

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA ANALÍTICA

Lilian Maria Mazzuco

**ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS COM
ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis, março de 2004.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Dr. Henry X. Corseuil pelo apoio, paciência, e orientação.

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

Aos colegas do REMAS, pela colaboração na parte laboratorial e pelo apoio e amizade.

Ao CENPES/PETROBRAS, pelo apoio financeiro ao projeto, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

A CNPQ pela concessão da bolsa.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pelo espaço físico cedido.

Ao Programa de Pós-Graduação de Química, pelos primeiros meses de bolsa concedida e pelo esforço inesgotável para que todos os alunos da Pós-Graduação fossem contemplados com bolsa.

A todas as pessoas que me ajudaram para a realização deste trabalho (pais, irmãos, namorado, amigos).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
SUMÁRIO	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRAT	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
1. Introdução	12
1.1 Importância da Pesquisa	12
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 Objetivo Geral.....	15
1.2.2 Objetivos Específicos:	15
2. Revisão Bibliográfica	16
2.1 Características do Contaminante	16
2.2 Características dos HPA	17
2.3 Características dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos.....	19
2.4 Legislação Vigente para os Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Policíclicoaromáticos.....	21
2.5 Transporte e Destino de Solutos Orgânicos em Água Subterrânea.....	22
2.6 Biodegradação.....	23
2.6.1 Degradação Aeróbica.....	25
2.6.2 Desnitrificação.....	26
2.6.3 Ferro Redução	27
2.6.4 Sulfato Redução.....	27
2.6.5 Metanogênese.....	28
2.7 Determinação da Cinética de Biodegradação.....	28
2.8 Partição dos Hidrocarbonetos Aromáticos (Lei de Raoult)	29
3 Materiais e Métodos	32
3.1 Localização da Área de Estudo e Características do Terreno	32
3.2 Contaminação e Monitoramento da Área em Estudo.....	33
3.3 Caracterização Hidrogeológica da Área Contaminada de Diesel	34
3.4 Coleta das Amostras	36
3.5 Análises de Hidrocarbonetos.....	37
3.6 Procedimentos analíticos	37
3.6.1 Hidrocarbonetos monoaromáticos.....	37
3.6.2 Hidrocarbonetos Policíclicoaromáticos (HPA).....	39
3.6.3 Ânions – brometo, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e acetato.....	39
3.6.4 Ferro (II) e sulfeto.....	40
3.6.5 Alcalinidade e acidez.....	40
4 Resultados e Discussões	41
4.1 Caracterização da Água Subterrânea e do Solo	41
4.2 Perfil da Concentração de Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Policíclicoaromáticos (BTEX e HPA)	43

4.3 Perfil de Concentração dos Receptores Terminais de Elétrons (TEAP), pH e Potencial de Oxidorredução (Orp), na Fonte de Contaminação.....	49
4.4 Cálculo da Cinética de Atenuação	54
4.5 Capacidade Assimilativa	58
5. Conclusão.....	66
6. Referências Bibliográficas.....	68
APÊNDICE.....	73
ANEXO A	79
ANEXO B.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação das estruturas dos 16 HPA prioritários segundo a EPA e de dois de seus alquilados: metilnaftaleno e dimetilnaftaleno.	18
Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de formação de adutos entre HPA e DNA através do mecanismo por formação diol-epóxidos.	19
Figura 3: Representação da estrutura dos BTEX.....	20
Figura 4: Potencial de oxirredução para vários receptores de elétrons (Modificada de STUMM e MORGAN, 1981).....	25
Figura 5: Representação esquemática da degradação aeróbica do benzeno.....	26
Figura 6: Representação esquemática da degradação anaeróbica via ferro redução do tolueno. ...	27
Figura 7: Vista da área experimental.....	32
Figura 8: Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e direção de fluxo.....	33
Figura 9: Alteração da direção preferencial do fluxo da água subterrânea.....	34
Figura 10: Variações diárias na direção do fluxo da água subterrânea no período de maio/2001 a abril/2002.....	35
Figura 11: Ilustração da coleta das amostras de água subterrânea para compostos orgânicos ...	386
Figura 12: Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com óleo diesel. Análise de BTEX.....	38
Figura 13: Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com óleo diesel. Análise de HPA.	39
Figura 14: Perfil da concentração de BTEX e HPA na fase dissolvida em função do tempo na fonte de contaminação: (A) BTEX (■) benzeno; (●) xileno; (▲) tolueno e (◆) etilbenzeno, (B) HPA (■) naftaleno; (●) metilnaftaleno; (◆) dimetilnaftaleno.	44
Figura 15: Perfil da concentração total de BTEX e HPA na fase dissolvida em função do tempo na fonte de contaminação: (□) concentração total de BTEX, (■) concentração total de HPA.	46
Figura 16: Perfil da concentração dos BTEX e HPA na fase aquosa em função do tempo, a 1,0 metro da fonte de contaminação no poço D05: (A) BTEX (■) benzeno; (●) xileno; (▲) tolueno e (◆) etilbenzeno. (B) HPA (■) naftaleno; (●) metilnaftaleno; (◆) dimetilnaftaleno.....	47
Figura 17: Variação do receptor de elétrons: (■) oxigênio dissolvido e subprodutos metabólicos (□) metano e (●) ferro(II).....	49
Figura 18: Variação dos valores de (●) pH e (□) Orp na fonte de contaminação.	51
Figura 19: Variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, no poço D05, localizado a 1,0 metro da fonte de contaminação: (■) oxigênio dissolvido; (□) metano; (●) ferro(II).	53
Figura 20: Variação dos valores de (●) pH e (□) Orp no poço D05 localizado a 1,0 metro da fonte de contaminação.....	54
Figura 21: Simulação da cinética de degradação de primeira ordem para os BTEX em óleo diesel.	55
Figura 22: Simulação da cinética de degradação de primeira ordem para HPA em óleo diesel....	56
Figura 23: Percentagem dos processos de biodegradação do total de BTEX e HPA na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, na fonte de contaminação e no poço D05, 180 dias após a contaminação:.....	62
Figura 24: Percentagem dos processos de biodegradação do total de BTEX e HPA na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, na fonte de contaminação e no poço D05, 925 dias após a contaminação:.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo diesel comercial.....	16
Tabela 2: Propriedades físico-químicas de alguns HPA.....	17
Tabela 3:Valores orientadores para águas subterrâneas no Estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo.	22
Tabela 4: Concentração dos Hidrocarbonetos Mono e Policíclicoaromáticos, Frações Molares e Concentrações Aquosas de Equilíbrio no Óleo Diesel Comercial Brasileiro.	30
Tabela 5: Resultados das análises de nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada.	33
Tabela 7: Valores dos coeficientes de distribuição e retardo calculados.....	42
Tabela 8: Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.....	43
Tabela 9:Taxa de atenuação (I) para o desaparecimento dos BTEX e naftaleno, taxa de dissolução (b) para o metilnaftaleno e dimetilnaftaleno, coeficientes de correlação (R) e tempo de meia vida ($T_{1/2}$).....	56
Tabela 10: Razão de massa dos receptores de elétrons removidos ou subprodutos metabólicos produzidos para o total de BTEX e de HPA degradado, fator de utilização do BTEX e HPA.	60
Tabela 11: Concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos 180 dias após a contaminação na fonte e no poço D05.....	61
Tabela 12: Capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada, a 180 dias da contaminação, calculada para a fonte de contaminação e para o poço D05.	61
Tabela 13: Concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos 925 dias após a contaminação, para os BTEX, na fonte de contaminação e no poço D05.....	63
Tabela 14: Capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada, 925 dias após a contaminação, calculada para a fonte de contaminação e para o poço D05.....	63

RESUMO

Atualmente, vazamentos de tanques de estocagem, rupturas em tubulações, descargas industriais em locais inadequados são grandes responsáveis pela liberação de compostos orgânicos que causam a poluição de aquíferos. Existem diversos processos para descontaminação destes aquíferos, um dos mais utilizados para áreas impactadas por compostos orgânicos é a atenuação natural, pela qual o contaminante orgânico é degradado sem a intervenção humana. Para avaliar a atenuação natural em um aquífero contaminado com óleo diesel foram realizados experimentos de campo que consistiram no derramamento de 20L de óleo diesel na água subterrânea, onde foi monitorada a presença de hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicoaromáticos na fonte de contaminação e o poço D05, situado a 1,0 metro da fonte.

Na fonte de contaminação, a concentração máxima de contaminante foi encontrada 180 dias após a contaminação, sendo os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) os compostos encontrados em maior quantidade: 1620,65 $\mu\text{g L}^{-1}$, 3614,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2729,26 $\mu\text{g L}^{-1}$, 794,08 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o benzeno, o tolueno, os xilenos e o etilbenzeno respectivamente. Os policíclicoaromáticos (HPA), por serem mais hidrofóbicos, foram encontrados em menor concentração, sendo que as concentrações encontradas foram de 557,41 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o naftaleno, 215,58 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o dimetilnaftaleno e 74,97 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o metilnaftaleno.

O estudo da concentração dos contaminantes ao longo do tempo, mostrou diminuição da concentração dos BTEX e do naftaleno. Através da cinética de degradação na fonte de contaminação observou-se que o benzeno foi degradado mais rapidamente, ($T_{1/2}$ 94 dias); o naftaleno, o composto degradado mais lentamente, ($T_{1/2}$ 211 dias). O metilnaftaleno e dimetilnaftaleno tiveram concentrações crescentes, indicando que no período analisado estes compostos não sofreram degradação significativa.

As análises dos parâmetros geoquímicos na fonte de contaminação indicaram que a degradação dos contaminantes ocorreu por três vias: aeróbicas, ferro redução e metanogêneses. No poço D05, a degradação ocorreu apenas através da respiração aeróbica e ferro redução.

A capacidade assimilativa do aquífero mostrou que ele tem capacidade para assimilar todos os contaminantes presentes na área. E os processos dominantes, tanto na fonte de contaminação como no poço D05, foram a ferro redução e a respiração aeróbica.

Com base neste estudo, pode-se dizer que a atenuação natural é uma tecnologia adequada para recuperar locais de baixo risco, onde houver derramamento de óleo diesel. No entanto, é necessário que se tenha uma grande atenção aos constituintes deste produto: além de se monitorar os HPA, em caso de um derramamento deve-se levar em consideração também a presença dos BTEX, que ao contrario de outros países estão presentes em quantidade significativa no diesel Brasileiro.

ABSTRAT

Nowadays, leaking from underground storage tanks and pipelines, accidental spills and industrial discharges are the major causes for releasing organic compounds that cause pollution the aquifers. There are several processes for aquifer decontamination, these aquifers, one of the most used processes for impacted areas by organic compounds is natural attenuation, through which organic compounds are degraded without the human intervention. To estimate the natural attenuation in the contaminated aquifer with diesel oil, were realized the field experiments that consisted 20L of diesel spilling in the groundwater at Ressacada UFSC's farm, where was monitored of presence the hydrocarbons monoaromatic and polycyclicaromatic in the source of contaminated and the well D05, located to 1,0 meter for from the source.

In the contamination source, the contaminante maximum concentration was found 180 days after the release. That time BTEX compound were the ones found in larger concentrations: 1620.65mg.L⁻¹, 3614.50mg.L⁻¹, 2729.26mg.L⁻¹ and 794.08mg.L⁻¹ for benzene, toluene, xylene e ethylbenzene respectively. HPAs were found in smaller concentration: 557.41mg.L⁻¹ for naphthalene, 215.58 mg.L⁻¹ dimethylnaphthalene and 74.97mg.L⁻¹ for methylnaphthalene.

The contaminante concentration was studied along time, and it was observed the reduction of BTEX and naphthalene concentration. The degradation kinetics in the contamination source showed that benzene was the most rapidly degraded contaminante ($t_{1/2}$ 94 days) and the naphthalene was the slowest degraded contaminante ($t_{1/2}$ 211 days). The methylnaphthalene and dimethylnaphthalene had increasing concentrations, what made it impossible to determine the attenuation rate.

The analysis of geochemical parameters in the source indicated that the contaminante degradation occurred through aerobic respiration, iron-reduction and methanogenes. In well D05, contaminate degradation occurred only through aerobic respiration and iron reduction. Through natural attenuation, benzene concentration decreased, and its presence was no longer found after 925 days. The aquifer showed to have capacity for assimilating all the contaminantes present in the area. The dominated processes both in the source and well D05 were aerobic respiration and iron reducing.

This study indicates that natural attenuation is an adequate technology for remediating low risk areas with diesel oil spills. However, it is necessary to pay great attention to the constituents of this product. Therefore, besides monitoring PAHs, the presence of BTEX should also be taken into account because unlike other countries are presents in significant amount in the brazilian diesel.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP -	Agência Nacional do Petróleo
BTEX -	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
TEX -	Tolueno, etilbenzeno e xilenos
EPA -	Agência de Proteção Ambiental
FADH ₂ -	Flavina-adenina-dinucleotídeo na forma reduzida
FID -	Detector por ionização em chama
HPA -	Hidrocarbonetos policíclicoaromáticos
LNAPL -	Fase líquida não aquosa leve
NAD -	Nicotinamida-adenina-dinucleotídeo
NAPL -	Fase líquida não aquosa
OD -	Oxigênio dissolvido
CENPES -	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras
CETESB -	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
TEAP -	Receptores de Elétrons Terminais
Orp -	Potencial de oxirredução
TMB-	TrimetilBenzeno
LD-	limite de detecção

SIMBOLOGIA

I	-	Coefficiente de biodegradação (T^{-1})
η_e	-	Porosidade efetiva (-)
v_x	-	Velocidade advectiva da água subterrânea (LT^{-1})
v_c	-	Velocidade de retardo do transporte do contaminante (LT^{-1})
ρ_b	-	Densidade aparente do aquífero (ML^{-3})
C	-	Concentração do soluto (ML^{-3})
C_o	-	Concentração inicial (ML^{-3})
D	-	Dispersão hidrodinâmica (L^2T^{-1})
Eh	-	Potenciais oxidação-redução (mV)
f_{oc}	-	Fração total do carbono orgânico (-)
K	-	Condutividade hidráulica (LT^{-1})
K_d	-	Coefficiente de distribuição (L^3M^{-1})
K_{oc}	-	Coefficiente de sorção do solo (L^3M^{-1})
K_{ow}	-	Constante de partição octanol-água (L^3M^{-1})
k_s	-	Coefficiente de saturação (ML^{-3})
R	-	Coefficiente de retardo (-)
s	-	Concentração do substrato (ML^{-3})
$t_{1/2}$	-	tempo de meia vida (T^{-1})
x_o	-	Fração molar do composto na fase orgânica
x_w	-	Fração molar do composto na fase aquosa
y_o	-	Coefficiente de atividade do composto na fase orgânica
y_w	-	Coefficiente de atividade do composto na fase aquosa
c_w	-	Concentração aquosa
s_w	-	Solubilidade aquosa
s_w, sub	-	Solubilidade aquosa sub-resfriada

1. Introdução

1.1 Importância da Pesquisa

A água subterrânea representa cerca de 97% de fonte de água limpa existente, excluindo a água estocada nas geleiras polares. A água subterrânea é fonte de água potável para muitas pessoas em todo mundo, especialmente nas áreas rurais. Segundo estatísticas do Banco Mundial (1999), cerca de um bilhão e meio de pessoas em todo mundo usam a água subterrânea para suprir as necessidades de água potável. No Brasil não existem estatísticas confiáveis sobre o uso da água subterrânea, mas estima-se que entre 15 e 20% da água consumida é proveniente do subsolo. A cidade de Natal, no Rio Grande do Norte, por exemplo, tem 100% da água consumida proveniente de aquíferos subterrâneos (GUSMÃO, 2002). As razões para este extensivo uso da água subterrânea incluem custos de investimentos relativamente pequenos, melhor qualidade, maior quantidade e a degradação da água superficial.

Nas últimas cinco décadas, a população mundial aumentou rapidamente até atingir o número atual de cerca de 5,7 bilhões de pessoas. Uma das conseqüências da explosão populacional foi à demanda crescente de água (CIÊNCIA HOJE, 1999). Além disso, fontes antropogênicas como aterros sanitários, técnicas impróprias de descarte de resíduos, derramamentos acidentais e vazamentos de tanques de estocagem de combustíveis contribuem para a contaminação da água subterrânea com compostos orgânicos. Atualmente cerca de um terço da população vive em países que já apresentam alguma deficiência no suprimento de água doce, e esta proporção atingirá, provavelmente, dois terços, até o ano de 2025, segundo relatório das Nações Unidas (BAIRD, 1999).

Nos Estados Unidos, segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA), existem cerca de 412.000 acidentes de vazamento com tanques de estocagem contendo hidrocarbonetos de petróleo. No Brasil, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2000), existem 13 refinarias, 39 terminais entre marítimos e terrestres, 179 distribuidoras e 25.680 postos de revenda de derivados de petróleo. As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação da água subterrânea por derramamento de combustível estão principalmente ligadas a São Paulo, onde 56% dos postos cadastrados estão com algum tipo de irregularidade e 20 a 25% apresentam riscos de explosão, aumentando a probabilidade de liberação de derivados de petróleo para o ambiente subsuperficial (GUSMÃO, 2002).

No caso do óleo diesel, a maior ameaça para o meio ambiente e a saúde humana são os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e os

policíclicoaromáticos (naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, entre outros). Esses compostos, em caso de derramamentos, podem entrar em contato com a água subterrânea, poluindo recursos hídricos destinados ao consumo humano. O benzeno, por exemplo, já em uma concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, pode causar leucemia em seres humanos (BELLER et al., 1992).

A liberação dos hidrocarbonetos de petróleo (óleo diesel) para o meio subsuperficial ocorre a partir da migração do líquido através da zona não saturada do subsolo, em cujos poros se verifica a retenção do produto, criando uma fase denominada residual. Quando o óleo diesel alcança a água subterrânea, por ser pouco solúvel, forma o NAPL (**N**on **A**queous **P**hase **L**iquid), ou seja, líquido de fase não aquosa. No caso de NAPL com densidade menor que a da água, o líquido se deposita no topo do nível d' água, formando uma fase livre (GUSMÃO, 2002). A transferência dos contaminantes para a água subterrânea se dá tanto a partir da fase livre como da fase residual, gerando uma pluma de contaminação. A duração da transferência depende da massa do NAPL e da sua taxa de dissolução na água subterrânea, que é afetada por diversos fatores, tais como volatilidade, solubilidade do contaminante, velocidade do fluxo do aquífero, arranjo e tamanho dos poros, composição da mistura de fluidos (BACKETT E HUNTLEY, 2002).

Os casos de derramamento de óleo diesel no Brasil são abordados utilizando literatura decorrente de trabalhos desenvolvidos principalmente nos EUA, país onde a concentração de BTEX no óleo diesel é muito baixa, sendo muitas vezes de difícil detecção. Além disso, a legislação americana aplicada a esse tipo de impacto ambiental não leva em consideração a presença dos monoaromáticos; considera somente dos policíclicoaromáticos (HPA). No entanto, o uso desse tipo de análise no Brasil é problemático, já que pesquisas recentes, relacionadas a derramamento de óleo diesel no país, mostram a existência de compostos monoaromáticos neste combustível (CORSEUIL et al., 2004). Segundo o CENPES-Petrobrás, a concentração de BTEX encontrada no óleo diesel é similar àquela encontrada na gasolina (~17%), sendo até possível que esses teores sejam superiores.

Dessa forma, tanto as análises de BTEX como as de HPA são relevantes em casos de derramamentos de óleo diesel. Ressalta-se que os BTEX, comparados com os HPA, são compostos menos hidrofóbicos e possuem taxa de dissolução maior, podendo, chegar a pontos receptores com mais facilidade. Além disso, a presença dos BTEX na composição do óleo diesel comercial brasileiro pode promover uma competição na degradação dos contaminantes da mistura, sendo que os BTEX serão degradados preferencialmente em relação aos HPA. Os HPA são compostos muito hidrofóbicos, estando, portanto, menos disponíveis para a degradação microbiológica.

Diferentemente da legislação dos BTEX vigente no Brasil, que inclui concentrações tóxicas para todos os compostos, a legislação referente aos HPA não abrange alguns compostos

da classe dos policíclicoaromáticos. Apenas dois compostos dos HPA – o benzo[a]pireno e o naftaleno – são incluídos na legislação. Compostos como o metil e dimetilnaftaleno, que são mais recalcitrantes que o naftaleno e cuja concentração é superior aos compostos anteriores, não são citados na legislação brasileira.

Devido aos custos elevados de recuperação de áreas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo, vem-se buscando novas alternativas para a descontaminação dos referidos locais. Entre essas novas tecnologias, a atenuação natural vem-se destacando por ser um método que não usa a intervenção humana, mas faz uso de microorganismos presentes no ambiente subterrâneo para a descontaminação do local impactado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o impacto ambiental causado pela ocorrência de um derramamento de óleo diesel na água subterrânea, verificando quão eficazes são os processos de atenuação natural na remoção dos contaminantes do meio aquoso.

1.2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar os processos de atenuação natural dos monoaromáticos e policíclicoaromáticos em um aquífero contaminado com óleo diesel.
- Determinar as variações dos receptores de elétrons no aquífero, em presença de óleo diesel.
- Determinar a capacidade assimilativa que o aquífero possui para a degradação dos contaminantes.
- Estudar a cinética de degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX).
- Avaliar a persistência dos policíclicoaromáticos (naftaleno, metilnaftaleno e dimetilnaftaleno), no aquífero em questão.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Características do Contaminante

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, que variam de 8 a 38 átomos de carbono em sua cadeia (C_8 a C_{38}), sendo que aproximadamente 40% são de n-alcenos; 39%, de iso e cicloalcenos; 20%, de hidrocarbonetos aromáticos; e o restante é formado por isoprenóides como enxofre, oxigênio e nitrogênio. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Contudo, a composição de um óleo diesel específico dependerá da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. O óleo diesel pode também conter vários aditivos na sua composição final, tais como; inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e a ignição (PETROBRAS, 03/2003). Algumas propriedades do óleo diesel estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo diesel comercial.

Propriedades	Óleo Diesel
Fórmula	$\sim C_8$ a C_{25}
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	$\sim 200,00 - 220,00$
Densidade Relativa a 20/24°C ($g \cdot mL^{-1}$)	0,80 – 0,89
Viscosidade Cinemática a 40 (cSt)	2,6 – 4,1
Pressão de Vapor, (mmHg)	10,34
Ponto Inicial de Ebulição (°C)	139,10
Ponto de Fulgor	73,89

Fonte: API (1993) (Instituto Americano de Petróleo).

Dos hidrocarbonetos totais de petróleo que compõem o óleo diesel, incluem-se os hidrocarbonetos policíclicoaromáticos (HPA), como naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, e os monoaromáticos (BTEX), como benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno.

2.2 Características dos HPA

Os hidrocarbonetos policíclicoaromáticos (HPA) fazem parte de uma família de compostos com dois ou mais anéis aromáticos condensados. Essas substâncias têm ampla distribuição e são encontradas como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. Algumas propriedades físico-químicas importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico dos representantes do grupo dos HPA são mostradas na

Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas de alguns HPA (NETO et al., 2000).

Substância	PM (g.mol ⁻¹)	Pressão Vapor (atm)	K _H (atm m ³ mol ⁻¹)	S _w (mg.L ⁻¹)	K _{oc} (x 10 ³)	Log (K _{ow})
naftaleno	128,19	3,6 x10 ⁻⁴	1,74 x10 ⁻²	31	0,844	3,4
2-metilnaftaleno	142,20	1,1 x10 ⁻⁴	-	25	2,13	3,9
2,3dimetilnaftaleno	159,20	6,1 x 10 ⁻⁵	-	2,5	5,90	4,4
antraceno	178	7,7 x 10 ⁻⁷	1,60 x 10 ⁻³	1,1	-	4,5
fenantreno	178	1,1 x 10 ⁻⁶	1,31 x 10 ⁻³	0,045	-	4,6
benzo[a]pireno	252	2,1 x 10 ⁻¹⁰	1,86 x 10 ⁻⁵	0,038	-	6,0

(PM) peso molecular, (K_H) constante de Henry, (S_w) solubilidade do composto em água, (K_{oc}) coeficiente de sorção, (K_{ow}) coeficiente de partição octanol/água.

Como pode ser observado na Tabela 2, essas substâncias são pouco solúveis em água e, em geral, sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis. Os HPA apresentam, também, coeficientes de partição octanol/água (K_{ow}) superiores a 1.000, demonstrando grande afinidade lipofílica que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Por outro lado, a volatilidade desses compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HPA de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. O mesmo é observado com os valores da constante de Henry (K_H) que diminui com o aumento do peso molecular dessas substâncias. Nos EUA, a EPA incluiu na lista de contaminantes orgânicos prioritários 16 HPA de características tóxicas, com grande potencial carcinogênico e mutagênico e de difícil biodegradação. A **Figura 1**, mostra a estrutura química desses HPA e de dois alquilados.

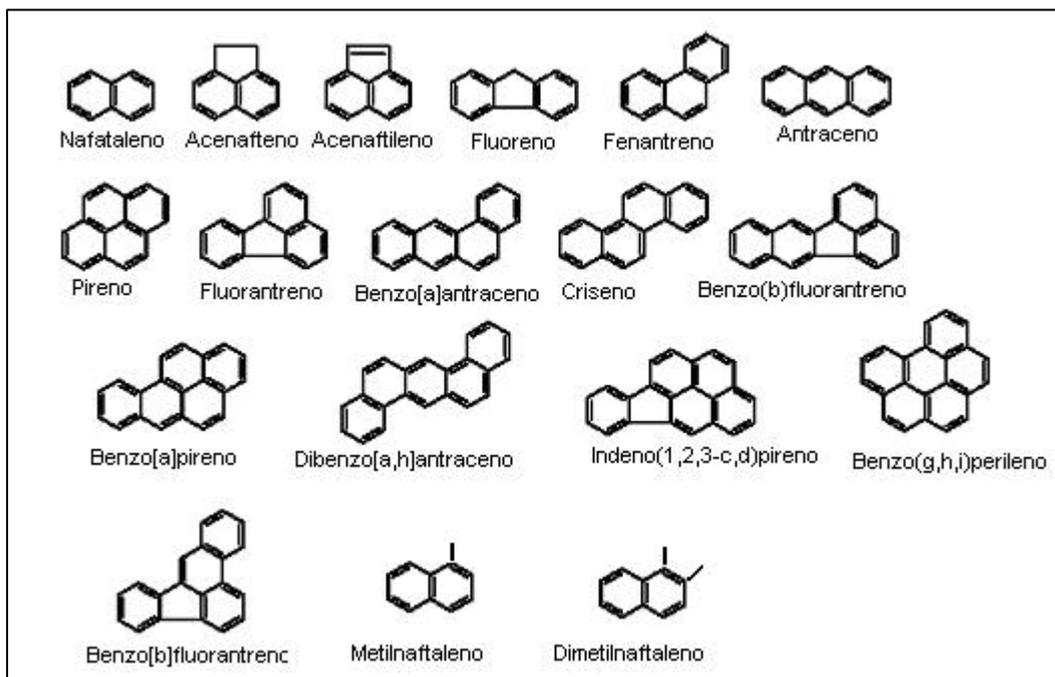


Figura 1: Representação das estruturas dos 16 HPA prioritários segundo a EPA e de dois de seus alquilados: metilnaftaleno e dimetilnaftaleno.

A solubilidade do HPA diminui com o aumento do número de anéis aromáticos. Por sua vez, a hidrofobicidade aumenta com o número de anéis benzênicos. Em adição, a volatilidade decresce com o acréscimo do número de anéis, o que não é surpresa, dado o aumento de aromaticidade do composto. Muitos HPA são carcinogênicos e de grande interesse como contaminantes ambientais. Diversos estudos têm indicado que HPA de um, dois e três anéis são compostos extremamente tóxicos (JUHASZ & NAIDU, 2000), enquanto HPA de alto peso molecular são considerados genotóxicos, ou seja, podem causar câncer, problemas congênitos e anomalias reprodutivas (JUHASZ & NAIDU, 2000). No entanto, vários autores concluíram que a ação carcinogênica dos HPA só existe após esses contaminantes passarem por determinadas transformações no organismo, mediante as reações metabólicas que geram subprodutos, os quais são as verdadeiras espécies causadoras do câncer (BAIRD, 2002, HARAYAMA (1997) & CHANG, et al. (2002)). A biotransformação dos HPA envolve uma série de enzimas que catalisam reações de oxidação, redução e hidrólise (oxigenases de função mista, citocromo P 450, NADPHcitocromo-c-redutase) e de enzimas que catalisam reações de conjugação (sulfotransferase, epóxido hidrolase, glucona S-transferase e UDP-glicotransferase). Essas enzimas estão distribuídas em todos os tecidos orgânicos, (BAIRD, 1999). As monoxigenases dependentes do citocromo P 450 (CYP1A) são responsáveis pela oxidação enzimática dos HPA. Elas agem principalmente sobre a região de elevada densidade eletrônica ou na região angular da

molécula do HPA, formando óxidos de arenos (epóxidos) que podem espontaneamente formar fenóis ou, por ação das epóxido-hidrolases, produzirem dihidrodióis vicinais. Desses fenóis, alguns são oxidados a quinonas e outros podem sofrer nova epoxidação, levando à formação de epóxidos secundários (dihidrodiolépóxidos). O carbono benzílico dos dihidrodiolépóxidos é capaz de reagir com as bases nucleofílicas. Quatro mecanismos têm sido propostos para explicar a ativação de HPA: 1) oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diol-epóxidos (é o mecanismo mais aceito); 2) formação de ésteres benzílicos, eletrofilicos, através de uma série de reações de substituição; 3) produção de radicais catiônicos através da oxidação enzimática com envolvimento de um elétron e 4) desidrogenação enzimática dos metabólitos dihidrodióis, produzindo quinonas (BAIRD, 1999).

A primeira etapa da oxidação enzimática é a formação de um anel epóxido a partir de uma ligação dupla C=C. Uma fração dessa molécula é hidratada, ocorrendo, então, a adição de dois grupos - OH em carbonos adjacentes. A ligação dupla remanescente que se encontra no mesmo anel que os dois grupos - OH sofre subseqüentes epoxidações, gerando moléculas carcinogênicas (1) e (2), que estão representadas na **Figura 2** (BAIRD, 1999).

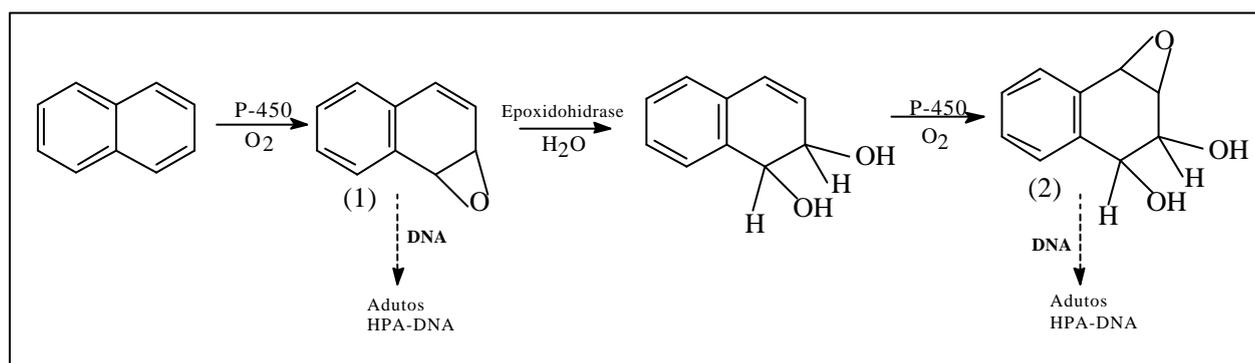


Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de formação de adutos entre HPA e DNA através do mecanismo por formação diol-epóxidos.

2.3 Características dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, coletivamente conhecidos como BTEX, são amplamente usados como solventes industriais. São os principais componentes aromáticos encontrados em muitos produtos do petróleo e freqüentemente são encontrados na água subterrânea como resultado de vazamento de tanque de estocagem e encanamentos subterrâneos (JOHNSON, et al., 2003). A **Figura 3** mostra as estruturas dos BTEX encontrados no óleo diesel.

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente compostos tóxicos e possuem grande mobilidade em água, em função da sua alta solubilidade em água. Hidrocarbonetos aromáticos têm também alta mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição entre octanol-água. Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam toxicidade crônica significativa (NAKHLA, G. et al., 2003).

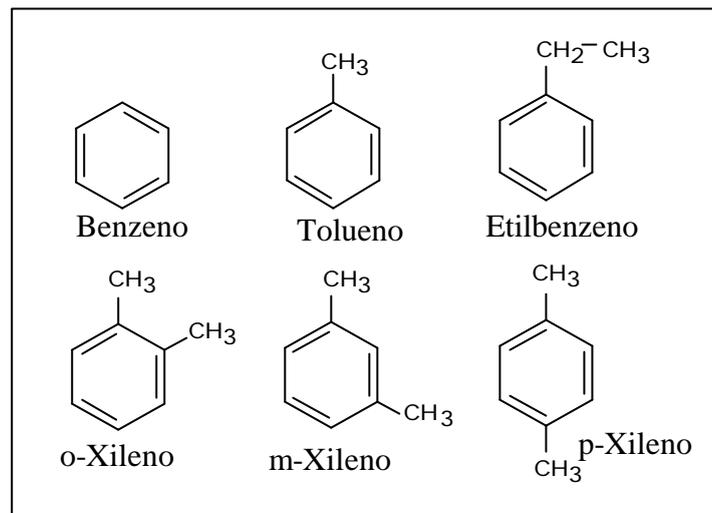


Figura 3: Representação da estrutura dos BTEX.

O benzeno é um dos constituintes do petróleo em menor quantidade, sendo que geralmente constitui apenas 2% do petróleo. Todavia, ainda que em menor concentração, não deixa de ser perigoso considerando sua alta estabilidade que lhe designa maior toxicidade e persistência em relação aos outros componentes (JOHNSON et al., 2003). Acrescenta-se, ainda, que sua estabilidade estrutural torna a oxidação e, conseqüentemente, a degradação desse composto mais difícil, dependendo das condições (aeróbicas ou anaeróbicas) de degradação. As evidências existentes, em relação à estabilidade estrutural, mostram que os compostos TEX degradam com maior facilidade no ambiente anaeróbico; no entanto, o benzeno é de difícil degradação no sistema de água subterrânea, nessas mesmas condições (JOHNSON, et al., 2003).

O ser humano pode ser exposto a esses contaminantes através de ingestão, ou inalação. A exposição aguda a essa classe de compostos é associada à irritação da pele, depressão do sistema nervoso central e efeitos no sistema respiratório. A prolongada exposição dos BTEX também pode afetar órgãos, tais como rins e fígado, e o sistema circulatório.

O caráter tóxico do benzeno está relacionado diretamente com o seu potencial carcinogênico e mutagênico (FERNANDES, et al., 2002). Investigações ocupacionais em diferentes indústrias mostram que o benzeno desempenha um indubitável papel de risco aos humanos (ROMMELT et al., 1999). BONO *et al.*(2001), investigando a poluição de aromáticos no ar, destacam que os hidrocarbonetos aromáticos provocam danos à saúde, principalmente devido à toxicidade e/ou mutagenicidade ou carcinogenicidade do BTX. Também advertem que a inalação de tolueno ou xilenos pode induzir distúrbios no modo de falar, na visão, audição, no controle dos músculos e outros, além de sugerirem a associação entre benzeno e xilenos e o surgimento de tumores cerebrais. A “Internation Agency for Research on Câncer” (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer, da Organização Mundial da Saúde, com sede em Lyon, França) e o “National Institute for Occupational Safety and Health” (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos. Dentre os cânceres, as leucemias são as mais freqüentes e, dentre elas, as mais comuns são as agudas. No Brasil, a ação cancerígena do benzeno foi também reconhecida oficialmente a partir de 1994, pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº3), de 10 de março de 1994. A sua capacidade em provocar danos cromossômicos e à medula óssea já foram amplamente demonstradas em seres humanos e animais. Foram observadas alterações cromossômicas numéricas e estruturais em linfócitos e células da medula óssea de trabalhadores expostos ao benzeno.

2.4 Legislação Vigente para os Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Policíclicoaromáticos

O controle e a fiscalização da qualidade dos solos e da água subterrânea tem sido importante nos últimos anos em função do aumento da demanda dos recursos hídricos subterrâneos para o abastecimento público. Os órgãos ambientais internacionais, visualizando a problemática de contaminação da água subterrânea, criaram programas de prevenção e controle de contaminação de águas subterrâneas, com os quais buscam identificar os principais problemas de poluição desses ambientes e preparar subsídios tecnológicos para avaliação e prevenção, a fim de proteger a saúde pública. No Brasil, pouco se fez para criar uma legislação ampla e eficiente; nenhum programa com política adequada foi criado. A legislação existente apenas trata das normas e padrões de potabilidade destinadas ao consumo humano. Em 29 de dezembro de 2000, foi baixada a Portaria 1.469 do Ministério da Saúde, a qual revê a Portaria 36/GM e adiciona novos parâmetros para o controle do padrão de qualidade da água. Dos hidrocarbonetos aromáticos constituintes do óleo diesel, apenas o benzo[a]pireno, o tolueno, o benzeno o etilbenzeno e o xileno possuem padrão de potabilidade especificado pela portaria 1.469 do

Ministério da Saúde. Alguns Estados, como São Paulo, anteciparam-se à lei federal, adequando sua legislação de águas, disciplinando o uso e a exploração das águas subterrâneas. A **Tabela 3** mostra os valores de referência de qualidade da água subterrânea, adotados pela CETESB para hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicoaromáticos.

Tabela 3: Valores orientadores para águas subterrâneas no Estado de São Paulo para alguns hidrocarbonetos de petróleo.

Hidrocarbonetos	Valor de intervenção água subterrânea ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
benzeno	⁽¹⁾ 5,00
tolueno	⁽²⁾ 170,0
xilenos	⁽¹⁾ 300,0
naftaleno	⁽³⁾ 100

(1) Padrão de potabilidade da Portaria 1.469 para substâncias que apresentam risco à saúde.

(2) Padrão de potabilidade da Portaria 1.469 para aceitação de consumo.

(3) Com base no cenário Agrícola; área proteção máxima.

Na ocorrência de derramamento de óleo diesel, a legislação apresentada não é suficiente pois não garante a descontaminação da área impactada, uma vez que compostos mais tóxicos e mais recalcitrantes como metil e dimetilnaftaleno, que estão na formulação do óleo diesel em maior quantidade que o naftaleno, e outros HPA com mais de 2 anéis aromáticos, tais como fenantreno, antraceno, pireno, não são mencionadas na legislação vigente.

2.5 Transporte e Destino de Solutos Orgânicos em Água Subterrânea

Numerosos processos, alguns dos quais são induzidos pelas condições hidrodinâmicas do aquífero controlam o transporte do soluto. O destino e o transporte de contaminantes orgânicos na água subterrânea são principalmente governados pelos processos de dissolução, advecção, dispersão, difusão, sorção, volatilização e degradação. A massa de contaminantes na pluma é governada pela transferência dos poluentes da fonte de contaminação. O processo mais importante é a dissolução do contaminante da fase líquida (NAPL) para a água subterrânea. As taxas de transferência são limitadas pela cinética de dissolução e pela solubilidade dos contaminantes na água. Advecção e dispersão levam os contaminantes em direção ao fluxo da água subterrânea; o soluto migra juntamente com o fluxo da água e, em geral, não causam redução de massa ou concentração dos contaminantes (FETTER, 1994).

O transporte de moléculas em direção a seu gradiente de concentração é chamado de difusão. A difusão apenas cessa na ausência de gradiente de concentração no sistema. Além da

sua dependência em relação à concentração, a difusão é também controlada pelas propriedades do soluto (FETTER, 1994). A migração dos contaminantes em solução pode ser mais ou menos retardada pelos processos de sorção. Sorção e dessorção são reações de troca entre os contaminantes em solução e o material do aquífero. O grau de retardo depende principalmente da capacidade de sorção, ou seja, quantidade de massa de contaminantes que é absorvida pela matéria orgânica presente no aquífero. Geralmente, compostos que apresentam menor solubilidade mostram alta capacidade de sorção; entretanto, exibem maior retardo (BEDIENT et al., 1994).

Processos bióticos de degradação, tais como volatilização dos contaminantes na zona insaturada, podem causar significante perda de massa na pluma (BEDIENT et al., 1994). A água que passa da zona insaturada para a zona saturada é definida como recarga da água subterrânea. A recarga da água subterrânea influencia no transporte e na biodegradação do contaminante. Primeiramente, a água adicional que entra na zona saturada pode causar a diluição dos contaminantes presentes na pluma de contaminação, através de dispersão mecânica e molecular nas extremidades da pluma. Em uma segunda análise, a água potencialmente rica em receptores de elétrons, que entra em contato com o aquífero após a precipitação, pode causar impacto nas condições geoquímicas do aquífero, ocasionando sua mudança brusca ou, até mesmo, pode favorecer o potencial de biodegradação. VROBLESKY & CHAPELLE (1994) estudaram os efeitos da chuva em aquífero contaminado com hidrocarbonetos de petróleo e relataram que a infiltração da água proveniente da chuva introduziu oxigênio em um aquífero antigo, que possuía características redutoras, levando à precipitação do ferro(III) em grãos minerais; sendo assim, o ferro(III) tornou-se novamente disponível para redução dos microorganismos.

2.6 Biodegradação

Os processos abióticos discutidos anteriormente não removiam a massa de soluto do aquífero, mas simplesmente transferiam o soluto para uma fase ou outra localização. Contrariamente, a biodegradação reduz a massa de contaminante através de processos catalisados biologicamente, limitando o transporte dos hidrocarbonetos de petróleo. Em caso de contaminantes orgânicos como BTEX e HPA, este processo pode provocar a conversão dos contaminantes para produtos inorgânicos, sendo que sua completa transformação, muitas vezes, leva a produtos como dióxido de carbono e água, chamados de produtos de mineralização. A capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato bem documentado. Pesquisas desenvolvidas em regiões frias ou temperadas mostraram que diversos grupos de bactérias e fungos têm habilidade para degradar componentes do petróleo (NOCENTINI, M. et al., 2000). A complexidade dos processos metabólicos necessários a essa

degradação leva à formação de consórcios, com bactérias de diferentes gêneros e espécies, cada uma especializada em degradar uma ou várias frações do óleo derramado (CRAPEZ, M. A., et al., 2002).

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo por microorganismos biodisponíveis é uma reação de oxidação-redução, em que os hidrocarbonetos de petróleo são oxidados (doam elétrons) na presença de receptores terminais de elétrons (TEAP), tais como: oxigênio, nitrato, ferro(III), sulfato e dióxido de carbono.

O processo de metabolização de compostos orgânicos, que utiliza o oxigênio como receptor final de elétrons, é chamado de respiração aeróbica e origina, como produtos, o dióxido de carbono, a água e a biomassa celular (CHAPELLE, 1993). A transformação aeróbica de BTEX e HPA na água subterrânea geralmente leva a um esgotamento de oxigênio no meio e, eventualmente, à diminuição do potencial de oxirredução. Na ausência de oxigênio no meio, os microorganismos fazem uso das substâncias inorgânicas como receptores de elétrons, dando início à biodegradação anaeróbica dos contaminantes. Os processos anaeróbicos ocorrem via desnitrificação, ferro redução, sulfato redução e metanogênese, originando subprodutos como nitrogênio gasoso, ferro(II), ácido sulfídrico e metano.

As reações de oxirredução dos contaminantes orgânicos pelos TEAP causam mudanças significativas nos parâmetros geoquímicos da água subterrânea. Na presença dos múltiplos TEAP, os microorganismos assumem o uso do TEAP termodinamicamente mais favorável até que a espécie tenha sua concentração reduzida e permita que outra espécie seja usada seqüencialmente em ordem de sua preferência. Comumente, a ordem de preferência é: $O_2 > NO_3^- > MnO_2 > FeOOH > SO_4^{2-} > CO_2$. A **Figura 4** ilustra a ordem termodinâmica preferencial dos TEAP na biodegradação dos contaminantes. (CHRISTENSEN, T.H., et al., 2000)

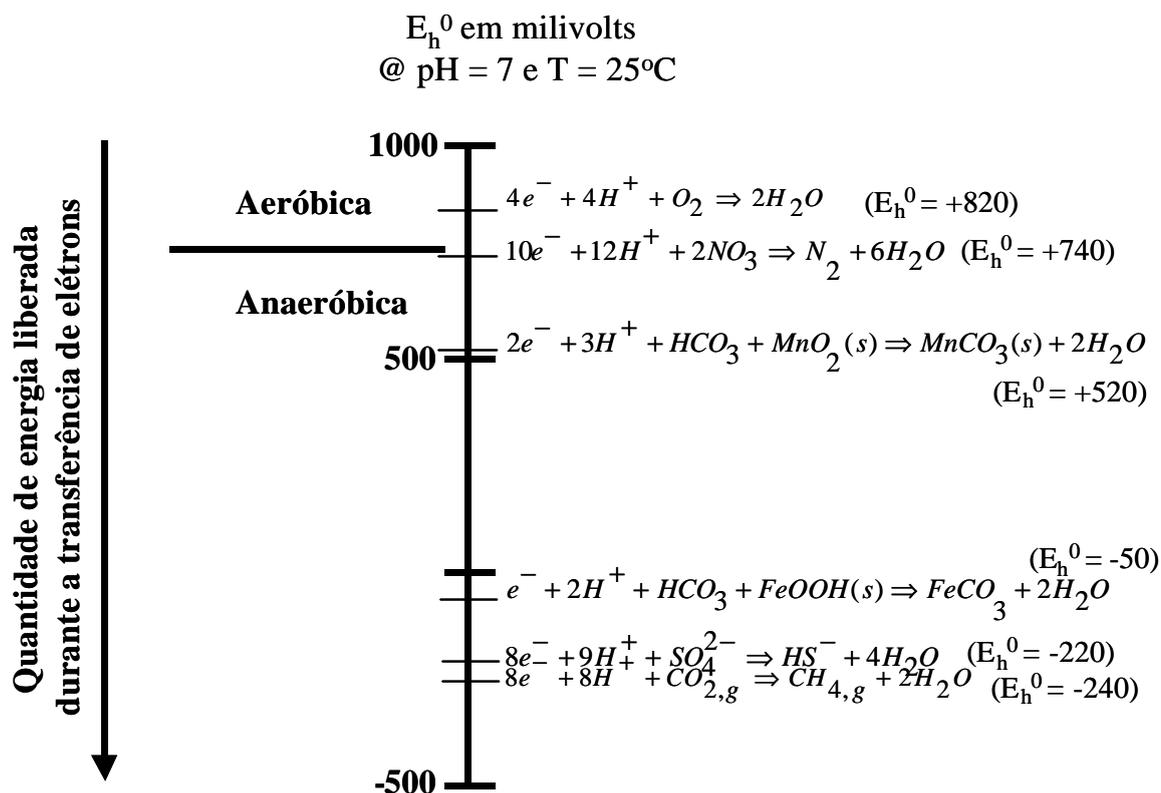


Figura 4: Potencial de oxirredução para vários receptores de elétrons (Modificada de STUMM e MORGAN, 1981).

2.6.1 Degradação Aeróbica

Hidrocarbonetos de petróleo podem ser degradados aerobicamente quando a população de microorganismos é provida de oxigênio e nutrientes necessários para utilizar hidrocarbonetos como fonte de energia. Vários autores demonstraram que os hidrocarbonetos de anéis aromáticos fundidos como os HPA e BTEX, apesar de serem bastante estáveis, podem ser metabolizados por bactérias, algas e fungos, (WIEDEMEIER, 1999).

Para a respiração aeróbica ocorrer, é necessário que haja as seguintes condições; (1) bactéria aeróbica deve estar presente, (2) o oxigênio deve estar presente em concentrações maiores que 0,5 mg L⁻¹, (3) o carbono orgânico biodegradável deve estar presente, e (4) a condição de oxirredução deve prevalecer (WIEDEMEIER, 1999).

Segundo Leblond et al. (2001), dependendo da estrutura química dos contaminantes, existe uma contribuição preferencial na sua degradação pela via aeróbica, pois a enzima dioxigenase, que é responsável pela degradação aeróbica dos contaminantes, ataca sítios desimpedidos para a inserção de dois átomos de oxigênio no anel. Portanto, os hidrocarbonetos, que possuem um anel aromático e não substituído, têm sua estrutura mais facilmente quebrada,

gerando como produto final CO_2 e H_2O . Uma representação esquemática da degradação aeróbica do benzeno é mostrada na **Figura 5**.

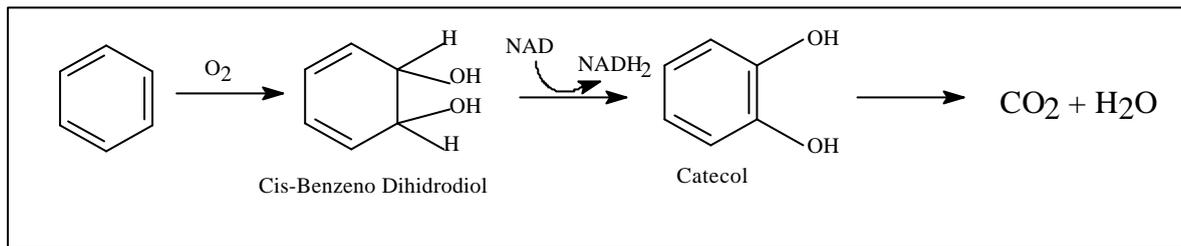


Figura 5: Representação esquemática da degradação aeróbica do benzeno.

Além de numerosos estudos documentarem que os HPA e BTEX são biodegradados sob condições aeróbicas, recentemente vem-se difundindo a possibilidade da degradação anaeróbica (ROCKENE et. al., 2001); porém, sabe-se que a degradação aeróbica é um processo mais rápido e eficiente na biodegradação dos contaminantes.

2.6.2 Desnitrificação

A redução microbiana do NO_3^- para NO , N_2O e N_2 é conhecida como nitrato redução ou desnitrificação (KARTHIKEYAN, 2001). O nitrato serve como receptor de elétron terminal na oxidação do substrato orgânico, e o gás nitrogênio é geralmente o produto final. Microorganismos dependentes de nitrato são encontrados em diversos ambientes anóxicos, incluindo solos, lagos, rios, oceanos e água subterrânea. Porém, o processo nitrato redução apenas ocorre quando a concentração de oxigênio está abaixo de $10 \mu\text{M}$.

Reinhard et al. (1997), através de estudos de campo, demonstraram que o processo de desnitrificação dos BTEX, quando o nitrato foi introduzido em um aquífero contaminado com gasolina, mostrou degradar, preferencialmente, compostos como o tolueno e o m-xileno, os quais, após 10 dias na presença de nitrato, já não apresentavam concentrações detectáveis no aquífero. O etilbenzeno e o o-xileno, levaram 18 e 72 dias respectivamente para completa degradação. Porém, o benzeno permaneceu estável durante os experimentos. Mihelcic; Luthy (1988) foram os pioneiros na demonstração da biodegradação dos HPA sobre condições de desnitrificação. Seus resultados referentes à degradação do naftaleno e do acenafeno demonstraram que ambos os compostos, na presença de excesso de nitrato, foram degradados a níveis não detectáveis ($< 10 \mu\text{g L}^{-1}$) em menos de nove semanas.

2.6.3 Ferro Redução

Após a disponibilidade de oxigênio dissolvido e de nitrato em um aquífero ter sido consumida, o Fe(III) pode ser usado como receptor de elétrons. Os óxidos férricos são geralmente os receptores de elétrons mais abundantes no ambiente subterrâneo (LOVLEY et al, 1994). Entretanto, são pouco solúveis nas condições próximas do pH neutro, que predomina na maioria dos aquíferos subterrâneos. Sendo assim, geralmente são pouco acessíveis aos microorganismos (KENNEDY et al., 1999). A redução de Fe (III) na subsuperfície é um processo lento, quando comparada com a degradação sob circunstâncias aeróbicas e de desnitrificação; porém, trata-se de um processo de extrema importância, devido à sua elevada biodisponibilidade no ambiente subterrâneo. A **Figura 6** mostra um mecanismo de degradação anaeróbica para oxidar o tolueno completamente a CO_2 através do uso de Fe (III) como receptor de elétrons (CHAPELLE, 1993). O aumento na concentração de Fe (II) é um forte indicativo que os contaminantes estão sendo degradados via ferro redução. Lovely (1991) notou que as altas concentrações de Fe (II) são geralmente encontradas em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, sugerindo assim que a ferro redução é um processo importante na degradação dos contaminantes em um derramamento de óleo diesel.

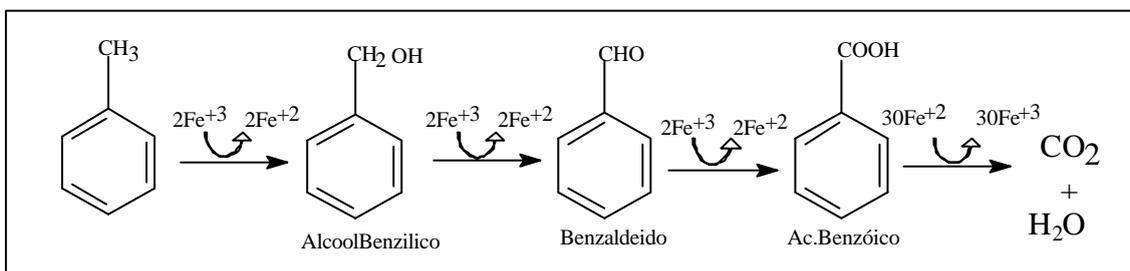


Figura 6: Representação esquemática da degradação anaeróbica via ferro redução do tolueno.

2.6.4 Sulfato Redução

Após o oxigênio dissolvido, o nitrato e o ferro(III) disponíveis terem diminuído a concentração no aquífero, o sulfato pode ser usado como receptor de elétrons para a biodegradação anaeróbica. Este processo é chamado de sulfato redução e resulta na produção de sulfeto. O decaimento na produção de sulfato e o surgimento de sulfeto no aquífero são usados como indicadores da degradação anaeróbica dos componentes do óleo diesel, via sulfato redução.

Recentemente, a sulfato redução não foi considerada significativa na remediação de hidrocarbonetos aromáticos do petróleo devido à insuficiência de energia para a quebra do anel aromático (HEITKAMP & CERNIGLIA, 1989) principalmente quando se tratava da fração mais pesada do óleo diesel, os HPA. Em 1988 MIHELICIC e LUTHY mostraram, em experimentos

laboratoriais, que, após 70 dias de experimentos, os compostos nafataleno e acenafaleno não foram degradados via sulfato redução. No entanto, estudos recentes têm evidenciado o contrário e demonstram a capacidade dos microorganismos em biodegradar os HPA em condições de sulfato redução (COATES et al., 1997).

LOVELY et al. (1995) mostraram que os HPA foram degradados com eficiência através da sulfato redução na Baía de São Diego, EUA, porém levaram tempo maior quando comparado com a fração mais leve. Segundo Rabus et al. (1993), dos BTEX estudados, o tolueno foi completamente mineralizado, ou seja, foi transformado em produtos inócuos como CO_2 e H_2O em 27h de experimento através da sulfato redução.

2.6.5 Metanogênese

Muitos autores têm mostrado que o benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e uma variedade de outros compostos podem ser degradados quando o CO_2 é o receptor de elétrons. Durante a primeira etapa da metanogênese, os compostos BTEX são fermentados originando produtos, como acetato e hidrogênio, que são usados pelos microorganismos como substrato metabólico para a produção de metano, dióxido de carbono e água.

Devido à pequena quantidade de energia livre produzida neste processo, a metanogênese geralmente não é a reação termodinamicamente mais favorável, porém procederá no ambiente anaeróbico após o consumo de outros receptores de elétrons, como nitrato, ferro(III) e sulfato (WIEDEMEIER, 1999).

A disponibilidade de elétrons pode afetar a competição entre a sulfato redução e a metanogênese. Quando o doador de elétron disponível é limitado, a bactéria sulfato redutora compete com a metanogênese na disputa do substrato. Para que não haja esta competição, é necessário que exista grande disponibilidade de doadores de elétrons (KARTHIKEYAN; BHANDARI, 2001). Apesar de as pesquisas mostrarem que compostos monoaromáticos substituídos são completamente transformados em CH_4 e CO_2 sob condições metanogênicas, pouco se sabe sobre a biotransformação de compostos policíclicoaromáticos (HPA).

2.7 Determinação da Cinética de Biodegradação

As reações de biodegradação dos compostos orgânicos dissolvidos ocorrem em taxa específica para cada composto. No ambiente subterrâneo, essas taxas estão relacionadas às condições ambientais predominantes, tais como a temperatura e a disponibilidade dos doadores e receptores de elétrons. É importante quantificar a taxa de biodegradação porque este mecanismo é o que controla a distribuição e o transporte dos contaminantes orgânicos (WIEDEMEIER et

al., 1999). Os modelos mais comuns usados para descrever a biodegradação de compostos orgânicos incluem o decaimento de primeira ordem, a cinética de Monod e as reações instantâneas.

Neste trabalho, será apresentada a cinética de decaimento de primeira ordem, que é o modo mais comum de se representar a biodegradação dos compostos orgânicos, pois não usa os processos biológicos para determinar a velocidade da reação.

A expressão mais comumente usada para a representação da biodegradação de primeira ordem envolve o uso de uma relação de decaimento exponencial. Observe-se a **Equação 1**:

$$C = C_0 e^{-It} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: C = concentração de biodegradação do contaminante

C_0 = Concentração inicial do contaminante

I = Taxa de biodegradação

t = Tempo

Geralmente, as taxas de primeira ordem são expressas em termos de tempo de meia vida do composto. O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do contaminante é definido como o tempo necessário para reduzir a concentração inicial a 50%. **Equação 2**:

$$t = \frac{\ln 2}{I} \quad (\text{Eq. 2})$$

O modelo de decaimento de primeira ordem, mostrado na **Eq. 1** assume que a taxa de biodegradação do soluto é proporcional à sua concentração. Um aumento na concentração origina aumento na taxa de degradação. Esse modelo é geralmente usado para determinar a taxa de biodegradação de hidrocarbonetos dissolvidos na água subterrânea. Na literatura, obtêm-se valores do tempo de meia vida para o benzeno em fase aquosa na faixa de 10 a 730 dias, enquanto que o tempo de meia vida encontrado para compostos mais recalcitrantes, como, por exemplo, o tricloroetileno, é de 10,7 meses a 4,5 anos (WIEDEMEIER et al., 1999).

2.8 Partição dos Hidrocarbonetos Aromáticos (Lei de Raoult)

Para a partição de líquido – líquido, o equilíbrio termodinâmico é definido pela igualdade dos potenciais químicos na fase aquosa e orgânica (LEE, et al., 1992). Esta igualdade, em conjunto com o líquido puro no estado padrão e a Lei de Raoult resultam na **Equação 3**:

$$x_o y_o^* = x_w y_w^* \quad \text{(Eq. 3)}$$

onde os subscritos “o” e “w” denotam fases aquosas e orgânicas, respectivamente; x_o e x_w são as respectivas frações molares dos compostos na fase orgânica e aquosa respectivamente; y_o^* é o coeficiente de atividade do composto na fase orgânica em equilíbrio com a fase aquosa; e y_w^* é o coeficiente de atividade na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica.

Para a dissolução de hidrocarbonetos de petróleo no equilíbrio, y_o^* é considerado igual à unidade, visto que as interações entre os compostos químicos similares são desprezíveis. Da solubilidade de um líquido puro tem-se $y_w^* = \frac{1}{s_w}$. Com essa aproximação, a **Equação 3** acima pode ser descrita da seguinte forma:

$$c_w = x_o s_w \quad \text{(Eq. 4)}$$

O conhecimento da fração molar dos hidrocarbonetos no combustível é importante porque permite avaliar a magnitude de concentração aquosa do equilíbrio desses hidrocarbonetos. Kaipper (2003) determinou as frações molares de alguns constituintes do óleo diesel comercial brasileiro. A **Tabela 4** apresenta os valores de concentração e a fração molar para o óleo diesel.

Tabela 4: Concentração dos Hidrocarbonetos Mono e Policíclicoaromáticos, Frações Molares e Concentrações Aquosas de Equilíbrio no Óleo Diesel Comercial Brasileiro.

Hidrocarbonetos	Concentração óleo diesel ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fração molar óleo diesel	Concentração de equilíbrio C_w ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	2×10^3	$5,50 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^3$
Tolueno	18×10^3	$3,93 \times 10^{-2}$	$18,23 \times 10^3$
Etilbenzeno	24×10^3	$4,54 \times 10^{-2}$	$4,64 \times 10^3$
Xilenos	37×10^3	$6,94 \times 10^{-2}$	$16,73 \times 10^3$
Naftaleno	$0,81 \times 10^3$	$1,26 \times 10^{-3}$	$0,14 \times 10^3$
C1-naftalenos	$5,1 \times 10^3$	$7,18 \times 10^{-3}$	-
C2-naftalenos	$5,4 \times 10^3$	$6,95 \times 10^{-3}$	-

De acordo com a Lei de Raoult, a concentração de um constituinte orgânico, na fase aquosa em equilíbrio com a mistura orgânica ideal, é proporcional à fração molar deste constituinte na fase orgânica. Portanto, a partir da fração molar e da solubilidade em água dos compostos orgânicos, é possível calcular a concentração aquosa dos contaminantes em água.

Para os compostos orgânicos que são sólidos em seus estados puros, à temperatura ambiente, é necessário que a solubilidade dos compostos da fase sólida seja transformada na solubilidade líquida sub-resfriada, baseando-se em solubilidade da fase sólida do composto, ponto de fusão e temperatura, segundo a seguinte **Equação 5**:

$$\log S_{w,sub} = \log S_w + 0,01(pf - T) \quad \text{(Eq. 5)}$$

onde $S_{w,sub}$ é a solubilidade líquida sub-resfriada, S_w é a solubilidade do composto puro sólido, pf é o ponto de fusão (°C) do soluto, e T é a temperatura.

3 Materiais e Métodos

3.1 Localização da Área de Estudo e Características do Terreno

A avaliação da atenuação natural de um derramamento de óleo diesel foi estudada em área experimental com condições reais. A área pertence à Universidade Federal de Santa Catarina e está localizada no sul da ilha, na região da Tapera, próxima ao aeroporto Hercílio Luz. A área do experimento possui cerca de 20m² com cotas que variam de -0,10 e 0,50 metros em relação ao nível do mar (**Figura 7**).



Figura 7: Vista da área experimental.

Na área contaminada, foram realizados estudos referentes às características do solo do terreno e da água subterrânea antes da contaminação. As análises de solo foram realizadas no laboratório de físico-química e biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Os resultados, apresentados na **Tabela 5**, mostraram baixo teor de matéria orgânica (0,06%) nos níveis de 2,5 a 3,5 e baixas concentrações de nutrientes (FERNANDES, 2002). A análise da água foi realizada no laboratório de Remediação de Água Subterrânea, observando-se os seguintes parâmetros: ferro(II), nitrato, sulfato, sulfeto, fosfato,

metano, pH, potencial de oxirredução e alcalinidade. Estes resultados serão discutidos no item 4.1, na seção de resultados e discussões e o relatório completo de análise é apresentado no **Anexo A**.

Tabela 5: Resultados das análises de nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada.

Prof. (m)	Ca (mg L ⁻¹)	Mg (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)	Al (Cmol/dm ³)	K (mg L ⁻¹)	Na (mg L ⁻¹)	Fe Total (%)	Cu (mg L ⁻¹)	S (%)
0,82	0,1	0,1	0,8	0,6	6	Traços	0,180	0,005	0,016
2,0	0,2	0,2	0,7	0,2	3	Traços	0,010	0,005	0,006
2,5	0,3	0,1	0,7	0,4	3	Traços	0,005	0,005	0,010
3,5	0,4	0,2	0,5	0,5	6	Traços	0,005	0,005	0,007
4,0	0,1	0,1	0,8	0,5	5	Traços	0,005	0,005	0,010
Média	0,2	0,1	0,7	0,4	5	Traços	0,035	0,005	0,010

3.2 Contaminação e Monitoramento da Área em Estudo

Para a avaliação do impacto causado por um derramamento de óleo diesel, foram realizados estudos controlados na Ressacada, onde foram liberados 20 L de óleo diesel em janeiro de 2000. Para que houvesse um acompanhamento dos processos da atenuação natural e dos contaminantes, foram instalados 23 poços de monitoramento, com quatro pontos amostrais em profundidade de 1, 2, 3 e 4 metros em relação ao nível do terreno. A distribuição e a identificação dos poços são mostradas na **Figura 8**.

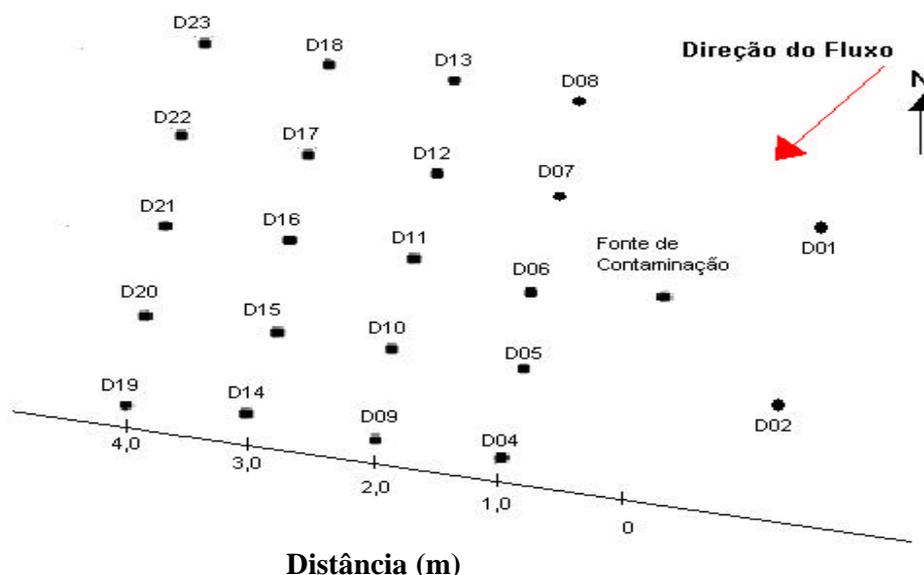


Figura 8: Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e direção de fluxo.

Juntamente com o óleo diesel foram adicionados 750g de brometo de potássio. O íon brometo foi utilizado como traçador, pois não sofre degradação e não está presente em concentrações significativas na água subterrânea. O brometo foi utilizado como um indicador do movimento da água subterrânea, servindo também para comparação com as concentrações de hidrocarbonetos dissolvidos e para avaliar a atenuação natural. O primeiro monitoramento foi realizado apenas 90 dias após a contaminação.

3.3 Caracterização Hidrogeológica da Área Contaminada de Diesel

Os parâmetros hidrogeológicos da área da Ressacada foram determinados através de experimentos de campo e de laboratório. A empresa Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda realizou o ensaio de carga em níveis variáveis em três pontos próximos da área experimental, o que indicou uma condutividade hidráulica média de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s. Em novembro de 2000, foram realizados estudos referentes ao fluxo da água subterrânea, aplicando-se o método de Potencial Espontâneo. Nos dados obtidos para três piezômetros multiníveis alocados na área experimental, o fluxo da água subterrânea foi indicado na direção oeste, a partir da fonte de contaminação (**Figura 9**).

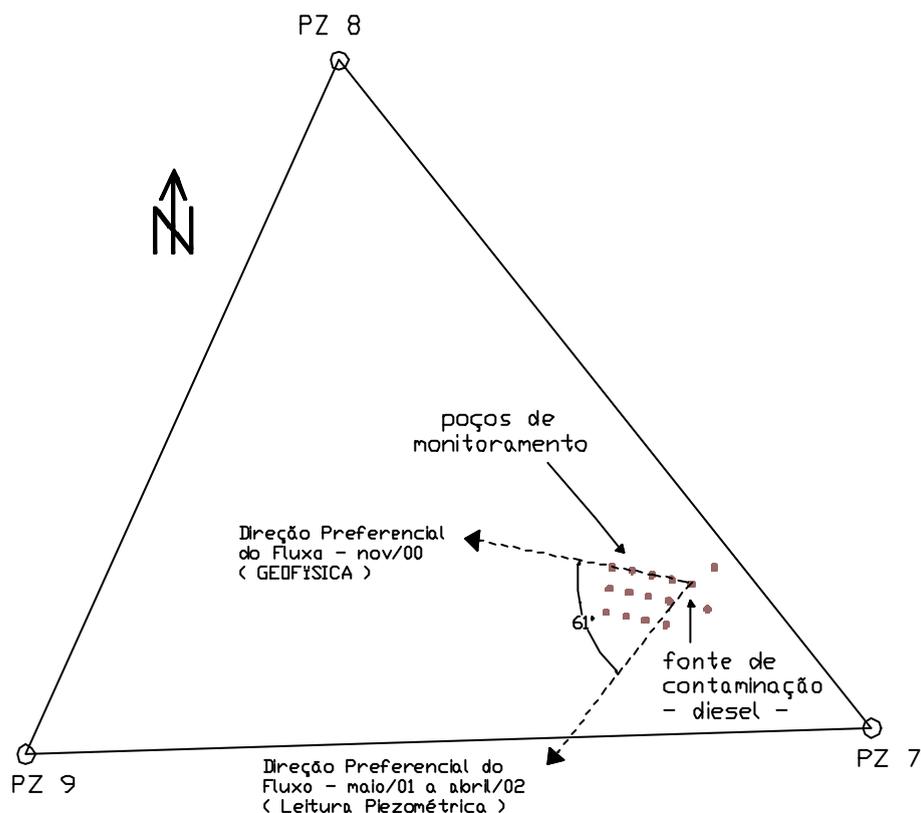


Figura 9: Alteração da direção preferencial do fluxo da água subterrânea.

Após contínuos monitoramentos dos piezômetros entre o período de maio de 2001 a abril de 2002, e com o auxílio do traçador Brometo de Potássio (KBr), utilizado como simulador de fluxo, observou-se que a direção preferencial do fluxo da água subterrânea teve uma alteração de 60°, seguindo a direção sul, como mostra a **Figura 9**. Novamente verificou-se a direção do fluxo da água subterrânea, seguindo a metodologia de triangulação recomendada por Fetter (1994). Através desses dados, determinou-se graficamente a variação do fluxo da água subterrânea, conforme mostrado na **Figura 10**. Essas variações são provocadas pelas flutuações do nível piezométrico que alteram o gradiente hidráulico.

Os dados da concentração de brometo nos diversos pontos da área de controle, assim como os dados hidrogeológicos, foram aplicados ao modelo matemático BIOSCREEN Versão 1.3 para obtenção da velocidade intersticial da água subterrânea que foi estimada como sendo de 6,6 m/ano.

Com a alteração na direção do fluxo, restaram quatro poços para a avaliação da área impactada: e os poços escolhidos foram a fonte de contaminação e o poço D05, que está situado a 1,0 metro da fonte de contaminação.

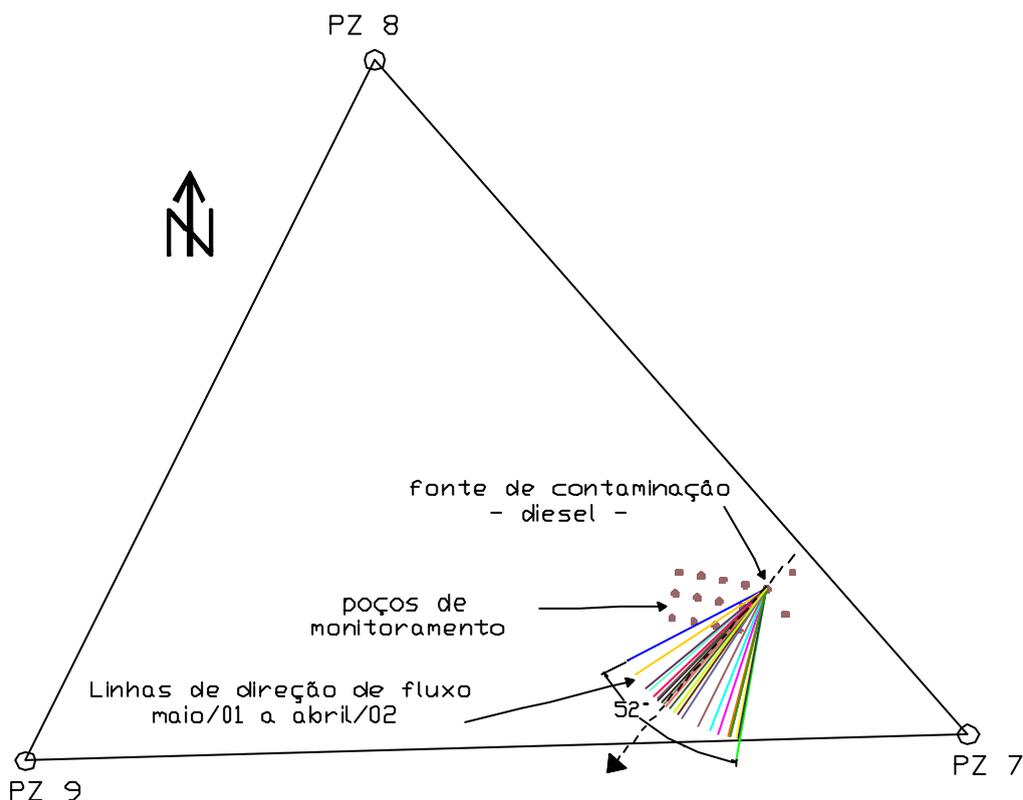


Figura 10: Variações diárias na direção do fluxo da água subterrânea no período de maio/2001 a abril/2002.

3.4 Coleta das Amostras

Foram coletadas amostras de água contaminada de 23 poços de monitoramento, no total de sete campanhas, nos períodos de 90, 180, 390, 560 dias, **Figura 11**. Após esse período, a coleta das amostras realizou-se apenas em quatro poços de monitoramento, os quais representavam a direção do fluxo dos contaminantes. Portanto, as coletas realizadas nos períodos de 925, 955 e 970 dias após a contaminação tiveram água coletada apenas da fonte de contaminação, poços D05 e D09. As amostras de água foram coletadas com uma bomba peristáltica da marca *Milan*, modelo 601 e foram acondicionadas diretamente em frascos fechados e refrigerados, para evitar sua aeração. Uma parte do material coletado foi analisada através do analisador de água *Flowcell*, modelo FC 4000, equipado com sondas para medida com fluxo contínuo, e os seguintes parâmetros da água subterrânea foram determinados: temperatura, pH, condutividade, potencial de oxirredução e oxigênio dissolvido. O restante do material coletado foi analisado em laboratório, para determinação da concentração dos contaminantes e dos parâmetros geoquímicos indicadores da biodegradação.



Figura 11: Ilustração da coleta das amostras de água subterrânea para compostos voláteis

3.5 Análises de Hidrocarbonetos

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

Para o metano, a solução-padrão 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.

3.6 Procedimentos analíticos

3.6.1 Hidrocarbonetos monoaromáticos

Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) foram analisados segundo o método 8015A da EPA. As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso *Hewlett Packard*, modelo 5890-série II, equipado com detector de ionização de chama (FID). O equipamento estava acoplado a um amostrador automático *Headspace*, que permitia a realização da análise sem manipulação das amostras. Foram retiradas alíquotas de 10mL de amostra e colocados recipientes de vidro adequados para análise. O volume de headspace (espaço vazio no frasco após a adição da amostra) também foi de 10mL. A programação do *Headspace* foi a seguinte: forno 75°C, alça de amostragem 90°C e linha de transferência 110°C.

A coluna utilizada foi HP-1 megabor de sílica fundida de 30m, 0,53mm de I.D e 2,65µm de espessura do filme (100% de metilsiloxano). O hélio ultrapuro foi usado como gás carreador, com velocidade de 2,0 mL min⁻¹ em todas as análises. A temperatura do forno foi programada inicialmente a 70°C (2 min) com taxa de aquecimento de 5°C/min até 145°C; as temperaturas do injetor e detector foram de 260°C e 320°C.

A **Figura 12** apresenta o cromatograma de uma amostra de água subterrânea contaminada com óleo diesel. O limite de detecção do CG utilizado nas condições de análise para os BTEX foi de: 10µg L⁻¹.

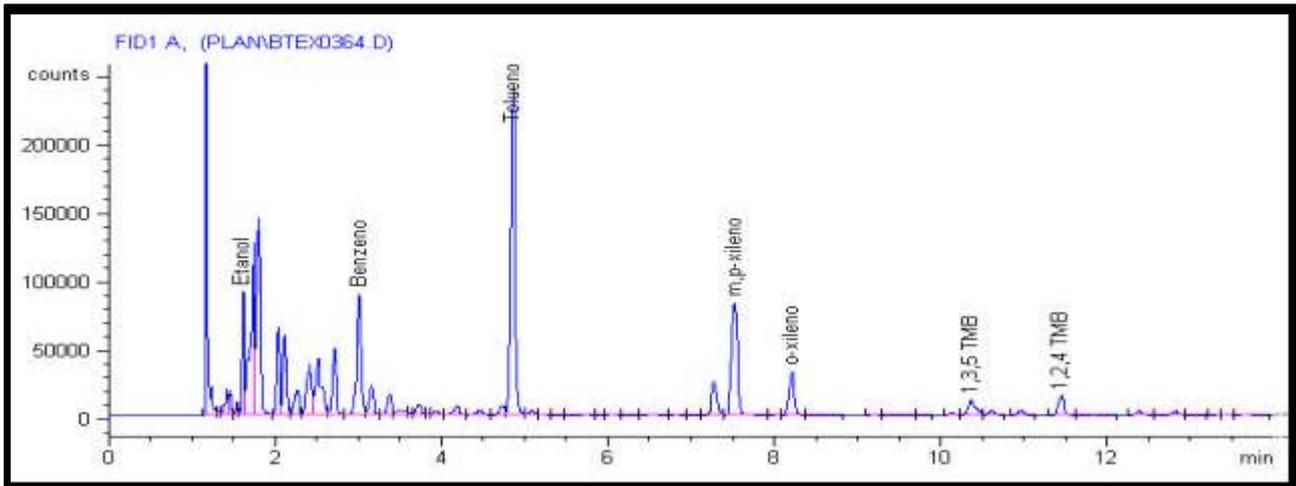


Figura 12 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com óleo diesel. Análise de BTEX

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

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

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

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

Os resultados são apresentados na **Tabela 6**.

TABELA 6 - Percentagem de recuperação do “fortificado” obtido para análises dos compostos BTEX e do etanol no CG – HP-5890

Compostos	Percentagem de Recuperação (%)				Limite CQ (%)
	1	2	3	4	
Benzeno	112,4	101,6	101,6	86,0	122 – 79
Tolueno	112,2	91,9	110,6	98,9	123 – 84
Etilbenzeno	95,6	107,7	110,4	89,7	121 – 81
<i>p,m</i> -Xileno	111,6	109,3	97,2	91,0	122 – 83
<i>o</i> -Xileno	97,8	118,8	118,6	106,1	131 – 90
Etanol	95,8	98,9	107,1	107	117 – 83

3.6.2 Hidrocarbonetos Policíclicoaromáticos (HPA)

Os HPA estudados neste trabalho foram: naftaleno, metilnaftaleno e dimetilnaftaleno. Os HPA foram analisados pelo método 8015B da EPA. As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso *Hewlett Packard*, modelo 6890, equipado com detector de ionização de chama (FID). Foi injetado, manualmente, 1 μ L de amostra. Para as análises dos HPA, inicialmente as amostras foram extraídas com diclorometano seguindo a metodologia da EPA (Método 3510B, 1996). Alíquotas de 100mL foram extraídas com CH_2Cl_2 , da seguinte maneira: cada amostra de 100mL de alíquota foi extraída por três vezes, com 6 mL de CH_2Cl_2 em um funil de separação, e concentradas para 1mL com nitrogênio analítico.

A coluna utilizada foi HP-5 (5% de difenil e 95% de dimetilsiloxano) de 30m com 0,53mm de I.D e 1,0 μ m de espessura do filme. O hélio ultrapuro foi usado como gás carreador. A temperatura do forno foi programada inicialmente a 70°C com taxa de aquecimento de 6°C/min até 200°C, seguido de 12°C/min até 300°C e isoterma de 2 min; as temperaturas do injetor e detector foram de 260°C e 320°C, respectivamente. A **Figura 13** mostra um cromatograma com água contaminada com HPA.

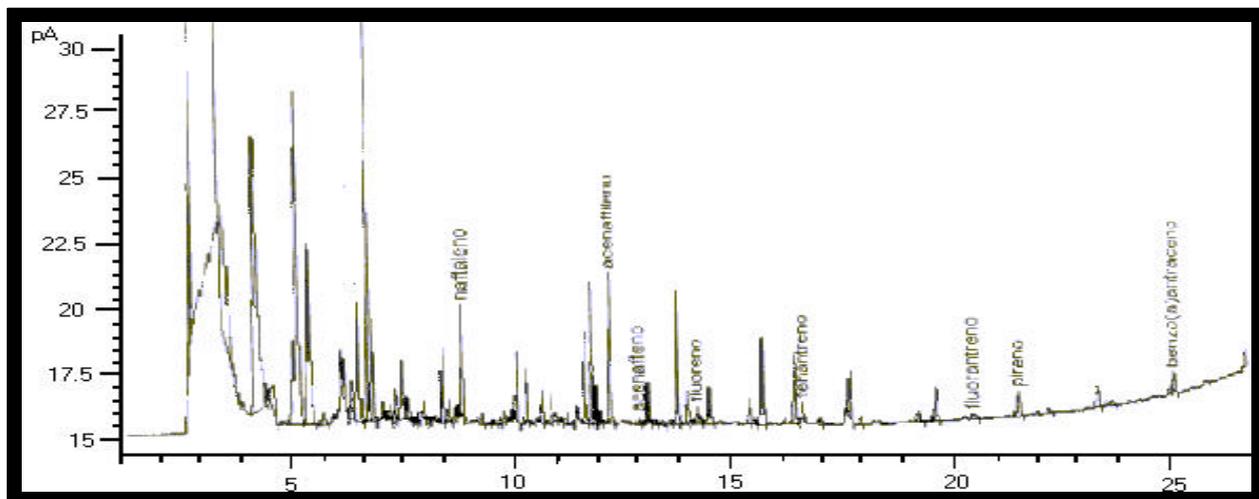


Figura 13 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com óleo diesel. Análise de HPA.

3.6.3 Ânions – brometo, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato e acetato

Os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-) foram analisados por cromatografia líquida, em cromatógrafo Dionex (modelo DX -120), equipado com detector de condutividade iônica, e coluna utilizada AS4A-SC.

Os padrões utilizados foram todos da marca VETEC e o método empregado foi *chromatography with chemical suppression of eluent conductivity* – do Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). O limite mínimo de detecção foi de $8\mu\text{g L}^{-1}$ para o brometo e $1\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais ânions. Como fases móveis foram utilizados o carbonato e bicarbonato de sódio. As amostras foram avaliadas logo após a coleta, uma vez que o período de conservação do nitrato é inferior a 24 horas.

3.6.4 Ferro (II) e sulfeto

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

3.6.5 Alcalinidade e acidez

O método titulométrico de acordo com o Standard Methods (APHA, 1992) foi utilizado na determinação da acidez e da alcalinidade – Métodos 2310B e 2320B. Os reagentes utilizados foram: NaOH 0,02M, padronizado com ácido sulfúrico 0,04M e, para a alcalinidade, o ácido sulfúrico 0,04M, padronizado com Na₂CO₃ 0,05M. O NaOH e o Na₂CO₃ utilizados foram da empresa VETEC e o ácido sulfúrico da MERCK, todos com pureza acima de 99%. O pH-metro utilizado é da ORION, modelo – 9107BN, e a bureta digital é da Brinkmann. Os resultados foram apresentados em mg CaCO₃/L.

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização da Água Subterrânea e do Solo

Inicialmente foi realizada a caracterização do solo, através de análises físico-químicas. Um resumo dos resultados foi mostrado na **Tabela 5**, na seção de materiais e métodos. As análises foram realizadas no laboratório de físico-química e biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC), com amostras coletadas em várias profundidades.

Os resultados demonstraram uniformidade das concentrações de nutrientes, independentemente da profundidade da coleta. Foi, também, analisado o teor de matéria orgânica; o valor encontrado para a fração de carbono orgânico (f_{oc}) no solo foi muito baixo, apenas 0,06% (FERNANDES, 2002).

Através da quantificação da matéria orgânica do solo é possível estimar se o contaminante ficará mais retido na matéria orgânica do solo ou estará mais dissolvido na água subterrânea, em caso de impactos ambientais originados na subsuperfície. No presente caso, o valor encontrado (0,06%) mostra que a tendência é que os contaminantes fiquem pouco sorvidos na matéria orgânica do solo, possuindo baixo coeficiente de retardo. Para estimar a sorção dos contaminantes na matéria orgânica, é necessário calcular o fator de retardo.

Através dos valores da fração de carbono orgânico (f_{oc}), porosidade efetiva (n_e), densidade do aquífero (ρ_s) e coeficiente de distribuição (K_d), Fernandes (2002) calculou o coeficiente de retardo (R) para os BTEX, para um aquífero semelhante ao citado neste estudo; os resultados encontrados foram 1,3; 1,6; 1,8 e 1,7, para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente, **Tabela 7**. Através dos resultados encontrados para o aquífero em estudo, foram calculados os fatores de retardo para o naftaleno, metilnaftaleno e dimetilnaftaleno: 5,30, 12,1 e 32,3 respectivamente (**Tabela 7**).

Tabela 7: Valores dos coeficientes de distribuição e retardo calculados.

Composto	Coefficiente de distribuição K_d (L/kg)	Coefficiente de retardo R
Benzeno	0,0353 ^(a)	1,3 ^(a)
Tolueno	0,0660 ^(a)	1,6 ^(a)
etilbenzeno	0,0951 ^(a)	1,8 ^(a)
Xilenos	0,0774 ^(a)	1,7 ^(a)
naftaleno	0,5064 ^(b)	5,30 ^(b)
metilnaftaleno	1,302 ^(b)	12,1 ^(b)
Dimetilnaftaleno	3,678 ^(b)	32,3 ^(b)

(a) Valores de K_d e R calculado por Fernandes, 2002.

(b) Valores calculados com os dados referentes a esta pesquisa.

Os valores encontrados por Fernandes indicam baixa sorção dos BTEX no solo, e os valores encontrados para os HPA em estudo mostram ser cerca de 5 vezes mais altos que os do BTEX. Observa-se, então que os hidrocarbonetos policíclicoaromáticos, que são compostos mais hidrofóbicos, quando comparados com os BTEX, ficam mais retidos na matéria orgânica do solo, mesmo quando o aquífero apresenta baixo teor de carbono orgânico, como ocorre na área experimental da Ressacada. A sorção dos compostos na matéria orgânica do solo faz com que os contaminantes tornem-se pouco disponíveis, o que dificulta o trabalho de degradação dos compostos orgânicos pelos microorganismos.

A identificação dos parâmetros geoquímicos que tiveram alteração e dos receptores de elétrons que foram responsáveis pela biodegradação dos contaminantes indica a eficiência da biorremediação. Certas mudanças nos parâmetros analisados, como variação no pH, temperatura, alcalinidade, acidez e variação nos íons presentes (como o surgimento do subproduto metabólico ferro(II) e do metano), são fortes indicativos de que a atenuação natural está ocorrendo. Os resultados dessas análises são apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8: Caracterização da água subterrânea antes da contaminação.

Parâmetros	Valores medidos
Temperatura	17 – 24°C
PH	5,0 – 5,3
Potencial de Oxirredução	+32 – +169 mV
Oxigênio dissolvido	7 – 8 mg L ⁻¹
nitrato	0,05 – 0,137mg L ⁻¹
sulfato	0,3 – 4,3mg L ⁻¹
ferro (II)	0,0 – 1,64mg L ⁻¹
fosfato	0,05 – 0,54mg L ⁻¹
metano	< 0,01mg L ⁻¹
alcalinidade	4 – 30 mg L ⁻¹

A análise da água subterrânea indicou a ausência de uma zona anaeróbica de degradação, o que pode ser confirmado através dos altos valores de potencial de oxirredução encontrados (+32 a +169). A concentração de 7-8mg L⁻¹ de oxigênio dissolvido (OD) encontrada mostra que o aquífero possui condições aeróbicas de degradação. Esse valor é importante tendo em vista que os hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicoaromáticos são degradados preferencialmente, e mais rapidamente, em condições aeróbicas. Os demais parâmetros analisados indicaram a baixa concentração dos receptores de elétrons nitrato e sulfato; sendo assim, não serão observados no aquífero ou serão pouco observados, os processos anaeróbicos de degradação que utilizam o nitrato e o sulfato como receptor de elétrons para a degradação dos contaminantes. A inexistência de subprodutos metabólicos como ferro(II) e metano indica que o aquífero ainda não passou por processos redutores de degradação, indicando a ausência ou a baixa concentração de compostos orgânicos no aquífero.

4.2 Perfil da Concentração de Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Policíclicoaromáticos (BTEX e HPA)

Analisar o perfil de concentração dos contaminantes com o tempo em um aquífero contaminado com óleo diesel ajuda a compreender o comportamento dos contaminantes na água subterrânea, acompanhar o deslocamento da pluma, a transferência de massa da fonte para a água subterrânea e a redução na concentração dos contaminantes na fase dissolvida. Com intuito

de avaliar os processos de atenuação natural que ocorrem com os BTEX e HPA, foram analisados dados de sete campanhas de coleta entre 2000 e 2003, as quais avaliaram o perfil de concentração dos contaminantes. Os dados referentes ao perfil de concentração dos HPA e BTEX na fonte de contaminação estão apresentados na **Figura 14**.

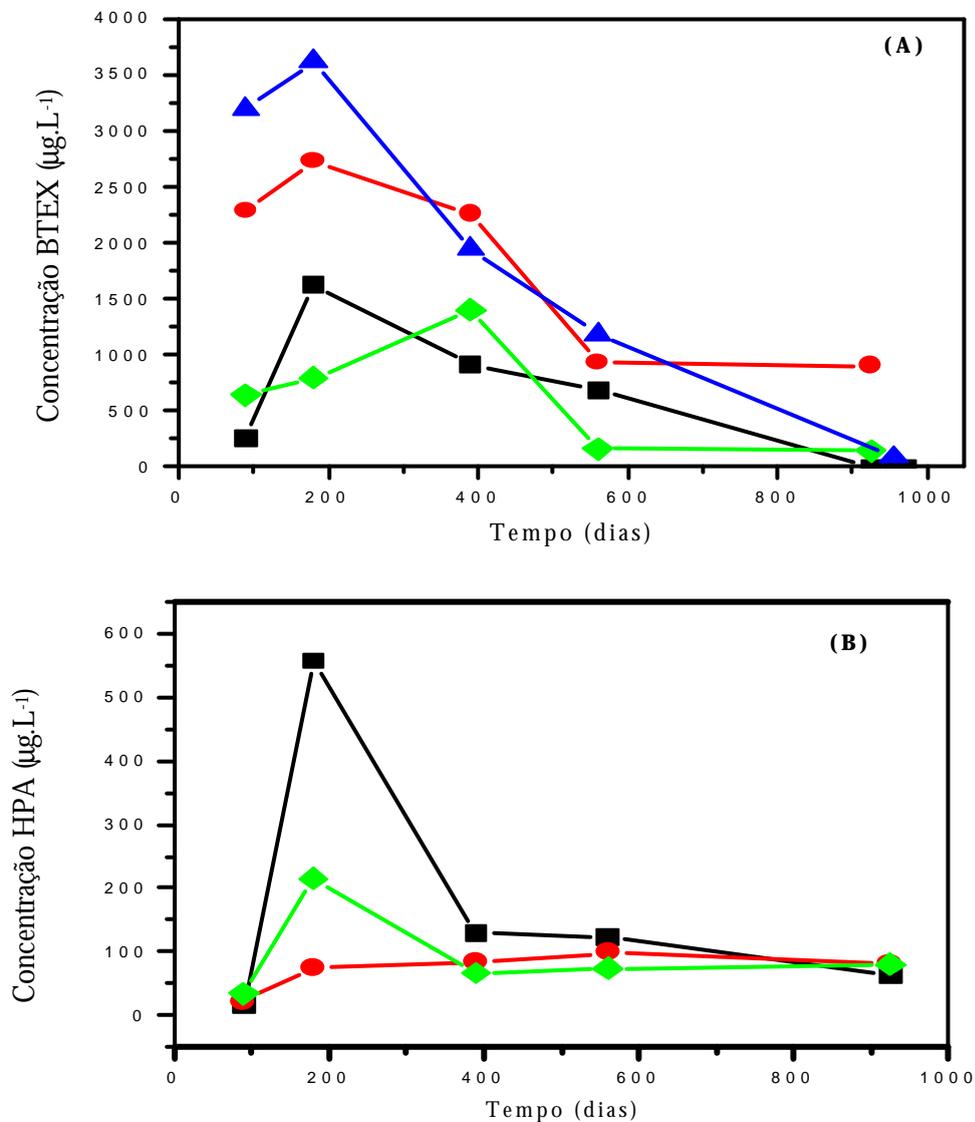


Figura 14: Perfil da concentração de BTEX e HPA na fase dissolvida em função do tempo na fonte de contaminação: (A) BTEX (■) benzeno; (●) xileno; (▲) tolueno e (◆) etilbenzeno, (B) HPA (■) naftaleno; (●) metilnaftaleno; (◆) dimetilnaftaleno.

Durante os sete monitoramentos realizados, observaram-se variações nas concentrações dos contaminantes, BTEX e HPA, ao longo do tempo. Nas duas primeiras avaliações realizadas, 90 e 180 dias após a contaminação, as concentrações dos contaminantes aumentaram na fonte de contaminação, sendo que a concentração máxima dos compostos foi verificada apenas na

segunda coleta. A menor concentração encontrada para os contaminantes na primeira coleta (90 dias) pode estar relacionada à resistência de transferência de massa dos contaminantes do NAPL para a fase aquosa. Segundo Cussler (1997), isto ocorre devido à existência de uma fina camada de fluido na interface, que dificulta a transferência dos contaminantes para a água subterrânea. Conseqüentemente, as máximas concentrações foram observadas apenas após 180 dias da contaminação.

Devido à maior solubilidade e maior fração molar dos hidrocarbonetos monoaromáticos, as concentrações encontradas para esses compostos foram maiores, em relação aos policíclicoaromáticos, na fase aquosa. Na segunda coleta, as concentrações na fonte foram de $3614,50\mu\text{g L}^{-1}$, $2729,26\mu\text{g L}^{-1}$, $1620,65\mu\text{g L}^{-1}$ e $794,08\mu\text{g L}^{-1}$, para o tolueno, xileno, benzeno e etilbenzeno e $557,41\mu\text{g L}^{-1}$, $215,58\mu\text{g L}^{-1}$ e $74,97\mu\text{g L}^{-1}$, para o naftaleno, dimetilnaftaleno e metilnaftaleno, respectivamente. Atentando-se aos dados de solubilidade aquosa de equilíbrio calculado por Kaipper (2003), **Tabela 4**, observa-se que os BTEX e o naftaleno ultrapassaram a solubilidade máxima de equilíbrio na água. As altas concentrações observadas para os compostos, em relação à concentração de equilíbrio, podem estar relacionadas à baixa solubilidade desses compostos, que pode ocasionar amostragem do produto puro (NAPL).

Após 390 dias da contaminação, observou-se diminuição na concentração de todos os hidrocarbonetos na fonte. Dentre os BTEX, o benzeno foi o composto que sofreu maior redução; dentre os HPA, foi o naftaleno. Após 590 dias da contaminação, a tendência de diminuição na concentração dos contaminantes permaneceu, continuando até 925 dias após a contaminação; entretanto, a concentração do dimetilnaftaleno e do metilnaftaleno voltou a crescer. Nesse período (925 dias), o benzeno, composto mais tóxico desta classe de contaminantes, teve valores de concentração abaixo do limite de detecção do método adotado. A diminuição na concentração dos BTEX e do naftaleno ocorreu devido aos processos de degradação e diluição que os compostos sofrem com o tempo. O desaparecimento do benzeno pode estar relacionado aos processos aeróbicos de degradação que estavam acontecendo no aquífero, à sua estrutura química e à inexistência de compostos mais favoráveis à degradação que o benzeno no aquífero em questão. Segundo Tiehm e Schulze (2003) e Fritsche e Hofrichter (2000), a biodegradação aeróbica é o processo mais eficiente para a quebra de anéis dos hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, em condições aeróbicas, o oxigênio é usado não apenas como receptor de elétrons terminais (TEAP), mas como reagente químico para as reações da enzima oxigenase, que ataca o anel aromático, resultando na clivagem desse anel. Esse processo transforma compostos tóxicos em estruturas mais simples e menos nocivas à saúde humana. Tiehm e Schulze (2003) citam, ainda, que a biodegradação anaeróbica de hidrocarbonetos aromáticos sem adição de grupos funcionais, como o benzeno, é considerada desfavorável devido

à estrutura do anel muito estável, e que estruturas químicas como a do tolueno, que possui um grupamento (-CH₃) em seu anel aromático, são degradadas mais facilmente por vias anaeróbicas quando comparadas com o benzeno. Autores como Fernandes (2002) e Kulkamp (2003) mostram que a existência de compostos que requerem menos energia para ser degradados por possuírem menor ΔG , tais como o etanol, são biodegradados preferencialmente, consumindo todo o oxigênio existente no aquífero, tornando o meio com características redutoras, dificultando a degradação de outros hidrocarbonetos mais recalcitrantes.

Após 925 dias da contaminação, as concentrações dos HPA, metilnaftaleno e dimetilnaftaleno aumentaram. O acréscimo na concentração desses compostos pode estar relacionado à sua alta hidrofobicidade, a qual dificulta a transferência dos contaminantes para o meio aquoso, deixando-os menos disponíveis para o ataque microbiológico, e à presença dos BTEX, que interferem na biodegradação dos HPA, por possuírem estruturas químicas mais simples. Fica evidente, através da **Figura 15**, a preferência na degradação dos BTEX em relação aos HPA.

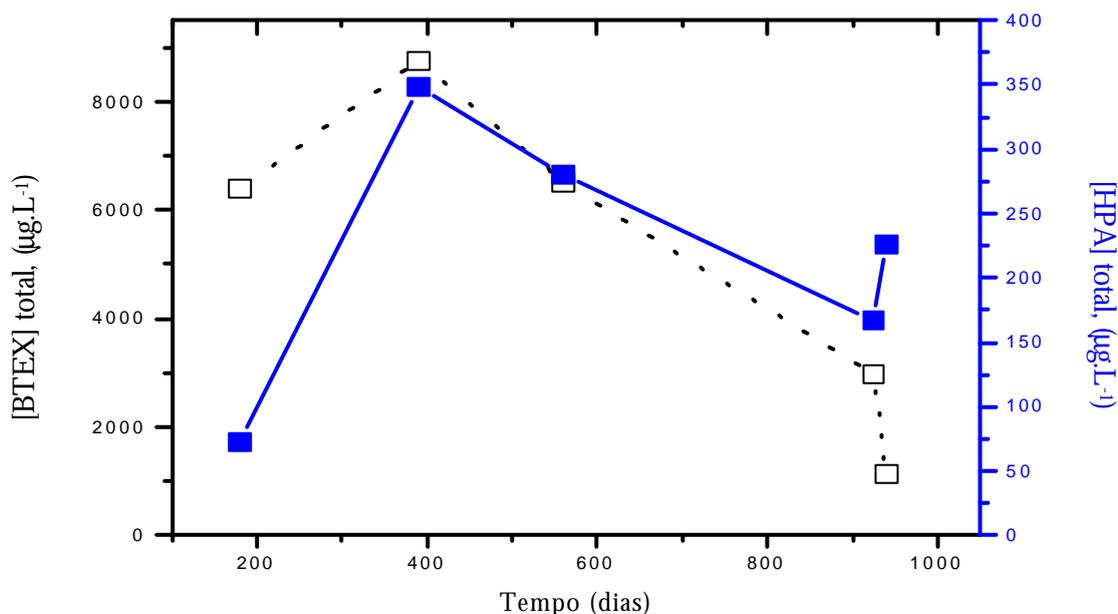


Figura 15: Perfil da concentração total de BTEX e HPA na fase dissolvida em função do tempo na fonte de contaminação: (□) concentração total de BTEX, (■) concentração total de HPA.

Os principais parâmetros que dificultam a degradação dos HPA são o consumo dos receptores de elétrons durante os processos de biodegradação dos BTEX, a formação de condições anaeróbicas devido ao consumo de oxigênio na degradação dos BTEX, a menor

sorção e a baixa resistência de transferência do NAPL para a água subterrânea dos HPA, devido à sua baixa hidrofobicidade. A **Figura 16** mostra os resultados encontrados no poço D05, a 1,0 metro da fonte de contaminação, em função do tempo para os BTEX e HPA

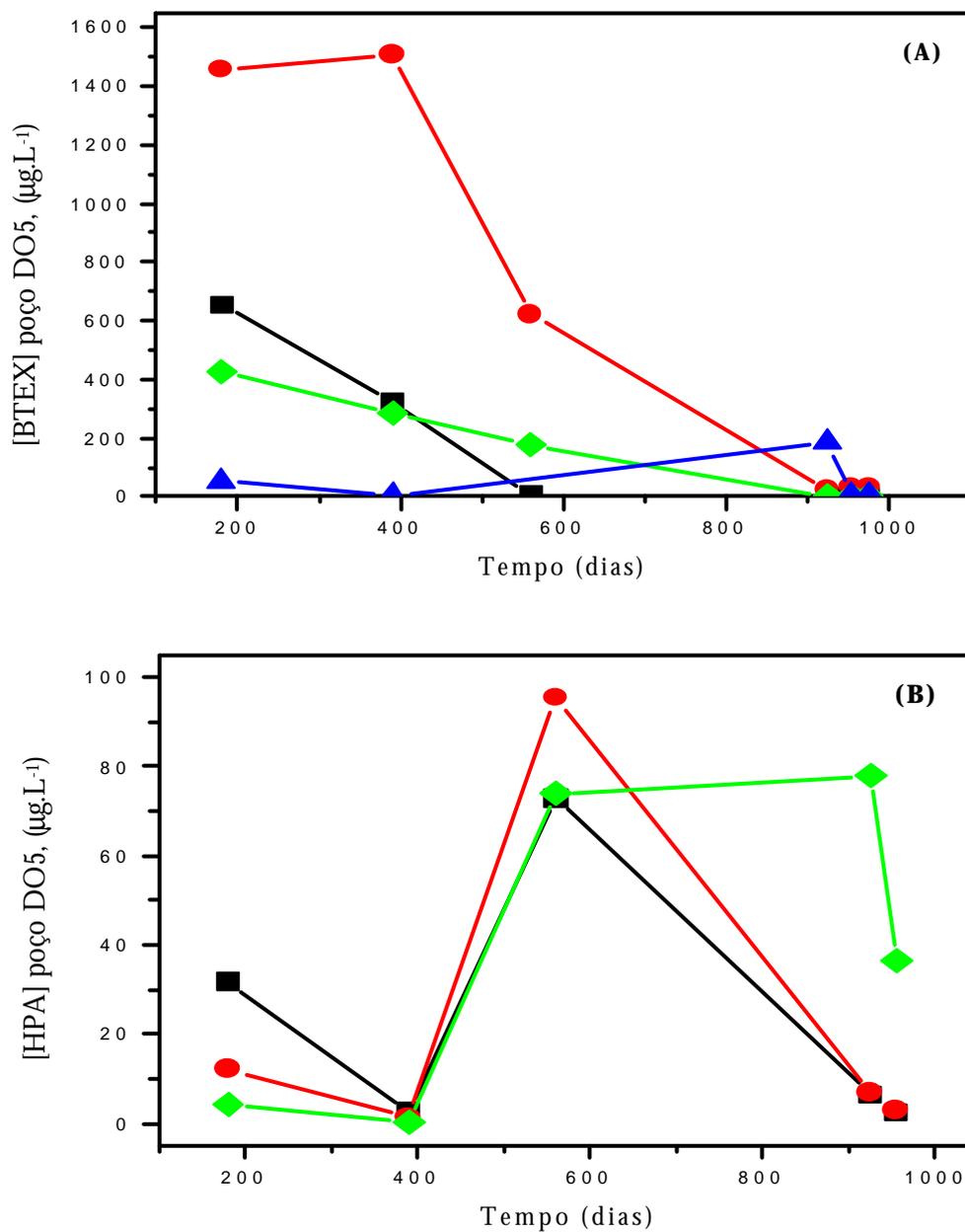


Figura 16: Perfil da concentração dos BTEX e HPA na fase aquosa em função do tempo, a 1,0 metro da fonte de contaminação no poço D05: (A) BTEX (■) benzeno; (●) xileno; (▲) tolueno e (◆) etilbenzeno. (B) HPA (■) naftaleno; (●) metilnaftaleno; (◆) dimetilnaftaleno.

Análises realizadas próximas à fonte de contaminação, a partir da segunda coleta, mostraram que a pluma de contaminantes estava se deslocando. No poço D05, diferentemente do que foi observado na fonte de contaminação, as maiores concentrações foram encontradas no nível 2,0m. Possivelmente houve influência das mudanças nas características geológicas da área contaminada, do processo de transporte dos contaminantes e, também, do processo de biodegradação que ocorre nas extremidades da pluma. Esse processo é favorecido pela recarga do aquífero com água não contaminada, conseqüentemente repondo nutrientes e receptores de elétrons.

As concentrações máximas de BTEX e HPA neste poço foram alcançadas após 180 e 560 dias da contaminação, respectivamente. Dentre os BTEX, o xileno foi o composto encontrado em maior concentração, $1456,20 \mu\text{g L}^{-1}$, seguido do benzeno $654,60 \mu\text{g L}^{-1}$, etilbenzeno $425,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e tolueno $52,77 \mu\text{g L}^{-1}$. Após esse período, a concentração de todos os contaminantes diminuiu. Os HPA apresentaram concentração máxima a 560 dias da contaminação, e o composto encontrado em maior concentração foi o metilnaftaleno ($95,45 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido do dimetilnaftaleno ($73,88 \mu\text{g L}^{-1}$) e do naftaleno ($73,04 \mu\text{g L}^{-1}$). Após 925 da contaminação, a concentração do dimetilnaftaleno continuou aumentando enquanto a dos outros policíclicoaromáticos diminuiu. Essa ocorrência deve-se, provavelmente, à diferença na distribuição física de cada NAPL na subsuperfície, que, dependendo da solubilidade do composto e da velocidade do fluxo da água subterrânea, pode influenciar na taxa de dissolução do composto.

Embora muitos estudos de laboratório demonstrem que os HPA são biodegradados, existem fatores no campo que podem inibir a sua remediação; uma delas é a biodisponibilidade na subsuperfície. Quando um contaminante, como o óleo diesel, entra em contato com a água, uma fração do HPA solubiliza-se rapidamente na água e pode ser degradada; os HPA mais complexos, porém, são liberados mais lentamente, dificultando a biodegradação. O aumento na concentração do dimetilnaftaleno pode estar relacionado a tais fatores e, devido à sua hidrofobicidade, pode ficar retido na matéria orgânica e aumentar a resistência na transferência do NAPL para a água subterrânea. Além do mais, em presença dos BTEX, os HPA – principalmente os mais complexos como o dimetilnaftaleno – são degradados mais lentamente.

Nos locais onde ocorre a contaminação por óleo diesel, geralmente as preocupações se resumem ao monitoramento dos HPA. Porém, as análises da água subterrânea, realizadas neste estudo, indicam a presença de altas concentrações de BTEX na fase aquosa. Estudos referentes à composição do óleo diesel, realizados pelo CENPES, mostram que a quantidade total de hidrocarbonetos aromáticos é de 24,8 %, e que os monoaromáticos estão em maior quantidade,

representando 17%. No entanto, estudos com o óleo diesel fora do Brasil somente abordam a problemática dos HPA, pois a concentração de BTEX encontrada na formulação do óleo diesel é tão pequena que, na maioria dos casos, não é detectada. Como é o caso do diesel do Alaska, onde as frações molares totais encontradas para os BTEX foram da ordem de 6,8; 20,7 e 32,7 vezes inferiores à fração molar observada em um óleo no Brasil (KAIPPER, 2003). Isso demonstra que a presença dos compostos BTEX no diesel brasileiro deve ser levada em consideração, não devendo ser associada somente à contaminação por gasolina.

4.3 Perfil de Concentração dos Receptores Terminais de Elétrons (TEAP), pH e Potencial de Oxidorredução (Orp), na Fonte de Contaminação.

Os parâmetros geoquímicos indicadores da biodegradação foram analisados a fim de entender os processos de redução de massa dos contaminantes ao longo do tempo. Através da mudança nas concentrações dos receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, Fe(III) e CO₂) e dos subprodutos metabólicos (Fe(II), S²⁻ e CH₄), estima-se qual o processo está sendo efetivo para a degradação do contaminante. A **Figura 17** apresenta a variação da concentração do receptor de elétrons OD e dos subprodutos metabólicos metano e ferro(II) na fonte de contaminação.

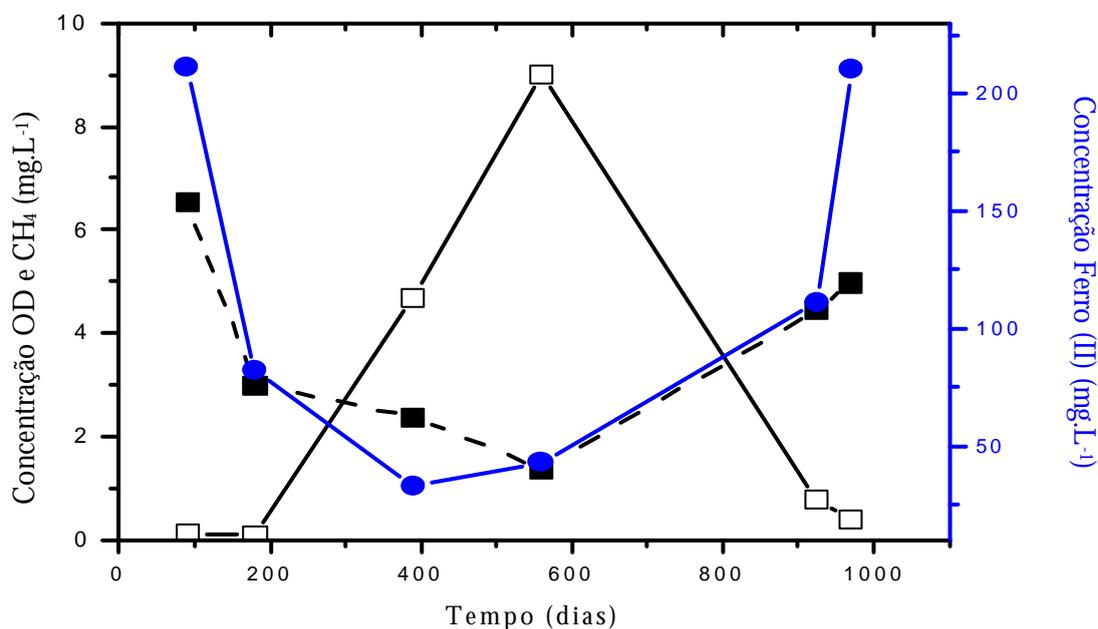


Figura 17: Variação do receptor de elétrons: (■) oxigênio dissolvido e subprodutos metabólicos (□) metano e (●) ferro(II).

Comparando-se as concentrações dos contaminantes no aquífero (**Figura 14**) e relacionando-as com os dados geoquímicos obtidos no mesmo período, observa-se que, até 390 dias de contaminação, os processos dominantes de degradação dos contaminantes ocorreram via respiração aeróbica e ferro redução, o que é comprovado pela diminuição na concentração do oxigênio e pelo aumento na concentração do produto metabólico ferro(II), que chegou a 211 mg.L⁻¹ 90 dias após a contaminação. Anteriormente, dizia-se que a degradação dos contaminantes era realizada com um tipo de receptor de elétrons a cada vez. Todavia, WATSON et al.,(2003), em seus estudos, mostraram que a degradação de hidrocarbonetos de petróleo, como os BTEX, pode acontecer com a utilização de mais de um receptor de elétron terminal, simultaneamente, desde que estes possuam valores de potenciais próximos. Abrams (2000) observou, em seu estudo, que a degradação dos contaminantes aconteceu com a utilização simultânea de oxigênio dissolvido e do nitrato como receptor de elétrons. Como o aquífero estudado neste trabalho não possuía nitrato suficiente para se processar a nitrato redução, o receptor de elétron com potencial mais próximo ao oxigênio, o ferro(III), processou a degradação dos contaminantes simultaneamente com o oxigênio.

A metanogênese também foi um processo importante na degradação dos contaminantes, a máxima concentração foi observada 560 dias após a contaminação, e o valor encontrado foi de 9 mg.L⁻¹, o que representa 36% da concentração máxima (25,1 mg.L⁻¹) de metano que pode ser encontrada na água. Nesse mesmo período, nota-se que a concentração de oxigênio dissolvido e ferro(II) foi mínima, possibilitando-se, assim, a ocorrência da metanogênese.

Após 560 dias de contaminação, houve novamente um acréscimo na concentração do oxigênio e ferro(II), enquanto a concentração de metano voltou a diminuir. O aumento na concentração de OD pode ter ocorrido devido a um processo de recarga do aquífero.

Os processos de biodegradação que estão degradando os contaminantes podem ser relacionados com a variação do potencial de oxirredução e o pH encontrado no aquífero. A determinação do potencial de oxirredução em áreas contaminadas é fundamental na determinação dos receptores de elétrons envolvidos no processo de degradação. Na área contaminada, o potencial de oxirredução muda de acordo com as reações envolvidas no processo, iniciando com as reações mais redutoras, ou seja, com as que apresentam maior facilidade em receber elétrons. A **Figura 18** apresenta os valores de pH e de potencial de oxirredução em função do tempo.

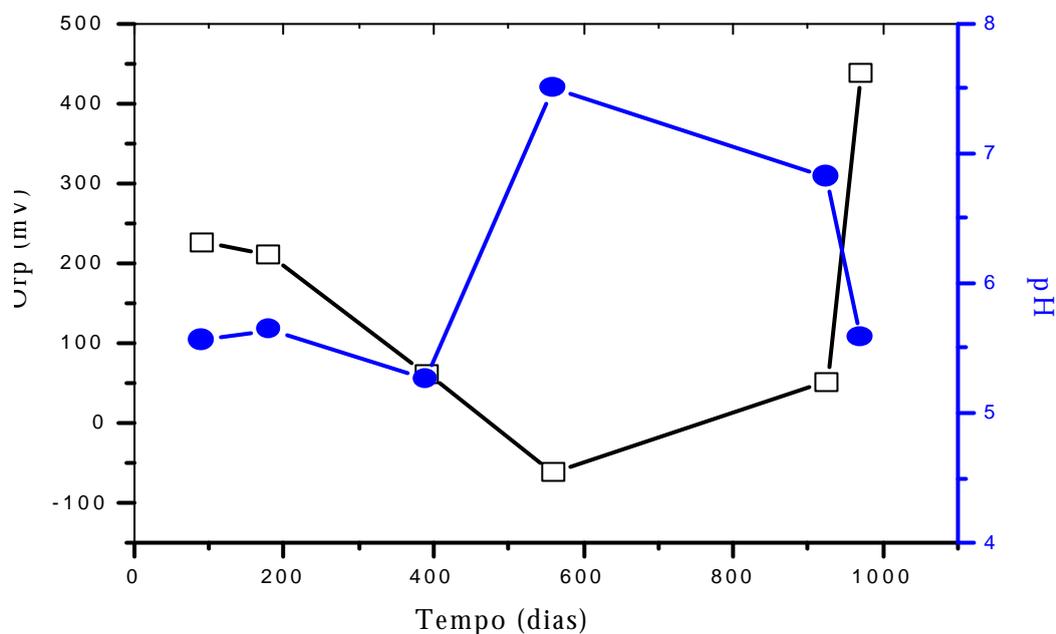


Figura 18: Variação dos valores de (●) pH e (□) Orp na fonte de contaminação.

O potencial de oxirredução medido na água subterrânea da Fazenda da Ressacada variou entre: + 439,10 a -62 mV. Observa-se que os valores de Orp, com o tempo tendem a valores negativos. O menor valor foi encontrado a 560 dias após a contaminação (-62 mV), oportunidade em que se observaram menores valores de oxigênio dissolvido e de ferro(II), e elevada concentrações de metano (**Fig 17**). Com a diminuição na concentração de metano (560 dias após a contaminação), houve aumento nos valores de potencial de oxirredução chegando a valores próximos de 400mV. O período em que a água subterrânea apresentou menores valores de Orp pode estar relacionado com a degradação dos BTEX, os quais, após esse período, tiveram grande redução em suas concentrações, sendo que a concentração de benzeno ficou abaixo do LD do método adotado na fonte após 925 dias da contaminação (**Fig 14**). Estudos realizados por Chang et al. (2002), observaram que a degradação de HPA utilizando o sulfato como receptor de elétrons ocasionou uma variação no potencial de oxirredução, de -265 para 350 mV. Se o receptor de elétrons fosse o nitrato, a variação ficava entre 0 e -300 mV; e se fosse o metano, o potencial de oxirredução variava entre -310 e - 400mV. Esses valores indicam que em regiões fortemente redutoras, os valores de potencial de oxirredução tendem a ser negativados, como foi observado no aquífero em questão, em regiões de degradação anaeróbica. Estudos realizados em aquífero contaminado com óleo diesel e etanol mostraram diminuição nos valores de potencial de oxirredução durante a degradação do etanol e um aumento em seus valores após o desaparecimento, por completo, do etanol, sugerindo a preferencial degradação do etanol em relação aos hidrocarbonetos presentes no óleo diesel (KULKAMP, 2003).

O pH também pode ser relacionado com os processos de oxirredução que estão ocorrendo no aquífero, pois um decréscimo do pH pode inibir alguns grupos de microorganismos anaeróbicos, como no processo metanogênico, em que os microorganismos agem geralmente quando o pH é superior a 6.

O pH inicial da fazenda experimental, antes da contaminação, estava na faixa de 5,0 e 5,3, e permaneceu constante até 390 dias da contaminação, aumentando na quinta coleta (560 dias) para 7,5 (**Figura 18**). O aumento no valor de pH deu estabilidade para o aquífero iniciar o processo metanogênico de degradação, que ocorreu justamente 560 dias após a contaminação, tendo-se observado, após esse momento, nova diminuição nos valores de pH.

Estudos realizados por Kulkamp (2003), em um aquífero contaminado com óleo diesel e etanol, mostram que o pH do aquífero diminuiu, chegando a 4,2 na fonte de contaminação, onde se observou, naquele mesmo período, redução na concentração de etanol. A diminuição nos valores de pH, segundo a autora, é atribuída principalmente à biodegradação do etanol que resulta na formação de ácido acético que, por sua vez, em solução aquosa, dissocia-se formando altas concentrações de acetato e íons H^+ , que são os grandes responsáveis pelo abaixamento do pH.

Foram analisados também os dados de TEAP, obtidos para o poço D05, situado a um metro da fonte de contaminação (**Figura 19**). Nesse poço, a degradação dos contaminantes realizou-se por vias aeróbicas, utilizando o oxigênio dissolvido como receptor de elétrons, e por via anaeróbica, fazendo uso do processo de ferro redução; a metanogênese não foi observada neste poço. A concentração de OD manteve-se similar ao observado na fonte de contaminação; no entanto, a máxima concentração de ferro(II) encontrada foi inferior ($28,40 \text{ mg.L}^{-1}$). Mesmo assim, a degradação dos contaminantes via ferro redução ocorreu e foi importante no processo de degradação. Após 970 dias da contaminação, observou-se queda na concentração de OD, passando de $5,02 \text{ mg.L}^{-1}$, valor medido após 180 dias da contaminação, para $1,62 \text{ mg.L}^{-1}$. Nesse mesmo período, as concentrações de ferro(II) e metano apresentaram um leve aumento, indicando que, com a exaustão do oxigênio, as condições do aquífero passariam a ser unicamente anaeróbicas. Mesmo apresentando aumento na última coleta, a maior concentração de metano encontrada no aquífero não passou de $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$, um valor muito baixo para ser considerado produto da degradação metanogênica.

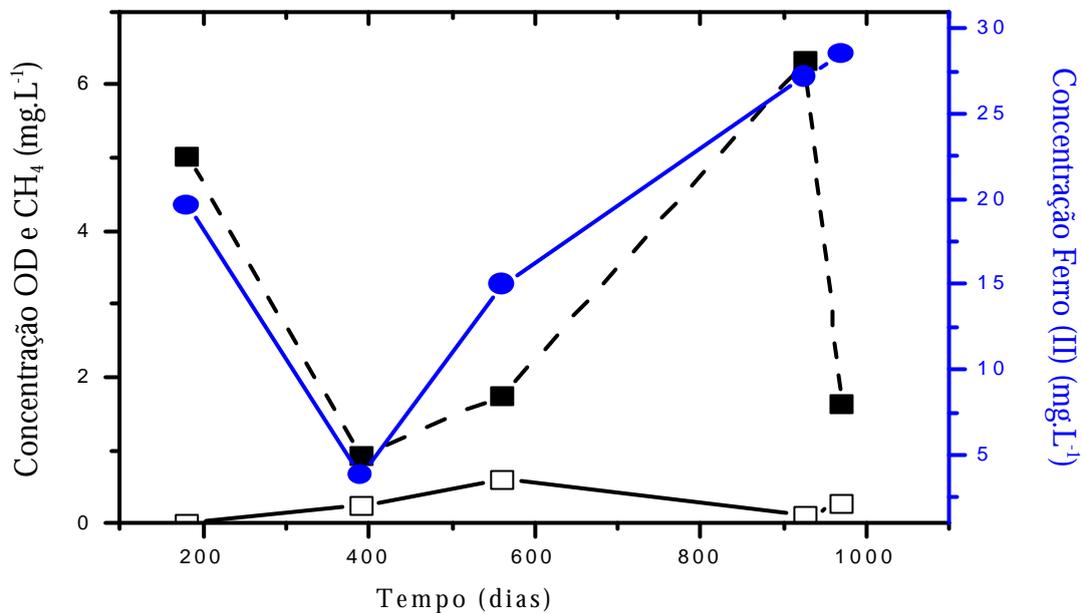


Figura 19: Variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, no poço D05, localizado a 1,0 metro da fonte de contaminação: (■) oxigênio dissolvido; (□) metano; (●) ferro(II).

Parâmetros como Orp e pH podem dar uma visão mais geral dos processos de degradação que estão ocorrendo na área impactada. Os resultados encontrados para tais parâmetros estão mostrados na **Figura 20**.

Os valores de Orp variaram de +280 até +455 mV, indicando o baixo poder redutivo do aquífero em questão; ou seja, diferentemente com que aconteceu na fonte de contaminação, a metanogênese não foi observada, no poço D05. O maior valor de Orp, 455 mV, foi encontrado na última coleta, 970 dias após a contaminação; valor semelhante a esse foi encontrado na fonte de contaminação no mesmo período. O pH medido neste poço, 180 dias após a contaminação, foi de 4,2; após essa coleta, o pH permaneceu praticamente inalterado, com valor médio de 6,0, voltando a cair a 970 dias da contaminação.

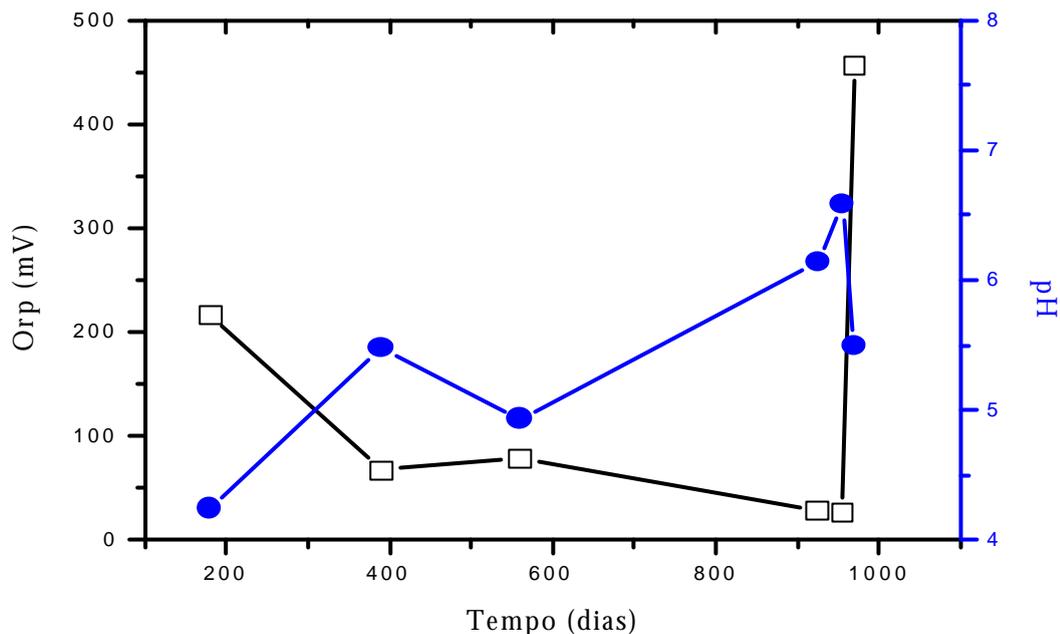


Figura 20: Variação dos valores de (●) pH e (□) Orp no poço D05 localizado a 1,0 metro da fonte de contaminação.

Finalmente, analisando os resultados obtidos, na fonte e no poço D05, pode-se ter uma noção geral do que aconteceu na área experimental. As concentrações de BTEX medidas foram superiores às concentrações de HPA encontradas na fase dissolvida. Portanto, as mudanças nos parâmetros geoquímicos referem-se, principalmente, à biodegradação dos BTEX, que são biodegradados preferencialmente em relação aos HPA. Isso ocorre devido às diferenças entre as estruturas químicas e as propriedades físicas desses compostos, que geram competitividade entre eles. O benzeno é o composto que mais mostra isso, pois após 925 dias da contaminação, observou-se seu completo desaparecimento, e tudo indica que os processos de biodegradação aeróbica e a ferro redução foram seus principais meios de degradação. Assim, outros compostos foram degradados mais lentamente, ou nem foram degradados, como é o caso do metil e do dimetilnaftaleno, que tiveram aumento de concentração (**Fig 14**).

4.4 Cálculo da Cinética de Atenuação

Vários estudos têm sido desenvolvidos com a função de mostrar a taxa de atenuação de hidrocarbonetos como produto simples; no entanto, pouco se sabe sobre a atenuação de hidrocarbonetos encontrados em uma mistura. Pretende-se mostrar, com este estudo, a cinética de atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo encontrados no óleo diesel, entre eles os BTEX e HPA. A **Figura 21** e a **Tabela 9** apresentam os resultados obtidos e os valores da taxa de

biodegradação respectivamente dos BTEX e dos HPA presentes na água subterrânea, oriundos de um derramamento de óleo diesel. Os estudos foram realizados na fonte de contaminação, onde os contaminantes estão sendo transferidos para a fase aquosa, e os valores utilizados na construção dos gráficos iniciam com os valores da segunda coleta, com o poço em que, naquele momento, se observou máxima concentração dos contaminantes.

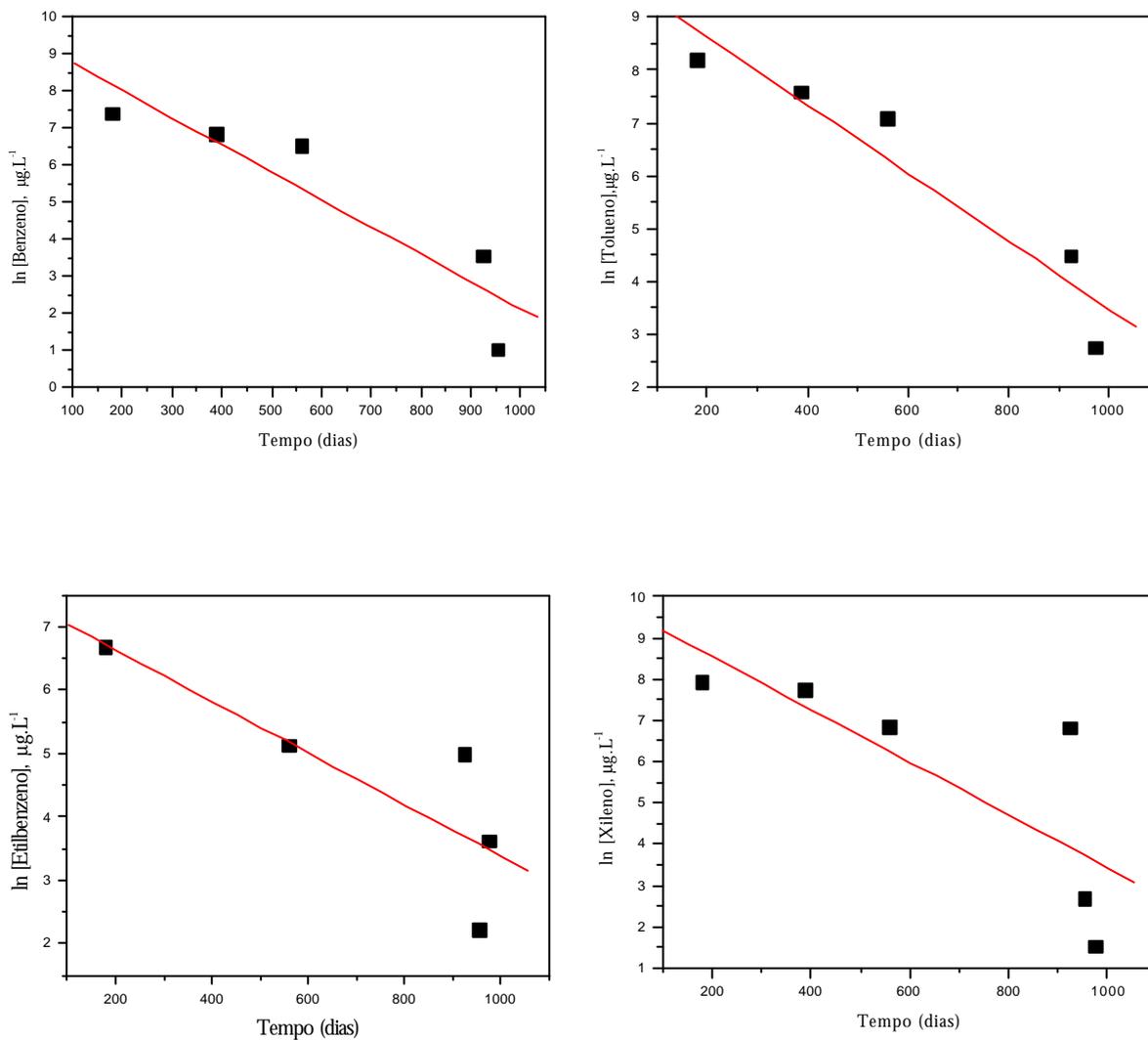


Figura 21: Simulação da cinética de degradação de primeira ordem para os BTEX em óleo diesel.

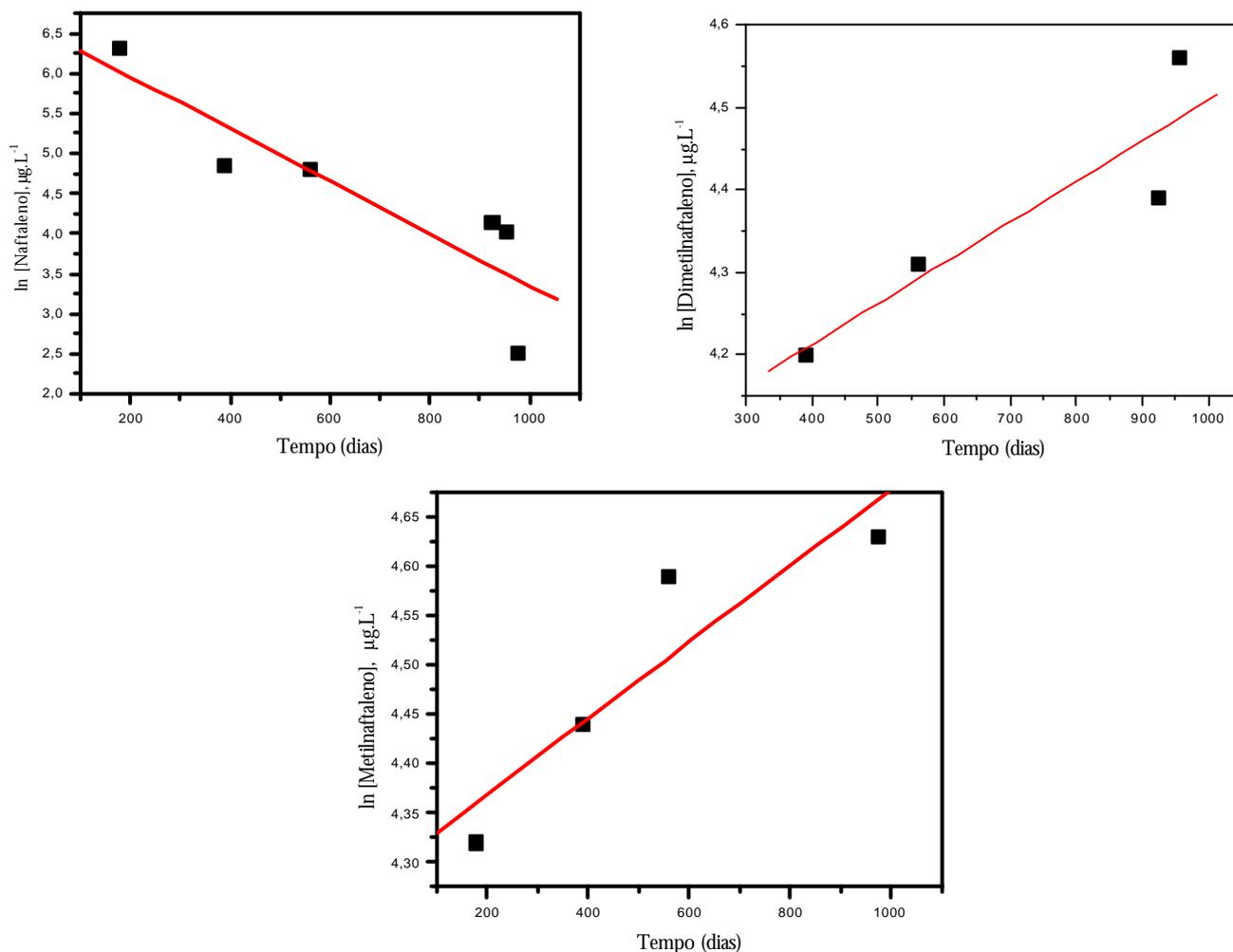


Figura 22: Simulação da cinética de degradação de primeira ordem para HPA em óleo diesel.

Tabela 9: Taxa de atenuação (λ) para o desaparecimento dos BTEX e naftaleno, taxa de dissolução (β) para o metilnaftaleno e dimetilnaftaleno, coeficientes de correlação (R) e tempo de meia vida ($T_{1/2}$).

Composto	λ (ano⁻¹)	β (ano⁻¹)	$T_{1/2}$ (dias)	R
etilbenzeno	1,48±0,584	-	171	0,829
Tolueno	2,34±0,438	-	107	0,952
Xileno	2,32±0,912	-	108	0,781
Benzeno	2,69±0,693	-	94	0,914
Naftaleno	1,19±0,073	-	212	0,881
metilnaftaleno	-	0,18±0,876	-	0,915
dimetilnaftaleno	-	0,14±0,182	-	0,905

(λ)Taxa de degradação, (β)Taxa de dissolução.

Através das **Figuras 21 e 22**, é possível observar uma tendência na diminuição do ln (concentração) dos BTEX e naftaleno com o tempo. Para alguns compostos, como o Benzeno, o Xileno, e Tolueno as curvas de cinética mostram um decaimento mais acentuado quando comparadas com aquelas do etilbenzeno e do naftaleno. Na **Tabela 9** são apresentados os valores da taxa de atenuação (**I**). Observa-se que o naftaleno, o etilbenzeno – os compostos que possuem menores valores de **I**: 1,19, 1,48 ano⁻¹ respectivamente – são os compostos que estão levando mais tempo para serem atenuados. Os valores de $t_{1/2}$, obtidos para esses compostos, foram de 211 e 171 para o naftaleno e etilbenzeno, respectivamente. O benzeno, xileno e Tolueno mostraram valores de **I** maiores que os outros compostos acima discutidos (2,69, 2,32 e 2,34 respectivamente), sendo que o benzeno mostrou ser o composto que está sendo atenuado mais rapidamente no aquífero, possuindo tempo de meia vida de 94 dias; o xileno e tolueno foram o segundo composto, apresentando tempo de meia 108 e 107 dias, respectivamente. Mesmo sabendo que diversos autores apontam o benzeno – devido à sua alta toxicidade – como sendo o contaminante que demora mais tempo para ser biodegradado, este trabalho mostrou o contrário. Isso ocorre, provavelmente, devido à condição aeróbica de degradação encontrada no aquífero.

A diminuição na concentração dos contaminantes (BTEX e naftaleno) está diretamente relacionada à atenuação natural, que compreende processos físicos, químicos e biológicos. Os processos químicos e físicos também contribuem para a diminuição das concentrações, através dos processos de sorção, diluição e dispersão. No entanto, a biodegradação ainda é o processo predominante na redução de massa.

A preferência da degradação dos contaminantes é gerada pelo efeito que a estrutura química exerce na ordem da degradação dos compostos. Recentemente, Zamfirescu & GRATHWOHL (2001) mostraram que a taxa de degradação é geralmente mais baixa para os alquilbenzenos, e que ela decresce com o aumento do número de carbono na cadeia alquílica de uma mesma classe de compostos. A disponibilidade de receptores de elétrons também é um fator preponderante nos processos de biodegradação. Estudos em aquífero contaminado com gasolina, em condições anaeróbicas, demonstraram que o benzeno não foi totalmente degradado e, dentre os TEX, o que obteve tempo de meia vida maior foi o etilbenzeno, seguido do tolueno e do xileno.

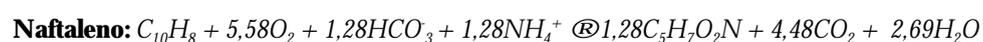
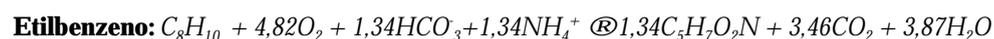
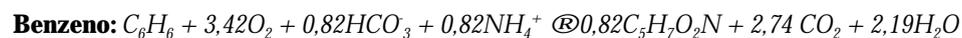
A degradação preferencial do benzeno pode estar ligada aos processos de atenuação natural que estão ocorrendo no ambiente subterrâneo. Por ser o composto de maior solubilidade, o benzeno torna-se mais biodisponível para o ataque microbiológico. Como possui valor de ΔG menor que os outros contaminantes, é degradado preferencialmente com a utilização do oxigênio que é o receptor de elétrons energeticamente mais favorável. Com isso, pode-se pensar

que a persistência dos contaminantes no meio ambiente não está ligada apenas à toxicidade dos compostos e à sua estrutura química, mas depende também de outros fatores, tais como: as condições redox do aquífero, a concentração do contaminante encontrada, o tipo de microorganismos presentes na biodegradação e as condições físico-químicas do ambiente impactado.

Enquanto se observou a degradação dos BTEX e do naftaleno, o metilnaftaleno e o dimetilnaftaleno apresentaram taxa de dissolução, e não de degradação. Provavelmente por serem mais hidrofóbicos, estes compostos ainda estão sofrendo processo de dissolução do NAPL para a água subterrânea. O que pode estar dificultando a transferência dos compostos para a água subterrânea é a existência do substituinte metílico, pois, com ele, o composto se torna mais hidrofóbico, ficando menos disponível para o ataque microbiológico. Este fato é, no mínimo, preocupante, considerando a falta de legislação para o metilnaftaleno e dimetilnaftaleno, que não são citados na Portaria 1.469 do Ministério da Saúde e nem na legislação de São Paulo, através da CETESB.

4.5 Capacidade Assimilativa

Capacidade assimilativa de biodegradação é a capacidade que um aquífero possui em degradar os contaminantes existentes através dos receptores de elétron terminal (TEAP) encontrados no aquífero. Mudanças nos parâmetros geoquímicos da água subterrânea podem ser usadas em conjunto com relações estequiométricas relacionadas com os diversos TEAP para estimar a importância relativa dos mecanismos de biodegradação que estão ocorrendo no ambiente. As seguintes reações representam a estequiometria da biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos aromáticos, em presença de produção celular (McCARTY, 1969):



Metilnaftaleno: $C_{11}H_{10} + 6,30O_2 + 1,44HCO_3 + 1,44NH_4^+ \rightarrow 1,44C_5H_7O_2N + 5,24CO_2 + 3,58H_2O$

Dimetilnaftaleno: $C_{12}H_{12} + 7,05O_2 + 1,60HCO_3 + 1,60NH_4^+ \rightarrow 1,60C_5H_7O_2N + 5,64CO_2 + 4,42H_2O$

Com base na estequiometria da biodegradação apresentada para os BTEX e os HPA, a quantidade de contaminante biodegradada por um receptor de elétron terminal, como o oxigênio, pode ser estimada como:

$$C_0 = \frac{C_i - C_f}{F} \quad \text{(Eq. 6)}$$

onde;

C_0 = capacidade assimilativa para o oxigênio;

C_i = concentração inicial dos receptores de elétrons medida antes da contaminação;

C_f = concentração final do receptor de elétrons medida após a contaminação;

F = fator de utilização dos BTEX e HPA .

O fator de utilização dos BTEX e dos HPA pode ser calculado através da razão de massa entre o receptor de elétron, neste caso o oxigênio, e cada contaminante separadamente. Usando a estequiometria obtida para o benzeno, obtém-se que 3,42 mols de oxigênio são requeridos para metabolizar 1,0 mol de benzeno. A taxa de oxigênio para benzeno é dada por:

Peso Molecular: Benzeno $6(12) + 6(1) = 78$ g/ mol

Oxigênio $3,42 (32) = 109,44$ g/mol

Razão de massa de oxigênio para benzeno = $109,44:78 = 1,40:1$

Com base nessa estequiometria, 1,40 mg de oxigênio é necessária para metabolizar 1,0 mg de benzeno completamente, em presença de produção celular. Para estimar a quantidade de oxigênio utilizada pela bactéria aeróbica para degradar os BTEX e os HPA totais, busca-se a média da quantidade de oxigênio consumida durante a biodegradação de cada composto separadamente. Fazendo isso, encontra-se valor de $F = 1,42$, ou seja, 1,42 mg de oxigênio é

requerido para degradar completamente 1,0 mg de BTEX e de HPA total (**Tabela 10**). O cálculo para a degradação anaeróbica dos contaminantes é semelhante ao que foi demonstrado, e as referentes reações balanceadas estão mostradas no **Anexo B**.

Tabela 10: Razão de massa dos receptores de elétrons removidos ou subprodutos metabólicos produzidos para o total de BTEX e de HPA degradado, fator de utilização do BTEX e HPA.

Processos de Receptores Elétrons Terminal	Razão Massa Média de Receptores de Elétrons para BTEX e HPA Totais	Razão Massa Média de Subproduto Metabólico para BTEX e HPA Totais	Fator de Utilização de BTEX e HPA (mg/mg)	F
Respiração Aeróbica	1,42:1	-	1,42	
Ferro Redução	-	10,27:1	10,27	
Sulfato Redução	4,56:1	-	4,56	
Metanogênese	-	0,77:1	0,77	

Os cálculos da capacidade assimilativa foram feitos para a fonte de contaminação e o poço D05, tendo sido escolhidos dois períodos para a realização dos cálculos: 180 e 925 dias após a contaminação. Esses dois períodos foram escolhidos por possuírem concentrações de contaminantes bem diferentes, sendo que aos 180 dias encontra-se a concentração máxima de contaminantes no aquífero e aos 925 dias encontra-se a concentração mínima. As concentrações iniciais dos receptores de elétrons utilizadas para o cálculo da capacidade assimilativa foram obtidas da análise da água antes da contaminação, em que a concentração de contaminante era nula. Os valores finais de receptores de elétrons na fonte de contaminação e no poço D05 foram obtidos 180 e 925 dias após a contaminação.

A **Tabela 11** mostra os valores de concentração dos receptores de elétrons utilizados para os cálculos da capacidade assimilativa na fonte e no poço D05 180 dias após a contaminação.

Tabela 11: Concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos 180 dias após a contaminação na fonte e no poço D05.

Receptor de elétrons ou subproduto metabólico	Concentração inicial: receptores de elétrons e subprodutos metabólicos antes da contaminação (mg L ⁻¹)		Concentração final: receptores de elétrons e subprodutos metabólicos após a contaminação (mg L ⁻¹)	
	Fonte	Poço D05	Fonte	Poço D05
Oxigênio Dissolvido	7,5	7,5	3,0	5,02
Fe(II)	1,64	1,64	81,90	19,66
Sulfato	2,33	2,33	1,05	1,10
Metano	0,001	0,001	4,73	0,28

Através dos dados da **Tabela 11**, calculou-se a capacidade assimilativa da água subterrânea, 180 dias após a contaminação na fonte e no poço D05. Os valores obtidos são mostrados na **Tabela 12**.

Tabela 12: Capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada, a 180 dias da contaminação, calculada para a fonte de contaminação e para o poço D05.

Processos	Concentração de receptores de elétrons responsáveis pela degradação de BTEX e HPA (mg L ⁻¹)		Concentração de receptores de elétrons responsáveis pela degradação de BTEX e HPA (%)	
	Fonte	Poço D05	Fonte	Poço D05
Respiração aeróbica	3,15	1,73	18	42
Ferro Redução	7,81	1,75	45	42
Sulfato Redução	0,28	0,27	2	7
Metanogênese	6,14	0,36	35	9
Total	17,38	4,11	100	100

As concentrações de contaminantes, medidas 180 dias após a contaminação, na fonte e no poço D05 foram de 8,83mg L⁻¹ e 3,23mg L⁻¹, respectivamente. A capacidade assimilativa

nesses poços, 180 dias após a contaminação, foi de 17,38 e 4,11mg L⁻¹ (**Tabela 12**). Analisando-se os resultados, observa-se que tanto na fonte quanto no poço D05 o aquífero tem capacidade de assimilar todos os contaminantes encontrados nesses pontos amostrais, e que a capacidade assimilativa é maior nas proximidades da fonte de contaminação, onde a disponibilidade dos receptores de elétrons é maior. Na fonte de contaminação o processo dominante ocorreu via anaeróbica (82%), sendo que 45% do processo ocorreram com a utilização do ferro(III) como receptor de elétrons e 35% via metanogênese. A respiração aeróbica foi responsável por 18% da degradação dos contaminantes. Já no poço D05, a degradação aeróbica foi equivalente à degradação via ferro redução, sendo ambas responsáveis por 42% da capacidade assimilativa. Os altos valores encontrados para o oxigênio dissolvido, se devem ao fato de que neste período a concentração total de contaminante encontrada no poço D05 ainda era pequena, não havendo um rápido consumo do oxigênio dissolvido presente no aquífero. Esses valores foram plotados, e são mostrados na **Figura 23**.

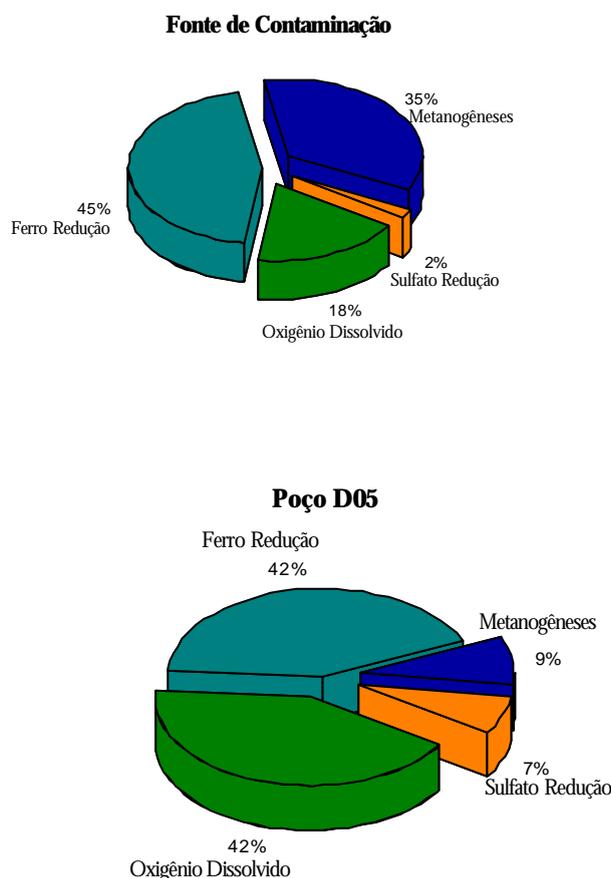


Figura 23: Percentagem dos processos de biodegradação do total de BTEX e HPA na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, na fonte de contaminação e no poço D05, 180 dias após a contaminação:

Os valores de concentração dos receptores de elétrons utilizados para o cálculo da capacidade assimilativa na fonte e no poço D05, 925 dias após a contaminação, são apresentados na **Tabela 13**.

Tabela 13: Concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos 925 dias após a contaminação, para os BTEX, na fonte de contaminação e no poço D05.

Receptor de elétrons ou subproduto metabólico	Concentração inicial: receptores de elétrons e subprodutos metabólicos antes da contaminação (mg L ⁻¹)		Concentração final: receptores de elétrons e subprodutos metabólicos após a contaminação (mg L ⁻¹)	
	Fonte	Poço D05	Fonte	Poço D05
Oxigênio dissolvido	7,5	7,5	4,45	6,32
Ferro(II)	1,64	1,64	111,0	27,18
Sulfato	2,33	2,33	2,94	2,35
Metano	0,001	0,001	0,78	1,06

Através dos dados da **Tabela 13**, calculou-se a capacidade da água subterrânea, 925 dias após a contaminação. Os valores obtidos são mostrados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada, 925 dias após a contaminação, calculada para a fonte de contaminação e para o poço D05.

Processos	Concentração de receptores de elétrons responsáveis pela degradação de BTEX e HPA (mg L ⁻¹)		Concentração de receptores de elétrons responsáveis pela degradação de BTEX e HPA (%)	
	Fonte	Poço D05	Fonte	Poço D05
Respiração aeróbica	2,13	0,82	15	18
Ferro Redução	10,65	2,49	77	53
Sulfato Redução	0,13	0,004	1	0
Metanogênese	1,01	1,37	7	29
Total	13,92	4,68	100	100

Os cálculos realizados 925 dias após a contaminação referem-se ao período, durante o qual encontrou-se menor concentração de contaminante. Neste período foram encontrados, na fonte, valores que indicam que 85% da capacidade assimilativa da água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada são atribuídos à influência dos processos de biodegradação anaeróbica. Dos processos anaeróbicos presentes, a ferro redução corresponde a 77% da degradação dos contaminantes. O valor correspondente a degradação anaeróbica na fonte de contaminação nos dois períodos (180 e 925 dias) é similar, porém a degradação via ferro redução na fonte de contaminação 925 dias após a contaminação é bem superior quando comparado com mesmo poço 180 dias após a contaminação. Isto estava ocorrendo porque neste período (925 dias) a concentração de contaminante encontrado foi pequena, não propiciando condições favoráveis para que outros receptores de elétrons, entre eles o CO_2 , agissem na degradação dos contaminantes. No poço D05, os resultados indicam que 82% da capacidade assimilativa da água subterrânea foram atribuídos aos processos de biodegradação anaeróbica, sendo que a metanogêneses representou 29% do processo e a ferro redução 53%. Apenas 18% da capacidade assimilativa foram atribuídos a degradação aeróbica dos contaminantes.

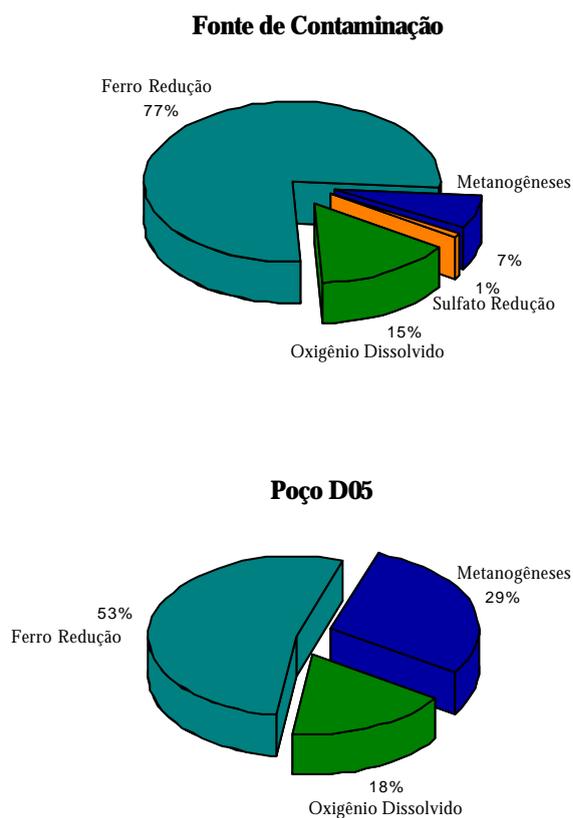


Figura 24: Percentagem dos processos de biodegradação do total de BTEX e HPA na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, na fonte de contaminação e no poço D05, 925 dias após a contaminação:.

Os resultados obtidos no cálculo da capacidade assimilativa mostraram que este aquífero dispõe de receptores de elétrons suficientes para degradar todos os contaminantes. Esses resultados mostraram, também, que em 180 dias de contaminação a degradação dos contaminantes (BTEX e HPA) aconteceu tanto em condições aeróbicas como anaeróbicas; porém, em 925 dias de contaminação, com a exaustão do oxigênio dissolvido no aquífero, a degradação dos contaminantes deu-se através da respiração anaeróbica. Sendo assim, espera-se uma redução menor na concentração dos contaminantes após este período, pois a degradação anaeróbica dos contaminantes faz com que os contaminantes sejam removidos mais lentamente do aquífero.

Através dos dados de cinética, observa-se que os BTEX estão sendo biodegradados preferencialmente em relação aos HPA. Pode-se, portanto, concluir que o oxigênio disponível no aquífero está sendo mais utilizado na degradação dos BTEX estruturalmente mais simples, como o benzeno, enquanto a degradação dos HPA está sendo realizada por processos anaeróbicos de degradação, preferencialmente pela ferro redução.

5. Conclusão

As principais conclusões encontradas por este estudo foram:

- O monitoramento:
 - Mostrou a presença de **BTEX** em sítios contaminados com **óleo diesel** que anteriormente eram associados aos vazamentos de gasolina;
 - A presença de HPA entre eles o **metilnaftaleno** e **dimetilnaftaleno** que não são citados na **legislação**;

- Presença de BTEX e HPA após 180 dias da contaminação:
 - Risco à Saúde Humana**
 - Na fonte de contaminação, as concentrações dissolvidas dos BTEX ultrapassaram o padrão de **potabilidade**;
[ex: benzeno (1620mg L⁻¹) – (5 mg L⁻¹)]
 - E a concentração de naftaleno que foi de (557 µg L⁻¹), na primeira coleta ultrapassou o valor de **intervenção** que é de (100 µg L⁻¹);

- Análise da concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos:
 - Mostraram que a degradação dos BTEX e naftaleno na **fonte de contaminação** ocorreram por três vias: **respiração aeróbica; ferro redução e metanogêneses**;
 - No poço **D05**, onde a concentração de compostos orgânicos encontradas foi menor, não observou-se a metanogêneses;

- Cinética de atenuação natural:
 - Mostrou a ocorrência da degradação dos BTEX e naftaleno; sendo que o benzeno foi o composto degradado mais rapidamente (**t_{1/2} = 94 dias**) e o naftaleno mais lentamente (**t_{1/2} = 212 dias**);
 - O metilnaftaleno e o dimetilnaftaleno até o final deste estudo, ainda passam por processos de dissolução;

- Cálculo da capacidade assimilativa:
 - Mostrou que o aquífero tem capacidade para assimilar o contaminante e que o processo mais efetivo na degradação foi a **ferro redução** sendo responsável por (**~ 40 a 70%**) da degradação dos contaminantes;

- Presença dos BTEX e naftaleno após 955 dias da contaminação:
 - Risco a saúde Humana desapareceu**
 - Na fonte de contaminação as concentrações dissolvidas dos BTEX foram menores que o padrão de potabilidade;
 - [ex: benzeno (não detectado) – (5 mg L⁻¹)]**
 - E a concentração de naftaleno foi de (~56 µg L⁻¹), sendo o valor de **intervenção** de (100 µg L⁻¹);

- Atenuação natural:
 - Esse processo mostrou-se eficiente na remoção na recuperação de locais de baixo risco contaminados com óleo diesel. No entanto, é necessário que leve-se em consideração a presença de BTEX em derramamentos de óleo diesel e compostos como os naftalenos alquilados que, conforme foi visto neste estudo, em uma mistura de hidrocarbonetos são os últimos a serem degradados, persistindo mais tempo na área impactada.

6. Referências Bibliográficas

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

ANP, Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <[http:// www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> Acesso em: maio 2000.

API. American Petroleum Institute. Guide for assessing and remediating petroleum hydrocarbons in soil. Washington, DC, USA, 1993.

BAIRD, Colins. **Environmental Chemistry**. 2. ed. W.H.Freeman and Company, USA, 1999. 622p.

BACKETT, G.D.; HUNTLEY, D. Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. **Journal of Contaminant Hydrology**. San Diego, v. 59, p. 3-26, 2002.

BELLER, H.R.; GRBIC-GALIC, D.; REINHARD, M. Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditions and the influence of iron on the process. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 58, n.3, p.786-793, 1992.

BENEDIT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. Natural Attenuation of Aromatic Hydrocarbons in a Shallow Sand Aquifer. **Ground Water Monitoring**, v.7, n.1, p.64-71, 1987.

BOCKELMANN, A. **Natural Attenuation of Organic Contaminants: Integral Mass Flux Estimation and Reactive Transport Modelling in Heterogeneous Porous Media**. Dissertação área de geociência - University of Tubingen, Alemanha, 2002.

BONO, R.; BUGLIOSI, H. E.; SCHILIRÓ, T.; GILLI, G. **Atmosphere Environmental**. V. 35, p. 107 - 113, 2001

BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria 36/GM**, 1990.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Água Subterrânea no Estado de São Paulo**. São Paulo, 1997

CHANG, B.V.; SHIUNG, L.C.; YUAN, S.Y. Anaerobic Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Soil. **Chemosphere**. v.48, p.717-724, 2002.

CHAPELLE, F.H. **Ground-Water Microbiology and Geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1993. 424p.

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.27, n.6, p.823-834, 1989.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.; HERON, G.; ALBRECHTSEN, H. Characterization of Redox Conditions in Groundwater Contaminant Plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**. v.45, p.165-241, 2000.

CIÊNCIA HOJE. **Crise da Água: Modismo, Futurologia ou Questão Atual**. v.26, n. 154, out. 1999, 7p.

COATES, J.D.; WOODWARD, J.; ALLEN, J.; PHILIP, P.; LOVELY, D.R. Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Alkanes in Petroleum-Contaminated Marine Harbor Sediments. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 63, n. 9, p.3589-3593, 1997.

COATES, J.D.; CHAKRABORTY, R.; LACK, J. G.; O'CONNOR, S.M.; COLE, K.A.; BENDER, K.S.; ACHENBACH, L.A. Anaerobic Benzene Oxidation Coupled to Nitrate Reduction in Pure Culture by Two Strains of *Dechloromonas*. **Nature**, v. 411, p. 1039-1043, 2001.

CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Natural Bioremediation Perspective for BTEX Contaminated Groundwater in Brazil. **Rev. Microbiol.**, S. Paulo, v.27, n.1, p. 43-50,1996.

CORSEUIL, H. X.; AIRES, J.R.; ALVAREZ, P.J.J. Implications of the Presence of Ethanol on Intrinsic Bioremediation of BTEX Plumes in Brazil. **Haz. Was. Haz. Mat.**, v.13, n.2, p. 213-221, 1996.

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

CRAPEZ, M.A. C.; BORGES, A.L.N.; BISPO, M.G.S.; PEREIRA, D.C. Mutação e Câncer. **Ciência Hoje**. v. 30, p.32, 2002.

CUSSLER, E.L. **Diffusion: Mass transfer in fluid systems**. 2nd ed., Cambridge Univ. Press, New York, 1997.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/chemical Methods**. SW-846. Office of Solid Waste and the National Technical Information Service (NTIS). May, 1996. CD-ROM.

DILLARD, L.A.; ESSAID, H.I.; BLUNT, M.J. A Functional Relation for Field-Scale Nonaqueous Phase Liquid Dissolution Developed Using a Pore Network Model. **Contaminant Hydrology**. v.48, p.89-119, 2001.

DOMENICO, P.A.; SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology**. Local/Editora???: Wiley, 1990. 821p.

FERNANDES, M.; BRICKUS, L.S.R.; MOREIRA, J.C.; Atmospheric BTX and Polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**. V.47, p.417-425, 2002.

FERNANDES, M. **Atenuação Natural da Contaminação de Aquíferos Submetidos a Derramamento de Gasolina**. Florianópolis, 2002. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Pós-graduação em Química, UFSC.

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

Freeze R. A. and Cherry J. A. **Groundwater**. New Jersey: Prentice Hall, 1979.

FRITSCH, W.; HOFRICHTER, M. Aerobic Degradation by Microorganisms. **Biotchnology, Environmental Processes II, 11b**. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

GUSMÃO, Alexandre Duarte. **Águas Subterrâneas Aspectos de Contaminação e Remediação**. Pernambuco: EDUPE, 2002. 193p.

HARAYAMA, S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioremediation Design. **Environmental Biotechnology**. V.8, p.268-273, 1997

HEITKAMP, M. A.; CERNIGLIA, C.E. Effect of Chemical Structure and Exposure on the Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Freshwater and Estuarine Ecosystems. **Environ.Toxicol.Chem.** v.6, p. 535-546, 1989.

[http// www.mte.gov.br](http://www.mte.gov.br). Acessada em março de 2002.

[http// www.eps.ufsc.br/ergon/revista/artigos/Angeliete.pdf](http://www.eps.ufsc.br/ergon/revista/artigos/Angeliete.pdf). Acessada em março de 2002.

JOHNSON, S.J.; WOOLHOUSE, K.J.; PROMMERA H.; BARRYA, D.A.; HRISTOFI N. Contribution of Anaerobic Microbial Activity to Natural Attenuation of Benzene in Groundwater. **Engineering Geology**. Edinburg, v. 2186, p. 1-7, 2003.

JUHASZ, A.L.; NAIDU, R. Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: a Review of the Microbial Degradation of Benzo[a]pyrene. **International Biodeterioration & Biodegradation**. Austrália, v.45. p. 57-88, 2000.

Kaipper, B.I. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Mono e Poliaromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel** Florianópolis, 2003. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Pós-graduação em Química, UFSC.

KARTHIKEYAN, R.; BHANDARI, A. Anaerobic Biotransformation of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Microcosms: a Review. **Journal of Hazardous Substance Research**. Kansas. v. 3. p. 1-19, 2001.

Kennedy, L.G., J.W. Everett, T. Dewers, W. Pickins, and D. Edwards. Application of mineral iron and sulfide analysis to evaluate natural attenuation at fuel contaminated site. **J. Environ. Eng.** v.125, n.1, p. 47-56, 1999.

KULCAMP, M.S. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos de Petróleo em Aquíferos com Derramamentos Simultâneos de Diesel e Etanol**. Florianópolis, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC.

LEBLOND, J.D.; SCHULTZ, T.W.; SAULER, G.S. Observations on the Preferential Biodegradation of Selected Components of Polyaromatic Hydrocarbon Mixtures. **Chemosphere**. USA, v.42. p. 333-343, 2001.

LEE, L.S.; HAGWALL, M.; DELFINO, J.J.; RAO, S.C. Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Fuel Into Water. **Environmental Science Technology**. v. 26, p. 2104-2110, 1992.

LOVLEY, D.R. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) Reduction. **Microbiological Reviews**, v. 55, n. 2, p. 259-287, 1991.

- LOVLEY D. R., CHAPELLE F. H., WOODWARD J.C. Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. **Environmental Science and Technology** V.28, n.7, p. 1205-1210, 1994.
- LOVLEY, D.R., COATES, J.D., WOODWARD, J.C. et al., Benzene oxidation coupled to sulfate reduction. **Applied Environmental Microbiology**, v. 61, n. 3, p. 953-958, mar. 1995.
- LOVLEY, D.R.; WOODWARD, J.C. & CHAPELLE, F.H. Rapid anaerobic benzene oxidation with a variety of chelated Fe (III) forms. **Appl. Environ. Microbiol.** v. 62 n. 01, p 288 – 291, 1996.
- McCARTY, P.L. **Energetics and Bacterial Growth**. Presented at the 5th Rudolf Research Conference, Rutgers, the State University, New Brunswick, NJ, July 2, 1969.
- MIHELICIC, J.R.; LUTHY, R.G. Microbial Degradation of Acenaphthene and Naphthalene Under Denitrification Conditions in Soil-Water Systems. **Applied and Environmental Microbiology**. v.54, n.5, p. 1182-1187, 1988.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS), Portaria n° 1.469, 29 de dezembro de 2000.
- NAKHLA, G. Biokinetic Modeling of in Situ Bioremediation of BTX Compounds – Impact of Process variable and Scaleup Implications. **Water Research**.v.37, p.1296 - 1307, 2003.
- NETO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclico Aromáticos (HPA) e seus Derivados Nitrados (NHPA): uma revisão metodológica. **Química Nova**. São Paulo, v 23, n.6, p.765-773, 2000.
- NOCENTINI, M.; PINELI, D.; FAVA, F. Bioremediation of a Soil Contaminated by Hydrocarbon Mixture: The Residual Concentration problem. **Chemosphere**. V. 41, p.1115 – 1123.
- PAGE, C.A.; BONNER, J.S.; SUMMER, P.L.; AUTENRIETH, R.L. Solubility of Petroleum Hydrocarbons in Oil/ Water Systems. **Marine Chemistry**. v 70. p. 79-87, 2000.
- PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br> Acesso em 12 mar. 2003.
- PEDROZO, M.F.M.; BARBOSA, E.M.; CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; LINHARES, M.M.; **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Salvador, v.12, p.21-229, 2002
- RABUS, R.; NORDHAUS, R.; LUDWING, W.; WIDDEL, F. Complete Oxidation of Toluene Under Strictly Anoxic Conditions by a New Sulafate-reducing Bacterium. **Appl. Environmental Microbiology**. v 59. p. 1444-1451, 1993.
- ROMMELT, H.; PFALLER, A.; FRUHMANN. G.; NOWAK, D.; Benzene Exposures Caused by Traffic in Munich Public Transportation Systems Between 1993 and 1997. **Science Total Environmental**. V. 241, p.197-203, 1999.
- REINHARD, S.; SHANG, P.; KITANIDIS, E.; ORWIN, G.; HOPKINS, D.; LEBRO, A. In Situ BTEX Biotransformation under Enhanced Nitrate- and Sulfate-Reducing Conditions. **Environ. Sci. Technol**. n.31, p.28-36, 1997.

ROCKNE, K.J.; STRAND, S.E. Anaerobic Biodegradation of Naphthalene, Phenanthrene, and Biphenyl by a Denitrifying Enrichment Culture. **Water Resource**. Washington, v.35, p. 291-299, 2001.

SCHLUEP, M.; IMBODEN, D. M.; GALLI, R.; ZEYER, J. Mechanisms affecting the dissolution of nonaqueous phase liquids into the aqueous phase in slow-stirring batch systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 20, n. 3, p. 459-466, 2001.

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

TIEHM, A.; SCHULZE, S. Intrinsic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation for Groundwater Remediation. **Oil & Gas Science and Technology**. v. 58, n.4, p. 449-462, 2003.

UNITED STATES Environmental Protection Agency (USEPA). **Test methods for evaluation solid waste physical/chemical methods**. Method 3510B, Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996d. CD-ROM.

VIDALI, M.; Bioremediation: an overview. **Pure Appl. Chem**. v.73, n. 7, p. 1163-1172, 2001.

VROBLESKY, D.A.; CHAPELLE, F.H. Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. **Water Resources Research**. v. 30, n. 5, p. 1561-1570, 1994.

ZAMFIRESCU, D.; GRATHWOHL, P. Occurrence and Attenuation of Specific Organic Compounds in the Groundwater Plume at a Former Gasworks Site. **Contaminant Hydrology**. v.53, p. 407-427, 2001.

WATSON I.A. et al. Modeling Kinetic Processes Controlling Hydrogen and Acetate Concentrations in an Aquifer-Derived Microcosm. **Environmental Science Technology**. n.37, p 3910-3019, 2003.

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

APÊNDICE

Benzeno								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	264,70	1620,65	919,80	682,33	34,34	seco	seco
	n = 2,0	152,30	544,69	200,00	-	-	N.D	-
	n = 3,0	17,31	31,07	10,40	N.D	-	-	-
	n = 4,0	11,18	26,85	9,70	N.D	-	-	-
D 05	n = 1,0	x	254,48	22,30	-	-	seco	seco
	n = 2,0	x	654,60	325,90	4,79	3,10	N.D	N.D
	n = 3,0	x	20,16	10,40	-	79,90	-	-
	n = 4,0	x	18,78	13,00	-	39,07	-	-

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Tolueno								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	3193,05	3614,50	1945,50	1185,92	88,20	seco	seco
	n = 2,0	1142,80	189,57	60,00	9,85	N.D	0,76	15,46
	n = 3,0	139,18	63,34	9,00	17,69	-	-	N.D
	n = 4,0	74,79	54,30	6,00	N.D	-	-	N.D
D 05	n = 1,0	x	5,58	-	-	-	seco	seco
	n = 2,0	x	52,77	4,70	-	185,08	9,30	8,30
	n = 3,0	x	-	-	-	1,72	-	-
	n = 4,0	x	-	-	-	N.D	-	-
	n = 3,0	N.D	-	-	-	-	x	x
	n = 4,0	N.D	-	-	-	-	x	x

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Etilbenzeno								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	646,84	794,08	1397,40	166,98	147,78	seco	seco
	n = 2,0	248,46	534,57	413,00	89,42	3,19	9,02	36,96
	n = 3,0	N.D	19,02	6,00	3,17	-	N.D	-
	n = 4,0	N.D	18,98	15,70	N.D	-	N.D	-
D 05	n = 1,0	x	3,21	N.D	5,57	-	seco	seco
	n = 2,0	x	425,93	286,00	175,80	0,57	-	-
	n = 3,0	x	1,76	N.D	N.D	-	-	-
	n = 4,0	x	1,06	N.D	N.D	-	-	N.D
	n = 3,0	x	-	-	-	-	x	x
	n = 4,0	x	-	-	-	-	x	x

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Xilenos								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	2287,58	2729,26	2257,60	934,03	901,94	seco	seco
	n = 2,0	986,12	2036,25	866,50	330,28	24,08	14,62	4,56
	n = 3,0	51,53	79,11	22,80	21,34	-	-	-
	n = 4,0	6,18	76,93	20,00	N.D	-	-	-
D 05	n = 1,0	x	1244,25	68,42	8,19	-	seco	seco
	n = 2,0	x	1456,29	1507,38	622,29	24,10	32,65	32,65
	n = 3,0	x	4,90	N.D	N.D	-	-	-
	n = 4,0	x	3,38	N.D	N.D	-	-	N.D

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

TMBtot								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	1626,61	2615,46	4685,44	2549,44	166,12	seco	seco
	n = 2,0	268,07	713,53	773,74	382,77	2,34	145,99	24,55
	n = 3,0	N.D	12,92	0,95	N.D	31,93	6,89	-
	n = 4,0	N.D	8,43	0,74	N.D	28,61	1,98	-
D 05	n = 1,0	x	482,98	1,30	20,29	-	seco	seco
	n = 2,0	x	441,26	528,28	560,49	119,04	236,42	236,42
	n = 3,0	x	-	N.D	N.D	29,94	4,81	4,81
	n = 4,0	x	-	N.D	N.D	-	1,42	-
	n = 4,0	N.D	-	-	-	-	x	x

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Naftaleno								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	15,70	557,41	129,14	123,95	63,09	seco	seco
	n = 2,0	38,80	104,14	82,49	44,00	14,06	56,59	12,29
	n = 3,0	10,43	16,51	0,47	3,80	3,87	6,59	2,25
	n = 4,0	9,18	16,85	0,31	1,42	-	2,03	1,75
D 05	n = 1,0	x	49,35	2,90	4,49	1,50	seco	seco
	n = 2,0	x	31,86	2,67	73,04	6,55	2,53	2,53
	n = 3,0	x	0,53	N.D	1,22	2,94	1,29	1,29
	n = 4,0	x	0,56	N.D	1,16	1,79	3,24	3,24

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Metilnaftaleno								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	22,69	74,97	84,64	98,56	82,42	seco	seco
	n = 2,0	1,39	15,78	43,49	103,36	29,27	5,99	102,51
	n = 3,0	8,83	9,33	3,56	5,21	18,11	15,19	7,81
	n = 4,0	7,35	8,90	1,75	0,43	9,98	5,73	6,44
D 05	n = 1,0	x	8,82	0,73	1,32	32,10	seco	seco
	n = 2,0	x	12,16	1,43	95,45	6,95	2,93	2,93
	n = 3,0	x	5,63	0,71	1,15	5,09	1,90	1,90
	n = 4,0	x	1,26	0,47	1,14	4,65	7,02	7,02

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Dimetilnaftaleno								
ug/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	34,84	215,58	66,94	74,05	80,44	seco	seco
	n = 2,0	15,60	23,51	61,53	77,80	76,90	7,73	95,88
	n = 3,0	7,20	12,62	0,77	7,83	12,92	40,17	-
	n = 4,0	6,20	13,27	-	3,20	13,12	2,74	2,74
D 05	n = 1,0	x	5,14	3,62	3,80	3,17	seco	seco
	n = 2,0	x	4,26	0,41	73,88	77,87	36,65	36,65
	n = 3,0	x	0,57	-	0,83	3,07	1,04	1,04
	n = 4,0	x	0,66	-	0,96	2,24	6,91	6,91

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D)Abaixo do limite de detecção do aparelho

Oxigênio Dissolvido (OD)								
(mg/L)								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	5,20	1,55	1,47	1,37	1,20	x	seco
	n = 2,0	2,72	0,85	1,38	0,99	3,15	x	1,51
	n = 3,0	6,52	3,00	1,19	0,99	1,68	x	4,97
	n = 4,0	2,49	1,77	2,38	1,27	4,45	x	1,67
D 05	n = 1,0	x	5,02	0,93	1,75	6,32	x	seco
	n = 2,0	x	1,03	1,19	0,98	1,43	x	1,62
	n = 3,0	x	2,76	1,18	1,00	1,59	x	3,21
	n = 4,0	x	1,29	2,17	1,17	1,56	x	3,09

(X) Análise não realizada

Ferro (II)								
(mg/L)								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	211,50	81,90	32,85	42,62	111,00	seco	seco
	n = 2,0	11,00	6,80	13,24	10,40	18,22	13,02	25,35
	n = 3,0	76,75	0,00	0,00	0,00	3,91	1,90	5,27
	n = 4,0	0,00	0,00	0,00	0,00	3,41	1,57	2,36
D 05	n = 1,0	x	19,66	0,00	0,00	4,21	seco	seco
	n = 2,0	x	10,25	3,78	15,00	27,18	21,55	28,48
	n = 3,0	x	0,00	0,00	0,00	1,96	0,99	3,21
	n = 4,0	x	0,58	0,00	0,00	0,41	0,74	0,17

(X) Análise não realizada

Sulfeto								
(mg/L)								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	0,032	0,06	2	1	0,06	seco	seco
	n = 2,0	0,033	0,02	39	14	0,00	0,01	0,01
	n = 3,0	0,022	0,005	27	0	0,00	0,01	0,02
	n = 4,0	0,007	0,02	7	7	0,00	0,01	0,00
D 05	n = 1,0	x	0,01	8	14	0,00	seco	seco
	n = 2,0	x	0,04	15	7	0,00	0,01	0,01
	n = 3,0	x	0,02	12	0	0,00	0,00	0,01
	n = 4,0	x	0,02	7	0	0,00	0,00	0,00

(X) Análise não realizada

Metano								
mg/L								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	0,03	x	4,73	9,03	0,06	seco	seco
	n = 2,0	0,10	x	1,06	1,20	0,37	0,44	0,39
	n = 3,0	0,13	x	0,27	0,06	0,21	0,40	0,26
	n = 4,0	0,00	x	0,20	0,10	0,78	0,57	0,38
D 05	n = 1,0	x	x	0,24	N.D	0,00	seco	seco
	n = 2,0	x	x	0,28	0,10	0,60	0,42	0,27
	n = 3,0	x	x	0,25	0,15	1,06	0,84	0,56
	n = 4,0	x	x	0,20	0,10	0,80	0,44	0,37

(X) Análise não realizada, (-) não detectado, (N.D) Abaixo do limite de detecção do aparelho

PR - Orp								
(mV)								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	135,90	58,90	-62,00	61,00	4,10	seco	seco
	n = 2,0	136,80	147,30	-50,50	62,40	50,90	45,90	439,10
	n = 3,0	226,30	210,70	-39,30	73,10	30,00	62,10	437,00
	n = 4,0	209,80	206,70	-22,90	70,10	46,00	59,70	404,60
D 05	n = 1,0	x	168,60	42,70	17,30	56,00	seco	seco
	n = 2,0	x	216,00	67,40	78,20	28,90	25,70	455,80
	n = 3,0	x	172,20	41,70	118,00	61,60	61,60	450,40
	n = 4,0	x	99,20	44,30	111,50	68,60	64,20	417,40

(X) Análise não realizada

pH								
Poço	Pontos	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta	4ª Coleta	5ª Coleta	6ª Coleta	7ª Coleta
D 03	n = 1,0	5,56	5,64	5,26	7,50	6,82	seco	seco
	n = 2,0	5,17	5,16	5,35	4,70	5,72	6,25	5,58
	n = 3,0	4,85	4,81	5,79	4,56	6,12	5,88	5,48
	n = 4,0	4,78	4,66	5,95	4,79	5,70	5,74	5,28
D 05	n = 1,0	x	5,02	5,62	5,04	5,81	seco	seco
	n = 2,0	x	4,24	5,48	4,93	6,14	6,58	5,49
	n = 3,0	x	4,81	5,60	4,79	5,63	5,83	5,15
	n = 4,0	x	4,80	5,67	4,88	5,51	5,69	5,52

(X) Análise não realizada

ANEXO A



Laudo Analítico e Metodológico

Interessado: Projeto PETROBRAS
Remetente: REMAS
Município: Florianópolis
Material: SOLO

Carbono Orgânico

Nº Lab.	Código Amostra	Carbono Orgânico
320	0,82 cm	1,16%
321	2,0	0,12%
322	2,5	0,06%
323	3,0	0,06%
324	3,5	0,06%
325	4,0	0,12%

Método: WALKLEY-BACK (com calor externo) descrito por ALLISON (1965) com aumento de 25% da concentração de Dicromato de Potássio.

Determinação: por Volumetria

Cálcio, Magnésio, Manganês e Alumínio

Nº Lab.	Código Amostra	Ca	Mg	Mn	Al
320	0,82 cm	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,8ppm	0,6 Cmol/dm ³
321	2,0	0,2 mg/l	0,2 mg/l	0,7ppm	0,2 Cmol/dm ³
322	2,5	0,3 mg/l	0,1 mg/l	0,7ppm	0,4 Cmol/dm ³
323	3,0	0,3 mg/l	0,1 mg/l	0,6ppm	0,6 Cmol/dm ³
324	3,5	0,4 mg/l	0,2 mg/l	0,5ppm	0,5 Cmol/dm ³
325	4,0	0,1 mg/l	0,1 mg/l	0,8ppm	0,5 Cmol/dm ³

Método: Adaptação do SNLCS (BR-MA-EMBRAPA-SNLCS,1979) com titulação de Al³⁺ por NaOH com indicador de fenolftaleína e determinação dos outros íons por Espectrofotometria de Absorção Atômica .

Extrator: KCL 1M

Aparelho: Aparelho de Absorção Atômica Aanalist 300 – Perkin Elmer.

Potássio e Sódio

Nº Lab.	Código Amostra	K	Na
320	0,82 cm	6 ppm	Traços
321	2,0	3 ppm	Traços
322	2,5	3 ppm	Traços
323	3,0	3 ppm	Traços
324	3,5	6 ppm	Traços
325	4,0	5 ppm	Traços

Método: Fotometria de Chama.

Extrator: Duplo Ácido ou Mehlich-1

Determinação: Determinado a intensidade de emissão de K⁺ (ou Na⁺) da alíquota no Fotômetro de Chama, com os respectivos filtros

Determinação: Fotometria de Chama

Aparelho: Fotômetro de Chama B262 Micronal

Ferro

Nº Lab.	Código Amostra	Fe
320	0,82 cm	0,18%
321	2,0	0,01%
322	2,5	0,005%
323	3,0	0,005%
324	3,5	0,005%
325	4,0	0,005%

Método: SCHWERTMANN (1964)

Extrator: Oxalato de Amônio 0,2M, pH3,0

Determinação: Espectrofotometria de Absorção Atômica

Aparelho: Aparelho de Absorção Atômica Aanalist 300 – Perkin Elmer.



CIDASC

Cobre

Nº Lab.	Código Amostra	Cu
320	0,82 cm	0,005 ppm
321	2,0	0,005 ppm
322	2,5	0,005 ppm
323	3,0	0,005 ppm
324	3,5	0,005 ppm
325	4,0	0,005 ppm

Método: proposto por NELSON et al. (1959)

Extrator: HCl 0,1 M

Determinação: Espectrofotometria de Absorção Atômica

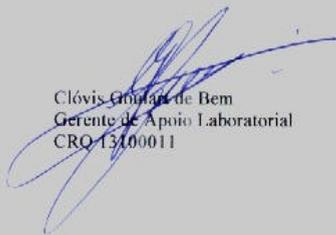
Aparelho: Aparelho de Absorção Atômica Analyst 300 - Perkin Elmer.

Enxofre

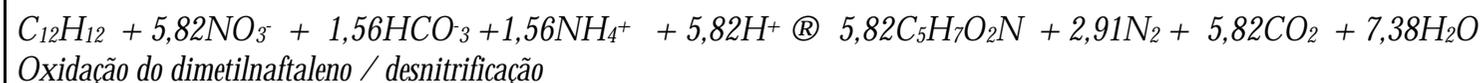
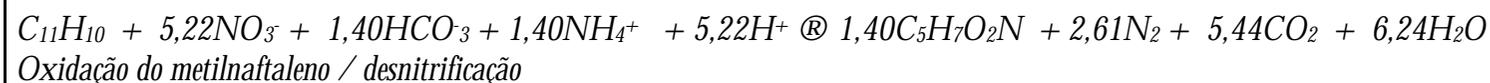
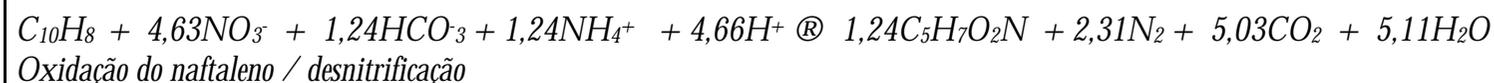
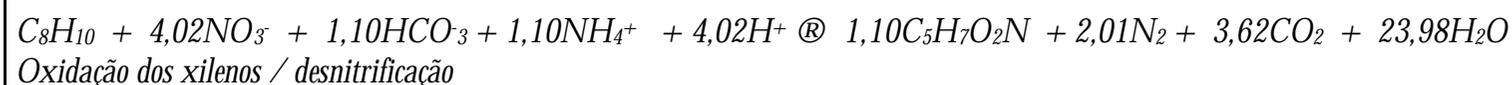
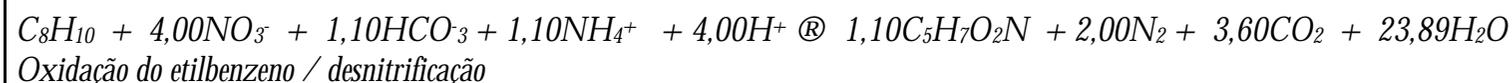
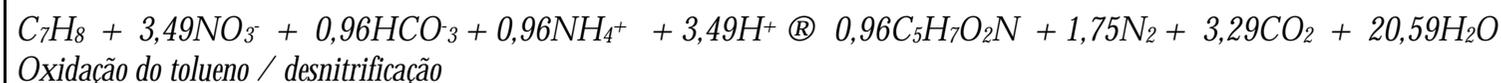
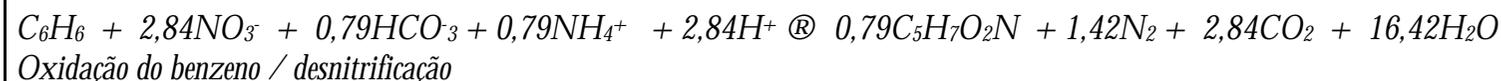
Nº Lab.	Código Amostra	S
320	0,82 cm	0,016%
321	2,0	0,006%
322	2,5	0,01%
323	3,0	0,011%
324	3,5	0,007%
325	4,0	0,01%

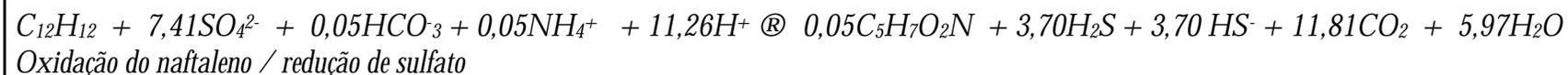
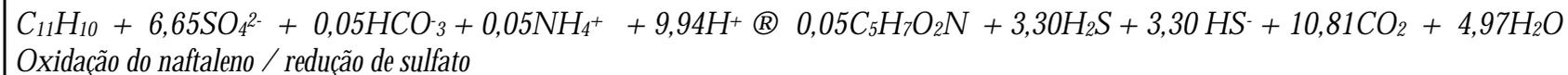
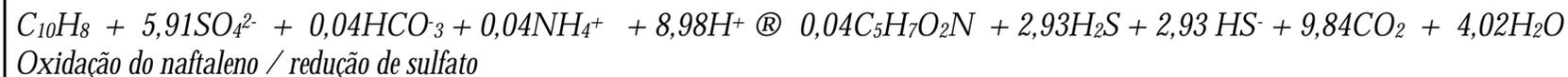
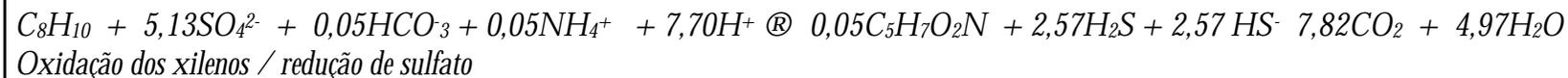
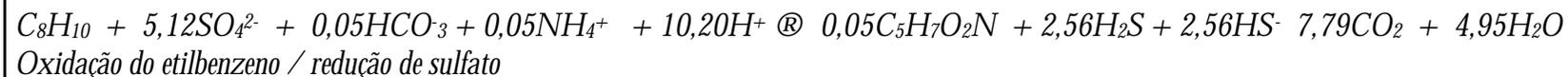
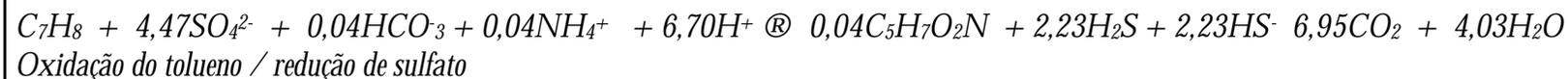
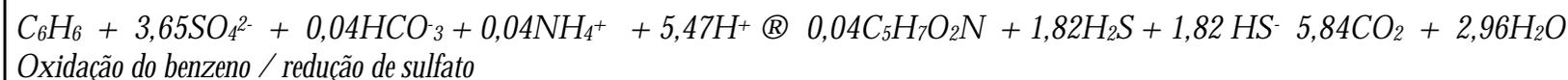
Método: Gravimétrico

Determinação de Enxofre por Sulfato

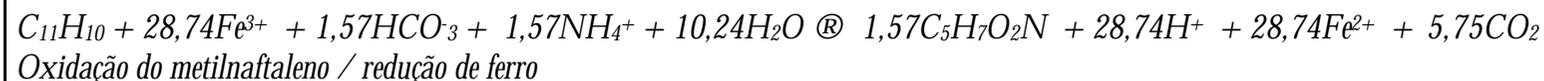
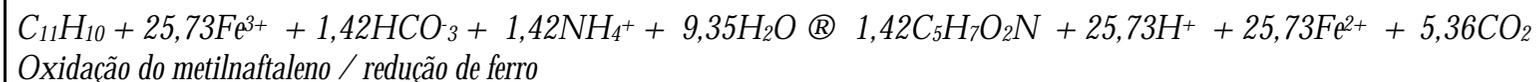
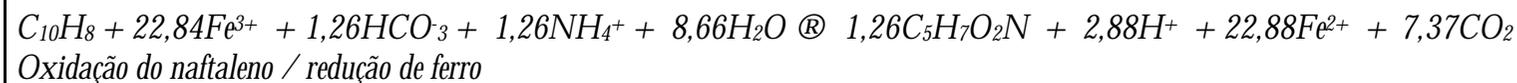
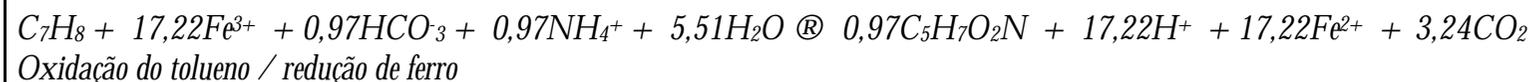
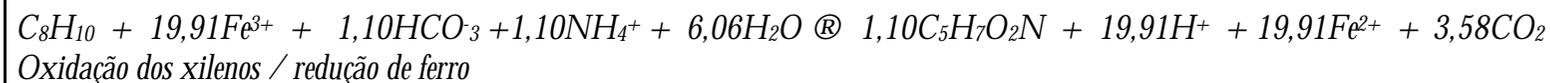
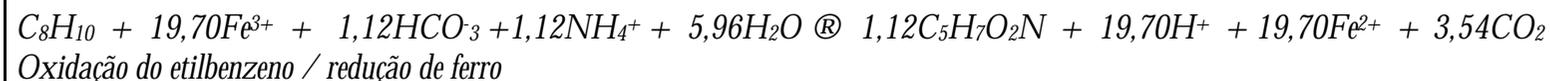
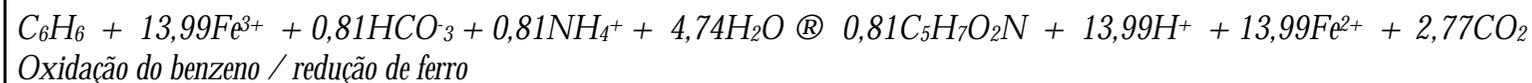

Clóvis Giuliano de Bem
Gerente de Apoio Laboratorial
CRO 13100011

ANEXO B

Reações de oxidação-redução desnitrificação

Reações de oxidação-redução sulfato redução

Reações de oxidação-redução Fe+3



Reações de oxidação-redução metanogênese