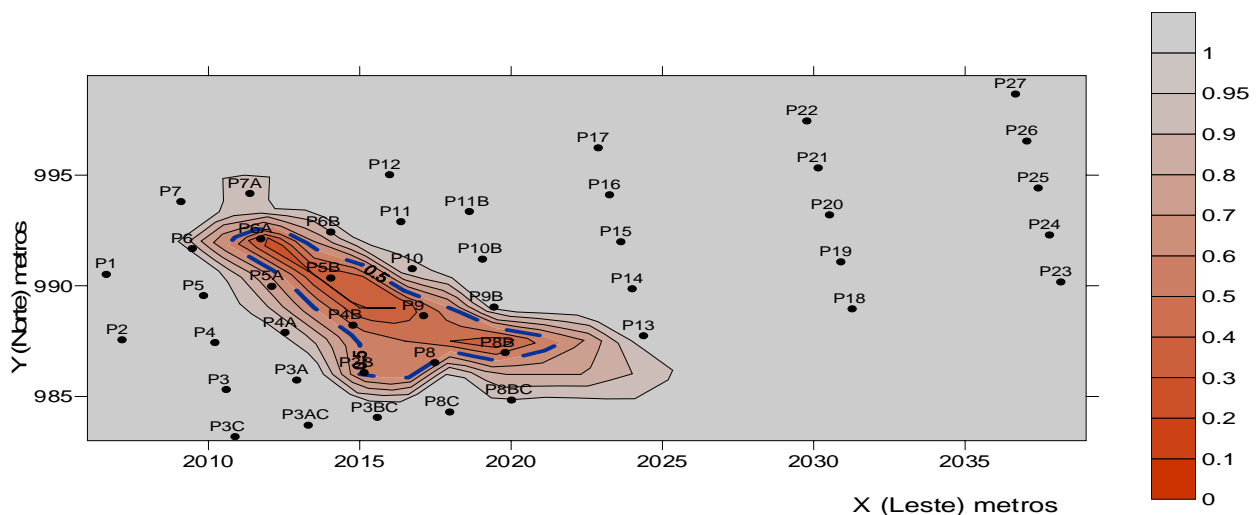


Figura 4.83: pH – 68 meses após o derramamento (Coleta 13)– Nível de corte - 4,7

Aos 8 meses, o nível de corte de 4,5 correspondeu a um percentual abaixo de 10% dos valores observados (Tabela 8.9). Comparando-se a distribuição espacial do etanol (Figura 4.5) e do pH com nível de corte de 4,5 (Figura 4.77), verificou-se que as mesmas são semelhantes, sendo que a área com $\text{pH} < 4,5$ é maior que a área onde se localizou o etanol com concentrações $> 100 \text{ mg.L}^{-1}$.

Aos 10 meses todos os valores observados do pH foram inferiores a 4,5 e para esse período não foi elaborado um mapa probabilístico.

Aos 16 meses, o nível de corte do pH correspondeu a cerca de 25% dos valores observados (Tabela 8.9). As regiões ocupadas pelo etanol aos 16 meses de monitoramento (Figura 4.7) e pelo $\text{pH} < 4,5$ (Figura 4.78) são semelhantes para $X \text{ (Leste)} < 995$ e $Y \text{ (Norte)} < 2020$. Para as regiões onde $X \text{ (Leste)} > 995$ não houve correspondência com a região onde foi constatada a presença do etanol. Aos 23 meses, o nível de corte do pH correspondeu a aproximadamente a 25% dos valores observados (Tabela 8.9). Nesse período, foi possível verificar que a região de ocorrência do acetato (Figura 4.50) foi de mesma magnitude daquela para o $\text{pH} \leq 4,5$.

O mesmo comportamento foi detectado aos 32 meses de monitoramento, isto é, a coincidência da distribuição espacial entre o pH (Figura 4.80) e o acetato (Figura 4.51), comparando-

se a área no interior do limite tracejado em azul, com a probabilidade de 50% de ocorrência. Aos 37 meses, o nível de corte de 4,5 correspondeu a um percentual entre 25 e 50% dos valores observados. A correspondência entre a distribuição espacial do acetato (Figura 4.49) e a distribuição espacial do nível de corte de 4,5 (Figura 4.81) só existiu para a área limitada por X (Leste) ≤ 990 e Y (Norte) ≤ 2020 . A ocorrência de regiões com $\text{pH} < 4,5$ no entorno dos poços P22 e P18 não pôde ser justificada pela existência de acetato, etanol ou de hidrocarbonetos de petróleo (Figura 4.22).

Aos 46 meses, o $\text{pH} < 4,5$ representava aproximadamente 10% dos valores observados, sendo que a correspondência entre a ocorrência de acetato (Figura 4.53) e pH abaixo de 4,5 (Figura 4.80) só foi possível para a região no entorno do poço P3B. O pH reduzido no entorno dos poços P23 e P25 não se pôde ser justificado pela presença de acetato ou dos hidrocarbonetos de petróleo.

Como a partir de 68 meses de monitoramento todos os valores observados de pH foram superiores a 4,5 (Tabela 8.9), não foi mais possível utilizar esse valor como nível de corte. É importante destacar a relação temporal entre a redução da concentração de acetato (Tabela 8.9) aos 68 meses e a elevação do pH nesse período. Até 46 meses, a concentração de acetato chegava a um valor máximo de $40,67 \text{ mg.L}^{-1}$ e a partir de 68 meses, esse valor máximo se reduziu para $7,48 \text{ mg.L}^{-1}$. Ao mesmo tempo, em que se observou a redução das concentrações de acetato, verificou-se o aumento do valor mínimo do pH .

Como ainda foram observadas concentrações de acetato superiores ao nível de corte (3 mg.L^{-1}), para os dois últimos períodos (68 e 79 meses), considerou-se prudente avaliar essa relação para esse períodos, e para tal foi escolhido o nível de corte de 4,7, inferior ao pH antes do derramamento e, portanto, significando ainda uma redução.

Comparando-se as figuras correspondentes à distribuição espacial do acetato (Figura 4.54) e do pH (Figura 4.83), acima dos respectivos níveis de corte aos 68 meses, verificou-se que não há coincidência espacial entre essas distribuições.

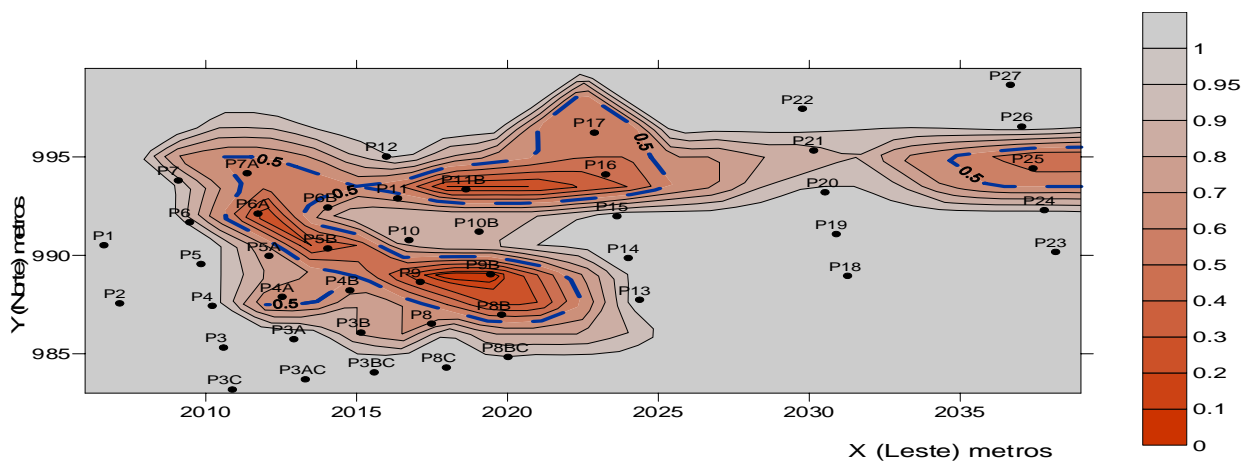


Figura 4.84: pH – 79 meses após o derramamento (Coleta 14)– Nível de corte - 4,7

Tampouco, pôde-se observar coincidência na distribuição espacial dos mesmos parâmetros para o período de 79 meses por meio da comparação das figuras do acetato (Figura 4.55) e pH (Figura 4.84) referente a esse período.

Assim, por meio da distribuição espacial foi possível acompanhar a variação do pH ao longo do tempo. Entre 8 e 32 meses, observou-se a predominância de pH inferior a 4,5 próximo à fonte. Aos 37 meses, verificou-se também valores de pH inferiores a 4,5 em regiões afastadas da fonte. A partir desse período não foi mais possível relacionar valores de pH inferiores a 4,5 e a fonte de derramamento. Além disso, pôde-se estabelecer parcialmente uma relação entre a distribuição do etanol, acetato e do pH para os níveis de corte escolhidos entre 8 a 32 meses. A partir desse período, a influência significativa do transporte não permitiu mais fazer essa relação espacial.

4.2.10 Distribuição espacial de eventos simultâneos

A avaliação da distribuição espacial do íon ferro (II) e metano (itens 4.2.5 e 4.2.7) para o período de 23 meses apresentou coincidência de localização de ambos os subprodutos metabólicos na área monitorada. Também a comparação entre a distribuição espacial do pH com nível de corte 4,5 e a produção de acetato revelou indícios que espacialmente estes dois eventos apresentavam identidade

de localização para os períodos de 23 e 32 meses de monitoramento. Assim, a apresentação de mapas probabilísticos com esses eventos simultâneos objetivou tanto ser uma forma de avaliar a localização das biomassas responsáveis pela biodegradação dos compostos químicos na área, isto é, a identificação das zonas bioreativas, assim como a concomitância de processos na biodegradação como a ferro-redução e a metanogênese.

A utilização de eventos simultâneos, conforme especificado no item 2.3.5, exige que as variáveis envolvidas sejam independentes. A correlação entre o íon ferro (II) e metano para o período de 23 meses foi de 0,74. A correlação entre o acetato e o íon hidrogênio para os períodos de 23 e 32 meses foi de (-)0,75 e (-)0,78, respectivamente. Portanto, as correlações obtidas apontaram para a dependência entre as variáveis nos períodos escolhidos. Apesar disso, a fim de identificar as zonas bioreativas, optou-se por apresentar o mapa probabilístico apenas para o período de 23 meses, representando a ferro-redução e a metanogênese.

Para o mapa probabilístico conjunto do íon ferro (II) e metano para o período de 23 meses, foram considerados os mesmos níveis de corte da análise realizada na distribuição espacial (item 4.2), isto é para o íon ferro (II) a concentração de 10 mg.L^{-1} e para o metano, de 2 mg.L^{-1} .

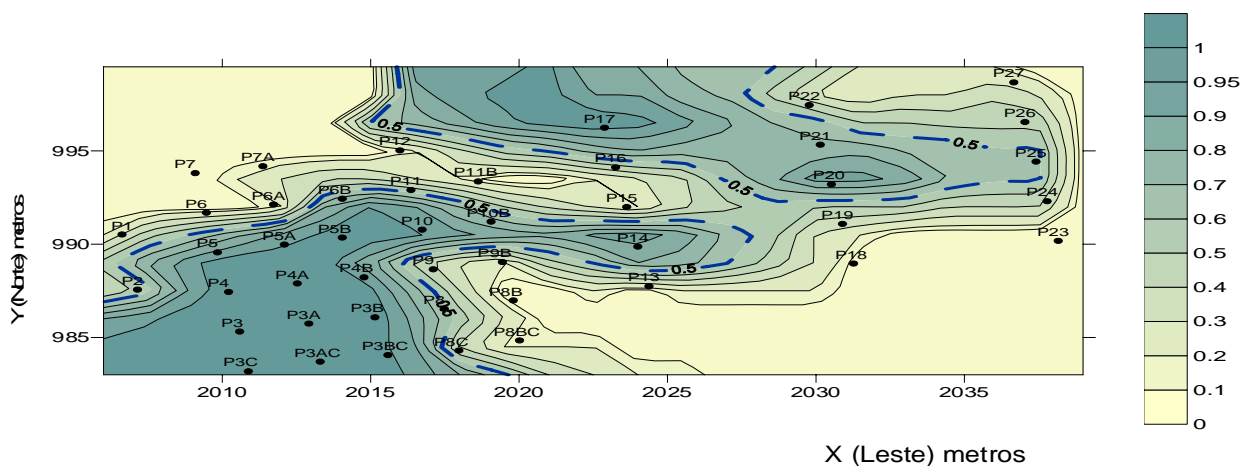


Figura 4.85: Ocorrências combinadas para o íon ferro (II) e metano aos 23 meses

A Figura 4.85 apresenta em verde (oceano) as áreas onde as concentrações do íon ferro (II) e

metano são superiores ao nível de corte. Em marfim se encontraram as regiões onde as concentrações são iguais ou inferiores ao nível de corte. A linha tracejada em azul sinalizou as regiões onde a probabilidade conjunta de superar os níveis de corte é de 50%. O resultado obtido foi coerente com a distribuição dos isótopos desses dois elementos em mapas separados (Figura 4.43 e Figura 4.66). A presença dos microorganismos responsáveis pela ferro-redução e metanogênese nessa área, tendo como substrato o etanol, pode ter sido uma barreira física para migração dos compostos BTEX nesse período, conforme Yolcubal, et al. (2003). Além disso, para os períodos entre 32 e 46 meses, houve também coincidência espacial para a ferro-redução (Figura 4.41, Figura 4.43e Figura 4.43) e metanogênese (Figura 4.61, Figura 4.62 e Figura 4.63) somente para a região da fonte. Portanto, essa barreira física pode ter atuado na região da fonte até 46 meses, dificultando a migração dos compostos BTEX para poços à jusante da fonte.

4.3 Comparação entre os métodos de interpolação escolhidos

Conforme proposto no item 4.2, foi realizada a interpolação de dados para três métodos (regressão polinomial, inverso da distância ponderada e mínima curvatura) e escolhido aquele que apresentou o menor erro (RMSE) para as variáveis estudadas. Além disso, foi apresentada a variação percentual entre os métodos (LEÃO et. al., 2004) para as variáveis estudadas.

Quanto à estrutura das tabelas de comparação de métodos, ela apresenta as variáveis denominadas pelo número da coleta e seu nível de profundidade (t1n1, t1n2, t1n2_5, t1n3_5, t1n4_5 a t14n1, t14n2, t14n2_5, t14n3_5 e t14n4_5) e os valores dos erros para cada um dos três métodos avaliados. Para facilitar a comparação dos métodos quanto aos erros, utilizou-se as 8 últimas colunas com o resultado da diferença absoluta e percentual entre os métodos (*Inverso Distância Ponderada – Mínima Curvatura; Polinômio 2º. Grau – Mínima Curvatura; Polinômio 1º. Grau - Mínima*

Curvatura; Inverso *Distância Ponderada – Polinômio 2º. Grau*).

Quanto à magnitude dos erros obtidos, os três métodos avaliados apresentaram erros absolutos baixos para o brometo (Tabela 8.12), etanol (Tabela 8.13), oxigênio dissolvido (Tabela 8.19), Íon ferro (II) (Tabela 8.20), acetato (Tabela 8.21), metano (Tabela 8.22) e íon hidrogênio (Tabela 8.23), mas foi a mínima curvatura o método que apresentou o menor erro absolutos para um percentual superior a aproximadamente 80% de todas as coletas e níveis analisados. Considerando-se o erro percentual e um patamar de 10% de diferença (LEÃO et. al., 2004) para estabelecer a superioridade de um método em relação à mínima curvatura, esse percentual se eleva para 90%. O segundo melhor método foi o polinômio do segundo grau. Os demais métodos representaram o melhor método para casos isolados. Em relação aos compostos BTEX (Tabelas 8.14 a 8.18), o algoritmo da mínima curvatura representou também o melhor método para aproximadamente 90% (erro percentual) das coletas e níveis de profundidades dessas variáveis, porém os erros não foram satisfatórios. Contudo, comparando-se os erros obtidos para essas variáveis com outros trabalhos que utilizaram interpoladores espaciais determinísticos, verificou-se que mesmos os maiores erros obtidos de todas as coletas e profundidades analisadas se encontravam na sua grande maioria dentro dos limites obtidos para dados de campo. Por exemplo, Reed et al. (2004), obtiveram para o inverso da distância ponderada num estudo de contaminação com o percloetileno, valores de erro médio quadrático (RMSE) entre 123 e 530, dependendo do número de poços utilizados para o monitoramento, quanto maior o número de poços, menor o erro. O erro obtido (RMSE) por Cooper (1998b), utilizando a krigagem ordinária para o cálculo da massa de compostos orgânicos voláteis foi muito mais reduzido, na ordem de 2,16, confirmando a melhor precisão do método geostatístico sobre os métodos determinísticos (2.3.5). É importante destacar que o cálculo do erro neste trabalho foi realizado em relação à densidade do soluto (massa/área) conforme Cooper e Istok (1988b), enquanto os valores obtidos do erro médio quadrático por Reed et al. (2004) foram referentes às

concentrações dos solutos no meio.

4.4 Cálculo da Massa

Os resultados do cálculo da massa para as variáveis brometo (Tabela 8.34), etanol (Tabela 8.35), benzeno (Tabela 8.36), tolueno (Tabela 8.37), etilbenzeno (Tabela 8.38), xilenos (Tabela 8.39), BTEX (Tabela 8.40), oxigênio dissolvido (Tabela 8.41), íon ferro (II) (Tabela 8.42), acetato (Tabela 8.43), metano (Tabela 8.44), íon hidrogênio (H^+) (Tabela 8.45) estão apresentados no item 8 (Anexos). Essas tabelas apresentam a massa de cada nível de profundidade (nível 1,0, nível 2,0, nível 2_5, nível 3_5 e nível 4_5) e a massa total por período de monitoramento.

Por último, ainda que tenham sido calculadas as massas correspondentes aos períodos entre 14 dias (t_1) a 79 (t_{14}) meses de monitoramento, o número de poços monitorados no início do derramamento (t_1 a t_5) foi muito pequeno. Porém, os resultados obtidos com reduzido número de poços não foram utilizados para o cálculo da cinética do etanol e compostos BTEX (itens 4.5.2 e 4.5.3), nem tampouco para os coeficientes de acúmulo (item 4.5.5) dos subprodutos metabólicos. O único parâmetro que sofreu com a pequena quantidade de poços monitorados nesse período foi o oxigênio dissolvido, pois a sua maior massa esteve presente no meio no início do derramamento e essa foi utilizada para o cálculo da capacidade assimilativa (4.5.4).

4.4.1 Brometo

O traçador (brometo de potássio) foi o indicador do transporte advectivo e dispersivo dentro da área experimental. Sabendo-se que foi utilizado 1 kg do traçador e que esse composto é conservativo e solúvel em água, a massa máxima possível de íon brometo dissolvida em água foi a 670 gramas. Pela evolução do comportamento do traçador na área experimental, a

partir da variação de massa (Tabela 8.34), confirmou-se a preponderância da distribuição do brometo nos níveis de profundidade de 2,0 e 2,5 metros, conforme havia sido constatado no item 4.1.1. As concentrações nos níveis mais profundos foram reduzidas. O brometo atingiu o seu pico (631,25 gramas) aos 32 meses, o qual correspondeu a 94,21 % da massa do íon brometo dissolvido no meio. A quase total recuperação do íon brometo deveu-se ao fato desse composto ser conservativo, e, portanto, não ter sofrido biodegradação. A diferença entre a massa total dissolvida no meio (670 gramas) e a massa interpolada (631,25 gramas) pode ser justificada principalmente pelos seguintes fatores: o erro do método utilizado (item 4.3), à saída parcial do brometo da área experimental (4.2.1), erros durante o processo analítico para a determinação das concentrações e o intervalo temporal de monitoramento (Tabela 3.1) excessivamente espaçado de 11 meses, entre a coleta 8 (23 meses) e a coleta 9 (32 meses), que possivelmente omitiu o ponto máximo real da curva de variação da massa do brometo ao longo do tempo. Esse último item também foi observado por Schneider (2005). Com isso, é importante destacar a avaliação positiva do algoritmo da mínima curvatura utilizado para a interpolação e do algoritmo de Simpson para o cálculo da massa (3.6.4), cujo resultado final foi a recuperação de 94,21% da massa do brometo solúvel na fonte.

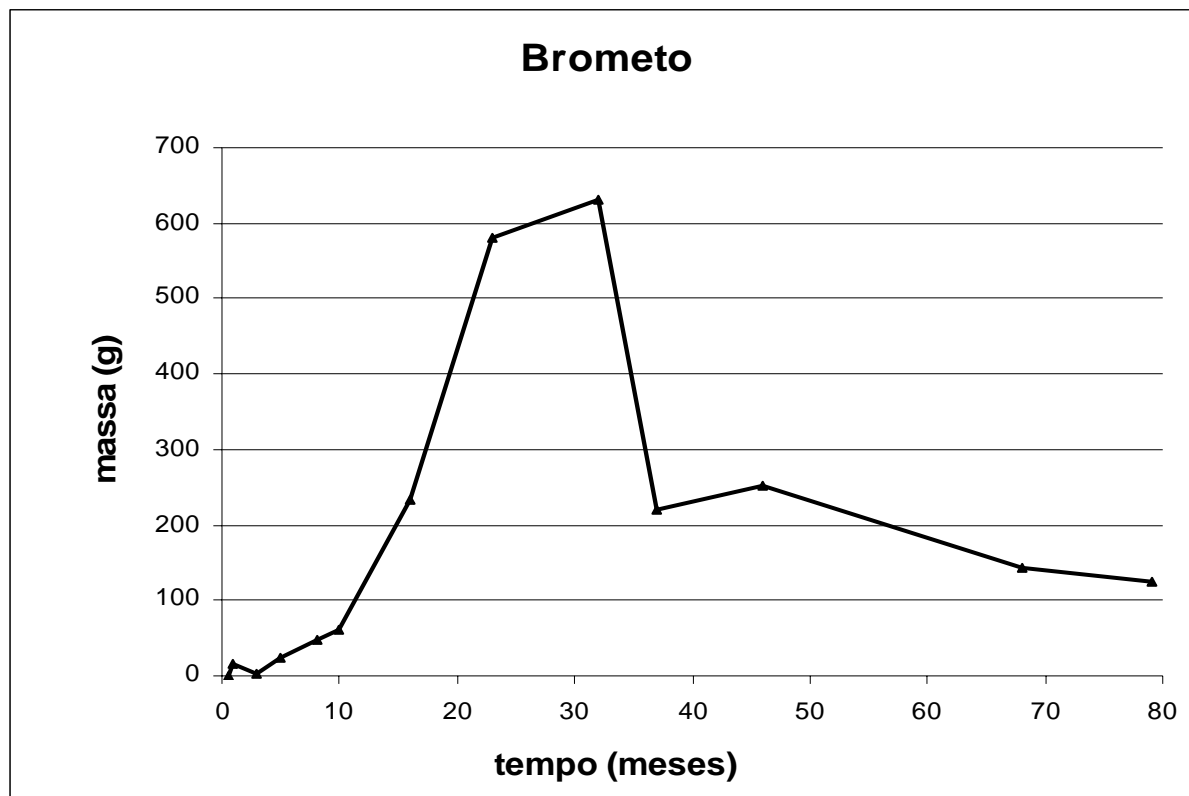


Figura 4.86: Massa (gramas) do Brometo ao longo do tempo

Assim, como realizado por Schneider (2005), foi utilizada a correção da massa pelo traçador para os compostos solúveis em água: etanol, íon Ferro (II), íon (H^+) e acetato. Essa correção não foi utilizada para os hidrocarbonetos de petróleo, pois os mesmos são compostos hidrofóbicos. Para o metano e o oxigênio dissolvido, a correção também não foi utilizada devido às suas concentrações de saturação em água, 22 mg.L^{-1} a 25°C , para o metano e 9 mg.L^{-1} a 20°C , para o oxigênio dissolvido.

4.4.2 Etanol

Quanto ao etanol (Figura 4.87), o processo de distribuição desse substrato no meio se deu até os 16 meses de monitoramento, observando-se nesse período o pico da massa interpolada (11,98 kg). A partir dessa data a taxa de biodegradação foi predominante sobre a taxa de migração, observando o

seu esgotamento aos 32 meses. Entre 32 e 46 meses, a massa de etanol presente no meio (Tabela 8.35), é insignificante, sendo a afirmação do seu esgotamento aos 32 meses adequada (FERNANDES, 2002). Porém, essa quantidade remanescente foi importante para a obtenção do coeficiente cinético de biodegradação por meio de um número maior de dados na curva, abordado no item 4.5. Verificou-se também que a massa do etanol se concentrou nos níveis dois e dois e meio (Tabela 8.35).

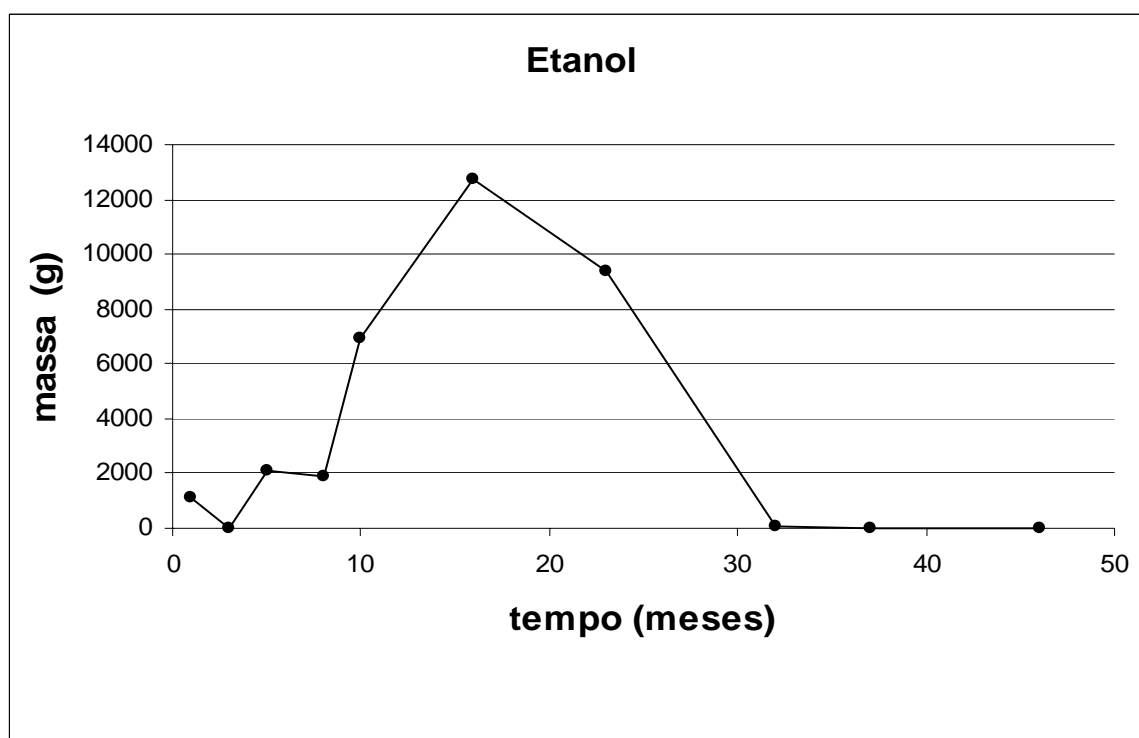


Figura 4.87: Massa (gramas) do Etanol ao longo do tempo

A massa de etanol solúvel na fonte era da ordem de 19,00 kg (SCHNEIDER, 2005), sendo a massa máxima interpolada foi aos 16 meses, no valor de 11,98 kg (63,05% da massa solúvel na fonte). Considerando-se a correção pelo traçador (94,21%), a massa máxima do etanol obtida pela interpolação de massa foi de 12,74 kg (67,05% da massa solúvel na fonte). A correção pelo traçador foi apresentada somente para a massa total (Tabela 8.35), sendo que a Figura 4.87 respeitou os dados obtidos pela interpolação sem correção.

Diferentemente do íon brometo, a massa estimada para o etanol foi resultado do seu processo de migração no meio como de sua biodegradação. Conforme discutido no item 4.2.2, a pluma de etanol permaneceu até 10,8 metros da fonte, permanecendo dentro da área monitorada até o seu esgotamento. Assim, a diferença entre a massa derramada e a massa máxima interpolada se deveu ao erro da interpolação (item 4.3) e ao processo de biodegradação que ocorreu concomitantemente com o processo de migração até esse período, reduzindo a massa máxima dissolvida.

4.4.3 Compostos BTEX

A maior distribuição dos compostos BTEX se deu nos níveis de profundidade de 2,0 e 2,5 metros (Tabela 8.40), como foi observado para o brometo e etanol. A partir da variação da massa dos compostos BTEX ao longo do tempo (Figura 4.88), constatou-se que até 32 meses, o processo de distribuição dos compostos BTEX no meio foi maior que o processo de biodegradação nesse período, já que a massa cresceu continuamente até essa data. Desse período em diante, o processo de biodegradação foi predominante na área experimental, verificando-se o decréscimo da massa até os 79 meses (Tabela 8.40) com o valor de 42,81 g, correspondendo a aproximadamente de 7% da massa máxima interpolada aos 32 meses (601,59 g), representando, portanto, uma redução de 93%. A massa total dos compostos BTEX biodegradada entre 32 e 79 meses foi de 558,78 gramas.

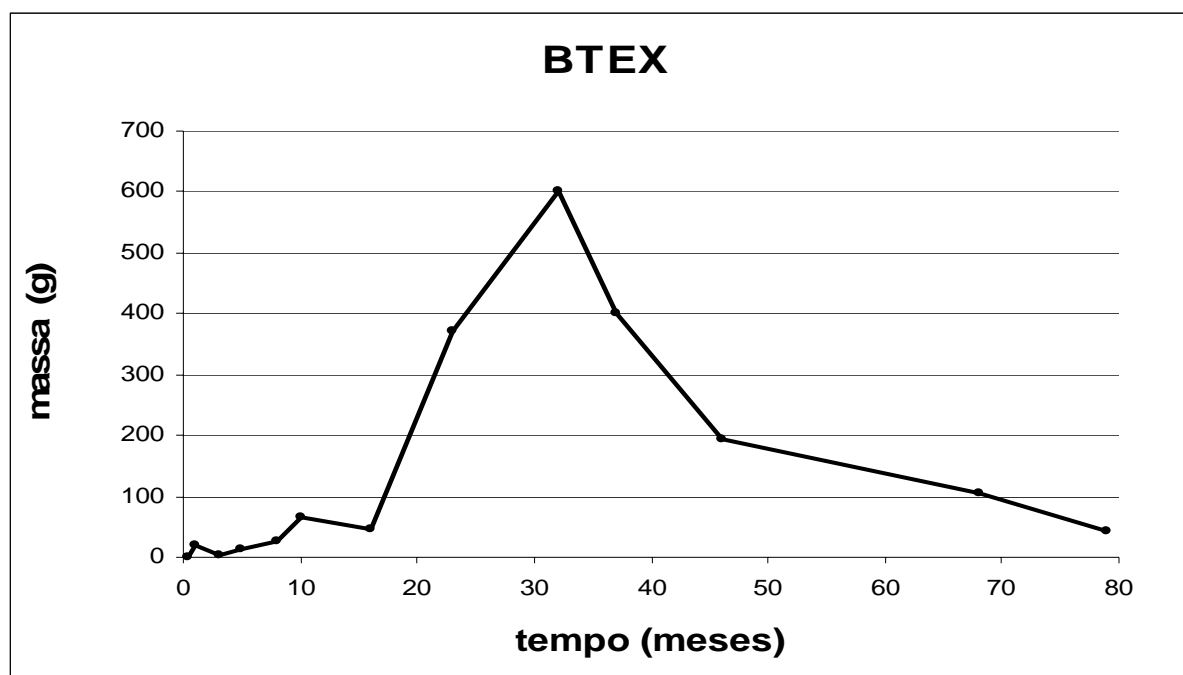


Figura 4.88: Massa (gramas) dos compostos BTEX ao longo do tempo

A massa máxima interpolada aos 32 meses, na ordem de 601,59 gramas, correspondeu a 8,56% da massa solúvel na fonte (7025 gramas). Conforme discutido no item 4.2.3, a pluma dos compostos BTEX permaneceu na área monitorada até o período de sua retração. Portanto, o erro no cálculo da massa total não pode ser atribuído à saída dos compostos BTEX do meio. A grande diferença entre a massa total de BTEX presente inicialmente na gasolina (7,5 kg) e a máxima massa real de BTEX interpolada na água subterrânea (600 g) pode ser atribuída principalmente ao lento processo de dissolução dos hidrocarbonetos monoaromáticos, isto é, à presença de compostos BTEX na fonte após 5,7 anos de monitoramento (SCHNEIDER, 2005). Além disso, outros fatores podem ser considerados como justificativas para essa diferença: erro de interpolação (4.3), processos não destrutivos da atenuação natural (2.2), como a volatilização e a sorção, processo de biodegradação ocorrido concomitantemente com a distribuição dos compostos BTEX no meio até 32 meses.

4.4.3.1 Benzeno

A maior distribuição do benzeno se deu nos níveis de profundidade 2 e 2,5 metros (Tabela 8.36) e conforme especificado no item 2.1, a massa do benzeno solúvel na fonte foi de 355 gramas (SCHNEIDER, 2005). A massa máxima interpolada ocorreu aos 32 meses (95,30 g), correspondendo a 26,84% da massa solúvel teórica total (Figura 4.89). A diferença entre a massa teórica solúvel e a massa máxima interpolada deve-se aos motivos já abordados no item 4.4.3. A massa interpolada aos 79 meses (3,35 g) correspondeu a 3,5% da massa para o período de pico aos 32 meses (95,30 g), portanto, uma redução percentual de 96,49%, a maior de todos os compostos BTEX. A massa biodegradada do benzeno entre 32 e 79 meses foi de 91,95 gramas.

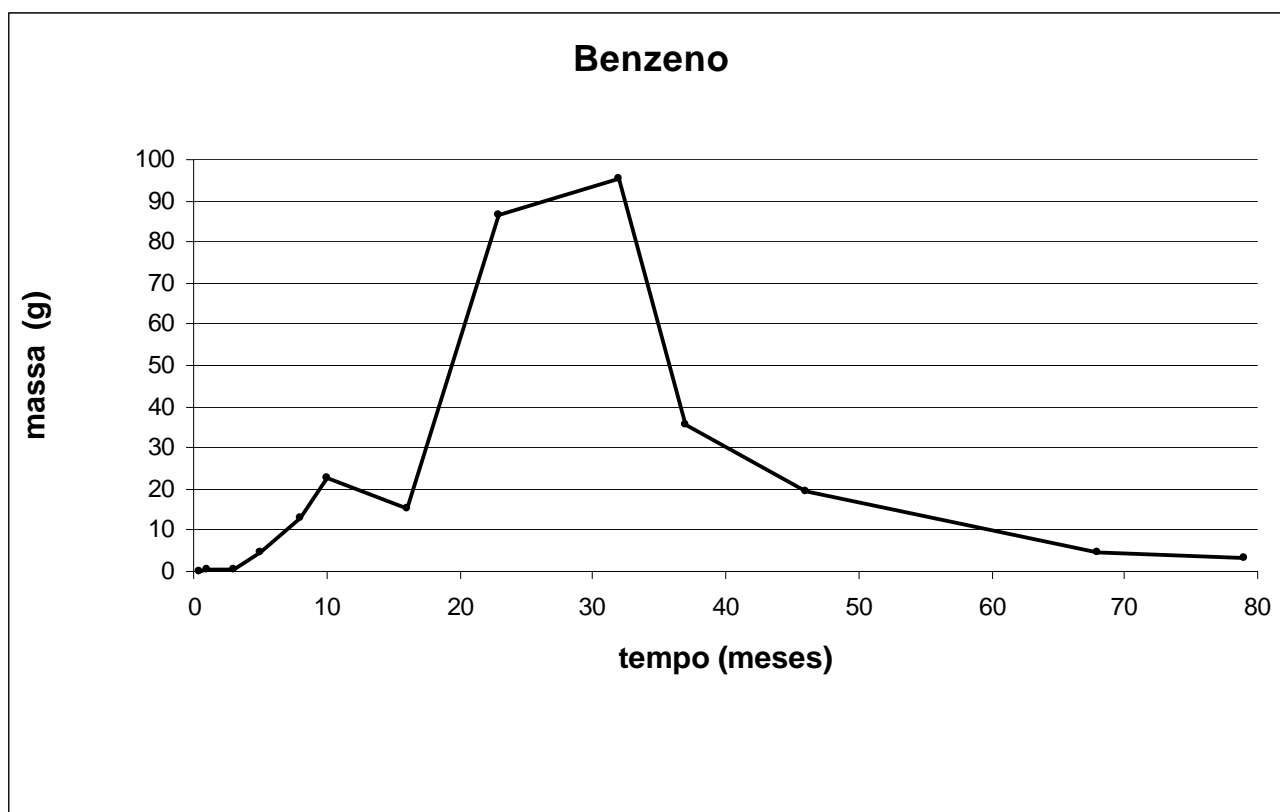


Figura 4.89: Massa (gramas) do Benzeno ao longo do tempo

4.4.3.2 Tolueno

A predominância da distribuição do tolueno nos níveis de profundidade 2 e 2,5 metros foi semelhante a do benzeno (Tabela 8.37). A massa máxima interpolada (293,69 g) obtida para o tolueno foi de 13,16% da massa solúvel do tolueno na fonte (2234 gramas). A diferença entre a massa teórica solúvel e a massa máxima interpolada deve-se aos motivos já abordados no item 4.4.3. A massa obtida para 79 meses de monitoramento (14,30 g) foi 4,87% da massa máxima dissolvida interpolada (293,69 g), isto é, uma redução de 95,13%. A massa biodegradada entre 32 e 79 meses foi de 279,39 gramas.

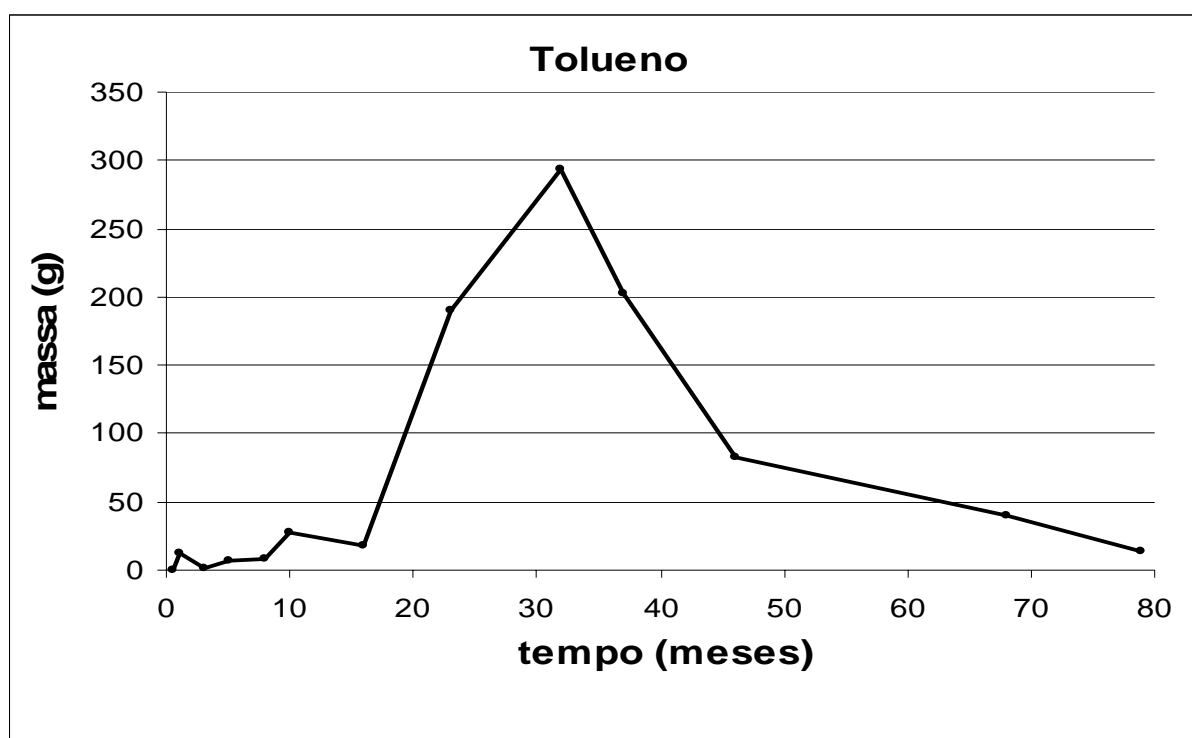


Figura 4.90: Massa (gramas) do Tolueno ao longo do tempo

4.4.3.3 Etilbenzeno

Conforme já observado, para as demais variáveis, o cálculo da massa confirmou a predominância da distribuição do contaminante nos níveis de profundidade 2 e 2,5 metros (Tabela 8.38). A massa máxima interpolada (44,81 g) obtida para o etilbenzeno foi de 6,59% da massa

solúvel do etilbenzeno na fonte (680 gramas). A diferença entre a massa teórica solúvel e a massa máxima interpolada deve-se aos motivos já abordados no item 4.4.3. A massa calculada para 79 meses de monitoramento (4,92g) foi 10,97% da maior massa dissolvida interpolada (44,81 g), isto é, uma redução de 89,03%. A massa biodegradada entre 32 e 79 meses foi de 39,89 gramas (Figura 4.89).

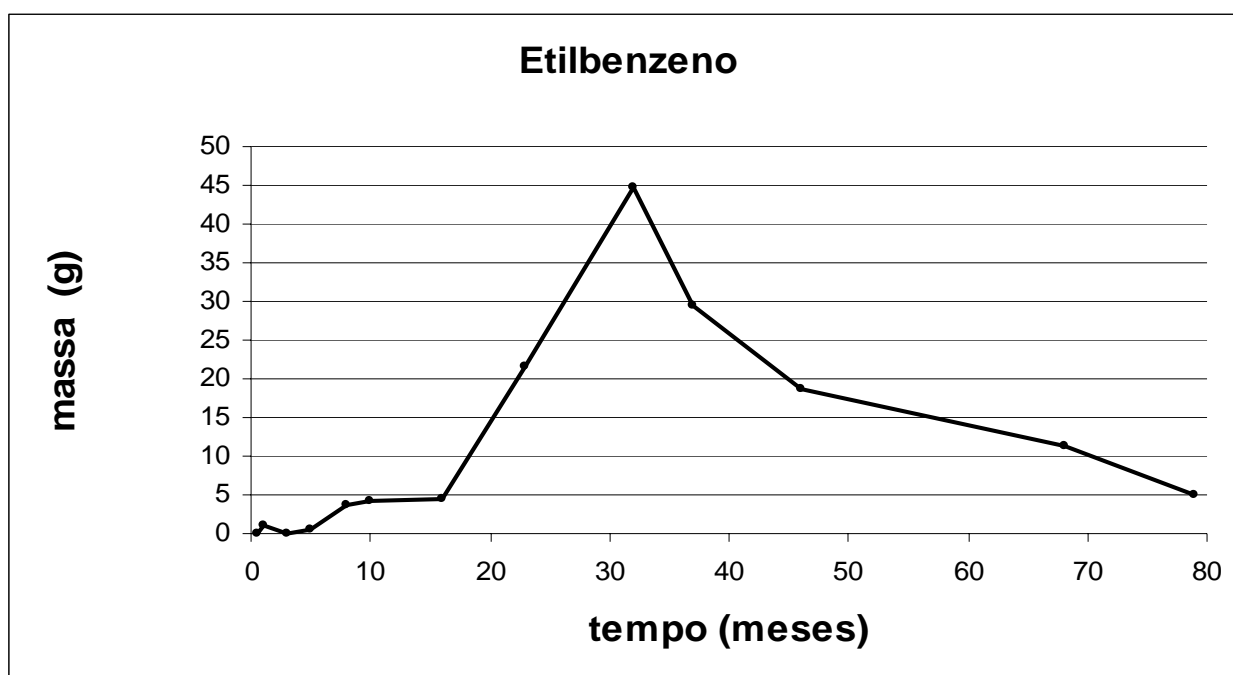


Figura 4.91: Massa (gramas) do Etilbenzeno ao longo do tempo

4.4.3.4 Xilenos

A maior distribuição dos xilenos se deu nos níveis de profundidade 2 e 2,5 metros (Tabela 8.39). A massa máxima interpolada (167,79 g) obtida para os xilenos foi de 4,47% da massa solúvel do etilbenzeno na fonte (3756 gramas). A diferença entre a massa teórica solúvel e a massa máxima interpolada deve-se aos motivos já abordados no item 4.4.3. A massa obtida para 79 meses de monitoramento (20,25 g) foi 12,07% da massa máxima dissolvida interpolada (167,79 g), isto é, uma redução de 87,93%, a menor de todos os compostos BTEX. A massa biodegradada de xilenos entre

32 e 79 meses foi de 147,54 gramas (Figura 4.90).

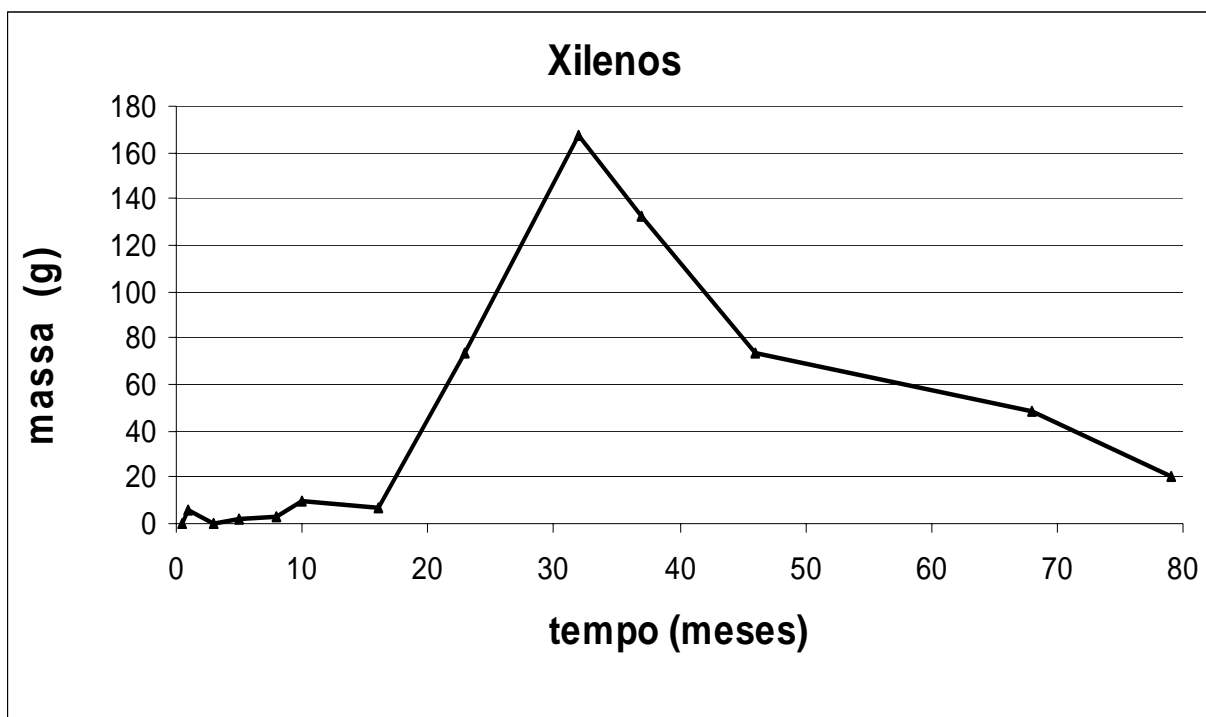


Figura 4.92: Massa (gramas) dos Xilenos ao longo do tempo

Pôde-se verificar que a redução de massa dos compostos BTEX foi proporcional à sua hidrofobicidade, isto é, quanto menos hidrofóbico o composto, maior a sua redução de massa. Considerando-se a solubilidade aquosa dos compostos monoaromáticos apresentada na Tabela 2.1, tem-se a seguinte ordem: benzeno > tolueno > etilbenzeno > xilenos. Essa também foi a ordem de redução de massa dos compostos BTEX observada entre 32 e 79 meses: benzeno (96,5%) > tolueno (95,1%) > etilbenzeno (89%) > xilenos (87,9%).

4.4.4 Oxigênio

A massa máxima interpolada (1039,19 g) obtida para o oxigênio dissolvido foi obtida aos 14 dias de monitoramento, no início do processo de biodegradação (Tabela 8.41). A partir de 5 meses, o

oxigênio se esgotou no meio contaminado, sendo que a variação de massa encontrada ao longo do tempo se referiu aos processos de difusão das bordas (item 4.2.4 e item 4.1.4) e consumo, podendo-se considerar que ela se manteve constante ao longo do tempo (Figura 4.91).

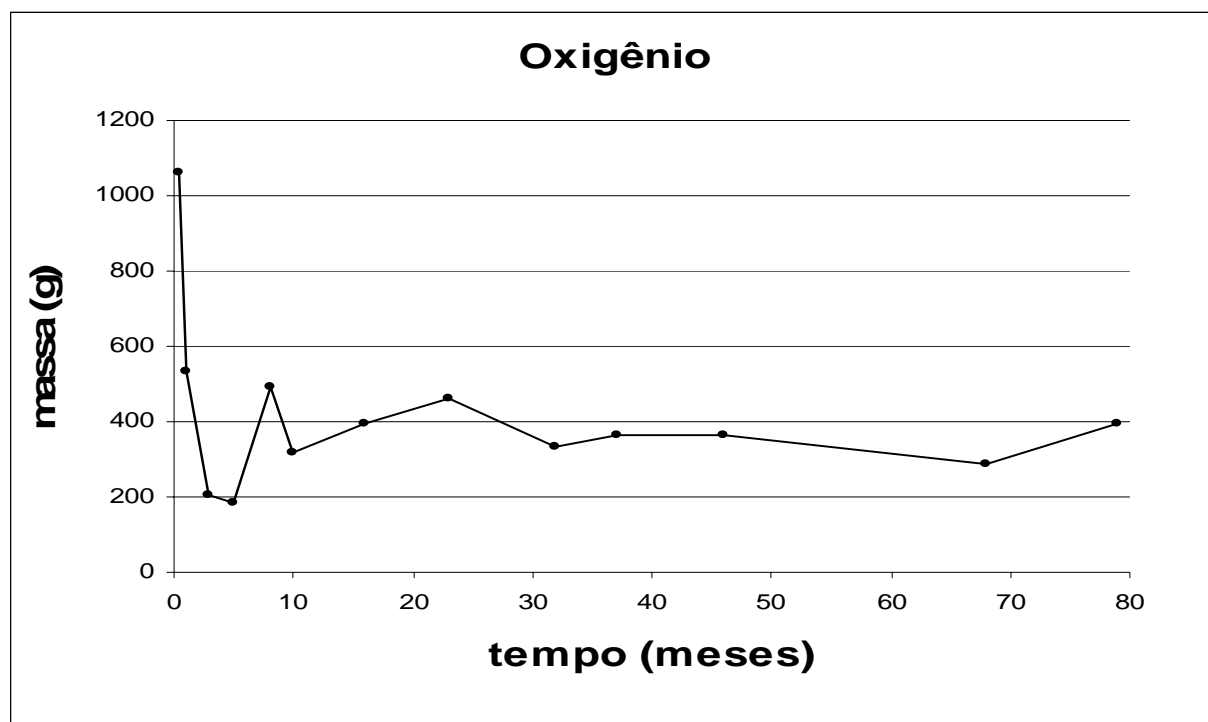


Figura 4.93: Massa (gramas) do Oxigênio ao longo do tempo

4.4.5 Íon Ferro (II)

Quanto ao balanço de massa do íon ferro (II), o aumento correspondeu à sua produção devido à biodegradação dos compostos BTEX e etanol e a sua diminuição se referiu à sua saída do meio pelo transporte (item 4.2.5). Durante a permanência do etanol no meio (até 32 meses), a sua produção foi predominantemente devido à biodegradação do etanol. Após esse período até 79 meses, a sua produção foi devido à biodegradação dos compostos BTEX. A possibilidade de precipitação por meio da oxidação a íon férrico não foi considerada devido ao pH do meio e a sua saída do meio pelo transporte ocorreu a partir de 23 meses (item 4.2.5).

Por meio da Tabela 8.42, verificou-se a predominância da produção do íon ferro (II) nos níveis de profundidade 2 e 2,5 metros, coincidindo com a localização da gasolina (compostos BTEX e etanol). A partir da Tabela 8.42, pôde-se também verificar pela Figura 4.94 que aos 5 meses de monitoramento iniciou-se o processo contínuo de aumento da massa total do íon ferro (II), culminando aos 32 meses, quando a massa máxima interpolada foi de 2638,37 g, sendo que a massa corrigida pelo traçador passou a 2806,78 gramas. Ainda que a produção do íon ferro (II) diminuísse a partir dos 32 meses, sua produção foi considerável até os 46 meses de monitoramento. A partir dos 68 meses, a produção se manteve num patamar de 600 gramas. É importante considerar que a análise da distribuição espacial, realizada no item 4.2.5, revelou a saída do íon ferro (II) da área monitorada para o nível de corte de 5 mg.L^{-1} aos 23 meses e que aos 37 meses, a saída foi constatada para o nível de corte 10 mg.L^{-1} . Assim, o decaimento da massa a partir dos 32 meses, deve-se ao esgotamento do etanol e à saída desse íon do meio. Para o íon ferro (II) não foi observado crescimento de massa acumulada no meio como para o acetato (4.4.6) e metano (4.4.7) no período de 37 a 46 meses. Possivelmente a saída do íon ferro (II) do meio nesse período foi superior à massa produzida pela biodegradação dos compostos BTEX.

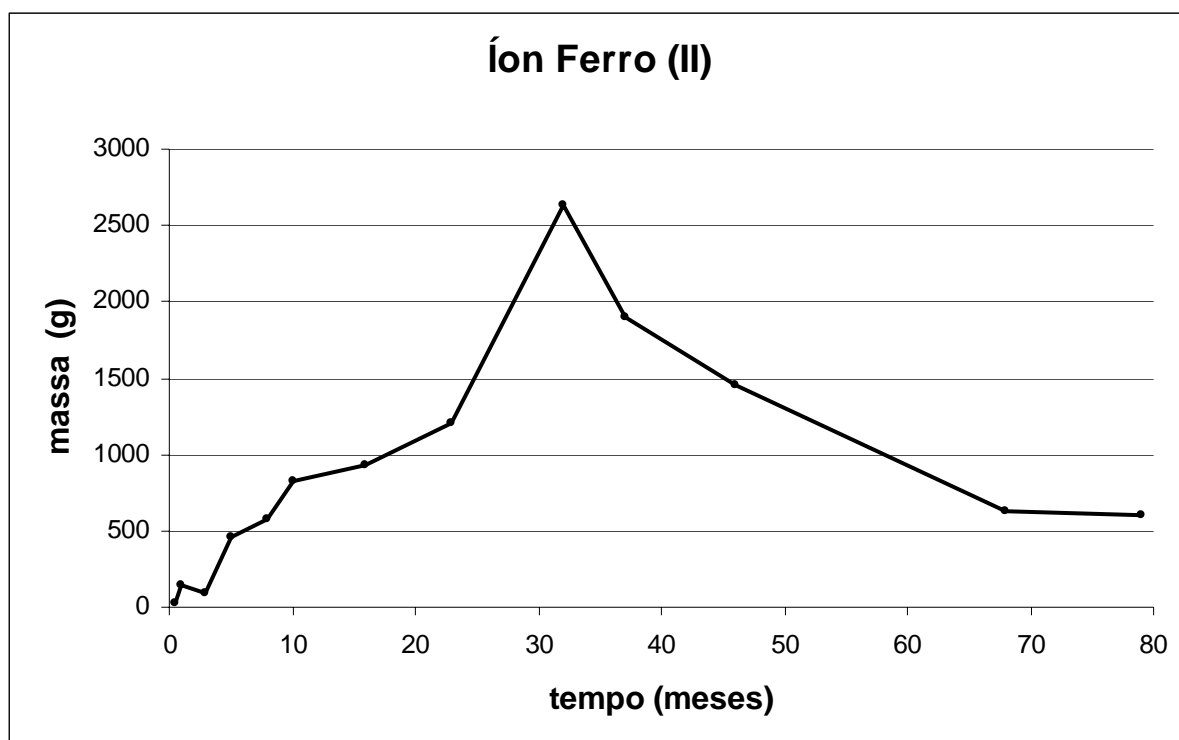


Figura 4.94: Massa (gramas) do Íon ferro (II) ao longo do tempo

4.4.6 Acetato

Quanto ao balanço de massa do acetato, o aumento correspondeu à sua produção devido à biodegradação dos compostos BTEX e etanol e a sua diminuição se referiu à sua saída do meio e a sua transformação em metano e gás carbônico (item 2.2.4.2). Durante a permanência do etanol no meio (até 32 meses), a sua produção foi predominantemente devido à biodegradação do etanol. Após esse período até 79 meses, a sua produção foi devida à biodegradação dos compostos BTEX. A sua transformação em metano e gás carbônico ocorreu durante todo o processo e a sua saída do meio somente a partir de 46 meses (item 4.2.6).

Também para o acetato observou-se a predominância dos níveis de 2,0 e 2,5 metros na produção (Tabela 8.43). Ainda que a avaliação do acetato tenha se iniciado aos 23 meses (Figura 4.93), verificou-se que a massa interpolada para esse período foi bastante reduzida, conforme

apresentado na Tabela 8.43, na ordem de 64 gramas. A maior massa interpolada foi de 3270,50 gramas, aos 32 meses, resultante principalmente do processo de biodegradação do etanol até esse período. A massa corrigida de acetato a partir do traçador passou a 3471,72 gramas. Entre 32 e 37 meses, a redução da massa do acetato de 3270 para 478 gramas, esteve diretamente ligada ao processo de esgotamento do etanol e também ao fato do acetato ser substrato para a produção do metano e gás carbônico. Entre 32 e 79 meses, a massa de acetato produzida se deveu a biodegradação dos compostos BTEX. Como também foi concluído a partir da análise da distribuição espacial do íon ferro (II), houve também a saída desse subproduto do meio monitorado (item 4.2.6). É importante considerar que pela análise da distribuição espacial realizada no item 4.2.6, o acetato começou possivelmente a sua saída do meio aos 46 meses, posterior ao íon ferro (II) e ao metano, em concentrações equivalentes à mediana ($0,46 \text{ mg.L}^{-1}$). Entre 46 e 68 meses, verificou-se uma pequena elevação da massa, passando de 342,55 para 394,1 g (Tabela 8.43), isto é, considerando o balanço de massa do acetato nesse período, o acúmulo no meio, devido à biodegradação dos compostos BTEX, foi superior à saída do meio através da transformação química e do transporte.

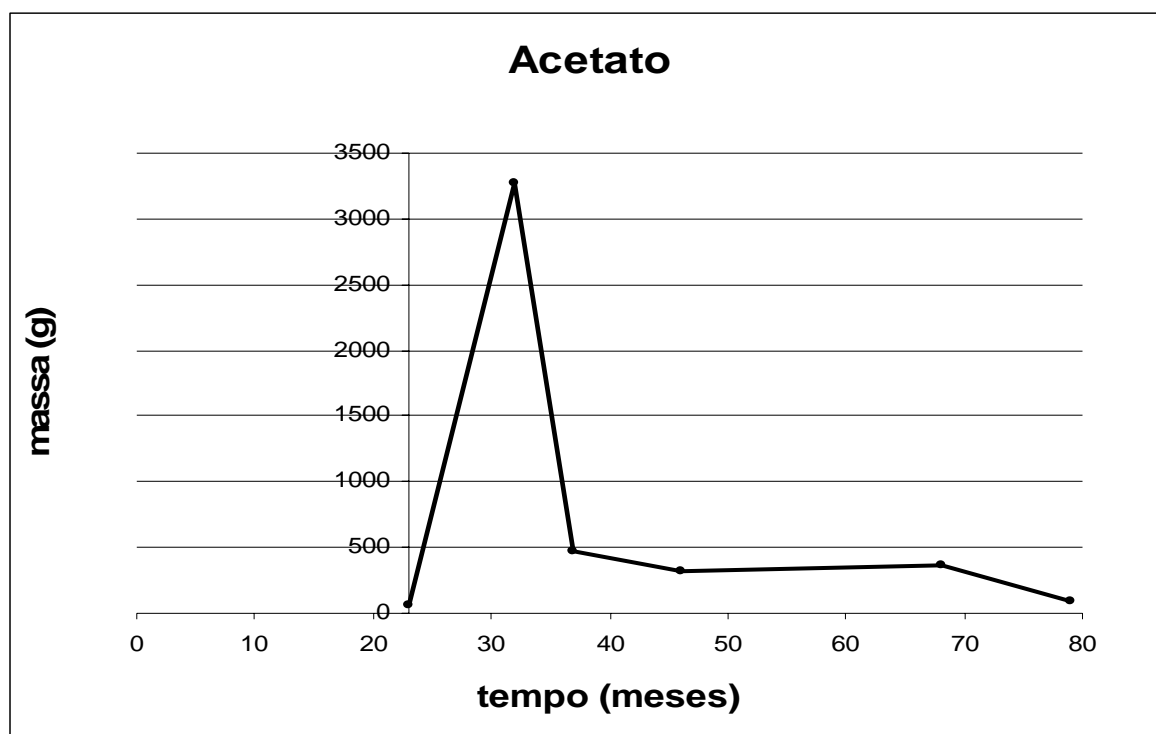


Figura 4.95: Massa (gramas) do Acetato ao longo do tempo

4.4.7 Metano

Quanto ao balanço de massa do metano, o aumento correspondeu à sua produção devido à biodegradação dos compostos BTEX e etanol e a sua diminuição se referiu à sua saída do meio (item 2.2.4.3). Durante a permanência do etanol no meio (até 32 meses), a sua produção foi predominantemente devido à biodegradação do etanol. Após esse período até 79 meses, a sua produção foi devida à biodegradação dos compostos BTEX. A possibilidade de sua volatilização ocorreu durante todo o processo e a sua saída do meio somente a partir de 23 meses (item 4.2.7). A predominância de produção nos níveis 2 e 2,5 metros também pôde ser constatada por meio da Tabela 8.44. A produção de metano começou a ser avaliada a partir dos 8 meses de monitoramento já que a metanogênese é um processo que termodinamicamente só ocorre após o uso do oxigênio dissolvido e da ferro-redução. Ainda que aos 8 meses tenha havido produção de metano

(33 gramas), foi a partir dos 23 meses que a produção de metano tornou-se significativa (Figura 4.96). Aos 32 meses, foi calculada a maior massa de metano para o período monitorado, aproximadamente 3180 gramas. Aos 37 meses, houve uma redução da massa em todos os níveis, totalizando 522 gramas, e aos 46 meses essa massa apresentou crescimento para 1128 gramas. O decaimento de massa entre 32 e 37 meses foi devido ao esgotamento do etanol. O crescimento de massa observado entre 37 e 46 meses significou que a saída do meio (volatilização, transporte, oxidação a gás carbônico) foi menor que a massa produzida pela biodegradação dos compostos BTEX. A partir de 46 meses, a massa do metano decaiu até aos 79 meses, atingindo nesse período 325 gramas.

A partir da análise da distribuição espacial do metano (item 4.2.7), também foi constatada a saída do metano do meio monitorado, a partir dos 23 meses de monitoramento para o nível de corte equivalente ao percentil de Cd25 ($0,63 \text{ mg.L}^{-1}$), sendo que a partir desse período a saída do meio também foi observada para o nível de corte de 2 mg.L^{-1} .

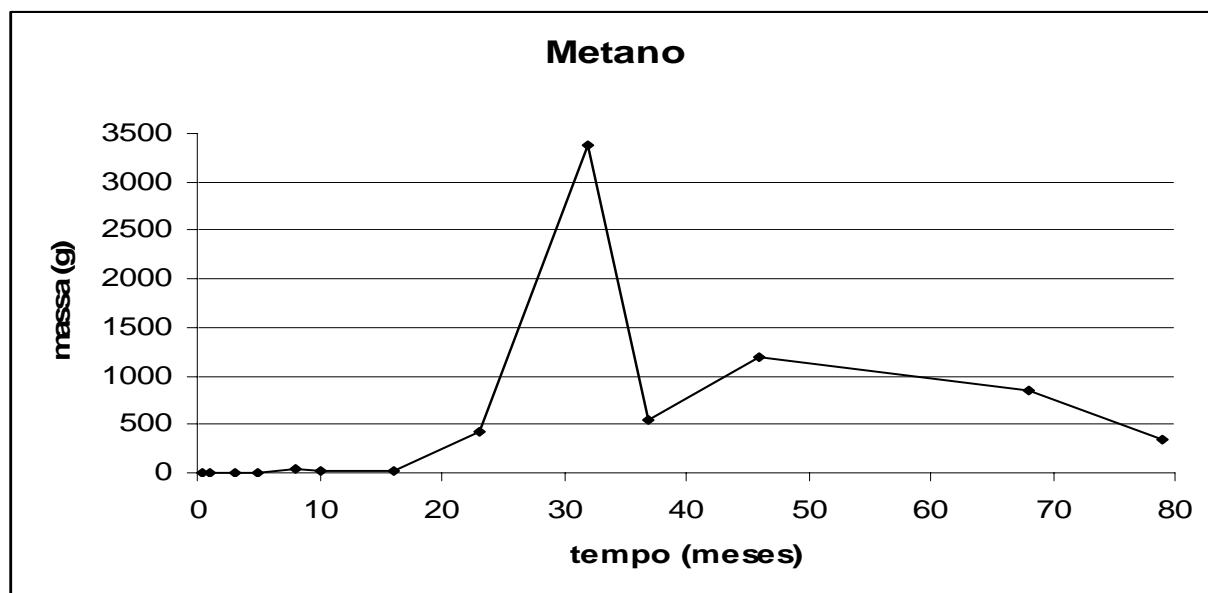


Figura 4.96: Variação de Massa (gramas) do Metano ao longo do tempo

4.4.8 Íon Hidrogênio (H^+)

A maior produção de íon (H^+) ocorreu nos níveis 2,0 e 2,5 metros, ainda que a diferença em relação aos outros níveis não tenha sido tão significativa como para os outros parâmetros, conforme Tabela 8.45. O pico de massa do íon (H^+) se deu aos 37 meses, diferentemente dos picos para os parâmetros anteriormente analisados (compostos BTEX, íon ferro (II), metano, acetato), cujo maior valor foi observado aos 32 meses (Figura 4.97).

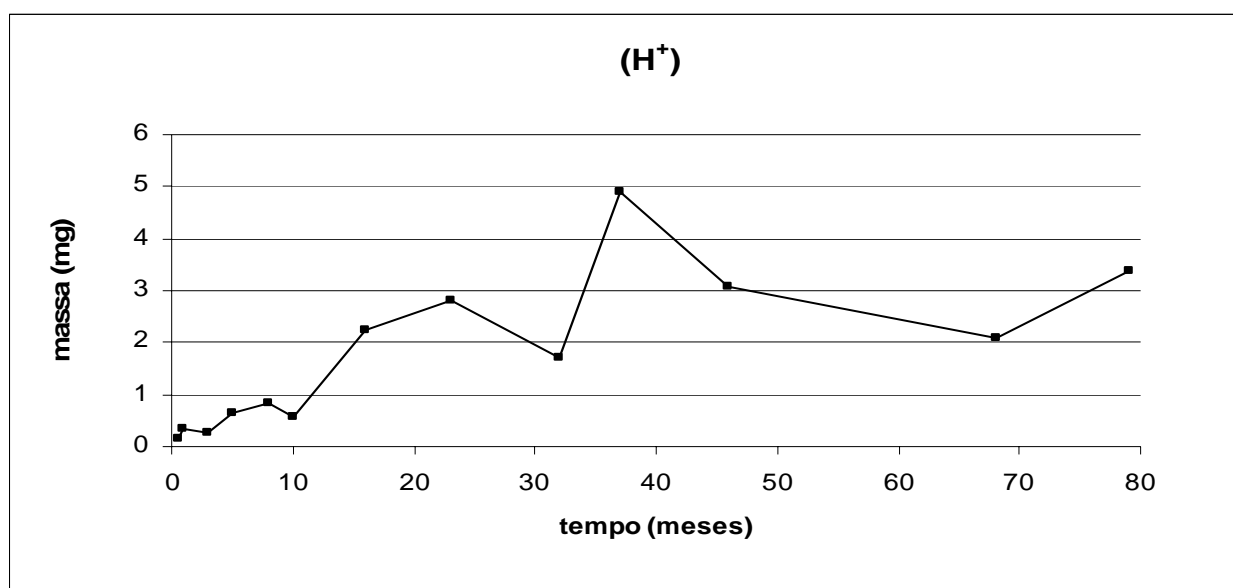


Figura 4.97: Variação de Massa (gramas) do íon (H^+) ao longo do tempo

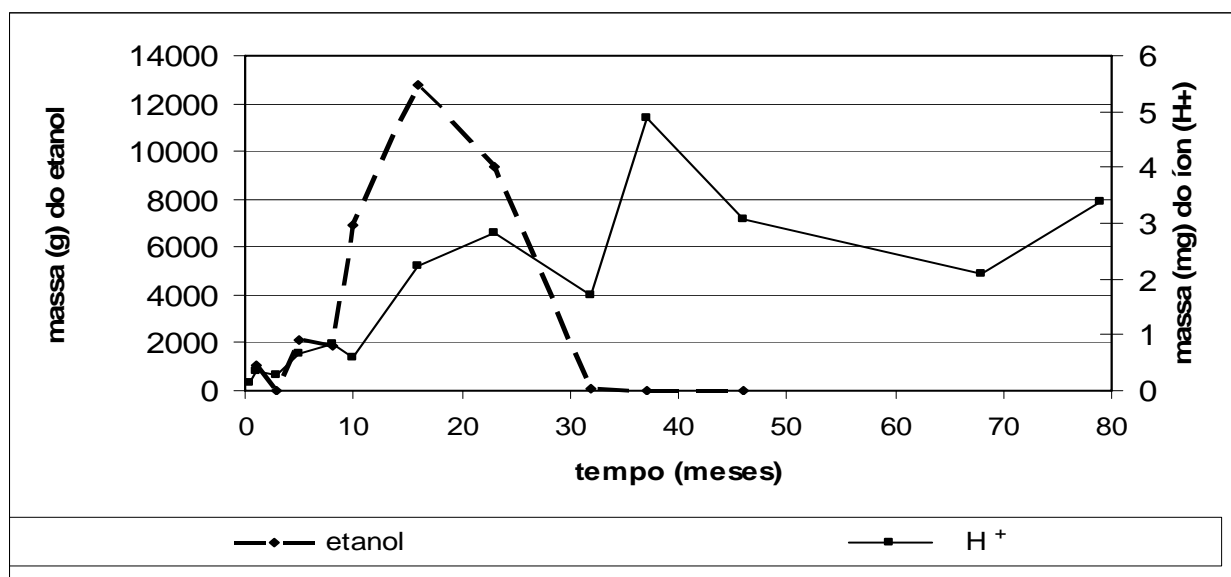


Figura 4.98: Variação da Massa do Etanol e do íon (H^+) ao longo do tempo

Conforme mencionado nos itens 4.1.9 e 4.2.9, foi realizada a comparação entre a presença do etanol no meio, a evolução da produção do acetato e do íon (H^+) como um instrumento para verificar a influência do etanol e a produção de acetato no aumento da massa do íon (H^+). Por meio da Figura 4.98, constatou-se um aumento da massa do íon (H^+) entre 10 e 23 meses, coincidindo com o período em que a massa do etanol também apresentou crescimento. Aos 32 meses, a massa do íon (H^+) apresentou uma queda, que coincidiu com o esgotamento do etanol no meio. Aos 37 meses, a massa do íon hidrogênio apresentou o seu pico (4,90 g). A partir dos 32 meses, com o esgotamento do etanol, a comparação foi feita com o acetato.

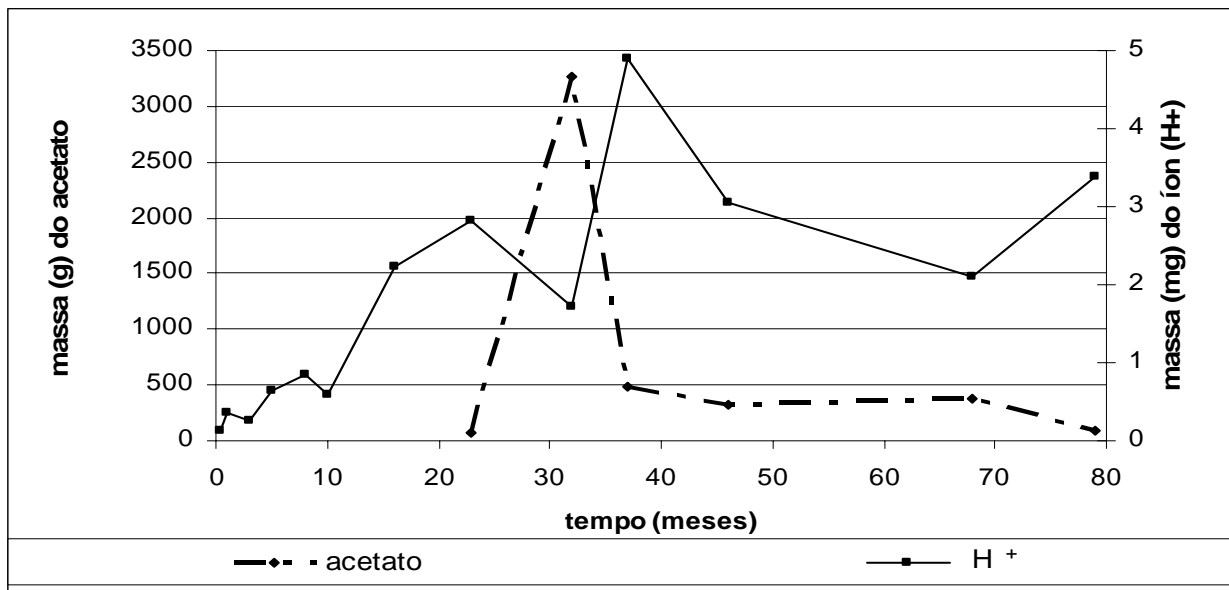


Figura 4.99: Variação da Massa do Acetato e do íon (H⁺) ao longo do tempo

Quanto à relação entre a variação de massa do acetato e do íon hidrogênio (H⁺), verificou-se por meio da Figura 4.99 que aos 23 meses de monitoramento a influência do acetato sobre a massa do íon (H⁺) foi bastante reduzida, pois a massa do acetato era baixa nesse período. Aos 32 meses, ocorreu o pico da massa do acetato, e diminuição da massa do íon (H⁺). Possivelmente o esgotamento do etanol teve a influência predominante sobre a queda da massa do íon (H⁺), já que o esperado com o pico da massa do acetato era que a massa do íon (H⁺) também crescesse. A influência da massa do acetato presente refletiu somente aos 37 meses sobre a variação da massa do íon (H⁺) com uma defasagem temporal. Aos 37 meses, observou-se o decaimento da massa de acetato que se refletiu aos 46 meses na massa do íon hidrogênio. Entre 46 e 68 meses, a massa do acetato apresentou uma pequena elevação, que refletiu aos 68 meses sobre a massa do íon (H⁺). A partir desse período a massa do acetato diminuiu até aos 79 meses. Caso essa defasagem temporal se confirme, no próximo período monitorado, a massa do íon (H⁺) deverá apresentar um decaimento. Por meio da análise acima, pôde-se estabelecer uma relação de causa e efeito entre a presença do etanol e do acetato sobre a variação da massa do íon hidrogênio (H⁺) no meio monitorado. A influência do etanol sobre o

íon (H^+) foi imediata, isto é, a variação de massa de etanol provocou no mesmo período a variação de massa desse íon. Enquanto que o reflexo da variação de massa do acetato no meio sobre a variação de massa daquele íon pareceu sofrer uma defasagem temporal.

4.4.9 Seqüência de uso dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos

Para se avaliar a eficácia da atenuação natural é importante que se demonstre que a diminuição de massa dos contaminantes orgânicos ocorreu principalmente por transformações biológicas e não por mecanismos de transferência de fases (volatilização, por exemplo). Estas transformações biológicas podem ser demonstradas pela análise da variação de massa dos receptores de elétrons e subprodutos na área experimental. Considerando o processo termodinâmico, a seqüência esperada no consumo dos receptores de elétrons obedeceria a seguinte ordem: $O_2 > NO_3^- > Fe^{3+} > SO_4^{2-} > CO_2$, conforme abordado no item 2.2.6. Como o uso dos receptores de elétrons está diretamente ligado à presença dos doadores de elétrons (compostos BTEX e etanol), primeiramente é apresentada a variação de massa dos contaminantes (doadores de elétrons), e, em seguida, a sua relação com receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.

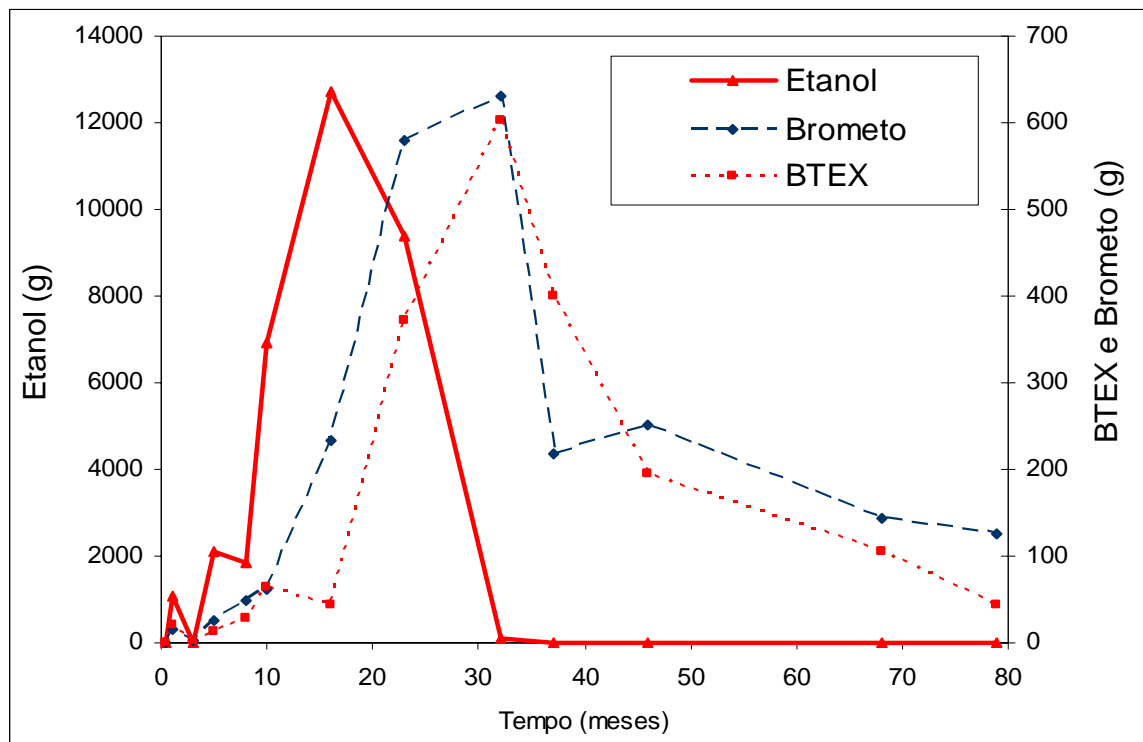


Figura 4.100: Variação da Massa do Brometo, Etanol e compostos BTEX ao longo do tempo

Conforme Figura 4.100, o pico de massa do etanol no meio ocorreu aos 16 meses e o pico dos compostos BTEX e brometo, aos 32 meses. A variação de massa é influenciada pelos processos de migração do composto químico e de sua biodegradação. Enquanto a migração aumenta a massa biodisponível no meio, a biodegradação reduz a massa transferida para o meio. A transferência de massa do etanol da fonte para a água subterrânea ocorre quase que instantaneamente, isto é, a sua dissolução e biodisponibilidade são rápidas. A defasagem temporal do pico de massa do etanol (16 meses) e brometo (32 meses) se deveu principalmente ao processo de biodegradação sofrido pelo etanol e o caráter recalcitrante do brometo. O pico de massa do etanol correspondeu a 67% da massa derramada (item 4.4.2), enquanto que o pico de massa do brometo foi 94% da massa derramada (4.4.1). No caso do etanol, ocorreu concomitância dos processos de dissolução e biodegradação, e a massa máxima obtida aos 16 meses é resultado desses dois processos. Enquanto no caso do brometo, a massa máxima obtida aos 32 meses é resultado apenas do processo de dissolução e foi próxima da

massa derramada. No caso dos compostos BTEX, a transferência de massa para o meio é lenta devido a hidrofobicidade desses compostos. Além disso, a biodegradação só se iniciou aos 32 meses, após o esgotamento do etanol. Entre os compostos BTEX e o brometo a principal diferença a ser destacada é o motivo da redução de massa de ambos aos 32 meses. Enquanto a diminuição da massa do brometo se deveu à sua saída do meio monitorado, conforme abordado no item 4.2.1, aquela dos compostos BTEX ocorreu devido ao processo de biodegradação, já que durante todo o período monitorado a pluma dos compostos BTEX permaneceu na área monitorada, conforme item 4.2.3.

A redução da massa dos compostos BTEX só se deu após o esgotamento do etanol aos 32 meses. Esse comportamento também foi verificado por Schneider (2005) em relação ao fluxo de massa dos compostos BTEX na fonte. Assim, em relação aos compostos BTEX, a redução de massa em toda a área monitorada também seguiu o comportamento do fluxo de massa na fonte.

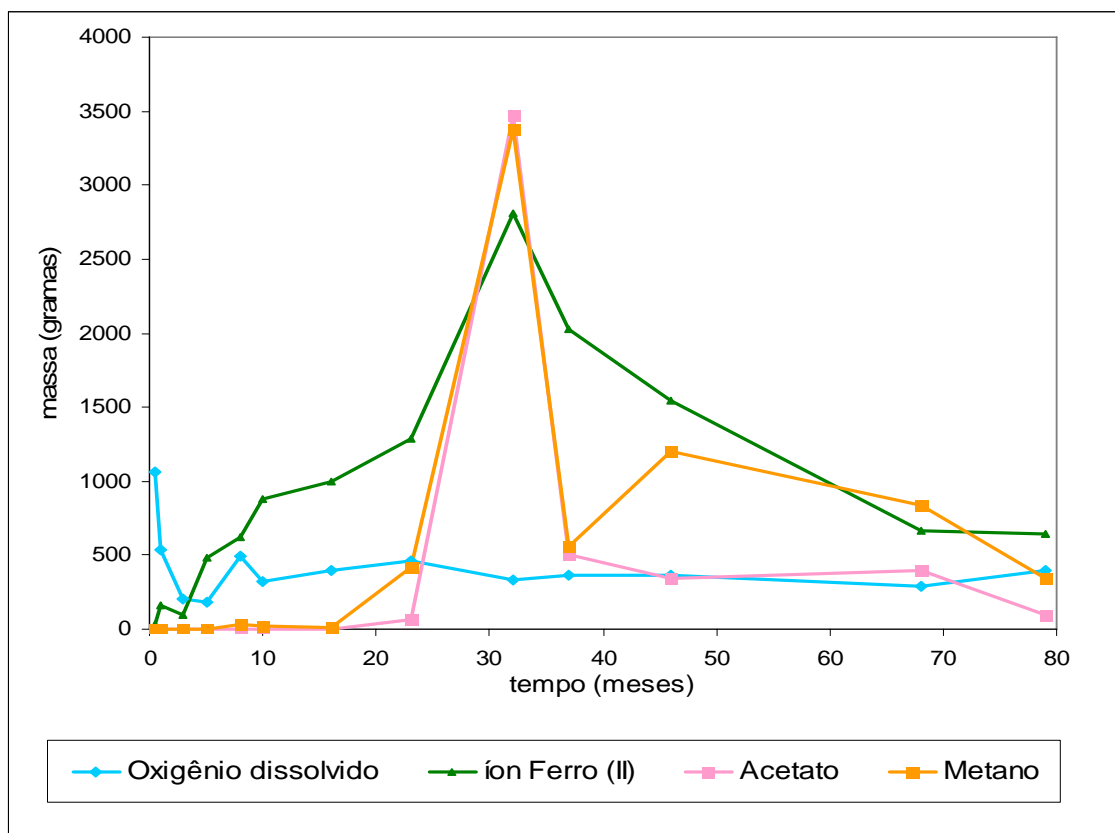


Figura 4.101: Variação da Massa do Oxigênio e dos subprodutos metabólicos ao longo do tempo

A Figura 4.101 apresenta a variação do oxigênio dissolvido e dos subprodutos metabólicos (acetato, íon ferro (II) e metano) ao longo do tempo. É fundamental apontar que a redução significativa do oxigênio aos 5 meses, onde se situavam os substratos, levou a uma variação de massa nas zonas externas da área contaminada onde as concentrações do substrato eram menores. Assim, a disponibilidade de oxigênio dissolvido, após 5 meses, foi apenas resultado do processo de difusão nas bordas. Portanto, após o esgotamento inicial do oxigênio dissolvido ocorrido nos primeiros meses de contaminação (item 4.4.4), considerou-se que a massa do oxigênio dissolvido foi constante ao longo do tempo.

Quanto ao processo termodinâmico, isto é, a seqüência no uso dos receptores de elétrons disponíveis no meio ($O_2 > \text{Ferro (III)} > CO_2$), verificou-se que após o esgotamento do oxigênio dissolvido (Figura 4.101), teve início a produção do íon ferro (II). Conforme análise estatística realizada no item 4.1.5, considerou-se o início da ferro-redução aos 5 meses, dada a presença desse íon no meio antes do derramamento. Pela Figura 4.101, verifica-se que o começo da ferro-redução se deu na realidade entre 3 e 5 meses, mas devido à ausência de monitoramento nesse período e ao esgotamento do oxigênio dissolvido aos 5 meses, foi respeitado o resultado da análise estatística. A produção do íon ferro (II) até 16 meses foi preponderante sobre a metanogênese, quando então teve lugar a produção de metano, o que se justificou também pelo processo termodinâmico (2.2.6). A concomitância da ferro-redução e da metanogênese ocorreu a partir dos 16 meses. A produção de metano e acetato foi preponderantemente devido à biodegradação do etanol (Figura 4.97), haja vista a relação de massa entre os compostos BTEX e etanol presente na área monitorada e o fato do etanol ser o substrato preferencial. A redução de massa dos subprodutos metabólicos a partir de 32 meses se deveu ao esgotamento do etanol e também a saída parcial dos mesmos do meio monitorado. Apesar do esgotamento do etanol aos 32 meses, verificou-se ainda uma produção considerável de acetato, metano e íon ferro (II) até 46 meses, causada possivelmente pela ação dos microorganismos ainda

presentes no meio após o esgotamento do etanol, os quais contribuíram para a biodegradação dos compostos BTEX (Figura 4.100). A massa remanescente de etanol até 46 meses (4.4.2) não pode ter sido responsável por essa produção elevada de metano e acetato nesse período devido à sua magnitude. Entre 46 e 79 meses, a redução de massa desses dois subprodutos foi apreciável.

4.5 Cinética e Indicadores de Biodegradação

4.5.1 Indicativos do tempo de crescimento da população crítica dos microorganismos

Além do coeficiente cinético, o tempo de adaptação é uma variável importante para a avaliação da biodegradação, conforme citado no item 2.4.3. Ainda que não seja objetivo desse trabalho determinar o tempo de adaptação para processos anaeróbios ocorridos em sistemas abertos, entendeu-se como relevante relacionar o período de início da produção de massa dos subprodutos metabólicos com o tempo de crescimento da população crítica de microorganismos.

A variação de massa dos contaminantes no meio monitorado é função da relação entre a taxas de migração e biodegradação dos contaminantes. O aumento da massa dos contaminantes no meio monitorado está diretamente relacionado com a expansão da pluma dissolvida que tende a encolher somente quando a taxa de biodegradação for superior à taxa de migração dos contaminantes. Considerando-se que o etanol é o substrato preferencial dos microorganismos, e que a biodegradação dos compostos BTEX só foi significativa após o esgotamento do etanol, a Figura 4.102 apresenta esquematicamente a relação temporal das massas interpoladas dos doadores e receptores de elétrons. Nessa figura a parte superior (a) apresenta a variação de massa dos substratos BTEX/etanol e a inferior (b), a massa dos receptores e subprodutos metabólicos ao longo do tempo. A variação de massa dissolvida de BTEX/etanol pode ser dividida em três fases. A primeira fase (A) correspondeu ao período onde a taxa de migração dos contaminantes foi maior do que a taxa de biodegradação. A segunda fase (B) representa, para o etanol, o período onde sua taxa de biodegradação foi maior do

que a de migração no meio monitorado, e para os compostos BTEX, o período onde a taxa de migração dos aromáticos foi superior à taxa de biodegradação. A última fase (C) apresentou o período onde o etanol havia se exaurido no meio e biodegradação predominou na redução de massa dos compostos BTEX. A Figura 4.102b indica a existência de 4 fases geoquímicas distintas do processo de biodegradação dos substratos BTEX/etanol na água subterrânea. A fase (1) representou o período onde ocorreu a predominância da respiração aeróbia, sendo o seu início imediato e a sua duração de aproximadamente 5 meses. A fase (2), ocorrida entre 5 e 16 meses, foi caracterizada pela predominância da ferro-redução. A fase (3) ocorreu entre 16 e 32 meses e representou o período da concomitância da ferro-redução e da metanogênese. Na fase (4), entre 32 e 79 meses, a metanogênese foi o processo predominante da biodegradação dos compostos BTEX. Neste período, a diminuição da massa de metano na área ocorreu pela diminuição da produção de metano como subproduto da biodegradação dos compostos BTEX e também pela sua saída do meio monitorado.

Ao contrário de tratamentos convencionais em reatores, onde a quantidade inicial de microorganismos e a disponibilidade de nutrientes são otimizadas, no ambiente subsuperficial natural, baixas populações microbianas estão presentes inicialmente e as condições nutricionais ótimas nem sempre são encontradas. Em derramamentos de misturas de gasolina com etanol a disponibilidade de fontes de carbono na água subterrânea é completamente diferente dos casos onde não existe a adição do etanol aos combustíveis. No experimento da Ressacada as máximas massas de etanol e BTEX quantificadas na área foram, respectivamente, de 12,8 kg e 0,6 kg. No entanto, uma significativa diminuição de massa do etanol na área experimental só foi observada a partir dos 16 meses coincidindo com o início da fase metanogênica (Figura 4.102b). A redução da massa do etanol somente após o início da metanogênese ocorreu porque o tempo necessário para o início da biodegradação de compostos facilmente biodegradáveis como o etanol na água subterrânea, depende da presença de uma população inicial crítica de microorganismos (Corseuil e Weber, 1994). Desta

forma, a imediata redução de massa dos compostos BTEX após o desaparecimento do etanol (redução em 93% da massa dissolvida no meio) pode ser atribuída a grande massa de microorganismos produzida com a biodegradação do etanol que intensificou a taxa de biodegradação anaeróbia dos hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea.

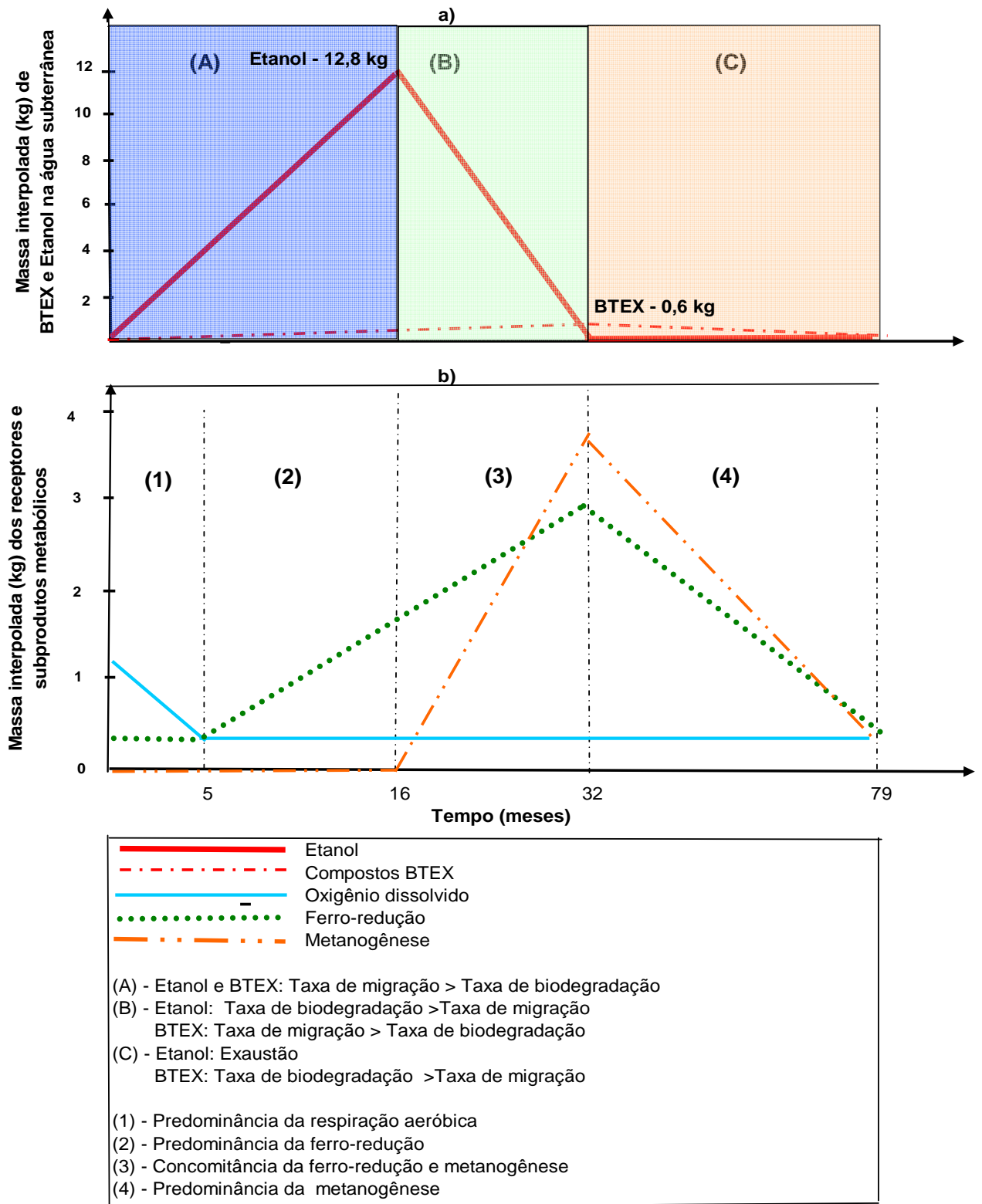


Figura 4.102: Modelo esquemático da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos e da biodegradação da mistura gasolina/etanol

4.5.2 Cinética de Biodegradação do Etanol

A dificuldade na determinação de parâmetros, como a biomassa e coeficientes de saturação para experimentos de campo, levou à utilização da cinética química para representação da biodegradação do etanol no experimento da Ressacada.

A partir da variação de massa do etanol no período em que a curva foi descendente, isto é, em que a biodegradação foi predominante (Tabela 8.35), entre 16 e 46 meses, foram calculados os coeficientes de ajuste (R^2) para a regressão de ordem zero, primeira e segunda ordem. A regressão exponencial se mostrou a mais adequada para representar o decaimento de massa, conforme a comparação entre os coeficientes de ajuste expostos na Tabela 4.1. Nessa tabela, estão discriminados o coeficiente cinético de primeira ordem (regressão exponencial), a respectiva meia-vida, o erro padrão para essa estimativa e a análise da variância com o teste F ($\alpha=0,05$).

Tabela 4.1: Coeficiente cinético e meia-vida para o Etanol

Composto Químico	Período (meses)	R^2 regressão exponencial	λ (ano ⁻¹)	Erro padrão de λ	Análise da Variância		Meia-Vida (ano)
					$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{crítico } 0,05;1;3}$	
Etanol	0-32	0,86	3,36	0,07	19,02	10,13	0,21

Para comparar variâncias entre populações, utilizou-se o teste F, formulando-se duas hipóteses:

H_0 = a variância dos dados estimados pela regressão encontrada é igual à variância dos dados originais, isto é, não ocorreu ajuste;

H_1 = a variância dos dados estimados pela regressão encontrada é menor que a variância dos dados originais, isto é ocorreu ajuste (LANDIM, 2003).

A conclusão do teste foi realizada pelo valor de F tabelado. Comparando-se o valor $F_{\text{calculado}}$ dos dados da amostra com o valor $F_{\text{crítico}}$, obtido pela tabela de distribuição, com n_{1-1} graus de liberdade no numerador, n_{2-1} graus de liberdade no denominador e nível de probabilidade $\alpha=0,05$, verificou-se que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ e a hipótese nula foi rejeitada (OGLIARI, 2004). A partir do teste F pôde-se

verificar que houve ajuste para o etanol para a regressão exponencial.

4.5.3 Cinética de Biodegradação dos compostos BTEX

A partir da variação de massa dos compostos BTEX no período onde a curva foi descendente, entre 32 e 79 meses, foram calculados os coeficientes de ajuste (R^2) para ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. Constatou-se que o coeficiente de ajuste para a regressão de primeira ordem foi o mais elevado para todos os compostos monoaromáticos, com exceção do benzeno, cujo coeficiente de segunda ordem também foi igualmente elevado. O coeficiente cinético de primeira ordem foi escolhido para todos os hidrocarbonetos monoaromáticos. Na Tabela 4.2 estão discriminados os coeficientes cinéticos para a regressão exponencial para os hidrocarbonetos aromáticos (compostos BTEX), o erro padrão da estimativa, a análise da variância com o teste F ($\alpha=0,05$), e a meia-vida. No caso dos compostos BTEX também houve ajuste para todos os hidrocarbonetos aromáticos para a regressão exponencial.

Tabela 4.2: Coeficientes cinéticos e meia-vida para os compostos BTEX

Composto Químico	Período (meses)	R^2 regressão exponencial	λ (ano ⁻¹)	Erro padrão de λ	Análise da Variância		Meia-Vida (ano)
					F calculado	F crítico 0,05;1;3	
Benzeno	32-79	0,95	0,84	0,01	60,14	10,13	0,83
Tolueno	32-79	0,94	0,72	0,01	65,28	10,13	0,96
Etilbenzeno	32-79	0,96	0,48	0,01	64,95	10,13	1,44
Xilenos	32-79	0,94	0,48	0,01	55,82	10,13	1,44

4.5.4 Capacidade Assimilativa

A utilização predominante do oxigênio dissolvido deu-se até 5 meses de contaminação (Tabela 8.41). Após esse período, a variação do oxigênio dissolvido permaneceu constante (Figura 4.91). Ainda que teoricamente fosse possível determinar o coeficiente de uso do oxigênio dissolvido, assim como Chapelle (1996b) calculou para o sulfato, a interação do oxigênio

dissolvido com o meio pela difusão impossibilitou essa estimativa, pois ela dependeria da quantificação do processo de difusão com o meio. Assim, optou-se pela capacidade assimilativa do aquífero para analisar o consumo desse receptor de elétrons, conforme item 2.4.2.

Como o etanol é o substrato preferencial no processo de biodegradação, considerou-se que o uso do oxigênio dissolvido foi utilizado somente para a biodegradação do etanol. Aplicando-se na eq. (3.7) os valores de massa do oxigênio referentes a t_1 igual a 1060,24 g e a t_5 igual a 185,37 g (Tabela 8.41) e também a fração de massa igual a 1,32 (Tabela 2.3), obteve-se que a capacidade assimilativa do aquífero poderia biodegradar aerobicamente 1152,83 gramas de etanol.

4.5.5 Coeficientes de Acúmulo

O objetivo do cálculo do coeficiente de acúmulo é a estimativa da quantidade do produto biodegradado através dos subprodutos metabólicos obtidos durante o processo da biodegradação. A biodegradação anaeróbia no experimento estudado ocorreu principalmente por meio dos subprodutos metabólicos: acetato, íon ferro (II) e metano. Conforme verificado no item (item 2.2.4.3), a produção de metano se deu por duas vias, pelas arqueas metanogênicas acetoclásticas e pelas arqueas metanogênicas hidrogenotróficas. Como num experimento de campo, não é possível identificar-se a quantidade de metano produzida em separado por essas duas vias e o acetato é convertido a metano durante o processo em estudo, entendeu-se que seria mais adequado o cálculo do coeficiente de acúmulo somente para o metano (produto final desse processo), a fim de evitar que a quantidade de acetato convertida a metano fosse considerada duplamente na quantidade do produto biodegradado, isto é, pelo coeficiente de acúmulo do acetato e pelo coeficiente de acúmulo do metano. Assim, calculou-se os coeficientes de acúmulo para o íon Ferro (II) e para o metano.

Para esses dois subprodutos metabólicos considerou-se a curva ascendente de massa para ambos. Conforme Figura 4.94, verificou-se que a variação de massa ao longo do tempo do íon ferro

(II) apresentou uma curva crescente até 32 meses (Tabela 8.42). A partir da variação de massa do íon Ferro (II) no período em que a curva foi ascendente, isto é, onde houve acúmulo, foram calculados os coeficientes de ajuste (R^2) para a regressão de ordem zero, primeira e segunda ordem. A regressão exponencial se mostrou a mais adequada para representar o decaimento de massa. Na Tabela 4.3 estão discriminados o coeficiente cinético de primeira ordem, o erro padrão da estimativa e a análise da variância com o teste F ($\alpha=0,05$). O coeficiente de acúmulo de primeira ordem para o íon ferro (II) foi de $0,06 \text{ mês}^{-1}$. Aqui é importante considerar o efeito da saída da massa sobre o coeficiente cinético. Ainda que a saída do íon ferro (II) do meio tenha afetado individualmente as massas obtidas a partir de 23 meses, o cálculo do coeficiente de acúmulo para o íon ferro (II) utilizou 5 pontos na curva de regressão exponencial (Figura 4.94) e representou uma tendência. O uso dessa tendência para avaliação da massa do substrato biodegradada pela ferro-redução incorre em um erro menor que a utilização de relações estequiométricas entre o doador e o subproduto metabólico a partir da massa individual de cada período.

Para o metano, o procedimento é similar ao do íon Ferro (II), levando em consideração a variação de massa apresentada na Tabela 8.44. Na Tabela 4.3 estão discriminados o coeficiente cinético de primeira ordem, o erro padrão da estimativa e a análise da variância com o teste F ($\alpha=0,05$). O coeficiente de acúmulo de primeira ordem para o metano é de $0,22 \text{ mês}^{-1}$.

Tabela 4.3: Coeficientes de acúmulo para o Íon Ferro (II) e Metano

Composto Químico	Período (meses)	R^2 regressão exponencial	λ (mês^{-1})	Erro padrão de λ	Análise da Variância		
					$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{crítico } 0,05;1;4}$	$F_{\text{crítico } 0,05;1;3}$
Íon Ferro (II)	5 a 32	0,95	0,06	0,01	81,42	7,71	
Metano	8 a 32	0,80	0,22	0,06	12,05		10,13

Tanto para o íon ferro (II), como para o metano houve ajuste a partir do teste F para a regressão exponencial e a hipótese nula foi rejeitada.

De acordo com Chapelle (1996b), é possível relacionar-se o coeficiente de biodegradação de um contaminante com o coeficiente de uso de receptores de elétrons e/ou coeficiente de acúmulo de

subprodutos metabólicos levando em consideração as relações estequiométricas entre os compostos analisados.

Conforme especificado no item 3.6.5, os coeficientes de biodegradação da gasolina (compostos BTEX e etanol), e os coeficientes de acúmulo dos subprodutos metabólicos (íon ferro (II) e metano) foram calculados a partir da variação de massa desses parâmetros. Sabendo-se que o esgotamento do etanol se deu aos 32 meses de monitoramento, foram estabelecidos dois períodos para a análise da cinética e avaliação dos indicadores de biodegradação: período de permanência do etanol no meio monitorado (0-32 meses) e período de ausência do etanol no meio monitorado (32 a 79 meses). No meio monitorado os receptores de elétrons e subprodutos metabólicos importantes durante o processo de biodegradação do etanol foram o oxigênio dissolvido, o íon ferro (II), o acetato e o metano. Portanto, a variação de massa desses compostos químicos até trinta e dois meses foi decorrente do processo de biodegradação predominantemente do etanol.

Conforme item 4.5.1, até o período de 16 meses, a taxa de migração do etanol foi maior que a taxa de biodegradação, e somente a partir desse período foi possível verificar o decaimento de massa do etanol até o seu esgotamento. Assim, durante o período de permanência do etanol no meio monitorado, também foram estabelecidas duas fases: a primeira (A), onde a taxa de migração foi maior que a taxa de biodegradação (0-16 meses) e a segunda (B), onde a taxa de biodegradação foi superior à taxa de migração (16-32 meses).

A partir da Figura 4.102, verificou-se que a fase A (0 a 16 meses) houve consumo de oxigênio (0-5 meses) e acúmulo de ferro (5-16 meses). Na fase B (entre 16 a 32 meses), a biodegradação se deu por meio da ferro-redução e metanogênese. Para a primeira fase (0-16 meses), a biodegradação aeróbia do etanol e a ferro-redução foram estimadas pela capacidade assimilativa. Os motivos para a escolha da capacidade assimilativa para a respiração aeróbia foram abordados no item 4.5.4. Além disso, para aplicação do coeficiente de acúmulo é necessário uma estimativa da massa inicial

disponível para a biodegradação, conforme eq. (4.2). Considerando a Figura 4.102 para o tempo $t=0$, ainda que na fonte tenham sido derramados 19 kg de etanol, essa massa não estava disponível para a biodegradação, impossibilitando o seu uso como massa inicial tanto para a ferro-redução como para a respiração aeróbia. Somente a partir dos 16 meses foi possível quantificar a massa disponível para a biodegradação. Assim, para a fase A (0 – 16 meses) também foi estimada para o íon Ferro (II) a capacidade assimilativa a partir da variação de massa conforme eq. (3.7). Como massa inicial para o íon Ferro (II) antes do processo de biodegradação, considerou-se a massa referente ao tempo t_1 igual a 29,43 gramas, como massa final, aquela referente a t_7 (16 meses) igual a 993,93 gramas (Tabela 8.42), a fração de massa igual a 0,18 (Tabela 2.3), obtendo-se uma massa de 173,61 gramas referente à biodegradação do etanol por meio da ferro-redução até 16 meses.

Portanto para a fase entre 0 a 16 meses (A), a capacidade assimilativa do meio permitiria biodegradar 1,15 kg (respiração aeróbia) e 173,61 gramas (ferro-redução), perfazendo um total de 1,32 kg.

Para a fase entre 16-32 meses (B), a massa total biodegradada de etanol foi de 12,74 kg, resultado da interpolação (4.4.2). Nesse período a ferro-redução e a metanogênese foram concomitantes. Os coeficientes de acúmulo corrigidos pela razão molar (CHAPELLE, 1996b) estão apresentados na Tabela 4.4 e as razões molares entre os subprodutos metabólicos e o etanol (com produção celular) foram apresentadas na Tabela 2.4. Como houve concomitância da ferro-redução e da metanogênese entre 16 e 32 meses, foi realizada a soma dos coeficientes de acúmulo da ferro-redução e da metanogênese, obtendo-se $0,177 \text{ mês}^{-1}$.

$$M = M_0 e^{-\lambda t} \quad \text{eq. (4.2)}$$

A partir da eq. (4.2) foi calculada a massa total de etanol biodegradada pela ferro-redução e pela metanogênese equivalente a 11,99 kg. Considerou-se a massa inicial de etanol para a biodegradação nesse período igual a 12,74 kg, o λ concomitante da ferro-redução e metanogênese

igual a $0,177 \text{ mês}^{-1}$ e o tempo igual a 16 meses. Os valores individuais da ferro-redução (0,88 kg) e da metanogênese (11,11 kg) foram obtidos por meio da relação percentual entre o coeficiente de acúmulo parcial e o total para ambos os subprodutos metabólicos. O erro obtido foi de 0,75 kg.

Tabela 4.4: Coeficientes cinéticos de acúmulo e massa biodegradada de Etanol entre 16-32 meses

Período	Tipo de biodegradação	Razão molar entre os subprodutos metabólicos e etanol com produção celular	Coeficiente de acúmulo (mês^{-1})	Coeficiente corrigido pela razão molar (mês^{-1})	Massa de etanol biodegradada
16 a 32 meses	ferro-redução	4,48:1	0,06	0,013	0,88
	metanogênese	1,34:1	0,22	0,164	11,11
	ferro-redução+metanogênese			0,177	11,99
	erro				0,75
	massa biodegradada entre 16 e 32 meses				12,74

Resumindo a biodegradação do etanol por meio de um gráfico (Figura 4.103), tem-se que 58,5% (11,11 kg) da massa derramada na fonte de etanol (19 kg) foi biodegradada através da metanogênese, 6,1% (1,15 kg) foi biodegradada por respiração aeróbia, 5,5% (1,05 kg) pela ferro-redução. Não foi possível quantificar os processos de biodegradação responsáveis por 26% (4,94 kg) da massa derramada na fonte. Esta massa biodegradada se refere à fase A (0-16 meses) onde a taxa de migração foi maior que a de biodegradação. Porém, pela Figura 4.102 sabe-se que a biodegradação nessa fase se deu por respiração aeróbia e ferro-redução. Para essa fase a massa de etanol biodegradada foi calculada pela capacidade assimilativa (4.5.4), porém ela não indica a capacidade assimilativa restante para o receptor de elétrons analisado.

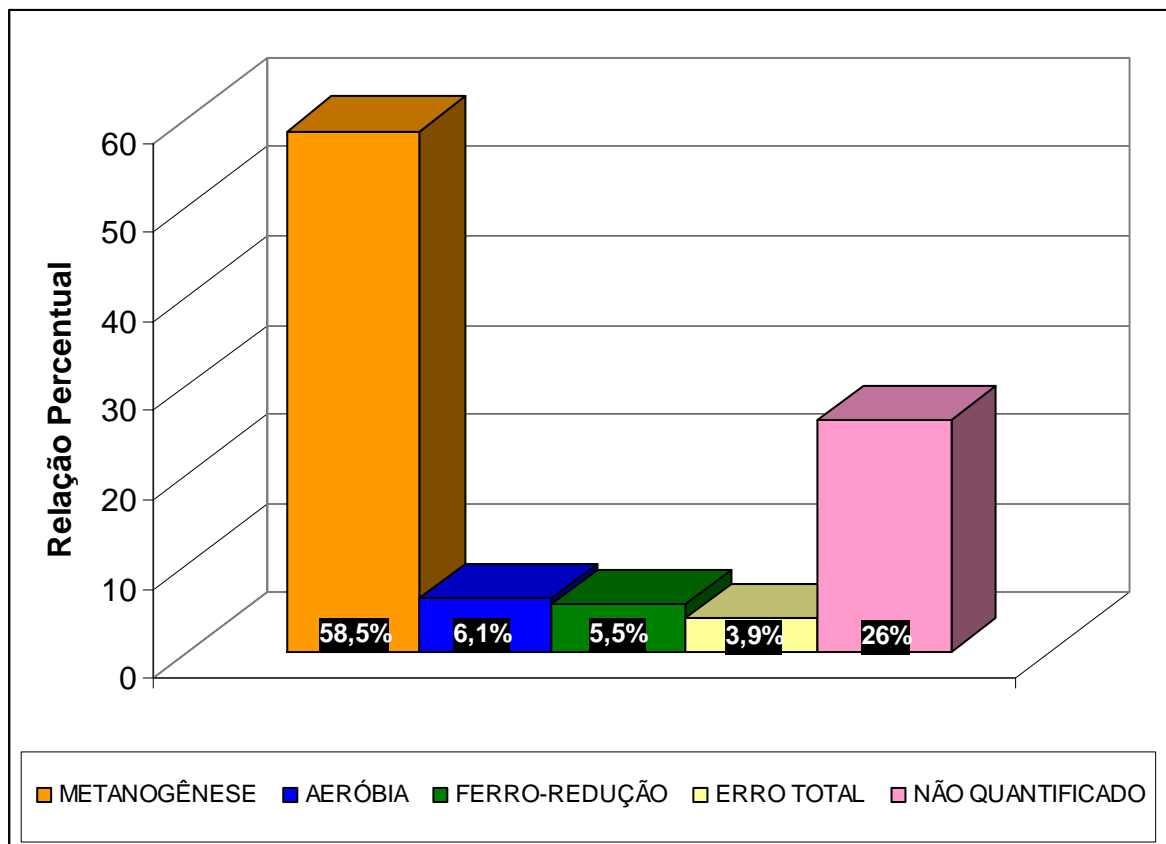


Figura 4.103: Relação Percentual dos diversos processos de biodegradação da massa derramada de etanol

Para os compostos BTEX, não foi possível calcular o coeficiente de acúmulo para o metano e íon ferro (II) porque não houve acúmulo de massa desses subprodutos metabólicos após 32 meses no meio monitorado.

4.6 Influência do Etanol na biodegradação dos compostos BTEX

Ainda que o etanol tenha se esgotado aos 32 meses após o derramamento, a influência desse composto não se restringiu apenas à sua presença na área experimental. Como substrato preferencial, o período de sua residência no meio gerou o crescimento de microorganismos que permaneceram no meio após o seu esgotamento (SCHNEIDER, 2005) e atuaram na biodegradação dos compostos

BTEX. Além disso, Martins (2004) constatou num experimento de laboratório que após a biodegradação do etanol ainda existiu crescimento microbiano, possivelmente devido à presença de substratos, como o acetato, ainda presentes no meio estudado. Com isso, para avaliação da influência do etanol no processo de biodegradação dos compostos BTEX foi necessária a comparação dos coeficientes cinéticos obtidos no experimento da Ressacada com influência direta (durante o tempo de residência) ou indireta (ação dos microorganismos, após o esgotamento do etanol) entre si e também compará-los com outros coeficientes cinéticos de experimentos internacionais obtidos para derramamento de compostos BTEX sem a presença de etanol. Os dados compilados na Tabela 2.4 serviram a esse propósito.

4.6.1 Experimento da Ressacada – Presença de Etanol

No experimento da Ressacada para o período entre zero e 32 meses, Fernandes (2002) obteve os seguintes coeficientes de biodegradação para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, 0,53; 0,58; 0,53 e 0,58 ano⁻¹, respectivamente (item 2.3.4). Os coeficientes obtidos por Fernandes (2002) foram no período de presença do etanol no meio. Verificou-se que os coeficientes obtidos após o esgotamento do etanol, entre 32 e 79 meses, tiveram uma influência positiva sobre o benzeno (0,84 ano⁻¹) e tolueno (0,72 ano⁻¹), enquanto que para o etilbenzeno (0,48 ano⁻¹) e para os xilenos (0,48 ano⁻¹), não foi possível observar aceleração na biodegradação após o esgotamento do etanol (Tabela 4.1). Porém, é importante destacar que as metodologias utilizadas para o cálculo dos coeficientes entre zero e 32 meses e entre 32 e 79 meses foram diferentes. Enquanto a metodologia utilizada por Fernandes (2002) utilizou o programa *Bioscreen* (item 2.3.4), o qual considerou a biodegradação apenas da linha central da pluma, a metodologia desse trabalho considerou a redução de massa em toda a área monitorada. Assim, enquanto a influência do etanol sobre a biodegradação do benzeno e tolueno é negativa durante o seu tempo no meio monitorado, conforme foi constatado

por estudo de laboratório realizado por Silva et al.(1998), mencionado no item 2.2.2, após a sua exaustão a taxa de biodegradação do benzeno e tolueno são superiores àquelas durante a presença do etanol, portanto, o efeito é positivo.

4.6.2 Outros Estudos – Ausência de etanol

A comparação realizada entre os coeficientes obtidos pelo experimento da Ressacada e outros estudos internacionais teve como objetivo utilizar dados sem a influência direta ou indireta do etanol, pois no experimento da Ressacada após o esgotamento do etanol, houve possivelmente a influência indireta dos microorganismos remanescentes sobre a biodegradação dos compostos BTEX. Porém, esse tipo de comparação apresenta dificuldades, podendo-se citar a diferença de método de cálculo dos coeficientes e as diversas condições geoquímicas dos aquíferos (temperatura, pH, receptores de elétrons biodisponíveis, tempo de contaminação, etc.). Assim, essa comparação possui caráter indicativo, mas não conclusivo, dado o número de variáveis que influenciam os resultados obtidos.

Na Tabela 2.4 estão discriminados coeficientes de biodegradação para os compostos BTEX em experimentos de campo, sem a presença do etanol. A escolha dos estudos, conforme especificado no item 2.4.4, baseou-se no tempo após a contaminação, a fim de facilitar a comparação com o experimento da Ressacada que à época desse trabalho contava com 79 meses de monitoramento, cerca de 6 anos e meio. Verificou-se por meio da Tabela 2.4, que quanto maior o tempo de contaminação, menor o coeficiente de biodegradação. Porém, mesmo para estudos com o mesmo tempo de monitoramento, os coeficientes apresentaram diferenças significativas como foi o caso da Base da Força Aérea *Offut* (Nebraska – USA) e de *Tibbets Road Site* (New Hampshire - USA), ambos com cerca de 6 anos de monitoramento.

Os coeficientes obtidos na Ressacada para o período após o esgotamento do etanol situaram-se nos intervalos obtidos por Borden et al. (1997a) para o Aquífero – *Nort Caroline* (USA), com exceção do benzeno ($0,84 \text{ ano}^{-1}$) que foi superior ao limite máximo apresentado ($0,22\text{-}0,50 \text{ ano}^{-1}$

¹). Há que se destacar a diferença no tempo de contaminação; a análise da Ressacada situou-se entre 32 e 79 meses de monitoramento, e o trabalho de Borden et al (1997) se referiu a uma contaminação com 3,3 anos. Em relação aos dados das Bases Aéreas de *Offut* (Nebraska, USA), para 4,5, 6, 8 e 11,6 anos, os coeficientes da Ressacada foram superiores. Tendo como base o local *Tibbets Road Site* (Barrington, New Hampshire – USA), os coeficientes da Ressacada foram inferiores, exceto para o benzeno ($0,84 \text{ ano}^{-1} > 0,61 \text{ ano}^{-1}$) e ($0,84 \text{ ano}^{-1} > 0,79 \text{ ano}^{-1}$) para os períodos de 6,5 e 10,1 anos, respectivamente.

Por meio das comparações feitas dos coeficientes da Ressacada com estudos internacionais, a influência positiva do etanol, após a sua exaustão, sobre a biodegradação do benzeno também pareceu também existir, pois mesmo para os estudos onde os coeficientes obtidos na Ressacada foram inferiores aos coeficientes dos estudos internacionais, o benzeno foi exceção à regra, isto é, o coeficiente de biodegradação do benzeno após a exaustão do etanol foi superior aos coeficientes internacionais. Observando-se o coeficiente de biodegradação do benzeno obtido por Fernandes (2002) da ordem de $0,53 \text{ ano}^{-1}$, na presença do etanol confirma-se essa indicação, isto é, antes do esgotamento do etanol, o coeficiente cinético do benzeno estaria basicamente nos limites estabelecidos por Borden et al. (1997a), assim como seria inferior ao obtido pelo estudo que analisou *Tibbets Road Site* (Barrington, New Hampshire – USA). Após a exaustão do etanol, o coeficiente cinético do benzeno se torna superior não ao coeficiente obtido no experimento da Ressacada no período de sua presença no meio, como também superior aos coeficientes cinéticos obtidos por experimentos internacionais sem a presença do etanol.

5 CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas com gasolina com etanol por meio de um derramamento controlado de gasolina com etanol em subsuperfície realizado no campo experimental da Ressacada (Florianópolis - SC). A concentração dos substratos (compostos BTEX e etanol), dos receptores de elétrons e dos subprodutos metabólicos, além da variação de outros parâmetros geoquímicos (pH, alcalinidade, potencial de oxidação e redução) foi monitorada ao longo de seis anos e meio em 45 poços de monitoramento multiníveis.

A análise estatística realizada permitiu avaliar a tendência do processo de contaminação e de biodegradação ao longo do tempo e também subsidiou a escolha dos níveis de corte utilizados na distribuição espacial realizada através da krigagem indicativa. A elaboração de mapas probabilísticos de ocorrência das variáveis analisadas foi fundamental para o acompanhamento dos processos geoquímicos ocorridos ao longo do tempo na área monitorada. Ainda que o cálculo da massa permitisse avaliar a magnitude da produção dos subprodutos metabólicos, consumo de oxigênio dissolvido e da própria contaminação, além de ter fornecido os elementos necessários para a avaliação cinética, somente por meio da avaliação da distribuição espacial foi possível verificar a distribuição dos compostos BTEX e etanol na área monitorada, a localização e migração dos subprodutos metabólicos ao longo do tempo, a formação da zona anaeróbia, o efeito do transporte para as diferentes variáveis, o tempo de residência do traçador (brometo) no meio, a formação de zonas fortemente redutoras ($E_h < -100$ mV) e de zonas ácidas ($pH < 5$).

Quanto ao tempo de residência, verificou-se que o traçador (brometo) apresentou a partir dos 16 meses a probabilidade de 50% de saída da área monitorada com concentrações reduzidas de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ (mediana) e a partir de 23 meses, com concentrações em torno de $0,65 \text{ mg.L}^{-1}$.

(mediana). Em relação aos substratos, constatou-se para o etanol que a extensão máxima da pluma foi de aproximadamente 11 metros da fonte de derramamento aos 16 meses, para concentrações inferiores a 50 mg.L^{-1} . Além disso, verificou-se que a pluma de etanol se concentrou até 6,1 metros da fonte com valores superiores a 50 mg.L^{-1} . Para os compostos BTEX, pôde-se concluir que a extensão máxima da pluma para toda a região contaminada, com concentrações superiores a $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, foi de 15,4 metros aos 32 meses, não havendo diferença para nível de corte de $1000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Aos 79 meses de monitoramento, a pluma de contaminação com nível de corte de $1000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ atingia 6,1 metros da fonte, enquanto que aquela com nível de corte de $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, ainda se encontrava a 8,4 metros da fonte. A avaliação para o benzeno foi realizada para o seu nível de toxicidade ($5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) e revelou que a pluma atingiu o seu comprimento máximo aos 32 meses (aproximadamente 30 metros da fonte), quando praticamente toda a região monitorada estava contaminada com concentrações superiores a esse nível e aos 79 meses de monitoramento a pluma ainda se encontrava entre 10,8 (região central da pluma) e 15,4 metros (área total monitorada). Portanto, após 79 meses de monitoramento a pluma dos compostos BTEX se encontrava restrita à região da fonte. Quanto ao consumo do oxigênio, pôde-se observar claramente a passagem da fase aeróbia para a fase anaeróbia na região monitorada ao longo do tempo por meio da análise estatística. O percentual dos valores observados que correspondeu à fase anaeróbia ($\leq 3 \text{ mg.L}^{-1}$) evoluiu de 10% aos 8 meses, para 50%, aos 10 meses, para 75% aos 16 meses, para 90% aos 23 meses, atingindo a totalidade dos valores observados aos 32 meses de monitoramento. As concentrações de oxigênio continuaram a decrescer até 79 meses, sendo o valor máximo de 90% dos valores observados nesse período igual a $1,10 \text{ mg.L}^{-1}$. Quanto à sua localização, a zona anaeróbia ($\leq 3 \text{ mg.L}^{-1}$) esteve parcialmente presente na região onde se concentraram os compostos BTEX e o etanol. Aos 79 meses de monitoramento quase a totalidade da região monitorada apresentava concentrações inferiores a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, significando que o oxigênio dissolvido continuou ainda a ser utilizado através do

processo de difusão, apesar do recuo da pluma dos compostos BTEX. Por meio da distribuição espacial do íon ferro (II), pôde-se acompanhar a ferro-redução entre 8 a 79 meses na área monitorada. A produção de íon ferro (II) iniciou-se próxima à fonte (8 meses) e expandiu-se ao longo do tempo para os poços mais afastados (32 meses). Após a exaustão do etanol (32 meses), ainda foram observadas concentrações superiores a 10 mg.L^{-1} próximas à fonte até 46 meses. Essas concentrações elevadas corresponderam possivelmente à produção acumulada no meio resultante da biodegradação do etanol e da ação dos microorganismos remanescentes da biodegradação do etanol sobre os compostos BTEX. Pôde-se ainda constatar que o íon ferro (II) produzido através da biodegradação atingiu os extremos da área monitorada aos 23 meses, através do transporte, configurando a sua saída do meio monitorado. A produção de íon ferro (II) continuou na fonte após 46 meses, porém em concentrações mais baixas (5 mg.L^{-1}), referente à biodegradação dos compostos BTEX. O pH baixo predominante durante o processo de biodegradação impediu a precipitação do íon ferroso a íon férrico, estando a massa produzida de íon ferroso disponível para o processo migratório. Quanto à distribuição espacial do acetato, observou-se um aumento da área com concentrações acima de 3 mg.L^{-1} entre 23 e 32 meses, e a partir desse período uma redução da área até 79 meses. A redução da área com concentrações acima de 3 mg.L^{-1} esteve diretamente ligada à presença do etanol no meio. A produção de acetato após a exaustão do etanol aos 32 meses correspondeu à biodegradação dos compostos BTEX, porém em concentrações menores. Pôde-se estabelecer parcialmente uma relação entre a localização desse subproduto metabólico (com concentrações superiores a 3 mg.L^{-1}) e a presença do etanol e dos compostos BTEX, sabendo-se que a influência do etanol foi preponderante até 32 meses. A influência do etanol na produção do acetato também foi observada após o seu esgotamento, através do acúmulo desse subproduto metabólico no meio e, possivelmente, através da ação dos microorganismos remanescentes da biodegradação do etanol que atuaram sobre a biodegradação dos compostos BTEX. Constatou-se também o efeito do transporte na distribuição

espacial do acetato, porém a saída do mesmo do meio monitorado se deu somente a partir de 46 meses para níveis de corte equivalente à mediana, inferiores ao nível de 3 mg.L^{-1} . Em relação à distribuição espacial do metano, para níveis de corte de 2 mg.L^{-1} , foi possível acompanhar a produção de metano entre 8 e 79 meses. A produção de metano se expandiu entre 8 e 32 meses na área monitorada e se retraiu entre 37 e 79 meses. Pôde-se concluir que o metano também sofreu a influência do transporte, iniciando a sua saída do meio monitorado aos 23 meses com concentrações de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e, a partir de 32 meses, de 2 mg.L^{-1} . A avaliação da distribuição espacial do potencial de oxidação-redução para níveis de corte 0 e (-100) mV permitiu verificar os locais onde os potenciais redox foram negativos e fortemente redutores. Para os primeiros meses de monitoramento (8 e 10 meses) houve correspondência entre os potenciais de oxidação-redução e os processos termodinâmicos em curso. Porém, tanto a defasagem entre a ocorrência dos processos termodinâmicos e os monitoramentos, como a influência do transporte, afetaram a constatação da relação espacial direta entre os potenciais de oxidação-redução e o uso dos receptores de elétrons. No entanto, a variação dos potenciais de oxidação-redução, antes do derramamento, de um patamar entre (+) 32 a (+)169 mV para potenciais fortemente redutores ($< -100 \text{ mV}$) durante o processo, confirmou a variação do meio em relação aos processos ocorridos e a validade do potencial de oxidação-redução como indicador da biodegradação. Também foi possível estabelecer parcialmente uma relação espacial entre a distribuição do etanol ($> 50 \text{ mg.L}^{-1}$), acetato ($> 3 \text{ mg.L}^{-1}$) e do pH (< 5) entre 8 a 32 meses, isto é, os valores de pH inferiores a 4,5 foram encontrados onde se localizaram as maiores concentrações de etanol e acetato. A partir desse período, a influência significativa do transporte não permitiu mais fazer essa relação espacial. A fim de verificar a possibilidade de formação de zonas bioreativas e concomitância de processos de biodegradação, apresentou-se também o mapa probabilístico de fenômenos simultâneos (ferro-redução e metanogênese) aos 23 meses para os níveis de corte de 10 e 2 mg.L^{-1} , respectivamente. A ação dos microorganismos correspondentes à

concomitância destes dois processos tendo como substrato o etanol, pode ter sido uma barreira física para migração dos compostos BTEX nesse período. Como não pôde ser comprovada a independência entre as variáveis de interesse (íon ferro (II), metano, pH, etanol) para a aplicação da metodologia dos eventos simultâneos, restringiu-se a sua utilização a apenas esse período.

As massas dos compostos BTEX, etanol, dos subprodutos metabólicos e oxigênio dissolvido foram calculadas através da interpolação de dados, cuja escolha do melhor método foi realizada através do erro médio quadrático (RMSE). A mínima curvatura foi o método que apresentou o melhor resultado para aproximadamente 90% das coletas e níveis de profundidades avaliados de todas as variáveis analisadas. Quanto à magnitude dos erros obtidos para as interpolações, com exceção dos compostos BTEX, as demais variáveis apresentaram erros baixos. Porém, os erros apresentados pelos compostos BTEX se encontraram dentro dos limites obtidos para dados de campo. O erro total do cálculo da massa foi realizado utilizando-se o traçador, por se tratar de um composto recalcitrante. Esse erro total incorporou o erro da interpolação com a mínima curvatura, o erro do algoritmo de Simpson utilizado para o cálculo da massa, assim como erros analíticos na determinação das concentrações e a saída do composto do meio por meio do transporte. Com a recuperação de 94% da massa do íon brometo, pôde-se considerar a metodologia escolhida para o cálculo da massa adequada. Este percentual de recuperação foi empregado para correção da massa dos compostos solúveis em água. A massa máxima interpolada e corrigida para o etanol foi de 12,8 kg (67% da massa solúvel na fonte) aos 16 meses. A diferença entre a massa derramada (19 kg) e a massa máxima interpolada se deveu ao erro da interpolação e ao processo de biodegradação que ocorreu concomitantemente com o processo de migração até esse período, reduzindo a massa máxima dissolvida. Para os compostos BTEX, a massa máxima interpolada foi de 601,58 g. A grande diferença entre a massa total de BTEX (7 kg) presente inicialmente na gasolina e a máxima massa real de BTEX interpolada na água subterrânea pode ser atribuída ao lento processo de dissolução dos

hidrocarbonetos monoaromáticos. A massa de compostos BTEX aos 79 meses com o valor de 41,90 g, correspondeu aproximadamente a 7% da massa máxima interpolada aos 32 meses (601,58 g), representando, portanto, uma redução de 93%. Pôde-se verificar também que a redução de massa dos compostos BTEX foi proporcional à sua hidrofobicidade, isto é, quanto menos hidrofóbico o composto, maior a sua redução de massa. Constatou-se que somente após a exaustão do etanol, ocorrida 32 meses após o derramamento, foi iniciada a redução de massa dos BTEX, o que demonstra o efeito negativo do etanol na degradação dos contaminantes aromáticos mais tóxicos. No entanto, após seis anos e meio de monitoramento, a massa remanescente de compostos BTEX dissolvida na água subterrânea correspondeu a apenas 7% da massa máxima dissolvida durante todo o experimento. Esta massa continua ainda a diminuir estando localizada próxima a fonte derramada e sem riscos de migrar para pontos receptores críticos afastados. A massa máxima interpolada (1039,19 g) obtida para o oxigênio dissolvido foi obtida aos 14 dias de monitoramento, no início do processo de biodegradação. É fundamental apontar que a redução significativa do oxigênio aos 5 meses, nos locais onde se situavam os substratos, levou a uma variação de massa nas zonas externas da área contaminada onde as concentrações do substrato eram menores. Assim, a disponibilidade de oxigênio dissolvido, após 5 meses ocorreu principalmente por difusão nas bordas externas da pluma nas regiões de menor concentração de etanol e BTEX. Para o íon ferro (II), verificou-se que aos 5 meses de monitoramento iniciou-se o processo contínuo de aumento da massa total do íon ferro (II), culminando aos 32 meses, quando a massa máxima interpolada e corrigida foi de 2806,78 gramas. Assim, o decaimento da massa a partir dos 32 meses, deveu-se ao esgotamento do etanol e à saída desse íon do meio. Para o acetato, a maior massa interpolada e corrigida foi de 3471,72 gramas, resultante principalmente do processo de biodegradação do etanol até esse período. Quanto ao metano, aos 32 meses, foi calculada a maior massa para todo o período monitorado, aproximadamente 3180 gramas. Em relação à massa do íon hidrogênio, pôde-se estabelecer uma

relação de causa e efeito entre a presença do etanol e do acetato sobre a variação da massa do íon hidrogênio (H^+) no meio monitorado, isto é, tanto a presença do etanol como a presença do acetato aumentou a massa do íon hidrogênio, sendo que o pico da massa desse íon aos 37 meses foi causado principalmente pela elevada produção do acetato aos 32 meses.

Em relação ao uso dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na biodegradação da mistura BTEX/etanol foram identificadas 4 fases distintas: predominância da respiração aeróbia (0-5 meses), predominância da ferro-redução (5-16 meses), concomitância da ferro-redução e metanogênese (16-32 meses) e predominância da metanogênese após 32 meses. Enquanto a biodegradação do etanol envolveu as três primeiras fases, a biodegradação dos compostos BTEX ocorreu preponderantemente por processos metanogênicos. Desta forma, a exaustão do etanol, aos 32 meses, e a redução significativa de massa dos compostos BTEX, aos 79 meses de monitoramento, associadas à utilização do oxigênio dissolvido e ao acúmulo dos subprodutos metabólicos demonstram a eficácia da atenuação natural monitorada como estratégia de remediação para casos de derramamentos de gasolina com etanol onde não haja riscos para receptores.

Quanto à cinética de biodegradação, foram obtidos coeficientes de primeira ordem para o etanol e os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) com os seguintes valores, respectivamente: 3,36; 0,84; 0,72; 0,48 e 0,48 ano^{-1} . As meias-vidas referentes a esses coeficientes foram para o etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos: 0,21; 0,83; 0,96; 1,44; 1,44 ano^{-1} . Para a estimativa de massa biodegradada do etanol por meio dos diversos processos de biodegradação (respiração aeróbia, ferro-redução e metanogênese), empregou-se a capacidade assimilativa e os coeficientes de acúmulo para os subprodutos metabólicos. Os coeficientes de acúmulo obtidos para o período entre 5 e 32 meses para o íon ferro (II) e metano, os coeficientes com ajuste exponencial e correção estequiométrica em relação ao etanol foram, respectivamente, (0,06 mês^{-1}) e metano (0,22 mês^{-1}). Assim, em termos percentuais, a massa derramada de etanol (19 kg) foi biodegradada

58,5% (11,11 kg) através da metanogênese, 6,1% (1,15 kg), por respiração aeróbia, 5,5% (1,05 kg) pela ferro-redução. Não foi possível quantificar os processos de biodegradação responsáveis por 26% (4,94 kg) da massa derramada na fonte. Esta massa biodegradada se refere à fase A (0-16 meses) onde a taxa de migração foi maior que a de biodegradação. Para os compostos BTEX não foi possível calcular o coeficiente de acúmulo para o metano e íon ferro (II), pois não houve acúmulo desses produtos no meio após 32 meses, quando se deu preponderantemente a biodegradação dos compostos monoaromáticos.

A estimativa da influência do etanol na cinética de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo foi realizada por meio da comparação entre os coeficientes cinéticos dos hidrocarbonetos de petróleo obtidos no experimento da Ressacada em dois períodos: até o esgotamento do etanol (0-32 meses) e após o seu esgotamento (32-79 meses). Além disso, os coeficientes cinéticos do experimento da Ressacada após o esgotamento do etanol (32 – 79 meses) foram comparados com coeficientes de experimentos de campo internacionais sem a presença do etanol. Verificou-se que os coeficientes obtidos após o esgotamento do etanol, entre 32 e 79 meses, tiveram uma influência positiva sobre o benzeno ($0,84 \text{ ano}^{-1}$) e tolueno ($0,72 \text{ ano}^{-1}$), enquanto que para o etilbenzeno ($0,48 \text{ ano}^{-1}$) e para os xilenos ($0,48 \text{ ano}^{-1}$), não foi possível observar aceleração na biodegradação após o esgotamento do etanol. Através das comparações feitas com estudos internacionais, a influência positiva do etanol após a sua exaustão sobre o benzeno também foi confirmada.

Deve-se ressaltar ainda a importância do etanol em águas subterrâneas impactadas por gasolina contendo etanol em sua mistura. Inicialmente, o etanol tem um efeito negativo pela sua preferencial degradação e pela grande demanda de receptores de elétrons o que impede a degradação dos contaminantes BTEX. No entanto, o efeito positivo da biodegradação do etanol é a formação de uma biobarreira reativa natural. Esta biobarreira, gerada pela degradação de uma massa de aproximadamente 13 Kg de etanol, impediu o avanço da pluma e também acelerou a taxa de

degradação dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea.

Assim, este estudo evidencia a necessidade de termos no país tecnologias adequadas à especificidade dos nossos combustíveis e dos cuidados que têm que ser tomados na importação de tecnologias de remediação que não considerem o papel do etanol em derramamentos de gasolina.

6 REFERÊNCIAS

ABNT - NBR 9896 - **Glossário de poluição das águas**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agosto de 1993.

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

AFCEE – AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites 1999**. Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, Texas, September 1999, 249 p.

AFCEE – AIR FORCE CENTER FOR ENVIRONMENTAL EXCELLENCE. **Final Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites 2003 Update**. . Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base, Texas, August 2003, 211 p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Dados Anuais sobre o Desempenho dos setores de petróleo e de gás natural brasileiros. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e do Gás Natural 2004**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 24 setembro 2005.

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

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. Guide for Assessing and Remediating Petroleum Hydrocarbons in Soils. Washington, D.C., EUA, 1993.

ARONSON, D., HOWARD, P.H. **Anaerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Groundwater**: a Summary of Field and Laboratory Studies. Prepared for the American Petroleum Institute, SRC TR-97-0223F, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023: INFORMAÇÃO E DOCUMENTAÇÃO: REFERÊNCIAS – ELABORAÇÃO**. Rio de Janeiro, 2002.

BAEDECKER, M.J.; COZZARELLI, I. M.; EGANHOUSE, R.P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer: III. Biogeochemical reactions and mass balance modelling in anoxic groundwater. **Appl. Geochem.** v. 8, p. 569– 586, 1993.

BEDIENT, P.B. **Contaminant Fate and Transport Processes**. Department of Civil and Environmental Engineering – Rice University Envi 518 – Hydrology and Contaminant Transport. Disponível em: <doctorflood.rice.edu/envi518/Handouts/Lisbon/10_Biodegradation_models.ppt>. Acesso em: abril 2006.

BORDEN, R.C.; DANIEL, R.A. ; LEBRUN VI, L.E. ; DAVIS, C.W. Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated aquifer. **Water Resources Research**, v. 33, n. 5, p.1105-1115, 1997a.

BORDEN, R.C. ; HUNT, M.J. ; SCHAFER, M. B. ; BARLAZ, M.A. **Anaerobic Biodegradation of BTEX in Aquifer Material**. EPA/600/S-97/003, U.S. EPA, 1997b.

BORDEN, R.C.; BEDIENT, P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation: theoretical development. **Water Resources Research**, vol.22, n. 13, p.11973-1982, 1986.

BORZANI, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. **Biotecnologia: Engenharia bioquímica**. 3ª. Reimpressão. São Paulo: E. Blücher, 1988. 3v.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria ministerial n. 518, de 25 de março de 2004. **Lex**: DOU 26/03/2004, seção I, p 266. Disponível em: <<http://www.cvs.saude.sp.gov.br>>. Acesso em: julho 2004.

BRASIL. Lei Federal 9.847, de 26 de outubro de 1999. Dispõe sobre a fiscalização das atividades relativas ao abastecimento nacional de combustíveis. **Lex**: DOFE PUB 27/10/1999 000001 2 Diário Oficial - Seção Extra. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9847.htm>. Acesso em: 04 agosto 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria ministerial nº51, de 22 de fevereiro de 2006. Fixa em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a portaria nº 554, de 27 de maio de 2003 **Lex: DOU de 23.02.2006**. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br/>. Acesso em: março 2006.

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

BUSCHEK, T.E.; ALCANTAR, C.M. **Regression Techniques und Analytical Solutions to Demonstrate Intrinsic Bioremediation**. In: PROCEEDINGS OF THE 1995 PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICAL IN GROUND WATER:PREVENTION, DETECTION, AND RESTAURATION CONFERENCE, Houston, Texas. 1995, p.25-31.

CAMARGO, E.C.G. **Geoestatística - Fundamentos e Aplicações**. Disponível em http://www.dpi.inpe.br/gilberto/tutoriais/gis_ambiente/5geoest..Acesso em:13 abril 2004.

CARMO, A.M.; LAKHWINDER, S.H.; MICHAEL, L.T. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 20, p. 4363-4369, 2000.

CARVALHO, J.R.P.; ASSAD, E.D. Comparação de interpoladores espaciais univariados para precipitação pluvial anual no Estado de São Paulo. **CENTRO NACIONAL DE PESQUISA TECNOLÓGICA EM INFORMÁTICA PARA AGRICULTURA - CNPTIA**. Campinas, 2002, (Comunicado Técnico da Embrapa Informática Agropecuária 33).

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

CHAPELLE, F.H.; HAACK, S.K.; HENRY, M.A.; BRADLEY, P.M. Comparison of Eh and H₂ Measurements for Delineating Redox Processes in a Contaminated Aquifer. **Environ. Sci. Technol.** v. 30, p. 3565-3569, 1996a.

CHAPELLE, F.H.; BRADLEY, P.M.; LOVLEY, D.R.; VROBLESKY, D.A. Measuring Rates of Biodegradation in a Contaminated Aquifer Using Field and laboratory Methods. **Ground Water** v. 34, n. 4. July-August 1996b.

CHIANG, C.Y.; SALANITRO, J.P.; CHAI, E.Y.; COLTHART, J.D.; KLEIN, C.L. Aerobic Biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer – data analysis and computer modeling. **Ground Water** v. 37, n. 6, p. 823-834. 1989.

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

CHIARANDA, H.S. **Avaliação da Volatilização de Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Ambientes de Subsuperficiais Contaminados com Gasolina e Etanol.** 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2006.

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

CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS (CNRH). Estabelece diretrizes gerais para gestão de águas subterrâneas. Resolução n. 15, de 11 de janeiro de 2001. Disponível em: <http://www.cnrh-srh.gov.br/delibera/resolucoes/R015.htm>. Acesso em: 06 maio 2006.

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

COOPER, R.M.; ISTOK, J.D. Geostatistics applied to Groundwater contamination. II. Application. **Journal of Environmental Engineering**, v. 114, n. 2, p. 287-299, 1988b.

COOPER, R.M.; ISTOK, J.D. Geostatistics applied to Groundwater Pollution. III. Global estimates. **Journal of Environmental Engineering**, v. 114, n. 4, p. 915-928, 1988c.

CORSEUIL, H.X. Enhanced Degradation Of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Microbial Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors. 1992. 181 f. Tese (Doutorado) - Engenharia Ambiental, Universidade de Michigan, Michigan, 1992.

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. 36, n. 6, p.1415-1423, 1994.

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

CORSEUIL, H.X., KAIPPER, B.I.A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v. 38, n. 6, p.1449-1456, 2004.

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

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

DOMENICO, P.A.; SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology**, 2nd, New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998. 506 p.

EDMUNDS, W.M.; MILES, D. L.; COOK, J. M. A comparative study of sequential redox processes in the three British Aquifers, in: Eriksson, E. (ed.). **Hydrochemical Balance of Freshwater Systems**. Washington, D.C: IAHS-AISH Internacional Association of Hydrogeological Sciences, 1984. Publ. 150, 55-70.

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

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

ENVIROMMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Physical and Chemical Properties Models**. Pollution Prevention (P2) Framework. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppt/p2framework/docs/pchem.htm>. Acesso em: 02 maio 2006.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**, 1997. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997.

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

FERREIRA, E.C. **Oxidação Química de Efluentes Através de Peróxido de Hidrogénio - Aplicação de Reagente de Fenton**. Aulas Laboratoriais. Material Didático para a disciplina Tratamento de Água e Efluentes Líquidos I, 03-03-2006, disponível em <<http://www.biologica.eng.uminho.pt/tael1/Fenton/Introd.htm>>. Acesso em:10 abril 2006.

FERREIRA, S.B. **Estudos laboratoriais para avaliação do potencial de contaminação de água e de solo por gasolina oxigenada**. 2000. 197 f. Tese (Doutorado) - Geotecnia, Departamento de Departamento de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2000.

GUIMARÃES, E.C. **Apostila de Geoestatística Básica e Aplicada**. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Matemática, Núcleo de Estudos Estatísticos e Biométricos, 2004. Disponível em <<http://www.famat.ufu.br/ednaldo/geoest/apgeol.pdf>>. Acesso em: 13 maio 2004.

HU, K.; HUANG, Y.; LI, H.; LI, B.; CHEN, D.; WHITE, R.E. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain. **Environment International**, Florida (USA), Victoria (Australia), p. 896-903. 11 jul. 2005. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 15 dezembro 2005.

JOURNEL, A.G. Non-parametric estimation of spatial distribution. **Mathematical Geology**, v. 15, n. 2, p. 445-468, 1983.

KAIPPER, B.I.A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. 179f. Tese (Doutorado em Química). Curso Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

KITANIDIS, P.K. **Introduction to Geostatistics: Applications to Hydrogeology**. New York: Cambridge University Press, 1997.

KITANIDIS, Peter; SHEN, Kuon-Fen. Geostatistical interpolation of chemical concentration. **Advances in Water Resources**, v. 19, n. 6, p. 369-378, 1996.

KUIVILA, K. M.; MURRAY, J. W.; DEVOL, A. H. Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 409—416, 1989.

LANDIM, P.M.B. **Introdução aos métodos de estimação espacial para a confecção de mapas**. DGA/IGCE/UNESP/RioClaro, Lab. Geomatemática, Texto Didático 02, 20pp. 2000, disponível em <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 13 maio 2003.

LANDIM, P.M.B. **Análise Estatística de Dados Geológicos**: São Paulo. Editora Unesp, 2003.

LANDIM, P.M.B.; CORSI, A. C. **Cálculo de superfícies de tendência, por regressão polinomial, pelo SURFER® 6**, UNESP/campus de Rio Claro Departamento de Geologia Aplicada – IGCE _ Laboratório de Geomatemática _ Texto Didático 05 2001, disponível em <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 13 maio 2003.

LANDIM, P.M.B.; USHIZIMA, T. M. **GEOEAS: exemplo de aplicação em análise geoestatística**. DGA/IGCE/UNESP/RioClaro, Lab. Geomatemática, Texto Didático 11, 42pp. 2003, disponível em <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 13 maio 2003.

LEÃO, R.A.O.; TEIXEIRA, A.S.; ANDRADE, E.M.; OLIVEIRA, F. Delimitação e caracterização automática de uma micro-bacia hidrográfica da Fazenda Experimental Vale do Curu (E Pentecoste-CE). **Revista Ciência Agrônômica**, Vol. 35, n.1, jan.-jun., 2004: 26 – 35.

LINDBERG, R.D.; RUNNELS, D.D. Groundwater redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. **Science**, v. 225, p. 925-927, 1984.

LOOSE, B.; SICKMAN, J.O.; LEYDECKER, AL; MELACK, JOHN M. **Residence Time and Dispersion of Spring Snowmelt Runoff Esmerald Lake, California**. Institute for Computational Earth System Science, UC Santa Barbara, 1998. Disponível em: http://www.ices.ucsb.edu/~brice/manuscript_wo_heat.pdf. Acesso em abril de 2004.

LOVLEY, D.R. Anaerobes to the rescue. **Science**, v. 293, p.1444-1446, 2001.

LOVLEY, D.R.; PHILLIPS, E.J.P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. **Applied Environmental Microbiology**, v. 54, n. 6, p. 1472,1988.

LU, G.P., CLEMENT, T.P., ZHENG, C.M., WIEDEMEIER, T.H., 1999. Natural Attenuation of BTEX compounds: model development and field-scale application. **Ground Water**, v. 37, n. 5, p. 707-717, 1999.

LUBBERDING, H. J. Applied anaerobic digestion. In: **International course on anaerobic treatment**. Wageningen Agricultural University / IHE Delf. Wageningen, 17-28 Jul 1995.

LUDVIGSEN, L.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G.; BJERG, P.L.; CHRISTENSEN, T.H. Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer/Grindsted, Denmark. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 33, p. 273-291,1998.

MANZOCHI, C.I.S. **Gerenciamento Ambiental de Postos de Serviço Automotivos**. 2001. Dissertação (Mestrado) -Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2001.

MARTINS, B.A. **Avaliação da cinética de biodegradação aeróbia do etanol em concentrações limitantes de nutrientes**. 2004. Dissertação (Mestrado) -Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2004.

McCARTY, P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals, part three, toxic materials and their control. **Public Works** 91-94, 1964.

McCARTY, P.L. **Energetics and bacterial growth**. In: 5TH RUDOLF RESEARCH CONFERENCE, Rutgers, the State University, New Brunswick, NJ, July 2, 1969.

MILNE, W.E. Cálculo numérico: aproximações, interpolação, diferenças finitas, integração numérica e ajustamento de curvas, São Paulo, Polígono, 1968.

MOREL, F.M.M.; HERING, J.G. **Principles and Applications of Aquatic Chemistry**: John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.

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

NYBERG, U.; ANDERSON, B.; ASPERGREN, H.. Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. **Water Science Technology**, v. 33, n. 12, 1996.

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

OGLIARI, J.P. Apostila: **Estatística Básica para Ciências Agrônômicas e Biológicas**. Com noções de Experimentação. Florianópolis, Departamento de Informática e Estatística (UFSC), 2004.

Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRÁS). Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/portal/search.asp>. Acesso em setembro de 2005.

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

REED, P. M.; Ellsworth, T.R.; Minsker, B.S. Spatial Interpolation Methods for Nonstationary Plume Data. **Groundwater**, v. 42, n. 2, p. 190-202, 2004.

SCHNEIDER, M. Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol em ambientes subsuperficiais. 2001. 95 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2001.

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

SCHREIBER, M.E.; CAREY, G. R.; FEINSTEIN, D. T.; BAHR, J. M. Mechanisms of electron acceptor utilization: implications for simulating anaerobic biodegradation. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 73, p. 99-127, 2004.

SCHREIBER, M.E., BAHR, J.M.. Spatial electron acceptor variability: implications for assessing bioremediation potential. **Bioremediation Journal**, v. 3, p. 363– 378, 1999.

SCHROTH, M. H. In situ assessment of microbial sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer using push-pull tests and stable sulfur isotope analyses. **Journal of Contaminant Hydrology** v. 51, p. 179-195, 2001.

SEMPRINI, L.; KITANIDIS, P. K.; KAMPBELL, D.H.; WILSON, J. T. Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distribution. **Water Resources Research**, v. 31, n. 4, p.1051-1062, 1995.

SILVA, M.B.; SILVA, R. G., CORSEUIL, H.X. Effect of Ethanol on Aerobic Biodegradation of Benzene and Toluene by Isolated Culture of *Pseudomonas Putida*. In: **Third Latin American Biodegradation & Bioremediation Symposium**, 1998, Florianópolis (SC).

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

SMITH, M.L.; WILLIAMS, Roy E.. Examination of methods for evaluating remining a mine waste site. Part II. Indicator Kriging for selective remediation. **Engineering Geology**, p. 23-30. 1996.

SOPHOCLEOUS, M. Groundwater Observation Network Design for Kansas Groundwater Manangement Districts, U.S.A. **Journal of Hydrology**, v. 61, p.371—389, 1983.

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

STURARO, J. R.; LANDIM, P. M. B. Geostatística indicativa aplicada à análise espacial. **VII Simpósio Latinoamericano de Percepción Remota**. La Sociedad Latinoamericana de Percepción Remota y Sistemas de Información Espacial, Bol. Resumos Expandidos, p. 68-73, 1995.

SUAREZ, M.P.; RIFAI, H.S. Biodegradation Rates of Fuel Hydrocarbons and chlorinated Solvents in Groundwater. **Bioremediation Journal**, v. 3, n. 4, p. 337-362, 1999.

SUFLITA, J.M.; MORMILE, M.R. Anaerobic biodegradation of known and potencial gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. **Environ. Sci. Technol**, v. 27, n. 6, p.976-978, 1993.

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

THOMPSON, S.K. **Sampling**. New York, Wiley-Interscience Publication, 1992. 343p.

TORTORA, G. J.; FUNKE, R.B.; CASE, C. L. **Microbiologia**. Porto Alegre: Artmed, 2000. 827 p.

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

WEBER, W.J.; DIGIANO, F.A. **Process Dynamics in Environmental Systems**. New York: Wiley & Sons, 1996.

WIDDEL, F. Growth of methanogenic bacteria in pure culture with 2-propanol and other alcohols as hydrogen donors. **Applied Environmental Microbiology**, v. 51, 1984.

WIEDEMEIER, T.H.; SWANSON, M.A.; MOUTOUX, D.E.; GORDON, E.K. **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water**: U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development, EPA/600/R-98/128, 244 p., 1998.

WIEDEMEIER, T.H.. **Lines of Evidence used to evaluate natural attenuation**. Headquarters US Air Force, Section 2. 1999a. Disponível em: <[http:// www.afcee.brooks.af.mil/](http://www.afcee.brooks.af.mil/)>. Acesso em: janeiro 2003.

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

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. Air Force Center for Environmental Excellence. Texas: Brooks AFB, Revision 0, v. 2, 183 p., 1999c.

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

WINTERS, J.A.; NEWELL, C.J., RIFAI, H.S., MILLER, R.N., GONZALES, J., WIEDEMEIER, .H. MODELING INTRINSIC Remediation with Multiple Electron Acceptors: Results From Seven Sites, Presented at the **Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference**, Houston, Texas Nov. 29, 1995.

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

YOCUBAL, I.; DORN, J.G.; MAIER, R.M., BRUSSEAU, M.L. The influence of substrate and electron acceptor availability on bioactive zone dynamics in porous media. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 61, p. 219-237, 2003.

7 PROGRAMAS UTILIZADOS

ENGLUND, E.; SPARKS, A. Geostatistical Environmental Assessment Software, GEO-EAS 1.2.1, User's Guide, EPA 600/4-88/033, March 1991.

Golden Software 2002. Surfer, version 8.0. Conjunto de programas. 1 CD-Rom.

PANNATIER, Y. VarionWin: Software for spatial data analysis in 2D. New York: Springer-Verlag, 1996.

StatSoft, Inc. 2001. STATISTICA (data analysis software system), version 6. Conjunto de programas. 1 CD-Rom.

8 ANEXOS

Tabela 8.1: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Brometo nos 5 níveis de profundidade

Nível 1									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (mg.L ⁻¹)									
0,5	Brometo t1	7	0,03	0,03	0,05	0,06	0,14	0,23	0,23
1	Brometo t2	6	0,03	0,03	0,05	0,15	0,32	0,69	0,69
3	Brometo t3				não avaliado				
5	Brometo t4	6	0,11	0,11	0,11	0,36	1,10	2,32	2,32
8	Brometo t5	24	0,03	0,06	0,07	0,11	0,33	0,50	14,20
10	Brometo t6	29	0,01	0,03	0,05	0,07	0,10	1,04	6,27
16	Brometo t7	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,57
23	Brometo t8	35	0,01	0,04	0,08	0,30	0,52	2,71	8,44
32	Brometo t9	15	0,00	1,52	1,55	1,62	1,89	4,65	4,67
37	Brometo t10	15	0,02	0,05	0,08	0,32	1,58	2,95	3,37
46	Brometo t11	23	0,00	0,02	0,02	0,08	1,90	2,79	12,45
68	Brometo t13	31	0,00	0,00	0,00	0,06	0,22	1,05	4,31
79	Brometo t14	29	0,00	0,00	0,03	0,06	0,15	3,27	5,94

Nível 2									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (mg.L ⁻¹)									
0,5	Brometo t1	6	0,03	0,03	0,03	0,04	0,06	0,06	0,06
1	Brometo t2	12	0,03	0,03	0,04	0,06	0,10	0,10	0,22
3	Brometo t3	9	0,04	0,04	0,06	0,11	0,14	0,32	0,32
5	Brometo t4	16	0,04	0,05	0,08	0,14	0,21	0,36	3,57
8	Brometo t5	28	0,02	0,02	0,03	0,04	0,08	0,18	13,97
10	Brometo t6	28	0,01	0,02	0,03	0,05	0,10	0,25	38,97
16	Brometo t7	36	0,00	0,03	0,05	0,10	0,36	29,57	101,97
23	Brometo t8	38	0,02	0,10	0,20	0,65	3,06	45,24	191,10
32	Brometo t9	18	1,66	1,77	2,13	3,28	21,50	57,72	58,04
37	Brometo t10	25	0,04	0,12	0,57	1,20	2,15	4,10	6,64
46	Brometo t11	31	0,00	0,03	0,20	1,47	2,54	4,21	12,51
68	Brometo t13	39	0,00	0,03	0,23	0,82	1,87	2,49	4,11
79	Brometo t14	39	0,03	0,09	0,20	0,54	1,98	2,20	7,34

Nível 2_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (mg.L ⁻¹)									
0,5	Brometo t1	4	0,04	0,04	0,04	0,04	0,07	0,10	0,10
1	Brometo t2	10	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,08	0,08
3	Brometo t3	10	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,13	0,13
5	Brometo t4	10	0,03	0,04	0,04	0,06	0,09	0,12	0,13
8	Brometo t5	29	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,07	1,57
10	Brometo t6	30	0,00	0,02	0,03	0,04	0,09	0,21	0,84
16	Brometo t7	36	0,01	0,02	0,03	0,06	0,12	0,71	18,80
23	Brometo t8	40	0,04	0,06	0,09	0,42	1,81	11,86	93,73
32	Brometo t9	18	1,57	1,59	1,63	3,41	16,88	34,58	44,09
37	Brometo t10	27	0,02	0,05	0,22	0,49	2,06	3,77	4,62
46	Brometo t11	34	0,00	0,02	0,08	0,36	1,80	3,43	19,92
68	Brometo t13	41	0,03	0,11	0,47	0,79	1,62	3,22	9,06
79	Brometo t14	41	0,00	0,05	0,17	0,72	1,37	2,19	3,35

Nível 3_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (mg.L ⁻¹)									
0,5	Brometo t1	5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06
1	Brometo t2	5	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	3,38	3,38
3	Brometo t3	7	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,13	0,13
5	Brometo t4	7	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,06
8	Brometo t5	30	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,07
10	Brometo t6	30	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04	0,07
16	Brometo t7	33	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,05	0,08
23	Brometo t8	42	0,02	0,03	0,03	0,06	0,07	0,13	2,01
32	Brometo t9	18	1,53	1,54	1,55	1,56	1,58	1,85	2,45
37	Brometo t10	21	0,02	0,03	0,04	0,07	0,12	0,19	0,25
46	Brometo t11	34	0,00	0,00	0,02	0,06	0,25	0,38	1,04
68	Brometo t13	40	0,00	0,04	0,07	0,16	0,27	0,59	1,61
79	Brometo t14	40	0,00	0,05	0,08	0,15	0,40	0,68	1,77

Nível 4_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (mg.L ⁻¹)									
0,5	Brometo t1	5	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
1	Brometo t2	2	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
3	Brometo t3	1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
5	Brometo t4	1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
8	Brometo t5	27	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,06
10	Brometo t6	27	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,07
16	Brometo t7	32	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,08	0,15
23	Brometo t8	33	0,01	0,02	0,02	0,04	0,05	0,06	0,88
32	Brometo t9	13	1,36	1,50	1,53	1,55	1,55	1,58	1,78
37	Brometo t10	17	0,02	0,02	0,02	0,05	0,07	0,19	0,43
46	Brometo t11	25	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05	0,17	3,84
68	Brometo t13	30	0,00	0,00	0,04	0,05	0,07	0,11	0,18
79	Brometo t14	33	0,00	0,00	0,05	0,07	0,12	0,20	0,29

Tabela 8.3: Análise de Percentis da Variação da Concentração de BTEX nos 5 níveis de profundidade

Nível 1											
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo		
Unidade (µg.L ⁻¹)											
0,5	BTEX t1	7	2,50	2,50	5,10	18,60	56,00	57,30	57,30		
1	BTEX t2	8	0,00	0,00	0,00	75,40	1713,55	4088,00	4088,00		
3	BTEX t3		não avaliado								
5	BTEX t4	6	0,00	0,00	0,00	0,00	648,20	2974,20	2974,20		
8	BTEX t5	23	0,00	0,00	0,00	0,00	19,00	136,00	389,00		
10	BTEX t6	28	0,00	0,00	0,00	1,25	16,55	245,00	3420,00		
16	BTEX t7	27	0,00	0,00	0,00	29,00	183,00	943,00	6181,00		
23	BTEX t8	34	0,00	0,00	0,00	0,00	46,00	355,00	2986,00		
32	BTEX t9	15	0,00	0,00	0,00	39,11	447,01	14264,75	41914,13		
37	BTEX t10	20	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50	67,61	2984,17		
46	BTEX t11	32	0,00	0,00	0,00	0,00	8,78	120,46	1001,14		
68	BTEX t13	34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,00	208,00		
79	BTEX t14	33	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	51,00	509,00		

Nível 2										
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (µg.L ⁻¹)										
0,5	BTEX t1	6	0,00	0,00	0,00	2,55	6,60	13,00	13,00	
1	BTEX t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	13,15	58,00	229,80	
3	BTEX t3	12	1,50	2,50	2,65	10,15	36,25	261,00	280,00	
5	BTEX t4	16	0,00	0,00	0,00	0,00	19,85	118,30	234,10	
8	BTEX t5	28	0,00	0,00	0,00	0,00	12,50	104,00	16663,00	
10	BTEX t6	27	0,00	0,00	0,00	1,90	435,70	3558,00	20064,00	
16	BTEX t7	27	0,00	0,00	29,00	106,00	520,00	4703,00	6377,00	
23	BTEX t8	37	0,00	0,00	0,00	25,00	2930,00	28267,00	43394,00	
32	BTEX t9	18	0,00	22,00	28,00	383,84	3546,90	14963,07	50803,38	
37	BTEX t10	24	0,00	0,00	0,00	0,00	76,14	975,54	36320,26	
46	BTEX t11	32	0,00	0,00	0,00	0,00	983,28	11834,24	27852,08	
68	BTEX t13	37	0,00	0,00	0,00	0,00	1278,00	8683,00	17249,00	
79	BTEX t14	39	0,00	0,00	0,00	0,00	125,00	2767,00	10666,00	

Nível 2 5										
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (µg.L ⁻¹)										
0,5	BTEX t1	6	0,00	0,00	0,00	2,15	5,80	6,90	6,90	
1	BTEX t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,50	197,50	
3	BTEX t3	12	0,00	0,00	0,00	2,60	20,35	27,50	272,70	
5	BTEX t4	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	30,90	
8	BTEX t5	28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	185,00	3749,00	
10	BTEX t6	28	0,00	0,00	0,00	0,65	210,90	1329,00	4142,00	
16	BTEX t7	28	0,00	0,00	0,00	92,00	303,50	1794,00	2756,00	
23	BTEX t8	40	0,00	0,00	0,00	33,00	2130,00	12645,50	35230,00	
32	BTEX t9	16	0,00	24,00	26,00	1087,46	20437,71	47760,38	49323,84	
37	BTEX t10	23	0,00	0,00	0,00	16,00	2051,93	7002,52	8622,42	
46	BTEX t11	32	0,00	0,00	0,00	21,23	1160,49	3303,03	13045,27	
68	BTEX t13	41	0,00	0,00	0,00	0,00	1480,00	4701,00	10724,00	
79	BTEX t14	41	0,00	0,00	0,00	0,00	249,00	2442,00	4269,00	

Nível 3 5										
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (µg.L ⁻¹)										
0,5	BTEX t1	6	0,00	0,00	1,00	2,35	3,40	5,70	5,70	
1	BTEX t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,50	184,20	
3	BTEX t3	12	0,00	0,00	0,00	0,00	21,50	30,80	278,80	
5	BTEX t4	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,10	27,30	
8	BTEX t5	28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,00	235,00	
10	BTEX t6	28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	77,00	243,90	
16	BTEX t7	29	0,00	0,00	0,00	0,00	87,00	213,00	225,00	
23	BTEX t8	37	0,00	0,00	0,00	0,00	33,00	537,00	1743,00	
32	BTEX t9	18	0,00	0,00	0,00	52,15	974,14	3557,45	6882,06	
37	BTEX t10	22	0,00	0,00	0,00	0,00	13,00	74,08	34669,27	
46	BTEX t11	32	0,00	0,00	0,00	0,00	40,45	409,07	1114,42	
68	BTEX t13	42	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00	64,00	366,00	
79	BTEX t14	40	0,00	0,00	0,00	0,00	27,50	109,00	284,00	

Nível 4 5										
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (µg.L ⁻¹)										
0,5	BTEX t1	7	0,00	0,00	0,00	4,10	10,10	26,40	26,40	
1	BTEX t2	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	222,20	222,20	
3	BTEX t3	9	0,00	0,00	0,00	5,20	19,90	272,70	272,70	
5	BTEX t4	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,70	23,40	
8	BTEX t5	26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	217,00	
10	BTEX t6	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	44,70	390,00	
16	BTEX t7	26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	73,00	197,00	
23	BTEX t8	29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	174,00	809,00	
32	BTEX t9	13	0,00	0,00	0,00	24,48	77,39	809,92	892,02	
37	BTEX t10	18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	878,03	1057,53	
46	BTEX t11	31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,16	1512,61	
68	BTEX t13	31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	225,00	
79	BTEX t14	33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,00	190,00	

Tabela 8.4: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Oxigênio nos 5 níveis de profundidade

Nível 1									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	OD t1	5	2,40	2,40	4,10	6,74	7,49	7,94	7,94
1	OD t2	6	2,96	2,96	4,21	6,20	9,22	9,76	9,76
3	OD t3	não avaliado							
5	OD t4	3	4,00	4,00	4,00	4,62	7,36	7,36	7,36
8	OD t5	22	1,83	2,12	2,91	3,71	4,26	7,79	10,60
10	OD t6	28	1,49	1,69	2,41	3,08	5,79	8,02	8,32
16	OD t7	26	0,00	1,35	1,92	3,41	6,02	7,84	8,67
23	OD t8	30	0,75	1,21	1,52	1,96	3,15	5,60	9,71
32	OD t9	18	0,89	1,05	1,20	1,30	1,61	3,30	3,63
37	OD t10	16	0,73	0,96	1,39	1,74	5,62	7,49	7,87
46	OD t11	21	0,53	0,97	1,17	1,96	3,80	5,55	7,86
68	OD t13	24	0,62	0,78	0,91	1,08	1,65	6,45	6,80
79	OD t14	30	0,11	0,16	0,25	0,89	3,29	4,98	6,82

Nível 2									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	OD t1	6	3,11	3,11	5,24	7,43	8,54	9,58	9,58
1	OD t2	11	3,04	3,48	4,53	7,45	7,70	8,82	8,93
3	OD t3	12	0,07	1,88	2,19	2,98	4,94	6,51	6,65
5	OD t4	16	2,05	2,94	4,09	5,12	7,23	9,33	9,64
8	OD t5	28	1,54	2,53	3,53	4,21	5,62	8,12	8,50
10	OD t6	28	1,12	1,44	1,60	2,27	3,55	4,82	7,68
16	OD t7	37	0,00	1,24	1,44	1,81	2,01	3,70	4,97
23	OD t8	39	0,95	1,26	1,48	1,87	2,28	2,65	3,48
32	OD t9	18	0,72	0,82	0,99	1,14	1,36	1,79	2,04
37	OD t10	27	0,77	0,79	1,10	1,38	1,69	2,01	2,12
46	OD t11	32	0,31	0,57	0,79	0,98	1,41	3,03	4,40
68	OD t13	38	0,30	0,69	0,81	0,90	1,03	1,18	1,60
79	OD t14	39	0,07	0,13	0,21	0,28	0,37	1,11	5,38

Nível 2_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	OD t1	5	2,87	2,87	4,19	6,34	8,02	8,87	8,87
1	OD t2	12	1,76	2,65	4,51	5,31	7,91	8,78	8,86
3	OD t3	12	0,09	2,21	3,31	3,41	5,10	5,21	6,11
5	OD t4	12	2,07	2,14	2,37	2,85	3,98	4,80	5,67
8	OD t5	29	1,46	1,81	2,84	3,71	5,19	6,74	8,28
10	OD t6	30	1,25	1,43	1,76	2,81	4,47	6,21	7,03
16	OD t7	39	0,11	1,25	1,47	1,77	2,33	3,38	9,88
23	OD t8	42	0,79	1,04	1,35	1,59	1,98	2,40	2,68
32	OD t9	18	0,85	0,91	1,02	1,37	1,71	2,20	9,11
37	OD t10	27	0,57	0,71	1,03	1,24	1,48	1,65	2,49
46	OD t11	34	0,23	0,45	0,75	0,97	1,27	1,72	2,88
68	OD t13	41	0,10	0,62	0,78	0,87	0,98	1,20	1,55
79	OD t14	41	0,08	0,14	0,21	0,27	0,36	0,57	1,32

Nível 3_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	OD t1	5	2,16	2,16	2,16	7,26	9,84	9,84	9,84
1	OD t2	12	2,50	2,87	3,73	6,42	8,32	8,83	9,79
3	OD t3	12	0,19	1,52	1,83	3,13	4,12	4,56	4,99
5	OD t4	12	2,48	2,49	3,02	3,65	4,44	4,63	5,78
8	OD t5	30	1,38	2,19	3,03	3,93	5,42	6,60	8,13
10	OD t6	30	1,17	1,41	1,61	1,97	3,42	4,70	6,04
16	OD t7	40	0,72	1,46	1,57	1,79	2,20	3,52	8,81
23	OD t8	41	0,42	1,20	1,37	1,52	2,04	2,69	8,14
32	OD t9	12	0,83	0,96	1,07	1,29	1,40	1,50	1,61
37	OD t10	20	0,89	1,08	1,21	1,48	1,80	1,93	2,04
46	OD t11	34	0,39	0,50	0,78	1,02	1,43	3,62	6,80
68	OD t13	39	0,38	0,63	0,79	0,87	1,02	1,22	1,66
79	OD t14	40	0,04	0,23	0,28	0,33	0,54	1,08	5,50

Nível 4_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	OD t1	5	3,63	3,63	4,73	7,14	8,71	8,98	8,98
1	OD t2	8	2,09	2,09	3,89	6,57	8,32	9,20	9,20
3	OD t3	10	0,36	0,99	1,67	2,90	3,28	5,54	7,30
5	OD t4	10	1,58	1,90	3,19	4,05	4,59	4,98	5,32
8	OD t5	27	1,00	1,21	3,23	4,16	4,79	6,11	6,57
10	OD t6	27	1,04	1,17	1,43	1,87	2,61	3,10	7,40
16	OD t7	32	0,60	1,40	1,58	1,77	2,11	2,76	3,58
23	OD t8	33	0,95	1,24	1,32	1,70	2,10	2,52	6,09
32	OD t9	14	1,02	1,21	1,29	1,36	1,90	3,59	5,00
37	OD t10	18	1,15	1,15	1,31	1,56	1,96	2,80	6,28
46	OD t11	25	0,43	0,69	0,94	1,02	1,78	2,81	3,99
68	OD t13	31	0,22	0,66	0,80	0,93	1,06	1,18	3,53
79	OD t14	32	0,12	0,22	0,25	0,41	0,55	0,93	6,15

Tabela 8.5: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Íon Ferro (II) nos 5 níveis de profundidade

Nível 1											
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo		
Unidade (mg.L ⁻¹)											
0,5	Fe(II) t1	7	0,00	0,00	0,00	2,74	3,85	4,42	4,42		
1	Fe(II) t2	7	0,09	0,09	0,74	4,09	4,70	4,85	4,85		
3	Fe(II) t3		não avaliado								
5	Fe(II) t4	6	0,24	0,24	6,01	9,34	9,78	9,81	9,81		
8	Fe(II) t5	25	0,00	0,00	2,68	7,03	14,10	15,00	24,15		
10	Fe(II) t6	28	0,00	0,00	0,25	3,36	10,99	14,91	49,95		
16	Fe(II) t7	26	0,00	0,00	0,00	1,05	9,15	14,03	20,75		
23	Fe(II) t8	36	0,00	0,00	0,00	0,58	5,80	20,10	102,00		
32	Fe(II) t9	15	0,00	0,00	0,41	6,36	18,00	37,45	40,40		
37	Fe(II) t10	15	0,00	0,00	0,00	3,10	14,92	21,15	33,57		
46	Fe(II) t11	19	0,00	0,00	0,00	3,51	7,26	15,14	26,17		
68	Fe(II) t13	32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,80		
79	Fe (II) t14	30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,88	5,71		

Nível 2										
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (mg.L ⁻¹)										
0,5	Fe(II) t1	6	0,00	0,00	1,55	1,89	2,34	2,61	2,61	
1	Fe(II) t2	12	0,94	1,00	1,59	2,05	2,98	3,51	3,53	
3	Fe(II) t3	12	0,58	1,13	1,68	2,25	3,20	3,77	4,46	
5	Fe(II) t4	16	2,26	3,15	5,30	6,98	9,68	10,61	10,81	
8	Fe(II) t5	28	0,58	0,94	2,13	5,47	9,88	14,35	15,00	
10	Fe(II) t6	28	0,00	0,00	1,33	5,64	11,56	14,96	67,40	
16	Fe(II) t7	36	0,00	0,00	1,40	7,09	10,84	17,90	58,10	
23	Fe(II) t8	39	0,00	0,57	1,77	6,46	10,45	34,40	61,50	
32	Fe(II) t9	18	0,00	0,80	4,10	14,83	29,80	59,50	205,50	
37	Fe(II) t10	27	0,00	0,00	5,70	13,52	23,79	31,87	39,03	
46	Fe(II) t11	32	0,00	2,50	6,99	10,26	13,79	16,60	31,79	
68	Fe(II) t13	39	0,00	0,00	1,98	4,65	6,60	8,20	19,40	
79	Fe (II) t14	39	0,00	0,69	1,77	4,30	6,29	8,88	12,50	

Nível 2 5										
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (mg.L ⁻¹)										
0,5	Fe(II) t1	6	1,03	1,03	1,05	1,60	2,02	2,35	2,35	
1	Fe(II) t2	12	0,45	0,82	0,98	1,54	2,31	2,90	4,81	
3	Fe(II) t3	12	0,24	0,45	0,72	1,57	2,13	3,17	3,48	
5	Fe(II) t4	12	1,38	1,49	1,79	3,34	5,46	5,59	9,76	
8	Fe(II) t5	29	0,00	0,29	2,42	4,32	7,86	8,55	11,27	
10	Fe(II) t6	30	0,00	0,61	1,49	3,36	3,36	10,65	14,29	
16	Fe(II) t7	39	0,00	0,00	0,57	2,44	3,62	9,75	45,90	
23	Fe(II) t8	42	0,00	0,76	1,46	2,79	5,07	13,20	44,30	
32	Fe(II) t9	18	0,22	1,35	5,95	10,08	24,75	65,80	100,45	
37	Fe(II) t10	28	0,00	0,00	0,00	2,72	11,26	15,08	17,06	
46	Fe(II) t11	32	0,00	0,00	1,34	6,40	10,76	13,99	29,70	
68	Fe(II) t13	36	0,00	0,50	1,50	2,88	5,26	6,33	8,81	
79	Fe (II) t14	41	0,00	0,00	1,81	3,30	7,44	9,06	12,06	

Nível 3 5										
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (mg.L ⁻¹)										
0,5	Fe(II) t1	6	0,55	0,55	1,02	1,30	1,74	2,17	2,17	
1	Fe(II) t2	12	0,75	0,87	0,97	1,25	1,72	1,89	2,99	
3	Fe(II) t3	12	0,21	0,42	0,75	1,14	1,34	1,74	2,54	
5	Fe(II) t4	12	1,33	2,08	2,53	3,12	3,91	4,31	5,26	
8	Fe(II) t5	30	0,00	2,10	2,47	3,18	4,87	7,86	11,00	
10	Fe(II) t6	30	0,00	0,70	1,85	3,72	5,73	10,80	106,00	
16	Fe(II) t7	40	0,00	0,14	0,88	1,54	2,28	4,08	7,56	
23	Fe(II) t8	42	0,34	0,47	1,20	2,46	3,57	4,85	9,33	
32	Fe(II) t9	18	0,00	1,25	1,55	3,05	5,40	8,12	8,40	
37	Fe(II) t10	21	0,00	0,00	0,00	1,36	3,67	10,15	21,97	
46	Fe(II) t11	29	0,00	0,00	0,54	3,65	8,04	10,20	14,10	
68	Fe(II) t13	36	0,00	0,00	0,20	1,15	2,26	3,46	6,90	
79	Fe (II) t14	40	0,00	0,10	0,36	1,65	2,99	4,22	9,17	

Nível 4 5										
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
Unidade (mg.L ⁻¹)										
0,5	Fe(II) t1	7	0,43	0,43	0,56	0,75	1,99	2,97	2,97	
1	Fe(II) t2	10	0,22	0,34	0,53	0,91	2,76	2,88	2,92	
3	Fe(II) t3	10	0,25	0,29	0,54	0,84	2,08	2,39	2,60	
5	Fe(II) t4	10	0,86	1,31	1,89	2,59	4,52	5,31	5,53	
8	Fe(II) t5	27	0,00	1,07	1,90	3,05	5,15	6,58	7,85	
10	Fe(II) t6	26	0,00	0,32	2,06	3,50	6,70	11,38	15,00	
16	Fe(II) t7	32	0,00	0,00	0,60	1,16	2,56	3,52	4,47	
23	Fe(II) t8	32	0,31	1,37	1,65	2,32	3,23	3,85	5,43	
32	Fe(II) t9	13	2,04	3,66	4,49	5,94	6,72	7,47	10,76	
37	Fe(II) t10	18	0,00	0,00	0,00	0,42	2,42	3,85	6,49	
46	Fe(II) t11	25	0,00	0,00	2,05	3,42	4,35	6,63	11,28	
68	Fe(II) t13	29	0,00	0,37	1,37	1,88	2,14	2,59	2,80	
79	Fe (II) t14	31	0,00	0,17	0,95	2,30	3,12	4,59	6,99	

Tabela 8.6: Análise de Percentis da Variação da Concentração de Acetato nos 5 níveis de profundidade

Nível 1									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹)						
23	acetato t8	32	0,05	0,14	0,18	0,31	1,18	4,00	7,59
32	acetato t9	15	0,00	0,00	0,01	0,25	1,62	3,92	7,32
37	acetato t10		dados insuficientes						
46	acetato t11	23	0,00	0,00	0,12	0,46	0,93	1,43	15,21
68	acetato t13	31	0,00	0,00	0,31	0,82	1,86	5,71	12,37
79	acetato t14	29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,39	0,99

Nível 2									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹)						
23	acetato t8	34	0,11	0,15	0,19	0,30	16,93	102,45	166,77
32	acetato t9	18	0,01	0,05	0,06	1,02	107,76	263,00	335,99
37	acetato t10	11	0,07	0,13	0,14	0,19	55,35	56,93	79,84
46	acetato t11	31	0,00	0,09	0,13	0,46	0,79	1,34	40,67
68	acetato t13	39	0,00	0,17	0,81	1,18	2,12	3,38	7,48
79	acetato t14	39	0,00	0,00	0,14	0,26	0,73	2,03	4,29

Nível 2_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹)						
23	acetato t8	38	0,04	0,14	0,21	0,44	1,39	32,95	155,73
32	acetato t9	18	0,01	0,01	0,07	0,27	26,22	117,15	360,14
37	acetato t10	7	0,16	0,16	0,16	1,66	5,03	14,40	14,40
46	acetato t11	34	0,00	0,34	0,55	0,87	1,43	1,64	37,49
68	acetato t13	41	0,00	0,24	0,60	1,16	1,87	2,81	8,50
79	acetato t14	41	0,00	0,00	0,14	0,26	0,48	1,03	3,43

Nível 3_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹)						
23	acetato t8	38	0,00	0,06	0,11	0,19	0,28	0,53	44,22
32	acetato t9	17	0,01	0,01	0,01	0,08	0,19	0,56	33,66
37	acetato t10		dados insuficientes						
46	acetato t11	34	0,00	0,00	0,13	0,61	0,84	1,20	3,69
68	acetato t13	40	0,00	0,16	0,26	0,92	1,32	1,96	5,29
79	acetato t14	40	0,00	0,00	0,14	0,28	0,56	0,84	5,77

Nível 4_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹)						
23	acetato t8	25	0,04	0,05	0,10	0,17	0,25	0,43	0,51
32	acetato t9	13	0,01	0,01	0,01	0,03	0,14	0,25	0,50
37	acetato t10	5	0,04	0,04	0,15	0,15	0,21	0,60	0,60
46	acetato t11	25	0,00	0,09	0,22	0,70	1,02	2,10	5,05
68	acetato t13	30	0,00	0,00	0,26	0,87	2,02	4,46	19,03
79	acetato t14	33	0,00	0,00	0,14	0,25	0,40	0,60	1,50

Tabela 8.8: Análise de Percentis da Variação de Potencial de Oxidação-Redução nos 5 níveis de profundidade

Nível 1										
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo	
										Unidade (mV)
0,5	Eh t1	6	32,50	32,50	40,50	63,25	91,50	131,40	131,40	
1	Eh t2	7	9,10	9,10	48,50	81,70	91,10	124,80	124,80	
3	Eh t3		não avaliado							
5	Eh t4	3	4,70	4,70	4,70	23,30	95,70	95,70	95,70	
8	Eh t5	24	1,38	15,00	28,85	68,50	122,25	146,50	150,00	
10	Eh t6	28	1,80	42,40	78,15	117,85	134,75	156,30	186,20	
16	Eh t7	26	0,00	14,40	54,90	93,30	120,00	147,10	257,10	
23	Eh t8	31	3,10	9,30	19,90	41,50	76,10	106,80	126,90	
32	Eh t9	15	27,40	39,50	57,00	94,00	105,10	150,30	162,10	
37	Eh t10	16	-58,60	-45,90	32,55	79,65	100,00	140,10	175,90	
46	Eh t11	21	-144,10	-118,90	-107,30	-74,30	-50,30	-26,80	6,00	
68	Eh t13	27	-83,50	-67,10	-21,50	133,50	173,70	241,30	306,90	
79	Eh t14	30	-217,00	-84,50	-69,00	-52,00	-37,00	2,50	75,00	

Nível 2									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	Eh t1	5	64,20	64,20	77,10	91,50	131,40	153,10	153,10
1	Eh t2	12	33,90	46,70	88,05	102,90	128,00	132,40	167,80
3	Eh t3	12	-17,80	-7,40	1,75	26,35	65,25	80,30	87,20
5	Eh t4	16	6,30	17,60	41,45	56,85	86,80	112,10	118,20
8	Eh t5	28	-14,50	13,30	72,20	112,15	146,95	193,00	211,00
10	Eh t6	28	-120,00	44,60	110,20	165,10	195,75	210,40	263,20
16	Eh t7	37	-165,40	-45,30	32,10	71,80	148,80	184,50	210,30
23	Eh t8	39	-223,50	-17,50	30,40	61,70	88,50	100,90	120,00
32	Eh t9	18	47,10	57,90	68,70	86,10	104,40	142,70	149,20
37	Eh t10	27	-30,60	-2,80	59,60	76,90	103,10	157,80	187,00
46	Eh t11	32	-154,00	-126,70	-108,20	-71,05	-26,60	-6,90	54,80
68	Eh t13	39	-126,90	-78,60	-19,90	78,60	121,20	147,80	182,00
79	Eh t14	39	-236,00	-139,00	-109,00	-94,00	-59,00	-42,00	-21,00

Nível 2_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	Eh t1	5	61,40	61,40	83,40	98,60	110,10	169,40	169,40
1	Eh t2	12	50,70	76,60	87,50	106,55	121,75	132,00	177,00
3	Eh t3	12	-17,10	-2,10	14,91	43,55	67,15	84,10	85,70
5	Eh t4	12	17,20	31,70	41,50	68,90	102,15	125,90	133,00
8	Eh t5	29	-3,60	21,40	96,00	120,50	170,50	193,00	220,60
10	Eh t6	30	19,40	87,85	119,10	154,50	172,10	201,70	239,80
16	Eh t7	39	-133,30	22,30	55,80	98,90	149,00	173,00	182,00
23	Eh t8	42	-9,80	0,30	33,40	55,20	78,70	101,80	128,40
32	Eh t9	18	-0,50	23,40	62,00	83,85	110,70	128,60	129,10
37	Eh t10	27	-32,80	-20,80	48,20	78,20	109,90	165,10	177,70
46	Eh t11	34	-179,10	-123,60	-115,90	-68,55	-36,70	15,00	33,90
68	Eh t13	41	-158,40	-66,70	-15,20	81,50	113,60	142,40	173,70
79	Eh t14	41	-243,00	-124,00	-104,00	-90,00	-62,00	-48,00	-28,00

Nível 3_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	Eh t1	5	73,40	73,40	108,90	109,60	139,90	155,60	155,60
1	Eh t2	12	1,40	91,90	94,40	102,45	127,35	142,20	171,10
3	Eh t3	12	-33,80	-1,30	22,15	39,45	55,50	76,40	81,40
5	Eh t4	12	-7,50	27,80	53,95	98,65	104,50	121,70	129,30
8	Eh t5	30	-33,30	41,95	65,20	132,00	163,80	182,85	189,00
10	Eh t6	30	93,90	121,55	133,00	146,90	162,70	175,20	225,40
16	Eh t7	40	-3,40	50,75	106,30	140,40	167,85	184,95	232,40
23	Eh t8	41	1,50	7,70	27,50	57,00	76,00	96,40	133,50
32	Eh t9	18	58,60	63,30	87,90	112,70	128,60	138,50	148,40
37	Eh t10	20	-23,40	-7,10	13,90	70,50	128,80	199,60	215,90
46	Eh t11	34	-183,00	-132,20	-115,50	-79,80	-34,50	-6,20	44,10
68	Eh t13	40	-150,80	-66,10	-16,85	86,40	135,85	153,80	233,80
79	Eh t14	40	-251,00	-104,00	-88,50	-63,50	-44,50	2,00	36,00

Nível 4_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
0,5	Eh t1	6	69,40	69,40	72,00	90,85	148,20	149,80	149,80
1	Eh t2	10	72,00	73,35	79,60	101,25	123,00	155,25	158,80
3	Eh t3	10	-12,70	-2,70	13,50	32,60	44,10	61,80	66,40
5	Eh t4	10	-12,80	28,30	83,00	98,70	110,80	112,35	113,40
8	Eh t5	27	-7,20	39,40	86,00	121,10	149,60	169,60	199,20
10	Eh t6	27	63,30	103,40	125,90	138,70	149,20	165,00	200,40
16	Eh t7	32	-0,90	52,50	85,60	142,45	157,45	173,20	195,10
23	Eh t8	33	-4,10	10,90	22,50	52,20	78,00	96,40	120,20
32	Eh t9	12	56,80	70,40	87,45	96,75	116,00	125,10	146,10
37	Eh t10	18	-3,03	0,20	24,40	65,20	128,50	190,90	196,60
46	Eh t11	25	-166,30	-150,20	-120,70	-89,70	-38,40	-9,50	42,40
68	Eh t13	31	-143,90	-73,10	-59,20	81,60	125,40	153,40	171,60
79	Eh t14	32	-247,00	-92,00	-84,00	-62,00	-30,00	-3,00	55,00

Tabela 8.9: Análise de Percentis da Variação de pH nos 5 níveis de profundidade

Nível 1									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (pH)									
0,5	pH t1	7	5,27	5,27	5,41	5,70	5,92	6,17	6,17
1	pH t2	7	5,07	5,07	5,13	5,44	6,42	6,64	6,64
3	pH t3		não avaliado						
5	pH t4	3	4,75	4,75	4,75	5,08	5,21	5,21	5,21
8	pH t5	24	4,41	5,02	5,17	5,61	5,79	6,03	6,64
10	pH t6	28	5,26	5,34	5,50	5,64	6,00	6,34	6,68
16	pH t7	25	4,09	4,90	5,15	5,50	5,87	6,22	6,55
23	pH t8	31	4,45	4,77	4,90	5,46	6,04	6,36	6,86
32	pH t9	15	4,77	4,84	5,00	5,55	5,97	6,31	6,38
37	pH t10	16	4,13	4,35	4,72	4,93	5,37	5,55	5,74
46	pH t11	21	4,35	4,73	4,81	5,08	5,31	5,50	5,58
68	pH t13	27	4,38	4,52	5,05	5,41	5,59	5,91	6,04
79	pH t14	30	4,11	4,46	4,88	5,22	5,54	6,05	6,31

Nível 2									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (pH)									
0,5	pH t1	6	4,98	4,98	5,11	5,39	5,62	5,78	5,78
1	pH t2	12	4,84	4,86	4,89	5,13	5,25	5,35	5,60
3	pH t3	12	4,92	4,94	5,07	5,20	5,29	5,33	5,63
5	pH t4	16	4,50	4,77	4,82	4,92	4,99	5,22	5,24
8	pH t5	28	4,22	4,71	4,82	5,00	5,17	5,40	5,53
10	pH t6	28	4,74	4,78	4,88	5,07	5,25	5,53	5,84
16	pH t7	37	4,02	4,19	4,51	4,76	5,03	5,10	5,45
23	pH t8	39	4,05	4,13	4,52	4,80	4,92	5,17	5,21
32	pH t9	18	4,25	4,29	4,48	4,70	5,02	5,11	5,15
37	pH t10	27	4,07	4,15	4,32	4,85	5,06	5,21	5,29
46	pH t11	32	4,27	4,48	4,64	4,75	4,83	5,00	5,52
68	pH t13	39	4,64	4,68	4,74	4,96	5,09	5,24	5,86
79	pH t14	37	4,54	4,57	4,60	4,74	4,89	5,03	5,16

Nível 2_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (pH)									
0,5	pH t1	6	5,05	5,05	5,05	5,22	5,51	5,52	5,52
1	pH t2	12	4,76	4,83	4,94	5,05	5,13	5,26	5,52
3	pH t3	12	4,85	4,96	5,07	5,24	5,36	5,38	5,58
5	pH t4	12	4,38	4,62	4,77	4,90	5,07	5,16	5,79
8	pH t5	29	4,67	4,78	4,91	5,00	5,21	5,46	5,72
10	pH t6	30	4,75	4,89	4,98	5,15	5,29	5,41	5,53
16	pH t7	39	4,33	4,45	4,71	4,99	5,10	5,23	5,53
23	pH t8	42	4,01	4,16	4,63	4,93	5,08	5,27	5,34
32	pH t9	18	4,24	4,27	4,80	4,95	5,09	5,27	5,36
37	pH t10	27	3,99	4,03	4,31	4,69	5,17	5,23	5,38
46	pH t11	34	4,37	4,64	4,72	4,87	5,22	5,41	5,52
68	pH t13	41	4,38	4,68	4,73	4,87	5,19	5,34	5,66
79	pH t14	41	4,51	4,59	4,64	4,78	4,95	5,08	5,40

Nível 3_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (pH)									
0,5	pH t1	6	5,09	5,09	5,17	5,33	5,46	5,57	5,57
1	pH t2	12	4,89	4,95	4,98	5,09	5,25	5,28	5,32
3	pH t3	12	4,95	5,01	5,20	5,25	5,46	5,72	5,76
5	pH t4	12	4,79	4,80	4,85	5,00	5,16	5,30	6,60
8	pH t5	30	4,85	4,94	5,03	5,14	5,21	5,51	5,92
10	pH t6	30	4,93	5,04	5,20	5,32	5,39	5,52	5,78
16	pH t7	40	4,53	4,71	4,81	4,99	5,15	5,25	6,44
23	pH t8	41	4,68	4,83	4,96	5,10	5,21	5,25	5,39
32	pH t9	18	4,86	4,91	4,98	5,08	5,24	5,35	5,45
37	pH t10	20	3,85	4,08	4,39	4,97	5,17	5,39	5,63
46	pH t11	34	4,72	4,80	4,90	5,02	5,71	6,41	7,12
68	pH t13	40	4,71	4,81	4,82	4,93	5,21	5,44	5,91
79	pH t14	40	4,38	4,63	4,68	4,77	4,98	5,19	5,67

Nível 4_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n° obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
Unidade (pH)									
0,5	pH t1	7	5,11	5,11	5,16	5,32	5,72	6,00	6,00
1	pH t2	10	4,93	4,97	5,15	5,28	5,43	5,45	5,46
3	pH t3	10	5,11	5,19	5,32	5,43	7,10	7,22	7,30
5	pH t4	10	4,86	4,88	5,00	5,05	5,13	6,63	7,76
8	pH t5	27	4,86	4,98	5,04	5,14	5,34	5,54	6,20
10	pH t6	27	5,15	5,20	5,31	5,42	5,49	5,62	5,95
16	pH t7	32	4,77	4,90	5,00	5,08	5,14	5,35	7,95
23	pH t8	33	4,90	4,93	5,07	5,18	5,24	5,27	5,37
32	pH t9	12	5,05	5,11	5,15	5,28	5,32	5,38	5,45
37	pH t10	18	3,98	4,00	4,55	5,13	5,45	5,86	5,92
46	pH t11	25	4,75	4,83	4,96	5,18	5,38	6,75	7,02
68	pH t13	31	4,38	4,93	5,00	5,06	5,30	5,35	5,93
79	pH t14	32	4,79	4,80	4,85	4,91	4,99	5,24	5,64

Tabela 8.10: Análise de Percentis da Variação de Alcalinidade nos 5 níveis de profundidade

Nível 1									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)						
0,5	Alcalinidade t1	7	6,50	6,50	9,00	13,00	28,60	31,00	31,00
1	Alcalinidade t2	7	16,30	16,30	19,15	38,50	65,50	66,50	66,50
3	Alcalinidade t3		não avaliado						
5	Alcalinidade t4	6	11,20	11,20	18,40	37,60	54,80	147,60	147,60
8	Alcalinidade t5	25	0,00	13,80	15,20	25,00	40,40	54,00	63,00
10	Alcalinidade t6	29	9,00	10,80	16,00	27,20	35,60	42,60	56,60
16	Alcalinidade t7	26	0,00	4,80	14,80	24,00	43,20	60,00	81,40
23	Alcalinidade t8	36	0,00	5,40	8,90	19,70	35,10	41,40	103,00
32	Alcalinidade t9	15	0,00	0,00	11,23	29,16	46,01	47,52	49,90
37	Alcalinidade t10	16	7,00	7,80	10,50	36,00	62,50	69,80	114,20
46	Alcalinidade t11	22	2,64	5,46	7,53	16,67	31,26	36,35	43,13
68	Alcalinidade t13	29	0,00	0,00	7,30	15,20	20,10	25,50	52,60
79	Alcalinidade t14	29	0,00	1,18	3,80	6,76	11,30	13,60	43,30

Nível 2									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)						
0,5	Alcalinidade t1	6	6,50	6,50	6,50	9,00	11,00	26,50	26,50
1	Alcalinidade t2	12	7,00	7,70	11,30	13,43	14,50	15,20	24,20
3	Alcalinidade t3	12	5,80	7,20	7,80	11,10	15,40	20,00	25,60
5	Alcalinidade t4	16	6,60	6,60	10,90	13,00	20,90	25,00	54,80
8	Alcalinidade t5	28	0,00	6,40	8,30	9,90	13,00	14,40	19,60
10	Alcalinidade t6	28	0,00	5,00	6,50	9,00	12,30	22,40	40,80
16	Alcalinidade t7	37	0,00	0,00	7,00	10,00	14,80	23,60	42,00
23	Alcalinidade t8	39	0,00	4,50	7,20	10,80	21,60	101,00	104,00
32	Alcalinidade t9	18	52,40	54,40	73,00	113,60	149,60	316,40	608,40
37	Alcalinidade t10	26	12,90	36,00	43,40	53,10	74,40	90,80	182,00
46	Alcalinidade t11	33	4,52	5,46	6,22	8,10	12,24	17,52	19,78
68	Alcalinidade t13	39	1,10	4,30	5,60	7,10	10,90	15,60	49,80
79	Alcalinidade t14	36	1,57	2,60	2,97	3,71	5,10	5,80	10,50

Nível 2_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)						
0,5	Alcalinidade t1	6	4,40	4,40	6,50	7,75	9,00	9,00	9,00
1	Alcalinidade t2	12	0,05	6,35	7,03	10,45	12,98	14,10	15,60
3	Alcalinidade t3	12	3,80	4,20	4,80	7,40	9,80	13,20	14,40
5	Alcalinidade t4	12	7,00	9,00	9,90	11,00	12,90	14,60	24,20
8	Alcalinidade t5	29	5,60	6,40	7,60	9,80	12,20	13,60	20,60
10	Alcalinidade t6	30	4,60	5,70	7,40	9,10	11,00	13,80	23,60
16	Alcalinidade t7	38	0,00	5,20	7,00	9,80	14,60	21,40	39,20
23	Alcalinidade t8	42	0,00	6,40	8,40	11,40	13,80	36,60	103,00
32	Alcalinidade t9	18	20,00	23,40	41,80	64,80	96,60	367,00	399,80
37	Alcalinidade t10	28	13,60	42,60	50,40	64,70	85,80	107,80	138,60
46	Alcalinidade t11	34	0,00	6,03	8,10	10,55	14,13	17,89	42,94
68	Alcalinidade t13	41	2,40	4,30	6,20	7,90	10,30	16,10	102,30
79	Alcalinidade t14	40	2,10	2,63	3,50	4,05	5,05	8,18	17,74

Nível 3_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)						
0,5	Alcalinidade t1	6	4,40	4,40	6,50	9,00	11,00	11,00	11,00
1	Alcalinidade t2	12	5,30	5,70	8,15	9,58	11,55	16,95	20,45
3	Alcalinidade t3	12	5,00	6,00	6,40	7,60	8,80	9,60	9,60
5	Alcalinidade t4	12	4,80	6,00	6,80	9,20	9,70	10,00	13,40
8	Alcalinidade t5	30	5,40	5,90	7,00	8,80	10,80	11,40	13,00
10	Alcalinidade t6	30	4,40	5,80	6,60	8,00	9,40	13,30	17,40
16	Alcalinidade t7	40	3,00	5,00	7,00	9,10	12,40	18,50	27,40
23	Alcalinidade t8	42	0,00	7,20	8,00	9,20	11,20	13,80	103,00
32	Alcalinidade t9	18	15,00	18,40	29,40	45,10	47,80	57,00	63,00
37	Alcalinidade t10	20	0,00	24,60	33,30	41,70	63,20	127,70	232,00
46	Alcalinidade t11	20	17,00	23,70	29,90	51,50	69,00	91,90	121,80
68	Alcalinidade t13	41	5,80	6,00	7,10	8,50	12,20	16,90	115,90
79	Alcalinidade t14	39	2,80	3,10	3,60	4,10	5,40	6,76	11,07

Nível 4_5									
Tempo (meses)	Variáveis	n°obs.	Mínimo	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	Máximo
			Unidade (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)						
0,5	Alcalinidade t1	7	4,40	4,40	6,50	6,50	22,00	24,00	24,00
1	Alcalinidade t2	10	3,30	4,50	5,95	8,48	11,90	16,25	18,00
3	Alcalinidade t3	10	6,00	6,00	7,40	7,60	8,40	11,10	12,60
5	Alcalinidade t4	10	4,80	5,50	6,80	8,50	11,20	15,00	15,60
8	Alcalinidade t5	27	5,00	6,20	7,80	9,20	10,40	11,80	15,20
10	Alcalinidade t6	27	5,00	5,40	6,40	7,60	9,60	13,60	20,60
16	Alcalinidade t7	32	4,20	5,00	7,40	10,80	13,70	19,80	24,00
23	Alcalinidade t8	33	0,00	6,40	8,60	9,20	11,60	13,80	102,00
32	Alcalinidade t9	12	7,40	17,60	21,10	31,60	41,80	50,00	60,00
37	Alcalinidade t10	18	18,60	19,60	29,00	42,20	70,00	103,20	168,60
46	Alcalinidade t11	25	4,33	7,16	8,10	9,61	11,87	22,22	28,06
68	Alcalinidade t13	31	6,20	7,10	7,50	9,40	10,30	13,70	64,80
79	Alcalinidade t14	33	2,94	3,60	4,30	4,60	5,30	6,47	49,00

Tabela 8.12: Brometo - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC) RMSE	Inverso da Distância Ponderada (IDP) RMSE	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira Ordem (Pol 1) RMSE	Segunda Ordem (Pol 2) RMSE	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
			IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2		
t1n1	0,008	0,011	0,008	0,003	0,003	-0,005	-2,17E-04	0,008	26,0	-0,6	-2,6	267,0
t1n2	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	3,88E-04	0,001	62,8	0,8	42,4	52,4
t1n2_5	0,001	0,004	0,002		0,003		0,001	d. insuf.	72,4	d. insuf.		53,9
t1n3_5	0,001	0,002	0,001	d. insuf.	0,001	d. insuf.	4,24E-04	0,002	65,8	-1,0	66,2	d. insuf.
t1n4_5	0,001	0,001	0,001		0,001		3,28E-04	0,001	54,3	-1,0	61,2	
t2n1	0,031	0,053	0,031	0,000	0,022	-0,031	4,70E-05	0,053	41,8	-1,0	0,2	2611327,9
t2n2	0,002	0,010	0,007	0,007	0,008	0,004	0,005	0,003	77,7	2,1	236,8	46,8
t2n2_5	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	63,1	0,5	51,7	78,6
t2n3_5	0,069	0,300	0,092	d. insuf.	0,230	d. insuf.	0,022	d. insuf.	76,8	d. insuf.	32,2	d. insuf.
t2n4_5	dados insuficientes											
t3n1	dados insuficientes											
t3n2	0,003	0,015	0,011	0,005	0,013	0,003	0,008	0,010	81,7	0,9	281,6	182,1
t3n2_5	0,003	0,007	0,006	0,003	0,004	0,000	0,003	0,004	57,1	0,1	98,3	115,1
t3n3_5	0,003	0,008	0,006	0,001	0,005	-0,002	0,003	0,007	64,7	-0,7	97,4	991,3
t3n4_5	dados insuficientes											
t4n1	0,047	0,146	0,068		0,099		0,021	0,146	67,9	-1,0	44,3	
t4n2	0,049	0,147	0,119	0,114	0,097	0,064	0,069	0,033	66,3	1,3	140,5	28,9
t4n2_5	0,005	0,007	0,005	0,004	0,002	-0,001	0,000	0,003	30,3	-0,2	2,9	76,1
t4n3_5	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	-0,001	0,001	0,002	68,0	-0,1	132,4	262,9
t4n4_5	dados insuficientes											
t5n1	0,168	0,410	0,378	0,363	0,242	0,195	0,210	0,047	59,0	1,2	125,0	13,1
t5n2	0,169	0,413	0,377	0,369	0,244	0,200	0,208	0,044	59,0	1,2	122,7	12,0
t5n2_5	0,017	0,044	0,041	0,040	0,027	0,023	0,024	0,004	60,5	1,3	135,8	9,6
t5n3_5	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	64,1	1,2	144,6	25,3
t5n4_5	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	76,7	1,9	212,5	50,2
t6n1	0,068	0,165	0,161	0,155	0,096	0,087	0,093	0,010	58,5	1,3	135,6	6,1
t6n2	0,460	1,132	1,058	1,031	0,672	0,571	0,598	0,101	59,4	1,2	130,0	9,8
t6n2_5	0,009	0,023	0,022	0,022	0,014	0,013	0,013	0,002	61,3	1,4	146,3	7,2
t6n3_5	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,000	69,6	2,0	227,9	10,7
t6n4_5	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	63,7	1,3	147,4	20,2
t7n1	0,005	0,017	0,016	0,015	0,011	0,010	0,010	0,001	67,1	1,8	190,8	9,9
t7n2	0,942	2,734	2,767	2,586	1,792	1,644	1,824	0,148	65,5	1,7	193,6	5,7
t7n2_5	0,162	0,508	0,503	0,490	0,346	0,328	0,341	0,018	68,1	2,0	210,6	3,6
t7n3_5	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,000	72,8	2,5	256,7	6,5
t7n4_5	0,002	0,007	0,007	0,007	0,005	0,005	0,005	0,000	68,6	2,0	198,0	7,2
t8n1	0,077	0,273	0,262	0,247	0,196	0,170	0,185	0,025	71,7	2,2	239,2	10,3
t8n2	2,107	5,384	5,756	4,937	3,277	2,830	3,649	0,447	60,9	1,3	173,2	9,0
t8n2_5	0,940	2,248	2,187	2,003	1,308	1,063	1,247	0,245	58,2	1,1	132,6	12,2
t8n3_5	0,022	0,063	0,057	0,050	0,040	0,027	0,035	0,013	64,4	1,2	155,6	25,9
t8n4_5	0,059	0,197	0,197	0,230	0,137	0,171	0,138	-0,034	69,8	2,9	232,3	-14,6
t9n1	0,612	2,135	1,933	1,593	1,523	0,982	1,321	0,541	71,3	1,6	216,0	34,0
t9n2	1,120	2,678	2,213	2,150	1,558	1,029	1,093	0,528	58,2	0,9	97,6	24,6
t9n2_5	0,653	1,735	1,560	1,490	1,082	0,837	0,906	0,244	62,3	1,3	138,8	16,4
t9n3_5	0,019	0,046	0,040	0,035	0,027	0,017	0,022	0,011	59,3	0,9	116,2	30,0
t9n4_5	0,018	0,118	0,086	0,079	0,100	0,061	0,069	0,039	85,0	3,4	388,9	50,0
t10n1	0,053	0,203	0,152	0,112	0,149	0,059	0,099	0,091	73,8	1,1	187,1	81,4
t10n2	0,129	0,323	0,266	0,252	0,195	0,123	0,138	0,072	60,2	1,0	106,9	28,5
t10n2_5	0,064	0,143	0,168	0,145	0,079	0,081	0,105	-0,002	55,4	1,3	164,5	-1,4
t10n3_5	0,004	0,015	0,013	0,012	0,010	0,008	0,009	0,002	71,6	2,0	206,4	17,7
t10n4_5	0,019	0,022	0,019	0,017	0,003	-0,003	0,000	0,006	14,3	-0,1	1,1	34,8
t11n1	0,102	0,430	0,364	0,384	0,328	0,282	0,262	0,047	76,3	2,8	256,3	12,1
t11n2	0,161	0,396	0,346	0,331	0,236	0,170	0,185	0,065	59,4	1,1	115,0	19,7
t11n2_5	0,213	0,557	0,591	0,552	0,344	0,339	0,379	0,005	61,8	1,6	178,1	1,0
t11n3_5	0,028	0,053	0,049	0,049	0,025	0,021	0,021	0,003	46,6	0,8	75,0	6,5
t11n4_5	0,061	0,154	0,134	0,127	0,093	0,065	0,073	0,028	60,4	1,1	119,5	22,0
t13n1	0,095	0,136	0,108	0,083	0,041	-0,012	0,014	0,053	30,2	-0,1	14,3	63,9
t13n2	0,157	0,139	0,130	0,117	-0,018	-0,040	-0,027	0,022	-12,9	-0,3	-17,2	19,0
t13n2_5	0,015	0,214	0,213	0,231	0,199	0,217	0,198	-0,018	93,1	14,8	1348,4	-7,7
t13n3_5	0,015	0,047	0,059	0,052	0,032	0,037	0,044	-0,005	68,4	2,5	302,2	-10,0
t13n4_5	0,003	0,007	0,007	0,006	0,004	0,003	0,004	0,001	54,3	1,0	107,8	12,0
t14n1	0,081	0,209	0,183	0,129	0,128	0,048	0,102	0,081	61,2	0,6	125,1	62,5
t14n2	0,067	0,199	0,187	0,178	0,132	0,111	0,120	0,020	66,3	1,7	179,5	11,5
t14n2_5	0,044	0,117	0,126	0,117	0,074	0,073	0,082	0,000	62,7	1,7	187,1	0,3
t14n3_5	0,016	0,057	0,070	0,063	0,041	0,047	0,053	-0,006	71,6	2,9	328,7	-9,1
t14n3_5	0,119	0,362	0,349	0,346	0,244	0,228	0,231	0,016	67,3	1,9	194,5	4,6
d. insuf.=dados insuficientes												

Tabela 8.14: Benzeno - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC)	Inverso da Distância Ponderada (IDP)	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira	Segunda	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
			Ordem (Pol 1)	Ordem (Pol 2)	IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
			RMSE	RMSE	RMSE	RMSE						
t1n1	0,24	0,86	0,64	0,55	0,62	0,30	0,39	0,31	71,6	124,5	160,6	57,0
t1n2	não detectado											
t1n2_5	0,03	0,11	0,07	0,08	0,08	0,05	0,04	0,03	70,8	145,4	132,9	39,5
t1n3_5	não detectado											
t1n4_5	0,14	0,22	0,13	0,07	0,08	-0,07	0,00	0,15	35,9	-50,5	-3,4	215,3
t2n1	37,11	75,42	64,14	8,46	38,31	-28,64	27,03	66,96	50,8	-77,2	72,9	791,2
t2n2	1,20	3,57	2,87	2,46	2,37	1,25	1,67	1,11	66,3	104,1	138,5	45,4
t2n2_5	0,93	2,62	2,13	1,84	1,69	0,91	1,20	0,79	64,5	97,2	129,0	42,9
t2n3_5	1,28	3,61	2,94	2,53	2,33	1,25	1,66	1,09	64,6	97,5	129,4	43,0
t2n4_5	1,63	4,86	3,95	3,05	3,23	1,42	2,33	1,81	66,5	87,5	142,8	59,2
t3n1	dados insuficientes											
t3n2	1,01	2,83	2,36	2,06	1,82	1,05	1,35	0,77	64,3	104,0	133,5	37,2
t3n2_5	1,11	3,00	2,52	2,13	1,89	1,02	1,41	0,87	62,9	91,1	126,4	40,9
t3n3_5	1,60	4,27	3,62	3,02	2,66	1,41	2,02	1,25	62,4	88,1	125,7	41,5
t3n4_5	1,50	4,55	3,78	3,20	3,06	1,70	2,28	1,36	67,1	113,5	152,2	42,5
t4n1	23,25	63,34	31,98	d.insuf.	40,09	d.insuf.	8,72	d.insuf.	63,3	d.insuf.	37,5	d.insuf.
t4n2	1,59	4,67	3,88		3,08		2,30	4,67	66,0		144,6	
t4n2_5	não detectado											
t4n3_5	1,35	3,61	2,95	6,40	2,27	5,05	1,60	-2,79	62,7	374,7	118,7	-43,5
t4n4_5	não detectado											
t5n1	2,29	6,06	5,31	5,08	3,77	2,79	3,02	0,98	62,2	121,8	131,9	19,2
t5n2	101,10	244,16	226,86	218,69	143,06	117,59	125,76	25,48	58,6	116,3	124,4	11,7
t5n2_5	não detectado											
t5n3_5	0,89	2,36	2,40	2,24	1,46	1,34	1,51	0,12	62,1	150,3	168,5	5,4
t5n4_5	0,73	1,86	1,79	1,74	1,13	1,01	1,06	0,12	60,8	137,9	145,6	7,1
t6n1	12,93	31,96	32,42	31,04	19,03	18,11	19,49	0,92	59,5	140,1	150,8	3,0
t6n2	91,46	225,42	229,99	217,61	133,96	126,15	138,53	7,81	59,4	137,9	151,5	3,6
t6n2_5	17,63	46,01	42,40	52,39	28,37	34,76	24,76	-6,38	61,7	197,1	140,4	-12,2
t6n3_5	0,58	1,45	1,47	1,39	0,87	0,81	0,89	0,06	60,2	140,8	154,4	4,3
t6n4_5	1,35	3,39	3,25	3,13	2,04	1,78	1,90	0,26	60,1	131,5	140,2	8,2
t7n1	21,32	55,57	51,69	49,96	34,25	28,63	30,36	5,61	61,6	134,3	142,4	11,2
t7n2	37,51	93,52	98,39	82,42	56,00	44,91	60,88	11,10	59,9	119,7	162,3	13,5
t7n2_5	36,62	36,62	37,91	33,28	0,00	-3,34	1,29	3,34	0,0	-9,1	3,5	10,0
t7n3_5	1,20	2,71	3,11	2,39	1,51	1,19	1,91	0,32	55,8	99,4	159,4	13,4
t7n4_5	0,81	2,08	2,04	1,97	1,27	1,16	1,22	0,11	60,9	142,7	150,6	5,5
t8n1	2,66	8,43	8,37	8,00	5,77	5,34	5,71	0,43	68,4	200,7	214,7	5,4
t8n2	127,31	364,45	394,11	358,46	237,15	231,15	266,80	6,00	65,1	181,6	209,6	1,7
t8n2_5	69,48	181,10	191,21	178,01	111,62	108,53	121,74	3,09	61,6	156,2	175,2	1,7
t8n3_5	3,54	16,06	14,12	12,40	12,52	8,87	10,58	3,66	78,0	250,6	299,2	29,5
t8n4_5	0,74	2,24	2,04	2,04	1,50	1,30	1,30	0,20	67,0	176,2	175,3	9,8
t9n1	66,58	205,02	166,74	151,63	138,44	85,06	100,16	53,38	67,5	127,8	150,4	35,2
t9n2	101,11	309,05	263,94	260,46	207,94	159,35	162,83	48,60	67,3	157,6	161,0	18,7
t9n2_5	180,69	390,56	350,91	295,54	209,87	114,85	170,22	95,02	53,7	63,6	94,2	32,2
t9n3_5	21,79	61,45	51,78	47,79	39,66	25,99	29,99	13,67	64,5	119,3	137,6	28,6
t9n4_5	1,29	5,24	4,28	3,49	3,94	2,19	2,98	1,75	75,3	169,5	230,7	50,2
t10n1	9,16	22,32	17,83	17,14	13,16	7,98	8,67	5,18	58,9	87,1	94,6	30,2
t10n2	59,37	198,05	190,17	180,52	138,67	121,14	130,80	17,53	70,0	204,0	220,3	9,7
t10n2_5	15,67	40,69	40,45	35,45	25,02	19,78	24,78	5,24	61,5	126,2	158,1	14,8
t10n3_5	67,53	185,42	160,77	154,71	117,88	87,18	93,24	30,71	63,6	129,1	138,1	19,8
t10n4_5	2,03	4,32	3,16	2,40	2,29	0,38	1,14	1,92	53,1	18,6	56,0	79,7
t11n1	1,71	5,91	5,22	5,08	4,21	3,37	3,52	0,84	71,1	197,3	205,9	16,5
t11n2	55,66	137,10	120,39	114,73	81,44	59,07	64,73	22,36	59,4	106,1	116,3	19,5
t11n2_5	23,25	46,39	56,16	52,66	23,14	29,41	32,90	-6,27	49,9	126,5	141,5	-11,9
t11n3_5	1,96	5,14	5,27	5,00	3,18	3,04	3,31	0,14	61,8	155,0	168,7	2,7
t11n4_5	0,68	2,18	2,05	1,92	1,50	1,24	1,37	0,26	68,8	181,8	201,0	13,6
t13n1	0,02	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	64,7	150,9	159,9	12,9
t13n2	5,20	17,86	19,97	18,69	12,66	13,49	14,77	-0,83	70,9	259,6	284,1	-4,4
t13n2_5	7,96	23,75	22,92	21,81	15,79	13,85	14,96	1,94	66,5	174,0	188,1	8,9
t13n3_5	0,56	2,66	3,08	2,62	2,10	2,06	2,52	0,04	78,8	365,5	446,4	1,5
t13n4_5	não detectado											
t14n1	0,30	0,87	0,80	0,76	0,57	0,46	0,50	0,11	65,1	150,4	163,7	14,5
t14n2	11,48	30,27	28,98	27,12	18,79	15,64	17,50	3,15	62,1	136,2	152,4	11,6
t14n2_5	10,18	13,41	12,64	11,26	3,23	1,08	2,46	2,15	24,1	10,6	24,2	19,0
t14n3_5	0,71	1,27	1,35	1,18	0,56	0,47	0,64	0,09	44,3	66,6	90,2	7,8
t14n4_5	0,13	0,30	0,27	0,26	0,17	0,13	0,15	0,03	56,4	104,4	113,5	12,3

d. insuf. = dados insuficientes

Tabela 8.15: Tolueno - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC) RMSE	Inverso da Distância Ponderada (IDP) RMSE	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira Ordem (Pol 1)	Segunda Ordem (Pol 2)	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
			RMSE	RMSE	IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
t1n1	1,53	3,67	2,85	1,69	2,14	0,16	1,32	1,98	139,8	10,2	85,9	117,5
t1n2	0,54	0,91	0,91	0,68	0,37	0,14	0,37	0,23	68,6	25,4	68,6	34,5
t1n2_5	0,32	0,50	0,50	0,50	0,18	0,18	0,18	0,00	55,3	55,3	55,3	0,0
t1n3_5	0,34	0,50	0,50	0,50	0,16	0,16	0,16	0,00	46,4	46,4	46,4	0,0
t1n4_5	0,29	0,73	0,73	0,73	0,44	0,44	0,44	0,00	155,3	155,3	155,3	0,0
t2n1	47,67	98,81	83,60	14,97	51,13	-32,71	35,93	83,84	107,3	-68,6	75,4	560,2
t2n2	2,13	5,96	4,78	4,26	3,84	2,13	2,65	1,70	180,3	100,2	124,7	40,0
t2n2_5	1,97	5,51	4,61	3,97	3,54	1,99	2,63	1,55	179,2	100,9	133,3	39,0
t2n3_5	2,44	6,77	5,54	4,78	4,33	2,35	3,11	1,99	177,8	96,3	127,4	41,5
t2n4_5	3,20	9,54	7,76	5,99	6,33	2,79	4,55	3,55	197,6	87,0	142,1	59,2
t3n1					dados insuficientes							
t3n2	3,70	15,21	11,39	9,98	11,51	6,28	7,69	5,23	311,0	169,8	207,9	52,4
t3n2_5	1,01	2,65	2,26	1,84	1,64	0,84	1,26	0,80	163,4	83,5	125,1	43,5
t3n3_5	3,57	9,52	8,06	6,75	5,96	3,18	4,49	2,77	166,9	89,2	125,8	41,1
t3n4_5	3,20	9,54	7,76	5,99	6,33	2,79	4,55	3,55	197,6	87,0	142,1	59,2
t4n1	32,00	85,51	43,98	d. insuf.	53,51	d. insuf.	11,98	d. insuf.	167,2	d. insuf.	37,4	d. insuf.
t4n2	1,68	5,04	4,18	3,74	3,36	2,06	2,50	1,30	200,4	123,0	148,9	34,7
t4n2_5	0,55	1,51	1,26	1,09	0,96	0,55	0,71	0,42	175,6	99,5	129,9	38,1
t4n3_5	2,50	6,78	5,56	4,79	4,28	2,29	3,06	1,99	171,0	91,6	122,2	41,4
t4n4_5	0,58	1,68	1,39	1,08	1,10	0,50	0,81	0,60	188,1	85,6	137,9	55,3
t5n1	1,53	4,32	3,91	3,75	2,79	2,22	2,38	0,57	183,2	145,5	156,3	15,3
t5n2	46,76	112,39	105,41	101,24	65,63	54,48	58,65	11,15	140,4	116,5	125,4	11,0
t5n2_5	17,28	42,70	39,87	38,65	25,42	21,37	22,59	4,05	147,1	123,7	130,7	10,5
t5n3_5	1,98	5,07	5,01	4,80	3,09	2,82	3,04	0,27	156,5	142,8	153,6	5,7
t5n4_5	1,82	4,70	4,56	4,41	2,88	2,59	2,74	0,29	158,2	142,4	150,8	6,5
t6n1	15,78	39,97	40,10	38,60	24,19	22,83	24,32	1,37	153,4	144,7	154,2	3,5
t6n2	107,18	262,38	269,03	253,83	155,20	146,65	161,85	8,55	144,8	136,8	151,0	3,4
t6n2_5	22,94	57,70	52,68	49,13	34,75	26,18	29,73	8,57	151,5	114,1	129,6	17,4
t6n3_5	1,85	4,82	4,79	4,57	2,96	2,72	2,94	0,24	160,0	146,9	158,9	5,3
t6n4_5	2,74	6,95	6,80	6,52	4,21	3,78	4,06	0,43	153,6	137,9	148,2	6,6
t7n1	27,26	70,27	66,06	63,54	43,01	36,28	38,80	6,73	157,8	133,1	142,3	10,6
t7n2	46,64	117,44	123,40	103,27	70,79	56,63	76,76	14,16	151,8	121,4	164,6	13,7
t7n2_5	14,28	40,41	42,50	36,79	26,13	22,51	28,22	3,62	182,9	157,6	197,5	9,8
t7n3_5	1,71	4,25	4,83	3,91	2,55	2,21	3,12	0,34	149,2	129,3	183,2	8,7
t7n4_5	1,36	3,48	3,47	3,35	2,12	1,99	2,12	0,13	156,5	147,0	156,2	3,8
t8n1	8,93	26,95	26,23	25,19	18,02	16,26	17,30	1,76	201,9	182,2	193,8	7,0
t8n2	271,95	823,42	896,49	820,51	551,47	548,56	624,54	2,91	202,8	201,7	229,7	0,4
t8n2_5	148,05	501,55	509,90	484,65	353,50	336,60	361,86	16,90	238,8	227,4	244,4	3,5
t8n3_5	7,95	34,12	32,22	28,76	26,17	20,81	24,26	5,36	329,0	261,6	305,1	18,6
t8n4_5	8,53	24,13	22,64	21,30	15,60	12,77	14,10	2,83	182,9	149,6	165,3	13,3
t9n1	274,36	852,17	709,66	647,10	577,81	372,74	435,30	205,08	210,6	135,9	158,7	31,7
t9n2	1020,33	320,40	880,64	860,72	-699,93	-159,61	-139,69	-540,32	-68,6	-15,6	-13,7	-62,8
t9n2_5	539,95	1337,43	1270,27	1018,77	797,49	478,83	730,32	318,66	147,7	88,7	135,3	31,3
t9n3_5	58,68	177,91	158,16	145,27	119,23	86,59	99,49	32,64	203,2	147,6	169,6	22,5
t9n4_5	8,49	30,77	27,55	21,92	22,28	13,43	19,05	8,85	262,4	158,2	224,4	40,4
t10n1	20,00	43,89	34,96	33,93	23,90	13,94	14,97	9,96	119,5	69,7	74,9	29,3
t10n2	208,94	735,83	711,57	675,05	526,88	466,11	502,63	60,78	252,2	223,1	240,6	9,0
t10n2_5	58,79	165,60	157,76	146,53	106,82	87,74	98,98	19,08	181,7	149,2	168,4	13,0
t10n3_5	302,03	832,10	722,94	695,18	530,07	393,16	420,92	136,91	175,5	130,2	139,4	19,7
t10n4_5	15,91	33,40	24,73	20,40	17,48	4,49	8,81	12,99	109,8	28,2	55,4	63,7
t11n1	4,65	15,36	13,63	13,10	10,71	8,45	8,97	2,26	230,0	181,5	192,8	17,3
t11n2	169,94	455,14	440,82	415,44	285,20	245,50	270,88	39,70	167,8	144,5	159,4	9,6
t11n2_5	73,99	161,02	202,11	193,99	87,03	120,00	128,12	-32,98	117,6	162,2	173,2	-17,0
t11n3_5	5,39	17,35	16,71	16,13	11,96	10,74	11,32	1,22	221,8	199,2	210,0	7,6
t11n4_5	7,34	28,54	28,26	26,31	21,20	18,97	20,92	2,23	288,7	258,3	284,9	8,5
t13n1	1,81	4,90	4,51	4,36	3,09	2,55	2,70	0,54	171,1	141,2	149,7	12,4
t13n2	119,69	314,79	311,64	289,39	195,10	169,70	191,95	25,40	163,0	141,8	160,4	8,8
t13n2_5	35,72	113,10	127,99	175,98	77,39	140,27	92,27	-62,88	216,7	392,7	258,3	-35,7
t13n3_5	1,87	4,64	4,23	4,20	2,77	2,33	2,36	0,44	148,0	124,2	125,8	10,6
t13n4_5	2,08	4,42	3,97	d. insuf.	2,34	d. insuf.	1,88	d. insuf.	112,1	d. insuf.	90,4	d. insuf.
t14n1	2,42	7,04	6,60	6,26	4,62	3,84	4,18	0,79	190,7	158,3	172,4	12,5
t14n2	48,46	125,70	119,49	112,25	77,24	63,79	71,03	13,45	159,4	131,6	146,6	12,0

Tabela 8.16: Etilbenzeno - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC)	Inverso da Distância Ponderada (IDP)	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos								
			Primeira Ordem (Pol 1)	Segunda Ordem (Pol 2)	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)				
					RMSE	RMSE	RMSE	RMSE	IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC
t1n1													
t1n2													
t1n2_5													
t1n3_5													
t1n4_5	0,20	0,31	0,31	0,10	0,11	-0,10	0,11	0,21	56,0	-50,5	56,0	215,3	
t2n1	3,74	8,24	6,91	1,04	4,50	-2,70	3,17	7,20	120,3	-72,2	84,8	692,3	
t2n2													
t2n2_5													
t2n3_5													
t2n4_5													
t3n1													
t3n2	0,16	0,14	0,11	0,10	-0,02	-0,06	-0,05	0,04	-13,2	-38,6	-31,8	41,4	
t3n2_5													
t3n3_5													
t3n4_5													
t4n1	3,17	8,22	4,35	d.insuf.	5,05	d. Insuf.	1,18	d. insuf.	159,3	d. insuf.	37,3	d. insuf.	
t4n2													
t4n2_5													
t4n3_5													
t4n4_5													
t5n1													
t5n2	32,63	79,30	72,87	70,54	46,68	37,92	40,24	8,76	143,1	116,2	123,3	12,4	
t5n2_5													
t5n3_5	0,17	0,52	0,48	0,46	0,34	0,29	0,31	0,05	194,8	163,4	174,3	11,9	
t5n4_5													
t6n1	1,51	3,64	3,64	3,50	2,14	1,99	2,14	0,15	141,8	132,0	141,7	4,2	
t6n2	9,01	22,00	22,74	21,51	13,00	12,51	13,74	0,49	144,3	138,9	152,5	2,3	
t6n2_5	4,87	1,88	4,46	4,16	-2,98	-0,71	-0,41	-2,28	-61,3	-14,5	-8,5	-54,7	
t6n3_5	0,14	0,36	0,36	0,35	0,22	0,21	0,22	0,01	156,6	150,1	155,3	2,6	
t6n4_5	0,26	0,66	0,64	0,61	0,40	0,35	0,37	0,05	151,4	133,8	143,0	7,5	
t7n1	11,07	28,52	26,24	25,53	17,45	14,46	15,16	2,98	157,6	130,6	136,9	11,7	
t7n2	149,30	117,44	141,45	135,94	-31,87	-13,36	-7,86	-18,50	-21,3	-8,9	-5,3	-13,6	
t7n2_5	2,39	4,72	5,29	4,75	2,33	2,37	2,91	-0,03	97,8	99,2	121,8	-0,7	
t7n3_5	0,69	1,86	2,03	1,79	1,17	1,10	1,33	0,07	169,2	159,3	192,8	3,8	
t7n4_5	0,60	1,53	1,50	1,46	0,94	0,86	0,90	0,08	156,4	143,1	151,1	5,4	
t8n1	0,59	1,90	1,86	1,79	1,31	1,20	1,27	0,12	223,5	203,8	215,6	6,5	
t8n2	26,20	78,70	85,89	78,51	52,50	52,31	59,69	0,19	200,4	199,6	227,8	0,2	
t8n2_5	16,65	55,27	55,82	52,97	38,62	36,32	39,16	2,30	231,9	218,1	235,2	4,3	
t8n3_5	0,65	2,33	2,41	2,18	1,68	1,53	1,76	0,15	259,1	235,8	271,4	7,0	
t8n4_5	0,70	1,87	1,78	1,65	1,16	0,95	1,08	0,21	165,8	135,8	154,2	12,7	
t9n1	36,71	117,71	97,99	89,09	80,99	52,38	61,28	28,61	220,6	142,7	166,9	32,1	
t9n2	41,53	127,90	110,01	106,62	86,36	65,09	68,48	21,27	207,9	156,7	164,9	20,0	
t9n2_5	62,52	168,93	163,19	125,24	106,42	62,72	100,67	43,69	170,2	100,3	161,0	34,9	
t9n3_5	8,73	25,12	22,39	19,80	16,40	11,08	13,66	5,32	187,9	126,9	156,6	26,9	
t9n4_5	1,41	5,12	4,67	3,80	3,72	2,39	3,26	1,32	264,7	170,4	232,1	34,9	
t10n1	3,44	8,40	6,67	6,43	4,97	2,99	3,23	1,98	144,3	86,9	93,9	30,7	
t10n2	577,09	103,88	100,11	95,07	-473,21	-482,02	-476,98	8,81	-82,0	-83,5	-82,7	9,3	
t10n2_5	10,63	27,75	28,13	26,25	17,12	15,62	17,50	1,50	161,0	146,9	164,6	5,7	
t10n3_5	45,66	125,75	109,31	105,10	80,09	59,44	63,64	20,65	175,4	130,2	139,4	19,7	
t10n4_5	2,76	5,66	4,22	3,61	2,90	0,84	1,46	2,05	104,8	30,5	52,7	56,9	
t11n1	1,11	3,95	3,80	3,42	2,83	2,31	2,69	0,52	254,2	207,2	241,0	15,3	
t11n2	31,59	75,91	75,36	93,07	44,32	61,48	43,76	-17,16	140,3	194,6	138,5	-18,4	
t11n2_5	14,38	31,60	50,07	52,13	17,23	37,75	35,69	-20,53	119,8	262,6	248,3	-39,4	
t11n3_5	1,21	3,67	3,62	3,64	2,45	2,43	2,41	0,03	202,5	200,3	198,5	0,7	
t11n4_5	1,76	7,38	7,47	6,92	5,62	5,16	5,72	0,46	320,3	294,2	325,8	6,6	
t13n1													
t13n2	18,267	61,574	67,624	59,912	43,307	41,645	49,357	1,662	237,1	228,0	270,2	2,8	
t13n2_5	8,022	26,062	29,984	26,971	18,040	18,949	21,962	-0,909	224,9	236,2	273,8	-3,4	
t13n3_5	0,428	1,895	2,156	1,879	1,467	1,451	1,727	0,016	342,4	338,6	403,2	0,9	
t13n4_5	0,458	0,349	0,359	0,332	-0,108	-0,126	-0,098	0,017	-23,6	-27,4	-21,4	5,2	
t14n1	0,284	0,349	0,359	0,332	0,066	0,048	0,076	0,017	23,2	17,1	26,8	5,2	
t14n2	10,968	27,098	28,809	25,257	16,130	14,289	17,842	1,841	147,1	130,3	162,7	7,3	
t14n2_5	8,720	13,251	15,305	12,896	4,531	4,176	6,585	0,356	52,0	47,9	75,5	2,8	
t14n3_5	0,953	1,499	1,483	1,394	0,546	0,441	0,530	0,105	57,3	46,3	55,7	7,5	
t14n4_5	0,253	0,800	0,825	0,762	0,548	0,510	0,572	0,038	216,9	201,8	226,5	5,0	

Tabela 8.18: BTEX - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC) RMSE	Inverso da Distância Ponderada (IDP) RMSE	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira Ordem (Pol 1) RMSE	Segunda Ordem (Pol 2) RMSE	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
					IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
t1n1	1,60	3,98	3,17	1,84	2,38	0,24	1,57	2,14	148,9	13,2	98,3	53,7
t1n2	0,54	0,91	0,63	0,68	0,37	0,14	0,09	0,23	68,6	20,3	16,5	25,6
t1n2_5	0,34	0,55	0,39	0,40	0,21	0,06	0,05	0,15	61,1	14,3	15,1	27,6
t1n3_5	0,34	0,50	0,35	0,35	0,16	0,01	0,01	0,15	46,4	2,5	3,6	30,0
t1n4_5	1,21	2,20	1,33	1,07	0,99	-0,14	0,12	1,13	82,1	-12,9	9,8	51,4
t2n1	108,64	227,74	193,32	19,52	119,10	-89,13	84,67	208,22	109,6	-456,7	77,9	91,4
t2n2	4,03	11,26	9,10	7,99	7,23	3,96	5,06	3,27	179,2	49,5	125,6	29,0
t2n2_5	3,53	9,63	7,99	6,90	6,10	3,37	4,47	2,73	173,1	48,9	126,6	28,4
t2n3_5	4,36	12,10	9,91	8,56	7,74	4,20	5,56	3,54	177,7	49,1	127,5	29,3
t2n4_5	5,73	17,09	13,90	10,74	11,36	5,01	8,17	6,35	198,3	46,6	142,6	37,2
t3n1												
t3n2	5,04	18,56	14,45	12,19	13,51	7,15	9,40	6,37	267,9	58,6	186,4	34,3
t3n2_5	2,62	6,33	4,08	5,85	3,72	3,24	1,47	0,48	142,0	55,3	56,1	7,5
t3n3_5	6,79	18,64	15,45	13,34	11,85	6,55	8,66	5,30	174,4	49,1	127,4	28,4
t3n4_5												
t4n1	69,93	187,23	96,10	d. insuf.	117,31	d. insuf.	26,18	d. insuf.	167,8	d. insuf.	37,4	d. insuf.
t4n2	3,35	10,03	8,31	7,64	6,68	4,29	4,96	2,40	199,4	56,1	147,9	23,9
t4n2_5	0,51	1,44	1,21	1,06	0,93	0,56	0,71	0,37	182,3	52,2	138,7	25,8
t4n3_5	4,47	12,11	9,94	8,58	7,65	4,11	5,47	3,54	171,2	47,9	122,5	29,2
t4n4_5	0,62	1,79	1,46	1,14	1,16	0,52	0,84	0,65	186,4	45,3	134,5	36,2
t5n1	4,56	13,68	12,37	11,62	9,12	7,05	7,81	2,06	199,8	60,7	171,1	15,1
t5n2	199,59	481,71	447,74	431,60	282,11	232,01	248,14	50,11	141,3	53,8	124,3	10,4
t5n2_5	43,78	108,10	100,90	97,85	64,32	54,07	57,12	10,25	146,9	55,3	130,5	9,5
t5n3_5	3,79	9,77	9,61	9,09	5,98	5,30	5,82	0,68	158,0	58,3	153,9	7,0
t5n4_5	3,44	8,78	8,46	8,20	5,34	4,76	5,03	0,58	155,3	58,1	146,2	6,6
t6n1	41,74	104,98	104,98	101,68	63,25	59,94	63,25	3,31	151,5	58,9	151,5	3,2
t6n2	243,35	598,59	614,50	584,07	355,24	340,72	371,15	14,52	146,0	58,3	152,5	2,4
t6n2_5	51,23	131,02	119,95	111,80	79,79	60,57	68,72	19,22	155,8	54,2	134,1	14,7
t6n3_5	3,77	9,62	9,53	9,10	5,85	5,34	5,76	0,52	155,3	58,6	152,8	5,4
t6n4_5	6,22	15,63	15,12	14,55	9,41	8,33	8,90	1,08	151,1	57,2	143,0	6,9
t7n1	66,25	170,61	160,00	154,12	104,36	87,88	93,75	16,48	157,5	57,0	141,5	9,7
t7n2	502,09	1212,54	1139,70	1103,56	710,45	601,47	637,61	108,97	141,5	54,5	127,0	9,0
t7n2_5	33,96	93,22	98,62	84,86	59,26	50,90	64,66	8,37	174,5	60,0	190,4	9,0
t7n3_5	4,75	11,80	13,40	10,95	7,05	6,20	8,65	0,85	148,2	56,6	182,0	7,2
t7n4_5	3,87	9,93	9,96	9,56	6,06	5,69	6,09	0,37	156,4	59,5	157,1	3,7
t8n1	24,81	72,27	69,19	66,96	47,46	42,15	44,38	5,31	191,3	63,0	178,9	7,3
t8n2	500,29	1532,76	1676,12	1527,75	1032,47	1027,46	1175,83	5,01	206,4	67,3	235,0	0,3
t8n2_5	325,62	883,63	921,20	862,86	558,00	537,23	595,57	20,77	171,4	62,3	182,9	2,4
t8n3_5	14,45	62,59	58,04	62,01	48,15	47,56	43,59	0,58	333,2	76,7	301,7	0,9
t8n4_5	13,57	39,20	37,02	35,56	25,63	21,99	23,45	3,64	188,9	61,8	172,9	9,3
t9n1	262,72	661,03	517,81	394,59	398,31	131,86	255,09	266,44	151,6	33,4	97,1	40,3
t9n2	621,32	1945,98	1675,63	1637,35	1324,66	1016,04	1054,32	308,62	213,2	62,1	169,7	15,9
t9n2_5	932,83	2464,99	12519,86	1867,78	1532,16	934,95	11587,03	597,21	164,2	50,1	1242,1	24,2
t9n3_5	134,83	382,47	331,13	337,15	247,64	202,32	196,30	45,32	183,7	60,0	145,6	11,8
t9n4_5	16,81	63,77	56,81	54,35	46,96	37,54	40,00	9,42	279,3	69,1	237,9	14,8
t10n1	44,95	109,70	86,59	83,50	64,75	38,55	41,64	26,20	144,1	46,2	92,6	23,9
t10n2	415,20	1454,66	1408,51	1336,04	1039,46	920,84	993,31	118,62	250,4	68,9	239,2	8,2
t10n2_5	128,73	349,97	582,33	310,12	221,24	181,39	453,60	39,85	171,9	58,5	352,4	11,4
t10n3_5	602,87	1660,50	1442,69	1387,32	1057,63	784,45	839,82	273,18	175,4	56,5	139,3	16,5
t10n4_5	33,16	68,02	50,34	44,38	34,85	11,22	17,18	23,64	105,1	25,3	51,8	34,8
t11n1	13,28	38,63	35,05	35,78	25,36	22,51	21,77	2,85	191,0	62,9	164,0	7,4
t11n2	395,31	1010,75	990,73	929,88	615,44	534,57	595,42	80,87	155,7	57,5	150,6	8,0
t11n2_5	165,92	353,07	611,15	429,60	187,15	263,68	445,23	-76,53	112,8	61,4	268,3	-21,7
t11n3_5	13,03	41,50	40,23	42,96	28,46	29,93	27,20	-1,46	218,4	69,7	208,7	-3,5
t11n4_5	19,54	74,17	77,63	72,86	54,63	53,32	58,09	1,32	279,6	73,2	297,3	1,8
t13n1	1,96	6,12	4,88	4,71	4,17	2,76	2,92	1,41	213,1	58,5	149,5	23,0
t13n2	205,55	622,92	666,31	595,52	417,37	389,96	460,76	27,41	203,0	65,5	224,2	4,4
t13n2_5	78,03	255,59	295,63	258,51	177,55	180,48	217,60	-2,92	227,5	69,8	278,8	-1,1
t13n3_5	3,79	13,97	14,34	13,33	10,18	9,54	10,55	0,64	268,6	71,6	278,2	4,6
t13n4_5	3,02	8,29	8,23	7,68	5,26	4,65	5,21	0,61	174,2	60,6	172,4	7,4
t14n1	4,26	12,60	11,89	11,16	8,35	6,91	7,64	1,44	196,2	61,9	179,4	11,4
t14n2	104,17	272,44	280,24	250,51	168,27	146,34	176,07	21,93	161,5	58,4	169,0	8,0
t14n2_5	76,55	118,30	131,21	109,53	41,75	32,98	54,66	8,78	54,5	30,1	71,4	7,4
t14n3_5	6,18	8,28	8,03	7,64	2,10	1,46	1,85	0,64	34,0	19,1	30,0	7,7
t14n4_5	2,26	6,83	7,01	6,44	4,57	4,18	4,74	0,39	201,8	64,8	209,5	5,8

d. insuf. = dados insuficientes

Tabela 8.19: Oxigênio - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC) RMSE	Inverso da Distância Ponderada RMSE	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira Ordem RMSE	Segunda Ordem (Pol 2) RMSE	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
			IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2		
t1n1	0,84	1,90	1,07	0,20	1,05	-0,65	0,22	1,05	125,2	-76,7	26,7	867,3
t1n2	1,53	3,25	1,94	2,75	1,72	1,21	0,41	1,72	112,2	79,3	26,5	18,4
t1n2_5	3,74	7,85	4,67	6,48	4,11	2,74	0,93	4,11	109,8	73,2	24,7	21,1
t1n3_5	0,16	0,87	0,87	4,92	0,71	4,76	0,71	0,71	439,3	2952,3	439,3	-82,3
t1n4_5	4,93	9,20	5,92	0,10	4,27	-4,83	1,00	4,27	86,7	-97,9	20,2	8885,5
t2n1	2,21E-01	0,43	0,24	2,17E-01	0,21	-3,59E-03	0,02	0,21	94,9	-1,6	7,3	98,2
t2n2	0,10	0,39	0,32	0,26	0,29	0,16	0,22	0,13	283,6	153,6	215,7	51,2
t2n2_5	0,10	0,44	0,32	0,30	0,34	0,20	0,22	0,14	342,1	203,1	219,9	45,8
t2n3_5	0,21	0,53	0,43	0,30	0,31	0,09	0,21	0,22	147,2	42,5	100,9	73,5
t2n4_5	0,47	1,09	0,82	0,51	0,61	0,04	0,34	0,57	129,9	8,7	72,8	111,5
t3n1												
t3n2	0,18	0,33	0,28	0,20	0,16	0,02	0,10	0,14	90,5	12,4	57,2	69,5
t3n2_5	0,67	0,21	0,22	0,09	-0,46	-0,58	-0,45	0,13	-68,1	-87,0	-66,9	146,1
t3n3_5	0,07	0,36	0,25	0,22	0,29	0,15	0,18	0,14	402,7	208,3	253,7	63,0
t3n4_5	0,15	0,33	0,28	0,13	0,18	-0,02	0,13	0,20	124,3	-11,4	90,0	153,2
t4n1	0,01	0,30	1,07	d.insuf.	0,29	d.insuf.	1,06	d.insuf.	5049,7	d.insuf.	18367,3	d.insuf.
t4n2	0,06	0,20	0,16	0,14	0,15	0,09	0,11	0,06	263,8	155,8	190,6	42,2
t4n2_5	0,08	0,21	0,17	0,12	0,13	0,04	0,08	0,09	159,2	46,2	100,6	77,3
t4n3_5	0,11	0,24	0,17	0,15	0,14	0,04	0,07	0,10	131,5	40,7	64,4	64,5
t4n4_5	0,09	0,48	0,28	0,19	0,39	0,09	0,19	0,30	419,8	100,4	203,2	159,4
t5n2	0,11	0,22	0,22	0,16	0,11	0,05	0,11	0,07	103,7	40,9	100,2	44,6
t5n2_5	0,06	0,26	0,24	0,22	0,20	0,16	0,18	0,04	311,5	250,4	276,1	17,4
t5n3_5	0,09	0,32	0,34	0,28	0,23	0,19	0,25	0,04	256,2	216,4	280,4	12,6
t5n4_5	0,08	0,30	0,28	0,24	0,21	0,16	0,20	0,06	263,5	194,3	241,2	23,5
t6n1	0,09	0,32	0,27	0,26	0,23	0,18	0,18	0,06	266,3	201,0	209,5	21,7
t6n2	0,03	0,19	0,16	0,16	0,16	0,12	0,13	0,04	515,9	391,9	409,2	25,2
t6n2_5	0,05	0,18	0,14	0,13	0,13	0,08	0,08	0,05	250,1	146,6	158,9	42,0
t6n3_5	0,06	0,23	0,20	0,19	0,16	0,13	0,14	0,04	254,9	195,8	213,9	20,0
t6n4_5	0,05	0,25	0,22	0,21	0,20	0,16	0,17	0,04	376,9	304,4	311,7	17,9
t7n1	0,13	0,35	0,33	0,30	0,22	0,17	0,20	0,05	172,5	132,4	157,2	17,3
t7n2	0,05	0,16	0,14	0,14	0,10	0,08	0,09	0,02	194,9	159,6	160,9	13,6
t7n2_5	0,11	0,28	0,26	0,25	0,17	0,14	0,15	0,03	161,8	133,0	144,4	12,3
t7n3_5	0,16	0,29	0,25	0,22	0,13	0,06	0,09	0,06	80,8	40,8	55,7	28,5
t7n4_5	0,05	0,15	0,14	0,12	0,11	0,08	0,10	0,03	228,3	165,2	206,9	23,8
t8n1	0,08	0,31	0,28	0,27	0,22	0,19	0,20	0,03	269,5	228,1	242,2	12,6
t8n2	0,05	0,08	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03	0,01	72,0	55,4	63,9	10,6
t8n2_5	0,03	0,06	0,07	4,8E-03	0,03	-0,02	0,04	0,06	113,6	-84,0	136,8	1230,9
t8n3_5	0,05	0,10	0,09	0,08	0,05	0,03	0,04	0,02	109,0	63,8	77,8	27,6
t8n4_5	0,09	0,22	0,16	0,16	0,12	0,06	0,07	0,06	130,3	65,1	69,0	39,5
t9n1	0,02	0,10	0,09	0,07	0,09	0,05	0,07	0,04	472,0	261,9	373,6	58,0
t9n2	0,01	0,05	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02	-9,9E-04	296,1	304,3	189,3	-2,0
t9n2_5	0,08	0,28	0,19	0,11	0,20	0,03	0,11	0,17	253,5	39,1	136,0	154,0
t9n3_5	0,02	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	210,4	129,4	134,4	35,3
t9n4_5	0,07	0,22	0,22	0,20	0,15	0,13	0,15	0,02	210,0	179,7	205,8	10,8
t10n1	0,25	0,31	0,24	0,21	0,06	-0,04	-0,02	0,10	22,3	-15,8	-6,3	45,3
t10n2	0,03	0,04	4,9E-02	4,8E-02	0,01	0,02	0,02	-0,01	44,8	63,1	67,8	-11,3
t10n2_5	0,03	0,06	5,8E-02	6,2E-02	0,03	0,03	0,03	-1,7E-03	104,5	110,4	97,6	-2,8
t10n3_5	0,02	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04	-2,8E-03	187,9	205,2	238,6	-5,7
t10n4_5	0,09	0,30	0,22	0,22	0,21	0,13	0,13	0,09	237,5	139,5	142,8	40,9
t11n1	0,12	0,31	0,28	0,27	0,20	0,15	0,16	0,04	168,4	131,6	141,3	15,9
t11n2	0,13	0,11	0,12	0,10	-0,02	-0,03	-0,01	0,01	-16,4	-24,1	-9,0	10,1
t11n2_5	0,05	0,08	0,08	0,07	0,03	0,02	0,03	0,01	57,2	40,4	60,4	11,9
t11n3_5	0,23	0,31	0,28	0,24	0,08	0,01	0,05	0,07	32,9	3,0	19,8	29,0
t11n4_5	0,10	0,19	0,16	0,15	0,10	0,05	0,07	0,04	100,4	55,0	69,9	29,3
t13n1	0,12	1,74	0,26	0,25	1,63	0,13	0,15	1,50	1412,5	115,6	128,2	601,4
t13n2	0,01	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	168,9	153,5	164,0	6,1
t13n2_5	0,02	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,00	134,6	132,0	144,7	1,1
t13n3_5	0,02	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	0,00	84,8	70,6	103,9	8,4
t13n4_5	0,04	0,10	0,10	0,10	0,06	0,06	0,06	0,00	132,6	132,0	132,6	0,2
t14n1	0,19	0,29	0,25	0,25	0,10	0,06	0,07	0,04	54,2	32,8	36,3	16,1
t14n2	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	66,0	61,5	71,0	2,8
t14n2_5	0,03	0,04	0,04	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	17,9	8,6	12,2	8,6
t14n3_5	0,17	0,21	0,19	0,17	0,05	0,00	0,02	0,05	27,9	0,0	11,8	27,9

Tabela 8.20: Íon ferro (II) - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC) RMSE	Inverso da Distância Ponderada (IDP) RMSE	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira	Segunda	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
			Ordem (Pol 1)	Ordem (Pol 2)	IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
			RMSE	RMSE	RMSE	RMSE						
t1n1	0,16	0,29	0,22	0,05	0,13	-0,11	0,05	0,24	76,6	-68,8	32,0	466,8
t1n2	0,05	0,14	1,54	0,02	0,09	-0,04	1,49	0,13	163,0	-72,2	2749,0	846,1
t1n2_5	0,05	0,09	0,05	0,01	0,04	-0,04	0,00	0,08	75,2	-89,0	5,4	1490,8
t1n3_5	0,06	0,13	0,09	0,03	0,07	-0,03	0,03	0,10	127,2	-56,0	60,8	416,5
t1n4_5	0,05	0,18	0,13	0,11	0,13	0,06	0,08	0,08	261,9	108,8	158,6	73,3
t2n1	0,23	0,39	0,24	0,04	0,16	-0,19	0,01	0,36	71,0	-84,1	6,2	978,0
t2n2	0,03	0,15	0,12	0,09	0,12	0,06	0,08	0,06	349,5	169,6	248,2	66,7
t2n2_5	0,06	0,22	0,17	0,15	0,16	0,08	0,11	0,07	245,4	131,2	162,8	49,4
t2n3_5	0,03	0,12	0,09	0,09	0,09	0,05	0,06	0,03	270,7	172,4	182,6	36,1
t2n4_5	0,09	0,20	0,16	0,11	0,12	0,02	0,07	0,09	129,9	24,0	75,7	85,3
t3n1					não coletado							
t3n2	0,13	0,20	0,16	0,14	0,06	0,01	0,03	0,06	49,1	7,1	23,2	39,2
t3n2_5	0,20	0,16	0,15	0,14	-0,04	-0,06	-0,05	0,02	-19,1	-31,2	-25,9	17,5
t3n3_5	0,03	0,13	0,10	0,09	0,10	0,06	0,07	0,04	306,6	172,4	205,6	49,3
t3n4_5	0,05	0,15	0,12	0,10	0,11	0,06	0,08	0,05	230,8	120,1	168,7	50,4
t4n1	0,22	0,54	0,41	2,81E-05	0,32	-0,22	0,19	0,54	145,9	-100,0	87,6	192690,0
t4n2	0,25	0,44	0,38	0,35	0,19	0,09	0,12	0,09	73,3	36,0	47,6	27,4
t4n2_5	0,24	0,44	0,35	0,30	0,20	0,06	0,11	0,14	81,5	24,9	44,3	45,3
t4n3_5	0,05	0,23	0,15	0,14	0,18	0,10	0,10	0,09	409,5	215,2	228,8	61,6
t4n4_5	0,13	0,29	0,25	0,15	0,15	0,02	0,12	0,13	113,1	15,2	86,8	84,9
t5n1	0,22	0,90	0,84	0,79	0,67	0,57	0,61	0,11	300,2	252,8	274,2	13,4
t5n2	0,26	0,71	0,69	0,70	0,45	0,44	0,42	0,01	170,4	164,9	160,2	2,1
t5n2_5	0,13	0,46	4,05	0,41	0,32	0,28	3,91	0,05	247,2	212,9	2977,6	11,0
t5n3_5	0,15	0,53	0,47	0,47	0,38	0,32	0,32	0,06	255,4	213,4	215,1	13,4
t5n4_5	0,11	0,41	0,41	0,35	0,30	0,24	0,30	0,06	270,7	218,0	266,1	16,6
t6n1	0,51	1,52	1,45	1,42	1,00	0,91	0,94	0,09	194,7	176,4	182,4	6,6
t6n2	0,81	2,26	2,28	2,42	1,44	1,61	1,46	-0,17	177,8	198,1	180,2	-6,8
t6n2_5	0,22	0,62	0,56	0,53	0,40	0,30	0,34	0,09	176,5	136,2	150,0	17,1
t6n3_5	0,92	3,91	3,68	3,52	3,00	2,60	2,77	0,40	327,1	283,9	301,9	11,3
t6n4_5	0,30	1,23	0,77	0,69	0,92	0,39	0,46	0,54	303,8	127,5	151,6	77,5
t7n1	0,44	0,88	0,74	0,74	0,44	0,30	0,30	0,14	99,7	67,6	67,6	19,2
t7n2	0,51	1,76	1,80	1,94	1,25	1,43	1,29	-0,18	243,5	278,5	250,4	-9,2
t7n2_5	0,38	1,14	1,14	1,08	0,76	0,70	0,76	0,06	200,1	183,9	199,4	5,7
t7n3_5	0,13	0,35	0,33	0,32	0,23	0,19	0,20	0,04	177,7	149,1	160,6	11,5
t7n4_5	0,07	0,27	0,25	0,24	0,19	0,16	0,18	0,03	260,9	218,4	235,9	13,3
t8n1	0,37	0,94	0,86	0,83	0,56	0,46	0,49	0,10	151,2	123,2	131,7	12,6
t8n2	0,71	1,99	2,12	1,89	1,28	1,18	1,41	0,10	180,7	166,7	198,7	5,3
t8n2_5	0,39	1,14	1,24	1,19	0,75	0,80	0,85	-0,04	192,4	203,6	216,5	-3,7
t8n3_5	0,19	0,42	0,39	0,38	0,23	0,19	0,20	0,04	119,5	100,4	103,3	9,5
t8n4_5	0,10	0,25	0,24	0,23	0,15	0,13	0,14	0,02	146,1	131,0	142,5	6,6
t9n1	0,65	1,96	1,64	1,49	1,31	0,84	0,98	0,47	201,1	129,2	150,8	31,4
t9n2	1,66	7,37	6,12	7,00	5,71	5,34	4,46	0,37	344,5	322,0	268,9	5,3
t9n2_5	0,98	3,80	3,50	3,28	2,82	2,29	2,52	0,53	286,3	232,6	255,9	16,1
t9n3_5	0,13	0,48	0,43	0,33	0,35	0,20	0,30	0,15	267,4	153,4	228,2	45,0
t9n4_5	0,18	0,58	0,41	0,41	0,40	0,23	0,23	0,17	222,4	127,7	128,4	41,6
t10n1	0,45	2,26	1,31	1,20	1,81	0,76	0,87	1,06	406,2	169,6	194,4	87,8
t10n2	0,89	2,11	1,68	1,66	1,22	0,77	0,79	0,45	136,5	86,4	88,2	26,9
t10n2_5	0,35	0,72	0,86	0,62	0,37	0,26	0,51	0,11	104,0	74,0	143,4	17,2
t10n3_5	0,46	1,23	1,20	1,12	0,77	0,67	0,74	0,11	169,0	145,9	161,9	9,4
t10n4_5	0,13	0,34	0,31	0,30	0,21	0,17	0,18	0,04	164,5	133,7	136,3	13,2
t11n1	0,27	1,20	0,92	0,94	0,93	0,67	0,65	0,25	343,9	249,7	241,2	26,9
t11n2	0,44	0,95	0,98	0,89	0,50	0,45	0,54	0,05	112,6	100,8	121,2	5,9
t11n2_5	0,43	0,84	0,90	0,79	0,41	0,36	0,47	0,06	96,2	83,3	110,2	7,1
t11n3_5	0,44	0,86	0,84	0,73	0,42	0,29	0,40	0,13	95,9	66,6	91,2	17,6
t11n4_5	0,31	0,59	0,51	0,45	0,28	0,14	0,20	0,14	90,0	44,6	64,0	31,5
t13n1	0,29	0,19	0,16	0,08	-0,09	-0,21	-0,13	0,12	-32,4	-73,7	-45,2	156,7
t13n2	0,23	0,60	0,51	0,48	0,37	0,25	0,28	0,12	159,8	109,8	121,7	23,8
t13n2_5	0,14	0,26	0,30	0,25	0,13	0,12	0,17	0,01	92,8	85,0	124,3	4,2
t13n3_5	0,17	0,22	0,25	0,23	0,05	0,05	0,08	-4,59E-04	31,3	31,6	46,5	-0,2
t13n4_5	0,06	0,14	0,13	0,13	0,08	0,07	0,07	0,01	140,0	125,2	125,2	6,6
t14n1	0,06	0,16	0,12	0,09	0,09	0,03	0,06	0,07	146,9	41,5	91,5	74,5
t14n2	0,26	0,48	0,47	0,43	0,22	0,17	0,21	0,05	84,9	65,8	80,9	11,5

Tabela 8.21: Acetato - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC)	Inverso da Distância Ponderada (IDP)	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos									
			Primeira Ordem (Pol 1)	Segunda Ordem (Pol 2)	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)					
			RMSE	RMSE	RMSE	RMSE	IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
t8n1	0,07	1,27	0,21	0,20	1,20	0,13	0,14	1,07	1761,0	197,3	210,8	526,0		
t8n2	2,03	5,68	5,91	6,96	3,64	4,92	3,87	-1,28	179,2	242,0	190,4	-18,4		
t8n2_5	1,34	4,08	3,98	3,83	2,74	2,49	2,63	0,25	203,8	185,2	196,2	6,5		
t8n3_5	0,30	1,46	1,34	1,41	1,16	1,11	1,03	0,05	381,8	364,7	339,9	3,7		
t8n4_5	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	214,8	139,1	151,2	31,7		
t9n1	0,09	0,30	0,27	0,22	0,21	0,14	0,19	0,08	249,5	160,9	216,5	34,0		
t9n2	5,32	13,99	12,72	14,75	8,68	9,43	7,40	-0,75	163,2	177,4	139,2	-5,1		
t9n2_5	81,92	91,79	90,34	90,25	9,87	8,33	8,42	1,53	12,0	10,2	10,3	1,7		
t9n3_5	0,41	1,69	1,53	1,54	1,28	1,13	1,12	0,16	313,6	275,3	274,5	10,2		
t9n4_5	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	4,7E-04	2,7E-03	0,02	118,6	3,4	19,2	111,4		
t10n1	dados insuficientes													
t10n2	1,07	4,85	3,14	2,47	3,79	1,41	2,07	2,38	355,5	132,0	194,6	96,4		
t10n2_5	0,23	0,86	0,56	0,05	0,63	-0,18	0,33	0,81	272,2	-79,2	141,1	1685,3		
t10n3_5	0,01	0,01	1,8E-03	0,01	-2,6E-04	-0,01	-0,01	0,01	-1,8	-58,6	-87,1	137,3		
t10n4_5	0,02	0,05	0,02	3,0E-06	0,03	-0,02	0,00	0,05	173,3	-100,0	-3,3	1514653,9		
t11n1	0,12	0,48	0,40	0,40	0,35	0,28	0,28	0,07	281,7	221,7	224,8	18,7		
t11n2	0,46	1,24	1,10	1,04	0,77	0,58	0,64	0,19	167,5	126,2	138,4	18,3		
t11n2_5	0,65	1,27	1,15	1,07	0,62	0,43	0,51	0,19	96,2	66,0	78,0	18,1		
t11n3_5	0,17	0,13	0,14	0,14	-0,04	-0,03	-0,03	-0,02	-25,1	-15,4	-18,5	-11,5		
t11n4_5	0,17	0,19	0,18	0,15	0,02	-0,02	0,01	0,03	10,0	-9,5	3,7	21,6		
t13n1	0,16	0,36	0,36	0,28	0,20	0,13	0,20	0,07	127,3	80,2	128,6	26,1		
t13n2	2,09	2,24	2,24	2,23	0,15	0,14	0,15	0,01	7,2	6,5	7,0	0,7		
t13n2_5	1,98	2,11	2,11	1,38	0,13	-0,61	0,13	0,74	6,7	-30,6	6,4	53,7		
t13n3_5	1,09	1,23	1,18	1,15	0,13	0,06	0,09	0,07	12,2	5,5	8,1	6,3		
t13n4_5	0,16	0,60	0,62	0,62	0,44	0,46	0,46	-0,01	272,1	281,2	284,6	-2,4		
t14n1	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	198,6	155,4	162,2	16,9		
t14n2	0,05	0,15	0,14	0,13	0,10	0,08	0,09	0,01	194,7	166,1	174,2	10,7		
t14n2_5	0,07	0,10	0,10	0,09	0,03	0,03	0,03	0,01	48,3	40,7	49,8	5,4		
t14n3_5	0,05	0,06	0,06	0,05	0,01	9,2E-04	0,01	4,7E-03	10,8	1,8	11,5	8,9		
t14n4_5	0,03	0,04	0,04	0,03	0,01	3,5E-03	0,01	0,01	40,7	12,4	45,0	25,1		

Tabela 8.22: Metano - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC) RMSE	Inverso da Distância Ponderada (IDP) RMSE	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira Ordem (Pol 1) RMSE	Segunda Ordem (Pol 2) RMSE	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
					IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP- MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
t5n1	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	86,8	0,01	0,02	38,3
t5n2	0,18	0,69	0,62	0,60	0,51	0,41	0,43	0,09	275,7	7,60	7,94	15,5
t5n2_5	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,00	150,9	0,04	0,04	12,1
t5n3_5	não detectado											
t5n4_5	não detectado											
t6n1	0,04	0,11	0,09	0,08	0,07	0,04	0,06	0,03	196,0	0,14	0,21	41,7
t6n2	2,8E-02	6,9E-02	6,6E-02	6,4E-02	4,1E-02	3,6E-02	3,8E-02	4,9E-03	147,7	0,10	0,11	7,7
t6n2_5	2,9E-02	7,3E-02	7,1E-02	6,8E-02	4,4E-02	3,9E-02	4,2E-02	4,9E-03	151,8	0,11	0,12	7,3
t6n3_5	não detectado											
t6n4_5	0,00	0,02	0,01	d.insuf.	0,01	d.insuf.	0,01	d.insuf.	404,5	d.insuf.	3,7E-03	d.insuf.
t7n1	0,01	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	4,2E-03	162,3	0,03	0,03	12,3
t7n2	0,03	0,09	0,09	0,07	0,06	0,05	0,06	0,02	246,3	0,12	0,15	22,7
t7n2_5	0,02	0,07	0,05	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03	240,6	0,05	0,07	67,3
t7n3_5	não detectado											
t7n4_5	não detectado											
t8n1	2,40	2,63	2,63	2,61	0,23	0,20	0,23	0,02	9,4	48,57	54,68	1,0
t8n2	0,38	0,86	0,94	0,83	0,48	0,45	0,56	0,03	126,4	17,16	21,31	3,7
t8n2_5	0,33	0,78	0,85	0,80	0,45	0,48	0,52	-0,03	138,5	15,56	16,98	-3,1
t8n3_5	0,03	0,13	0,12	0,12	0,11	0,09	0,09	0,02	370,5	0,25	0,27	13,5
t8n4_5	0,02	0,06	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,01	235,5	0,06	0,06	11,9
t9n1	1,25	3,44	2,77	2,74	2,19	1,49	1,52	0,70	175,5	186,73	189,38	25,5
t9n2	2,78	6,42	6,48	8,18	3,64	5,41	3,70	-1,77	131,0	1501,41	1027,62	-21,6
t9n2_5	4,08	8,41	7,47	6,98	4,34	2,90	3,40	1,44	106,4	1182,14	1384,61	20,6
t9n3_5	0,73	2,91	2,39	2,57	2,18	1,84	1,66	0,33	298,7	134,42	120,88	12,9
t9n4_5	0,03	0,07	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,01	119,0	0,07	0,07	27,2
t10n1	0,25	0,60	0,52	0,53	0,35	0,28	0,27	0,07	138,9	7,02	6,71	13,3
t10n2	0,36	0,83	0,94	0,71	0,47	0,35	0,58	0,12	132,5	12,52	20,78	17,4
t10n2_5	0,50	1,25	1,12	1,07	0,75	0,57	0,62	0,18	149,2	28,40	30,99	17,0
t10n3_5	0,04	0,10	0,08	0,10	0,07	0,06	0,04	0,01	173,7	0,23	0,15	5,7
t10n4_5	0,21	0,29	0,23	0,18	0,08	-0,03	0,02	0,11	38,5	-0,67	0,37	63,6
t11n1	0,33	1,05	0,97	0,96	0,73	0,63	0,64	0,09	222,1	20,79	21,08	9,6
t11n2	1,42	2,30	3,18	1,89	0,88	0,47	1,76	0,41	62,3	66,67	249,64	21,8
t11n2_5	1,23	2,01	2,21	1,75	0,78	0,52	0,98	0,26	62,9	63,73	120,96	14,8
t11n3_5	0,18	0,27	0,27	0,22	0,10	0,04	0,09	0,05	54,1	0,76	1,59	23,9
t11n4_5	0,93	1,26	1,04	0,81	0,34	-0,12	0,11	0,45	36,3	-10,82	10,40	56,0
t13n1	0,11	0,33	0,36	0,34	0,22	0,24	0,25	-0,02	202,2	2,54	2,69	-5,0
t13n2	1,03	2,82	2,95	2,85	1,79	1,82	1,92	-0,03	173,8	187,80	198,28	-1,1
t13n2_5	0,74	2,77	3,30	2,61	2,04	1,87	2,56	0,17	276,7	137,80	188,47	6,3
t13n3_5	0,10	0,29	0,33	0,28	0,19	0,18	0,23	0,01	187,7	1,86	2,31	3,8
t13n4_5	0,11	0,31	0,29	0,26	0,20	0,15	0,18	0,05	183,5	1,63	2,01	19,8
t14n1	0,10	0,21	0,19	0,18	0,11	0,08	0,09	0,03	107,4	0,78	0,87	16,0
t14n2	2,21	2,06	1,89	1,78	-0,15	-0,43	-0,32	0,28	-6,8	-95,74	-69,74	15,9
t14n2_5	2,12	3,13	3,05	2,76	1,01	0,64	0,93	0,37	47,8	135,54	196,76	13,5
t14n3_5	0,06	0,17	0,19	0,17	0,11	0,11	0,13	0,00	181,4	0,66	0,77	0,0
t14n4_5	0,06	0,20	0,20	0,18	0,13	0,12	0,13	0,01	205,8	0,78	0,85	6,6

Tabela 8.23: Íon Hidrogênio - Cálculo comparativo do erro (RMSE)

Variáveis ao longo do tempo	Mínima Curvatura (MC)	Inverso da Distância Ponderada (IDP)	Regressão Polinomial		Comparação entre os métodos							
			Primeira	Segunda	Variação Absoluta				Variação Percentual (%)			
			Ordem (Pol 1)	Ordem (Pol 2)	IDP-MC	Pol 2 - MC	Pol 1 - MC	IDP - Pol 2	(IDP-MC)/MC	(Pol 2 - MC)/MC	(Pol 1 - MC)/MC	(IDP - Pol 2)/Pol 2
			RMSE	RMSE	RMSE	RMSE						
t1n1	5,25E-08	2,79E-07	1,73E-07	1,63E-07	2,27E-07	1,11E-07	1,20E-07	1,16E-07	432,1	210,9	229,5	1,9E-12
t1n2	2,16E-07	5,91E-07	3,24E-07	1,67E-07	3,75E-07	-4,93E-08	1,08E-07	4,24E-07	173,3	-22,8	49,9	7,1E-12
t1n2_5	3,23E-07	4,70E-07	3,04E-07	3,04E-07	1,46E-07	-1,96E-08	-1,97E-08	1,66E-07	45,3	-6,0	-6,1	5,0E-12
t1n3_5	1,38E-07	5,05E-07	2,88E-07	3,44E-07	3,66E-07	2,06E-07	1,50E-07	1,61E-07	265,4	149,1	108,4	5,5E-12
t1n4_5	1,51E-07	4,58E-07	3,49E-07	2,05E-07	3,07E-07	5,45E-08	1,98E-07	2,53E-07	203,6	36,1	131,6	5,2E-12
t2n1	3,24E-07	7,31E-07	4,40E-07	4,63E-07	4,07E-07	1,39E-07	1,16E-07	2,68E-07	125,8	43,0	35,9	1,2E-11
t2n2	1,61E-07	5,17E-07	2,60E-07	1,83E-07	3,56E-07	2,24E-08	9,91E-08	3,34E-07	221,7	13,9	61,6	6,1E-12
t2n2_5	8,04E-07	7,74E-07	5,25E-07	5,03E-07	-2,94E-08	-3,01E-07	-2,79E-07	2,71E-07	-3,7	-37,4	-34,7	1,4E-11
t2n3_5	1,07E-07	3,86E-07	2,98E-07	2,65E-07	2,79E-07	1,58E-07	1,91E-07	1,21E-07	261,4	148,2	178,8	3,2E-12
t2n4_5	1,61E-07	4,89E-07	3,92E-07	2,48E-07	3,28E-07	8,63E-08	2,31E-07	2,41E-07	203,2	53,5	143,2	6,0E-12
t3n1	não avaliado											
t3n2	1,44E-07	2,92E-07	2,02E-07	1,24E-07	1,49E-07	-1,93E-08	5,81E-08	1,68E-07	103,4	-13,4	40,4	2,1E-12
t3n2_5	3,04E-07	6,76E-07	4,83E-07	3,64E-07	6,87E-07	1,45E-07	5,43E-07	3,12E-07	122,7	19,8	59,2	1,1E-11
t3n3_5	1,86E-07	5,13E-07	3,89E-07	3,06E-07	3,27E-07	1,20E-07	2,03E-07	2,06E-07	175,5	64,6	109,0	6,3E-12
t3n4_5	2,03E-07	5,82E-07	4,02E-07	3,44E-07	3,79E-07	1,41E-07	1,99E-07	2,38E-07	186,5	69,4	97,7	8,2E-12
t4n1	5,20E-13	9,69E-07	1,59E-17	d.insuf.	9,69E-07	d.insuf.	-5,20E-13	d.insuf.	1,9E+08	d.insuf.	-100,0	d.insuf.
t4n2	7,40E-07	1,43E-06	9,81E-07	8,84E-07	6,87E-07	1,45E-07	2,41E-07	5,43E-07	92,9	19,5	32,6	4,8E-11
t4n2_5	7,34E-07	1,82E-06	1,45E-06	1,07E-06	1,09E-06	3,39E-07	7,19E-07	7,48E-07	148,2	46,2	97,9	8,0E-11
t4n3_5	2,75E-07	7,05E-07	5,53E-07	3,92E-07	4,30E-07	1,17E-07	2,78E-07	3,13E-07	156,1	42,5	101,0	1,2E-11
t4n4_5	2,69E-07	6,07E-07	5,05E-07	2,53E-07	3,38E-07	-1,54E-08	2,36E-07	3,54E-07	125,9	-5,7	88,0	9,0E-12
t5n1	3,94E-07	1,13E-06	9,97E-07	9,78E-07	7,35E-07	5,84E-07	6,03E-07	1,52E-07	186,6	148,1	153,0	1,6E-11
t5n2	7,11E-07	1,70E-06	1,49E-06	1,46E-06	9,91E-07	7,45E-07	7,79E-07	2,45E-07	139,2	104,8	109,4	3,6E-11
t5n2_5	1,51E-07	6,19E-07	5,05E-07	4,79E-07	4,69E-07	3,29E-07	3,54E-07	1,40E-07	311,4	218,4	235,4	6,7E-12
t5n3_5	1,27E-07	4,38E-07	3,45E-07	2,97E-07	3,11E-07	1,70E-07	2,18E-07	1,41E-07	245,3	134,2	171,7	4,2E-12
t5n4_5	5,05E-07	5,27E-07	4,99E-07	4,71E-07	2,16E-08	-3,39E-08	-6,21E-09	5,55E-08	4,3	-6,7	-1,2	2,6E-12
t6n1	7,04E-08	2,19E-07	1,90E-07	1,85E-07	1,48E-07	1,15E-07	1,20E-07	3,32E-08	210,2	163,1	170,2	6,1E-13
t6n2	1,82E-07	6,62E-07	6,59E-07	5,53E-07	4,79E-07	3,71E-07	4,77E-07	1,09E-07	262,9	203,2	261,5	6,0E-12
t6n2_5	1,62E-07	5,60E-07	4,94E-07	4,71E-07	3,98E-07	3,10E-07	3,32E-07	8,87E-08	246,2	191,4	205,2	4,2E-12
t6n3_5	9,14E-08	3,91E-07	3,32E-07	3,72E-07	3,00E-07	2,81E-07	2,40E-07	1,91E-08	328,2	307,3	262,7	7,1E-13
t6n4_5	6,59E-08	3,00E-07	2,66E-07	2,59E-07	2,34E-07	1,93E-07	2,00E-07	4,11E-08	355,3	292,9	304,0	1,1E-12
t7n1	5,04E-07	2,22E-06	1,90E-06	1,43E-06	1,71E-06	9,31E-07	1,40E-06	7,82E-07	340,1	184,8	278,1	1,1E-10
t7n2	1,56E-06	2,83E-06	2,90E-06	2,82E-06	1,27E-06	1,26E-06	1,34E-06	1,41E-08	81,8	80,9	86,4	4,0E-12
t7n2_5	5,98E-07	1,29E-06	1,34E-06	1,26E-06	6,94E-07	6,60E-07	7,43E-07	3,44E-08	116,0	110,3	124,2	4,3E-12
t7n3_5	6,36E-07	1,25E-06	1,20E-06	1,18E-06	6,09E-07	5,44E-07	6,60E-07	6,56E-08	95,7	85,4	88,0	7,7E-12
t7n4_5	2,21E-07	7,94E-07	7,08E-07	6,72E-07	5,73E-07	4,51E-07	4,87E-07	1,22E-07	259,2	203,9	220,1	8,2E-12
t8n1	5,83E-07	9,54E-07	1,07E-06	7,06E-07	3,72E-07	1,24E-07	4,86E-07	2,48E-07	63,8	21,2	83,5	1,8E-11
t8n2	1,09E-06	2,42E-06	2,85E-06	2,44E-06	1,33E-06	1,35E-06	1,76E-06	-2,28E-08	122,7	124,8	162,3	-5,6E-12
t8n2_5	8,65E-07	2,33E-06	2,76E-06	2,34E-06	1,47E-06	1,48E-06	1,90E-06	-9,95E-09	169,9	171,1	219,4	-2,3E-12
t8n3_5	3,51E-07	5,92E-07	6,81E-07	5,64E-07	2,41E-07	2,13E-07	3,31E-07	2,78E-08	68,7	60,7	94,2	1,6E-12
t8n4_5	1,87E-07	3,53E-07	4,38E-07	2,86E-07	1,66E-07	9,91E-08	2,51E-07	6,66E-08	88,5	53,0	133,9	1,9E-12
t9n1	1,53E-07	6,62E-07	5,55E-07	3,68E-07	5,09E-07	2,15E-07	4,02E-07	2,94E-07	332,5	140,2	262,5	1,1E-11
t9n2	9,94E-07	1,90E-06	1,75E-06	1,70E-06	9,05E-07	7,10E-07	7,61E-07	1,95E-07	91,1	71,4	76,5	3,3E-11
t9n2_5	7,41E-07	2,21E-06	1,94E-06	1,87E-06	1,47E-06	1,13E-06	1,20E-06	3,46E-07	198,7	152,0	161,6	6,5E-11
t9n3_5	1,12E-07	4,57E-07	3,93E-07	3,13E-07	3,45E-07	2,01E-07	2,81E-07	1,44E-07	308,2	179,7	251,0	4,5E-12
t9n4_5	1,42E-07	3,11E-07	2,40E-07	1,98E-07	1,70E-07	5,67E-08	9,80E-08	1,13E-07	119,7	40,0	69,2	2,2E-12
t10n1	1,50E-06	1,88E-06	2,02E-06	1,34E-06	3,86E-07	-1,55E-07	5,23E-07	5,40E-07	25,7	-10,3	34,9	7,3E-11
t10n2	7,55E-07	2,67E-06	3,06E-06	2,85E-06	1,91E-06	2,10E-06	2,31E-06	-1,83E-07	253,6	277,8	306,1	-5,2E-11
t10n2_5	9,00E-07	2,71E-06	3,68E-06	2,96E-06	1,81E-06	2,06E-06	2,78E-06	-2,53E-07	200,6	228,6	308,6	-7,5E-11
t10n3_5	1,80E-06	5,82E-06	5,82E-06	4,20E-06	4,03E-06	2,40E-06	4,03E-06	1,62E-06	224,0	133,7	224,0	6,8E-10
t10n4_5	2,00E-06	6,05E-06	5,36E-06	5,07E-06	4,05E-06	3,07E-06	3,36E-06	9,82E-07	202,8	153,7	168,0	5,0E-10
t11n1	4,05E-07	1,13E-06	1,19E-06	1,17E-06	7,27E-07	7,67E-07	7,90E-07	-4,01E-08	179,4	189,3	195,0	-4,7E-12
t11n2	9,12E-07	1,45E-06	1,38E-06	1,33E-06	5,39E-07	4,21E-07	4,65E-07	1,18E-07	59,1	46,2	51,0	1,6E-11
t11n2_5	6,23E-07	1,24E-06	1,20E-06	1,18E-06	6,17E-07	5,56E-07	5,72E-07	6,09E-08	99,1	89,3	91,9	7,2E-12
t11n3_5	6,24E-07	1,22E-06	1,12E-06	1,11E-06	6,00E-07	4,86E-07	4,97E-07	1,13E-07	96,1	77,9	79,7	1,3E-11
t11n4_5	7,43E-07	1,33E-06	1,05E-06	1,03E-06	5,84E-07	2,84E-07	3,06E-07	3,00E-07	78,5	38,2	41,2	3,1E-11
t13n1	5,68E-07	1,49E-06	1,41E-06	1,29E-06	9,24E-07	7,24E-07	8,39E-07	2,00E-07	162,8	127,5	147,8	2,6E-11
t13n2	3,49E-07	7,80E-07	7,98E-07	7,72E-07	4,31E-07	4,23E-07	4,49E-07	7,52E-09	123,4	121,2	128,7	5,8E-13
t13n2_5	3,33E-07	9,36E-07	8,74E-07	8,57E-07	6,04E-07	5,25E-07	5,42E-07	7,92E-08	181,5	157,7	162,8	6,8E-12
t13n3_5	3,37E-07	7,20E-07	6,72E-07	6,72E-07	3,84E-07	3,35E-07	3,35E-07	4,83E-08	114,0	99,6	99,6	3,2E-12
t13n4_5	4,29E-07	1,37E-06	1,18E-06	1,14E-06	9,41E-07	7,11E-07	7,52E-07	2,29E-07	219,3	165,8	175,2	2,6E-11
t14n1	6,95E-07	1,97E-06	2,16E-06	2,04E-06	1,27E-06	1,34E-06	1,46E-06	-6,59E-08	183,4	192,9	210,6	-1,3E-11
t14n2	5,70E-07	9,80E-07	9,80E-07	9,36E-07	4,10E-07	3,66E-07	4,11E-07	4,39E-08	72,0	64,3	72,1	4,1E-12
t14n2_5	3,73E-07	7,06E-07	6,80E-07	6,61E-07	3,34E-07	2,88E-07	3,07E-07	4,52E-08	89,5	77,4	82,4	3,0E-12
t14n3_5	6,00E-07	1,09E-06	1,02E-06	9,79E-07	4,92E-07	3,79E-07	4,23E-07	1,14E-07	82,0	63,1	70,4	1,1E-11
t14n4_5	3,80E-07	4,61E-07	5,07E-07	4,42E-07	8,10E-08	6,22E-08	1,28E-07	1,88E-08	21,3	16,4	33,7	8,3E-13

d.insuf.=dados insuficientes

Tabela 8.24: Parâmetros Variográficos para o Brometo

Brometo	Nível de corte mg/L	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t7n2cd50	0,1	gaussiano	0,059	0,264	6,734	$8,82 \times 10^{-4}$
t8n2cd50	0,65	gaussiano	0,024	0,258	5,499	$9,74 \times 10^{-4}$
t11n2	1	exponencial	0,024	0,195	5,92	$2,5 \times 10^{-3}$
t13n2	1	exponencial	0,03	0,213	3,72	$4,43 \times 10^{-3}$
t14	1	esférico	0	0,240	4,64	$2,06 \times 10^{-3}$

Tabela 8.25: Parâmetros Variográficos para o Etanol

Etanol	Nível de corte mg/L	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	100	gaussiano	0,0028	0,0388	3,96	$9,60 \times 10^{-4}$
t6n2	100	esférico	0,0098	0,0693	3,33	$6,81 \times 10^{-4}$
t7n2	100	esférico	0,032	0,2	5,346	$2,2 \times 10^{-2}$
t7n2	1000	esférico	0	0,152	3,76	$5,36 \times 10^{-3}$
t8n2	100	esférico	0,004	0,2	4,08	$7,9 \times 10^{-3}$
t8n2	1000	esférico	0,0014	0,07	2,772	$4,734 \times 10^{-2}$

Tabela 8.26: Parâmetros Variográficos para os BTEX

BTEX	Nível de corte $\mu\text{g/L}$	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	100	esférico	0,02	0,1	4,757	$1,65 \times 10^{-2}$
t6n2	100	gaussiano	0,027	0,3	0,6	$1,56 \times 10^{-3}$
t7n2	100	gaussiano	0,039	0,3	7,425	$6,43 \times 10^{-3}$
t7n2	1000	esférico	0,038	0,2	6,106	$5,25 \times 10^{-3}$
t8n2	100	gaussiano	0,063	0,3	9,9	$2,07 \times 10^{-2}$
t8n2	1000	gaussiano	0	0,294	7,029	$3,11 \times 10^{-3}$
t9n2	100	gaussiano	0,054	0,3	9,2	$5,79 \times 10^{-2}$
t9n2	1000	esférico	0	0,237	2,844	$5,9 \times 10^{-3}$
t10n2	100	gaussiano	0	0,246	6,668	$1,37 \times 10^{-2}$
t11n2	100	gaussiano	0,045	0,258	13	$2,83 \times 10^{-2}$
t13n2	100	esférico	0,036	0,196	6,5	$6,08 \times 10^{-3}$
t14n2	100	esférico	0	0,142	4,45	$2,23 \times 10^{-3}$
t14n2	1000	esférico	0	0,146	4,575	$6,34 \times 10^{-4}$

Tabela 8.27: Parâmetros Variográficos para o Benzeno

Benzeno	Nível de corte $\mu\text{g/L}$	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t8n2	5	esférico	0	0,3	11,68	$8,78 \times 10^{-2}$
t9n2	5	esférico	0,0114	0,06	12,8	$1,21 \times 10^{-1}$
t10n2	5	esférico	0,006	0,219	4	$9,20 \times 10^{-3}$
t14n2	5	esférico	0	0,246	8,64	$8,27 \times 10^{-5}$

Tabela 8.28: Parâmetros Variográficos para o Oxigênio Dissolvido

OD	Nível de corte mg/L	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	3	esférico	0	0,182	5,4	$2,20 \times 10^{-5}$
t6n2	3	gaussiano	0,003	0,3	8,76	$3,20 \times 10^{-2}$
t7n2	3	esférico	0	0,1199	3,84	$7,16 \times 10^{-3}$
t8n2	3	gaussiano	0	0,0315	7,92	$1,83 \times 10^{-3}$
t8n2	1	esférico	0,02	0,05	4,514	$4,25 \times 10^{-3}$
t9n2	1	exponencial	0	0,249	9,48	$9,35 \times 10^{-4}$
t10n2	1	esférico	0,006	0,124	3,52	$2,17 \times 10^{-2}$
t11n2	1	esférico	0,059	0,216	6,15	$4,5 \times 10^{-3}$
t13n2	1	esférico	0,057	0,207	4,929	$7,9 \times 10^{-3}$
t11n2	0,5	gaussiano	0,02	0,06	11,39	$2,33 \times 10^{-2}$
t13n2	0,5	esférico	0	0,0285	2,16	$6,27 \times 10^{-3}$
t14n2	0,5	esférico	0	0,116	3,24	$1,99 \times 10^{-3}$

Tabela 8.29: Parâmetros Variográficos para o Íon Ferro (II)

Ferro	Nível de corte mg/L	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	10	esférico	0,002	0,2	5,445	$8,54 \times 10^{-4}$
t6n2	10	esférico	0	0,228	5,44	$2,39 \times 10^{-3}$
t7n2	5	esférico	0,033	0,24	6,48	$2,1 \times 10^{-3}$
t7n2	10	esférico	0,012	0,201	5,27	$2,3 \times 10^{-2}$
t8n2	5	exponencial	0,054	0,21	3,95	$1,015 \times 10^{-2}$
t8n2	10	esférico	0,03	0,2	7,14	$2,5 \times 10^{-2}$
t9n2	10	gaussiano	0,027	0,3	8,88	$4,7 \times 10^{-2}$
t10n2	10	exponencial	0,024	0,243	3,24	$2,30 \times 10^{-2}$
t11n2	10	gaussiano	0,042	0,242	4,79	$2,19 \times 10^{-2}$
t13n2	10	gaussiano	0,005	0,05	20,37	$6,9 \times 10^{-1}$
t14n2	10	esférico	0,0075	0,03	4,02	$1,29 \times 10^{-5}$

Tabela 8.30: Parâmetros Variográficos para o Acetato

Acetato	Nível de corte mg/L	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t8n2	3	esférico	0	0,258	8,16	$2,29 \times 10^{-3}$
t9n2	3	esférico	0	0,252	3,339	$1,315 \times 10^{-2}$
t10n2	3	esférico	0	0,16	4,235	$7,13 \times 10^{-4}$
t11n2	3	esférico	0	0,09	2,1	$1,69 \times 10^{-2}$
t11n2cd50	0,46	esférico	0	0,258	4	$2,19 \times 10^{-3}$
t13n2	3	esférico	0,002	0,148	10,4	$2,61 \times 10^{-2}$
t14n2	3	esférico	0,008	0,05	3,24	$2,62 \times 10^{-3}$

Tabela 8.31: Parâmetros Variográficos para o Metano

Metano	Nível de corte mg/L	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	2	esférico	0,0098	0,07	4,77	$6,04 \times 10^{-3}$
t6n2	2	esférico	0	0,0376	3,24	$2,47 \times 10^{-4}$
t7n2	1	exponencial	0,064	0,4	3,4	$2,175 \times 10^{-2}$
t8n2cd25	0,63	expoencial	0,028	0,2	13,23	$6,68 \times 10^{-2}$
t8n2	2	gaussiano	0,003	0,279	5,056	$9,47 \times 10^{-3}$
t9n2	2	esférico	0,016	0,2	8,76	$8,316 \times 10^{-3}$
t10n2	2	esférico	0	0,243	2,5	$2,23 \times 10^{-3}$
t11n2	2	esférico	0	0,234	2,52	$1,08 \times 10^{-3}$
t13n2	2	esférico	0,002	0,2	4,89	$1,76 \times 10^{-3}$
t14n2	2	esférico	0	0,184	5,24	$1,33 \times 10^{-3}$

Tabela 8.32: Parâmetros Variográficos para o Potencial de oxidação-redução

EH	Nível de corte mV	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	0	esférico	0,0049	0,07	4,047	$2,78 \times 10^{-2}$
t6n2	0	esférico	0,0091	0,07	4,257	$8,06 \times 10^{-2}$
t7n2	0	exponencial	0,012	0,162	6,231	$3,06 \times 10^{-2}$
t8n2	0	esférico	0,026	0,108	6,32	$3,75 \times 10^{-2}$
t9n2	0	linear	0,0144	0,2	8	$1,01 \times 10^{-2}$
t10n2	0	gaussiano	0,032	0,1	7,44	$1,13 \times 10^{-1}$
t11n2	0	esférico	0	0,04	3,09	$4,12 \times 10^{-3}$
t11n2	-100	exponencial	0,003	0,264	6,04	$9,50 \times 10^{-3}$
t13n2	0	exponencial	0	0,243	13,86	$7,81 \times 10^{-3}$
t13n2	-100	exponencial	0,001	0,05	4,06	$4,65 \times 10^{-2}$
t14n2	-100	esférico	0,003	0,159	6,6	$2,01 \times 10^{-2}$

Tabela 8.33: Parâmetros Variográficos para o pH

PH	Nível de corte	Modelo	Co	C	a	Ajuste
t5n2	4.5	esférico	0	0,038	2,673	$6,5 \times 10^{-4}$
t6n2	4.5	todos os valores são superiores a 4.5				
t7n2	4.5	esférico	0,008	0,2	4,1	$3,95 \times 10^{-2}$
t8n2	4.5	esférico	0,04	0,144	5,89	$1,66 \times 10^{-2}$
t9n2	4.5	esférico	0	0,219	4,16	$1,05 \times 10^{-2}$
t10n2	4.5	esférico	0,03	0,3	11,52	$2,08 \times 10^{-2}$
t11n2	4.5	exponencial	0	0,1179	8,9	$5,97 \times 10^{-3}$
t13n2	4.7	esférico	0	0,192	3,76	$5,8 \times 10^{-3}$
t14n2	4.7	esférico	0	0,27	3,23	$8,0 \times 10^{-3}$

Tabela 8.34: Massa (gramas) do Brometo ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	0,20	0,12	0,17	0,15	0,08	0,73
t2	1	4,94	0,76	0,51	9,00	0,00	15,21
t3	3	n.a.	1,41	0,53	1,12	0,00	3,06
t4	5	15,79	7,81	0,87	0,47	0,00	24,94
t5	8	29,72	15,38	2,39	0,56	0,00	48,45
t6	10	10,65	47,15	2,14	0,54	0,46	60,93
t7	16	1,25	202,33	28,80	1,10	1,14	234,61
t8	23	70,62	287,53	213,75	3,97	3,62	579,49
t9	32	29,63	248,67	216,15	66,71	70,09	631,25
t10	37	77,40	74,06	59,46	5,68	2,42	219,02
t11	46	50,62	91,39	92,62	11,42	5,80	251,85
t13	68	31,54	35,49	50,94	10,34	2,07	144,16
t14	79	42,91	49,27	31,09	11,91	3,95	125,35

n.a.=não avaliado

Tabela 8.35: Massa (gramas) do Etanol ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total	massa total corrigida pelo traçador
t1	0,5	não detectado						
t2	1	1015,85	3,60	3,95	6,23	0,00	1029,63	1095,35
t3	3	d. insuf.	9,44	3,95	3,43	4,63	21,44	22,81
t4	5	261,05	1707,60	2,96	7,00	0,00	1978,61	2104,91
t5	8	3,93	1248,61	499,35	0,00	0,00	1751,89	1863,72
t6	10	1386,03	2421,66	54,53	211,44	2416,81	6490,46	6904,74
t7	16	1430,43	7285,69	2570,80	114,75	573,76	11975,43	12739,82
t8	23	4,06	5863,49	2894,89	35,75	0,00	8798,18	9359,77
t9	32	0,00	79,26	0,00	0,00	0,00	79,26	84,32
t10	37	0,00	2,57	0,30	4,36	0,00	7,23	7,69
t11	46	0,00	0,23	10,24	0,00	10,47	10,47	11,14

d. insuf. = dados insuficientes

Tabela 8.36: Massa (gramas) do Benzeno ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
t2	1	0,01	0,13	0,09	0,13	0,12	0,49
t3	3	d. insuf.	0,12	0,12	0,18	d.insuf.	0,42
t4	5	4,34	0,26	0,00	0,22	0,00	4,81
t5	8	0,43	10,60	1,80	0,15	0,09	13,08
t6	10	2,20	16,46	3,59	0,11	0,20	22,55
t7	16	3,03	8,82	3,11	0,35	0,12	15,44
t8	23	0,86	59,16	25,73	0,83	0,16	86,74
t9	32	13,82	29,63	42,47	8,41	0,96	95,29
t10	37	2,15	21,56	10,59	0,83	0,37	35,51
t11	46	0,59	10,06	7,87	0,85	0,16	19,53
t13	68	0,00	2,69	1,70	0,14	0,00	4,53
t14	79	0,07	2,05	1,12	0,09	0,01	3,35

n.a. = não avaliado

Tabela 8.37: Massa (gramas) do Tolueno ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	0,11	0,01	0,01	0,01	0,00	0,14
t2	1	12,06	0,21	0,19	0,24	0,24	12,95
t3	3	d. insuf.	0,45	0,12	0,38	d. insuf.	0,95
t4	5	5,70	0,32	0,08	0,39	0,05	6,54
t5	8	0,30	5,23	1,76	0,29	0,24	7,82
t6	10	2,64	19,90	4,05	0,36	0,44	27,39
t7	16	3,93	10,71	2,87	0,49	0,23	18,24
t8	23	2,52	125,17	57,77	3,05	1,41	189,93
t9	32	52,05	68,58	152,78	17,12	3,15	293,69
t10	37	2,21	84,30	33,17	80,03	2,61	202,32
t11	46	1,61	49,55	28,04	1,86	2,24	83,30
t13	68	0,34	25,43	13,47	0,25	0,26	39,75
t14	79	0,58	9,05	4,19	0,31	0,17	14,30

d. insuf.= dados insuficientes

Tabela 8.38: Massa (gramas) do Etilbenzeno ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	0,003	0,00	0,00	0,00	0,00	0,003
t2	1	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97
t3	3	d.insuf.	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
t4	5	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52
t5	8	0,00	3,20	0,34	0,02	0,00	3,55
t6	10	0,00	1,67	0,32	0,03	0,04	4,25
t7	16	0,00	2,31	0,65	0,14	0,09	4,56
t8	23	0,00	12,20	7,17	0,28	0,13	21,62
t9	32	7,58	11,87	19,78	2,41	3,17	44,81
t10	37	0,77	9,60	6,45	12,09	0,43	29,35
t11	46	0,41	10,61	6,28	0,78	0,63	18,72
t13	68	0,00	7,63	3,59	0,11	0,02	11,35
t14	79	0,09	2,95	1,61	0,20	0,06	4,92

d. insuf.=dados insuficientes

Tabela 8.39: Massa (gramas) dos Xilenos ao longo do tempo para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
t2	1	5,83	0,07	0,08	0,06	0,07	6,11
t3	3	d. insuf.	0,12	0,05	0,11	d. insuf.	0,29
t4	5	1,97	0,01	0,00	0,09	0,00	2,07
t5	8	0,00	2,00	0,55	0,13	0,11	2,78
t6	10	0,13	7,75	1,67	0,21	0,24	10,01
t7	16	1,33	3,29	1,15	0,39	0,21	6,36
t8	23	2,35	45,74	23,82	1,25	0,55	73,71
t9	32	28,74	47,32	79,66	10,09	1,98	167,79
t10	37	1,54	51,84	27,16	49,91	1,87	132,32
t11	46	1,36	42,44	24,73	2,45	2,50	73,48
t13	68	0,03	32,74	15,13	0,44	0,32	48,66
t14	79	0,34	12,79	6,27	0,57	0,27	20,25

d. insuf. = dados insuficientes

Tabela 8.40: Massa (gramas) ao longo do tempo dos BTEX para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	0,13	0,01	0,01	0,01	0,02	0,18
t2	1	18,87	0,41	0,37	0,43	0,43	20,51
t3	3	d. insuf.	0,70	0,29	0,67	d.insuf.	1,67
t4	5	12,53	0,59	0,08	0,70	0,05	13,94
t5	8	0,73	21,03	4,46	0,58	0,44	27,24
t6	10	4,97	45,78	9,62	0,71	0,92	64,20
t7	16	8,29	25,13	7,79	1,38	0,64	44,58
t8	23	5,74	242,27	114,49	5,41	2,25	372,00
t9	32	102,20	157,40	294,69	38,03	9,27	601,58
t10	37	6,68	167,30	77,37	142,87	5,28	399,50
t11	46	3,97	112,66	66,93	5,94	5,53	195,03
t13	68	0,37	68,49	33,89	0,94	0,60	104,29
t14	79	1,08	26,85	13,20	1,18	0,51	42,81

d. insuf. = dados insuficientes

Tabela 8.41: Massa (gramas) ao longo do tempo do Oxigênio para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total
t1	0,5	10,37	527,30	484,93	21,05	16,58	1060,24
t2	1	87,50	105,09	88,09	124,00	126,59	531,26
t3	3	d.insuf.	39,52	42,29	66,49	56,29	204,59
t4	5	d.insuf.	63,32	48,65	73,40	d.insuf.	185,37
t5	8	81,36	90,36	84,23	109,35	124,72	490,01
t6	10	74,45	55,10	62,45	67,12	60,06	319,18
t7	16	74,45	63,90	77,26	98,44	79,04	393,08
t8	23	110,81	87,19	70,19	84,74	109,29	462,22
t9	32	54,39	53,61	153,90	25,70	45,83	333,43
t10	37	68,31	59,89	59,13	82,56	92,04	361,93
t11	46	128,15	39,86	39,09	71,59	87,67	366,35
t13	68	88,31	39,42	34,50	48,80	75,25	286,28
t14	79	126,60	200,68	14,56	35,37	15,75	392,97

d.insuf.= dados insuficientes

Tabela 8.42: Massa (gramas) ao longo do tempo do Íon ferro (II) para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	massa nível n_1	massa nível n_2	massa nível n2_5	massa nível 3_5	massa nível 4_5	massa total	massa total corrigida pelo traçador
t1	0,5	6,27	4,65	4,26	4,88	7,60	27,66	29,43
t2	1	50,81	28,23	19,94	27,53	21,29	147,80	157,24
t3	3	d.insuf.	28,48	24,18	24,12	17,51	94,29	100,31
t4	5	103,50	174,45	63,20	64,14	51,05	456,34	485,46
t5	8	167,52	136,50	92,87	98,48	86,92	582,28	619,45
t6	10	138,61	234,13	92,76	231,87	128,11	825,47	878,16
t7	16	285,70	337,59	138,56	91,84	80,60	934,29	993,93
t8	23	233,54	496,44	229,27	133,72	115,84	1208,81	1285,97
t9	32	200,55	881,43	955,49	174,73	426,18	2638,37	2806,78
t10	37	594,46	634,22	280,14	315,86	78,22	1902,90	2024,37
t11	46	198,08	477,54	330,21	277,36	165,17	1448,36	1540,81
t13	68	42,60	288,36	166,64	72,88	56,47	626,97	666,99
t14	79	27,45	199,07	187,26	119,10	67,22	600,11	638,41

d.insuf.= dados insuficientes

Tabela 8.43: Massa (gramas) ao longo do tempo do Acetato para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	nível n_1	nível n_2	nível n2_5	nível 3_5	nível 4_5	massa total	massa total corrigida pelo traçador
t1	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t2	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t3	3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t4	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t5	8	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t6	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t7	16	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t8	23	5,02	23,72	16,37	16,37	2,58	64,06	68,00
t9	32	35,86	1736,81	1344,57	144,83	8,63	3270,70	3471,72
t10	37	38,60	369,72	32,14	32,14	5,89	478,48	507,89
t11	46	45,14	103,70	107,52	35,77	30,58	322,72	342,55
t13	68	83,09	82,68	71,06	64,18	71,04	372,05	394,91
t14	79	4,36	24,08	28,74	25,80	10,37	93,34	99,08

n.a.= não avaliado

Tabela 8.44: Massa (gramas) ao longo do tempo do Metano para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	nível n_1	nível n_2	nível n2_5	nível 3_5	nível 4_5	total
t1	0,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t2	1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t3	3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t4	5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
t5	8	2,44	29,60	1,52	0,00	0,00	33,57
t6	10	9,93	3,94	4,51	0,00	1,13	19,50
t7	16	2,16	7,35	1,79	0,00	0,00	11,29
t8	23	29,40	201,26	157,75	6,02	3,79	398,23
t9	32	260,95	1381,65	1092,27	429,54	15,98	3180,39
t10	37	68,89	186,32	226,87	20,15	20,70	522,92
t11	46	78,18	486,60	453,69	37,65	72,13	1128,26
t13	68	26,73	291,93	398,19	35,51	38,93	791,29
t14	79	5,87	102,78	182,24	13,63	13,63	325,79

n.a. = não avaliado

Tabela 8.45: Massa (gramas) ao longo do tempo do íon (H^+) para os 5 níveis de profundidade

Coleta	tempo (mês)	nível n_1	nível n_2	nível n2_5	nível 3_5	nível 4_5	total	massa total corrigida pelo traçador
t1	0,5	0,01	0,07	0,04	0,02	0,02	0,14	0,15
t2	1	0,06	0,03	0,04	0,15	0,09	0,35	0,37
t3	3	n.a.	0,02	0,03	0,12	0,10	0,27	0,28
t4	5	0,16	0,06	0,08	0,19	0,19	0,65	0,69
t5	8	0,12	0,23	0,18	0,19	0,12	0,85	0,90
t6	10	0,04	0,17	0,14	0,14	0,10	0,59	0,62
t7	16	0,11	0,76	0,48	0,49	0,38	2,23	2,36
t8	23	0,28	0,93	0,72	0,49	0,41	2,83	3,00
t9	32	0,10	0,65	0,50	0,34	0,12	1,71	1,81
t10	37	0,58	1,11	1,10	1,13	0,98	4,90	5,20
t11	46	0,66	0,85	0,62	0,51	0,42	3,06	3,25
t13	68	0,29	0,44	0,47	0,51	0,39	2,10	2,23
t14	79	0,59	0,70	0,64	0,80	0,66	3,39	3,60

n.a.=não avaliado