

Ana Hilda Romero Costa

**BIOESTIMULAÇÃO COM INJEÇÃO DE NITRATO  
EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR  
DERRAMAMENTO DE GASOLINA COM ETANOL**

Florianópolis – SC

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ANA HILDA ROMERO COSTA**

**BIOESTIMULAÇÃO COM INJEÇÃO DE NITRATO  
EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR  
DERRAMAMENTO DE GASOLINA COM ETANOL**

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry X. Corseuil

**FLORIANÓPOLIS**

**2008**

Costa, Ana Hilda Romero

**Bioestimulação com Injeção de Nitrato em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamento de Gasolina com Etanol.**

Ana Hilda Romero Costa – Florianópolis, 2008.

xvii. 248 f

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental.

Título em inglês: Biostimulation with nitrate injection into groundwater impacted by um gasoline and ethanol release.

1. Bioestimulação 2. Etanol 3. Nitrato 4. BTEX 5. Águas Subterrâneas

**TERMO DE APROVAÇÃO****“Bioestimulação com injeção de nitrato em águas subterrâneas impactadas  
por derramamento de gasolina com etanol”****ANA HILDA ROMERO COSTA**

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

**DOUTOR(A) EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na área de concentração em Engenharia Ambiental

Aprovado por:

---

Prof<sup>a</sup>. Adriana Ururahy Soriano, Dr<sup>a</sup>.

---

Prof<sup>a</sup>. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr<sup>a</sup>.

---

Prof. Marcelo Zaiat, Dr.

---

Prof. William Gerson Matias, Dr.

---

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.  
(Orientador)

*"A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte. O homem que desconhece esse encanto, incapaz de sentir admiração e estupefação, esse já está, por assim dizer, morto e tem os olhos extintos." (Albert Einstein)*

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho somente foi possível graças ao apoio de pessoas e instituições. Desta maneira, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil, pela seriedade, confiança, paciência, críticas e por me ensinar a importância da sentença tópico em um texto, o que ainda é um desafio para mim.

Aos amigos da equipe de campo do laboratório REMAS, liderada pela Dra. Marilda Fernandes, Gerly Mattos Sanchez, Rafael Andrade de Souza, Mariana Moller de Lima (Baby), Marcos Felipe Wendt, Jovani Lanzarin, Tatiana Hertel Pinto, Prof. José Carlos S. de Oliveira.

Ao apoio e amizade de toda a equipe REMAS: Alexandre Daniel Scheidt, Ana Paula Nogareti Gomes, Helen Simone Chiaranda, Márcio Roberto Schneider, Márcio Luis Busi da Silva, Nara Alonso Salles, Cássio Moraes Schambeck, Carlos José de Amorim Jr., Beatriz Rohden Becker, Aloísio de Jesus Souza, em especial à amiga Deise Paludo, pela amizade e convivência em bons e maus momentos, dentro e fora do laboratório.

À amiga Cristina Cardoso Nunes, a qual considero co-orientadora nesta tese, pela imensa ajuda, disposição, energia e entusiasmo, na sistematização dos dados de campos e por ter me mostrado a importância da geoestatística, como ferramenta para a interpretação de dados ambientais.

Às amigas da pós-graduação, Iria Sartor Araújo e Dariana Pellegrin, as primeiras amigas que fiz em Floripa e que sempre lembrarei com muito carinho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e ao CENPES/PETROBRAS pelo financiamento do projeto “Avaliações de Tecnologias *In Situ* para Remediação de Hidrocarbonetos de Petróleo, na Fazenda Experimental da Ressacada”. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

À minha família, especialmente aos meus pais, Delmarina Romero Costa e José Silva Costa pelo apoio e compreensão em todos os anos de ausência e ao meu namorado Fernando Grison, que esteve sempre ao meu lado com carinho e paciência.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XIV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVAÇÃO .....	5
1.2 HIPÓTESES .....	6
1.3 OBJETIVOS .....	6
OBJETIVO GERAL.....	6
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>8</b>
2.1 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL.....	8
2.2 – BIORREMEDIAÇÃO .....	11
2.2.1 - <i>Processos Microbiológicos na Subsuperfície</i> .....	12
2.3 – TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO .....	14
2.3.1 - <i>Atenuação Natural Monitorada (ANM)</i> .....	15
2.3.2 - <i>Bioestimulação</i> .....	16
<i>Bioestimulação Aeróbia</i> .....	16
<i>Bioestimulação Anaeróbia</i> .....	17
2.4 – BIOESTIMULAÇÃO COM INJEÇÃO DE NITRATO.....	19
2.4.1 – <i>Introdução</i> .....	19
2.4.2 - <i>Degradação dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos e do Etanol sob Condições Desnitrificantes</i> ..	21
2.5 – INDICADORES GEOQUÍMICOS DE BIODEGRADAÇÃO .....	23
2.6 – ESTIMATIVA DA BIODEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	27
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
3.1 - ÁREA DE ESTUDO .....	28
3.2 – CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA .....	28
3.3 - CARACTERIZAÇÃO DO SOLO.....	31
3.4 - CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA .....	34
3.5 - CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL.....	34
3.5.1 - <i>Instalação dos Poços de Monitoramento e Injeção</i> .....	34
3.5.2 – <i>Derramamento Controlado</i> .....	37
3.5.3 – <i>Sistema de Bioestimulação Anaeróbia</i> .....	38
3.6 – PARÂMETROS DE MONITORAMENTO .....	41
3.6.1 – <i>Equipamentos de Amostragem</i> .....	41
3.6.2 - <i>Coleta de Amostras</i> .....	42
3.6.3 – <i>Monitoramentos</i> .....	42
3.7 – PARÂMETROS ANALÍTICOS.....	43
3.7.1 - <i>Soluções-padrão</i> .....	43
3.7.2 - <i>Hidrocarbonetos Monoaromáticos</i> .....	43
3.7.3 - <i>Ânions – Brometo, Cloreto, Nitrato, Nitrito, Fosfato, Sulfato e Acetato</i> .....	43
3.7.4 - <i>Ferro (II) e Sulfeto</i> .....	44
3.7.5 - <i>Alcalinidade e Acidez</i> .....	44
3.8 – TRATAMENTO DOS DADOS .....	44
3.8.1 - <i>Análise da Variação da Concentração dos Constituintes da Gasolina e dos Indicadores de Biodegradação ao Longo do Tempo</i> .....	44
3.8.2 – <i>Determinação do Fluxo de Massa</i> .....	45
3.8.3 - <i>Cálculo da Massa Dissolvida dos Doadores e Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos</i> .....	47
3.8.4 – <i>Modelo Energético de Biotransformação</i> .....	49
3.8.5 – <i>Estimativa do Erro</i> .....	51
3.8.6 – <i>Análise da Distribuição Espacial</i> .....	52

<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
4.1 – ANÁLISE DA VARIAÇÃO TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DOS CONSTITUENTES DA GASOLINA E DOS INDICADORES DE BIODEGRADAÇÃO .....	55
4.1.1 – Brometo .....	55
4.1.2 - Hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) .....	56
4.1.3 – Etanol .....	64
4.1.4 – Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos .....	64
4.1.5 – Alcalinidade .....	77
4.1.6 – Potencial de oxidação-redução (POR).....	79
4.1.7 – pH e Temperatura .....	81
4.1.8 – Condutividade .....	81
4.2 – DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE MASSA .....	85
4.2.1 – Efeito da Bioestimulação com Injeção de Nitrato no Fluxo de Massa dos Doadores de Elétrons ..	85
4.2.2 – Efeito da bioestimulação com injeção de nitrato no fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.....	94
4.3 – DETERMINAÇÃO DA MASSA DISSOLVIDA .....	101
4.3.1 - Avaliação da Massa Dissolvida do Nitrato.....	101
4.3.2 – Efeito da Bioestimulação com Injeção de Nitrato na Distribuição da Massa dos Doadores de Elétrons .....	103
4.3.3 – Efeito da Bioestimulação com Injeção de Nitrato na Distribuição da Massa dos Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos.....	109
4.3.4 – Efeito da Bioestimulação na Biomassa .....	113
4.4 – AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS METODOLOGIAS DO FLUXO DE MASSA E MASSA DISSOLVIDA (INTERPOLAÇÃO ESPACIAL) .....	115
4.5 – ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL .....	116
4.5.1 – Brometo .....	116
4.5.2 – Compostos BTEX.....	121
4.5.3 – Benzeno .....	126
4.5.4 - Tolueno .....	130
4.5.5 – Etilbenzeno .....	134
4.5.6 – Xilenos.....	137
4.5.7 – Etanol .....	140
4.5.8 - Oxigênio Dissolvido.....	146
4.5.9 – Nitrato .....	150
4.5.10 - Ion Ferro (II).....	153
4.5.11 - Metano .....	157
4.5.12 - Acetato .....	160
4.5.13 – Avaliação da Injeção de Nitrato e da Disponibilidade do Oxigênio Dissolvido por Profundidade na Biodegradação dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Etanol .....	164
4.6 – VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DA INJEÇÃO DE NITRATO EM SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	175
<b>5.0 CONCLUSÕES.....</b>	<b>178</b>
<b>6.0 RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>180</b>
<b>7.0 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>181</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>193</b>
B.2 – Equação Estequiométrica de Biodegradação para o Etanol Quando o Nitrato é o Receptor de Elétrons .....	196
B.3 - Equação Estequiométrica de Biodegradação para os Compostos BTEX Quando o Nitrato é o Receptor de Elétrons .....	198
<b>ANEXOS .....</b>	<b>227</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – <i>Ordem de utilização dos receptores de elétrons em um aquífero contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.....</i>	<i>14</i>
<b>Figura 2.2</b> – <i>Período de surgimento das tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas e redução temporal dos custos associados a implementação e manutenção das técnicas.....</i>	<i>15</i>
<b>Figura 2.3</b> – <i>Metabolismo assimilativo e dissimilativo do nitrato.....</i>	<i>20</i>
<b>Figura 2.4</b> – <i>Relação entre a variação da concentração dos BTEX, receptores de elétrons e potencial redox em uma pluma de contaminação.....</i>	<i>26</i>
<b>Figura 3.1</b> – <i>Planta da área experimental II da fazenda da Ressacada.....</i>	<i>28</i>
<b>Figura 3.2</b> – <i>Precipitação mensal na região de Florianópolis no período de 2004-2007.....</i>	<i>29</i>
<b>Figura 3.3</b> – <i>Sentido preferencial do fluxo da água subterrânea na área experimental II.....</i>	<i>30</i>
<b>Figura 3.4</b> – <i>Perfil geológico do poço piezométrico PE2.....</i>	<i>31</i>
<b>Figura 3.5</b> – <i>Seções geológicas interpretadas a partir de perfis descritivos de sondagens.....</i>	<i>33</i>
<b>Figura 3.6</b> – <i>Visualização geral da área do experimento de biorremediação ativa na fazenda da Ressacada.....</i>	<i>35</i>
<b>Figura 3.7</b> – <i>Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e injeção.....</i>	<i>35</i>
<b>Figura 3.8</b> – <i>Diferenciação dos níveis de coleta nos poços de monitoramento.....</i>	<i>36</i>
<b>Figura 3.9</b> – <i>Detalhe do local da fonte de contaminação e colocação da lona e brita na área do experimento.....</i>	<i>37</i>
<b>Figura 3.10</b> – <i>Sistema de injeção de nitrato e detalhe da injeção utilizando bomba peristáltica multinível.....</i>	<i>39</i>
<b>Figura 3.11</b> – <i>Diagrama esquemático da seção transversal utilizada na determinação do fluxo de massa.....</i>	<i>47</i>

<b>Figura 3.12</b> – <i>Polígono utilizado na delimitação da área utilizada na interpolação.....</i>	<i>49</i>
<b>Figura 4.1</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do brometo por profundidade.....</i>	<i>57</i>
<b>Figura 4.2</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração dos BTEX por profundidade.....</i>	<i>58</i>
<b>Figura 4.3</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do benzeno por profundidade.....</i>	<i>60</i>
<b>Figura 4.4</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do tolueno por profundidade.....</i>	<i>61</i>
<b>Figura 4.5</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do etilbenzeno por profundidade.....</i>	<i>62</i>
<b>Figura 4.6</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração dos xilenos por profundidade.....</i>	<i>63</i>
<b>Figura 4.7</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do etanol por profundidade.....</i>	<i>65</i>
<b>Figura 4.8</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do oxigênio dissolvido por profundidade.....</i>	<i>67</i>
<b>Figura 4.9</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do nitrato por profundidade.....</i>	<i>69</i>
<b>Figura 4.10</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do ferro por profundidade.....</i>	<i>71</i>
<b>Figura 4.11</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do acetato por profundidade.....</i>	<i>73</i>
<b>Figura 4.12</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do metano por profundidade.....</i>	<i>75</i>
<b>Figura 4.13</b> – <i>Análise estatística da distribuição da concentração do nitrito por profundidade.....</i>	<i>76</i>
<b>Figura 4.14</b> – <i>Análise estatística da distribuição da alcalinidade por profundidade.....</i>	<i>78</i>

<b>Figura 4.15</b> – <i>Análise estatística da distribuição do potencial redox por profundidade.....</i>	<i>80</i>
<b>Figura 4.16</b> – <i>Análise estatística da distribuição do potencial hidrogeniônico por profundidade.....</i>	<i>82</i>
<b>Figura 4.17</b> – <i>Análise estatística da distribuição da temperatura por profundidade.....</i>	<i>83</i>
<b>Figura 4.18</b> – <i>Análise estatística da distribuição da condutividade por profundidade.....</i>	<i>84</i>
<b>Figura 4.19</b> – <i>Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>86</i>
<b>Figura 4.20</b> – <i>Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX separadamente, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>88</i>
<b>Figura 4.21</b> – <i>Comparação entre a variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e nitrato no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>89</i>
<b>Figura 4.22</b> – <i>Comparação entre a variação do fluxo de massa do etanol durante a bioestimulação e a ANM, no período entre 1 e 33 meses.....</i>	<i>90</i>
<b>Figura 4.23</b> – <i>Comparação entre a variação do fluxo de massa dos BTEX e do nitrato no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>91</i>
<b>Figura 4.24</b> – <i>Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e nitrato com a profundidade, no período entre 1 e 32 meses.....</i>	<i>93</i>
<b>Figura 4.25</b> – <i>Comparação entre a variação do fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na bioestimulação e na ANM.....</i>	<i>97</i>
<b>Figura 4.26</b> – <i>Variação do fluxo de massa do etanol e do acetato no período de 1 a 32 meses na região da fonte de contaminação.....</i>	<i>98</i>
<b>Figura 4.27</b> – <i>Variação do fluxo de massa do nitrato e do acetato por profundidade na região da fonte de contaminação.....</i>	<i>100</i>
<b>Figura 4.28</b> – <i>Variação da massa injetada e remanescente de nitrato durante a bioestimulação.....</i>	<i>102</i>
<b>Figura 4.29</b> – <i>Distribuição da massa de nitrato injetada por mês com a profundidade.....</i>	<i>102</i>

<b>Figura 4.30</b> – <i>Varição da massa dos compostos BTEX na água subterrânea, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>104</i>
<b>Figura 4.31</b> – <i>Varição da massa dos compostos BTEX, etanol e do brometo na água subterrânea, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>104</i>
<b>Figura 4.32</b> – <i>Varição da massa dos compostos BTEX, etanol e do nitrato na água subterrânea, no período de 1 a 25 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>105</i>
<b>Figura 4.33</b> – <i>Varição da massa dos compostos BTEX, nitrato e etanol com a profundidade, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>107</i>
<b>Figura 4.34</b> – <i>Avaliação da massa percentual dos compostos BTEX e etanol em relação ao consumo de nitrato com a profundidade durante a bioestimulação.....</i>	<i>108</i>
<b>Figura 4.35</b> – <i>Comparação entre a variação da massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na bioestimulação e na ANM.....</i>	<i>112</i>
<b>Figura 4.36</b> – <i>Comparação entre a variação de massa do etanol e do acetato na bioestimulação, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.....</i>	<i>113</i>
<b>Figura 4.37</b> – <i>Distribuição espacial do brometo com o tempo nas profundidades 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 0,05mg.L<sup>-1</sup>).....</i>	<i>119</i>
<b>Figura 4.38</b> – <i>Distribuição espacial do brometo com o tempo nas profundidades 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 0,05mg.L<sup>-1</sup>).....</i>	<i>120</i>
<b>Figura 4.39</b> – <i>Distribuição espacial dos compostos BTEX com o tempo na profundidade de 2,3 e 2,8 m (Valor de corte = 100 µg.L<sup>-1</sup>).....</i>	<i>123</i>
<b>Figura 4.40</b> – <i>Distribuição espacial dos compostos BTEX com o tempo na profundidade de 3,8; 4,8 e 5,8m (Valor de corte = 100 µg.L<sup>-1</sup>).....</i>	<i>124</i>
<b>Figura 4.41</b> - <i>Comparação entre o comportamento pluma na ANM e na bioestimulação para concentrações de BTEX superiores a 100µg.L<sup>-1</sup> .....</i>	<i>125</i>
<b>Figura 4.42</b> – <i>Distribuição espacial do benzeno com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 5µg.L<sup>-1</sup>).....</i>	<i>128</i>

<b>Figura 4.43</b> – Distribuição espacial do benzeno com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	129
<b>Figura 4.44</b> – Distribuição espacial do tolueno com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $170\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	132
<b>Figura 4.45</b> – Distribuição espacial do tolueno com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $170\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	133
<b>Figura 4.46</b> – Distribuição espacial do etilbenzeno com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	135
<b>Figura 4.47</b> – Distribuição espacial do etilbenzeno com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	136
<b>Figura 4.48</b> – Distribuição espacial dos xilenos com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $300\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	138
<b>Figura 4.49</b> – Distribuição espacial dos xilenos com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $300\mu\text{g.L}^{-1}$ ).....	139
<b>Figura 4.50</b> – Distribuição espacial do etanol com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $10\text{mg.L}^{-1}$ ).....	141
<b>Figura 4.51</b> – Distribuição espacial do etanol com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $10\text{mg.L}^{-1}$ ).....	142
<b>Figura 4.52</b> – Distribuição espacial do etanol com o tempo na profundidade de 2,3 metros (Valor de corte = $50\text{mg.L}^{-1}$ ).....	144
<b>Figura 4.53</b> - Resumo do avanço e retração das plumas dos compostos BTEX e etanol com a profundidade, no período entre 10 a 32 meses após derramamento controlado de gasolina.....	145
<b>Figura 4.54</b> – Distribuição espacial do oxigênio com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $3\text{mg.L}^{-1}$ ).....	148
<b>Figura 4.55</b> – Distribuição espacial do oxigênio com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $3\text{mg.L}^{-1}$ ).....	149

<b>Figura 4.56</b> – Distribuição espacial do nitrato com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $45 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	151
<b>Figura 4.57</b> – Distribuição espacial do nitrato com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $45 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	152
<b>Figura 4.58</b> – Distribuição espacial do ferro (II) com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	155
<b>Figura 4.59</b> – Distribuição espacial do ferro (II) com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	156
<b>Figura 4.60</b> – Distribuição espacial do metano com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	158
<b>Figura 4.61</b> – Distribuição espacial do metano com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	159
<b>Figura 4.62</b> – Distribuição espacial do acetato com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	162
<b>Figura 4.63</b> – Distribuição espacial do acetato com o tempo nas profundidades de 3,8 e 4,8 metros (Valor de corte = $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ).....	163
<b>Figura 4.64</b> – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 2,3 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.....	167
<b>Figura 4.65</b> – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 2,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.....	168
<b>Figura 4.66</b> – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 3,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.....	170

- Figura 4.67** – *Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 4,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.....172*
- Figura 4.68** – *Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 5,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.....174*
- Figura 4.69** – *Mapas de distribuição espacial do nitrato na área experimental IV da Fazenda da Ressacada (profundidade = 2m).....176*
- Figura 4.70** – *Mapas de distribuição espacial do nitrato na área experimental IV da Fazenda da Ressacada (profundidades = 3 e 4m).....176*
- Figura 4.71** – *Comparação entre a variação do fluxo de massa do nitrato em duas seções transversais da área experimental II.....177*

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – <i>Propriedades dos compostos BTEX</i> .....	9
<b>Tabela 2.2</b> – <i>Propriedades físico-químicas do etanol</i> .....	10
<b>Tabela 2.3</b> – <i>Vantagens e limitações da utilização dos principais receptores de elétrons utilizados na bioestimulação in situ</i> .....	17
<b>Tabela 2.4</b> – <i>Tendência de variação da concentração dos doadores de elétrons, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante a biodegradação</i> .....	25
<b>Tabela 3.1</b> – <i>Análise do teor de carbono orgânico em solo da área experimental</i> .....	32
<b>Tabela 3.2</b> – <i>Análise de fertilidade em solo da área experimental</i> .....	32
<b>Tabela 3.3</b> - <i>Caracterização da água subterrânea antes da bioestimulação</i> .....	34
<b>Tabela 3.4</b> – <i>Massa inicial e solubilidade efetiva do BTEX na fonte de contaminação</i> .....	38
<b>Tabela 3.5</b> – <i>Massa inicial de etanol na fonte de contaminação</i> .....	38
<b>Tabela 3.6</b> – <i>Relação em mols e massa de nitrato para a biodegradação dos compostos BTEX e etanol</i> .....	40
<b>Tabela 3.7</b> – <i>Massa teórica de nutrientes para a degradação do etanol e dos BTEX</i> .....	40
<b>Tabela 3.8</b> – <i>Massa de nitrato injetada por nível durante a bioestimulação</i> .....	41
<b>Tabela 3.9</b> – <i>Períodos de monitoramento do experimento de bioestimulação em relação ao derramamento de gasolina e a injeção de nitrato</i> .....	42
<b>Tabela 4.1</b> – <i>Resultados da estimativa do fluxo de massa dos BTEX, etanol e brometo</i> .....	86
<b>Tabela 4.2</b> - <i>Estimativa do fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante experimento de bioestimulação</i> .....	94
<b>Tabela 4.3</b> – <i>Avaliação dos métodos de interpolação para o cálculo da massa</i> .....	101
<b>Tabela 4.4</b> - <i>Massa dissolvida dos doadores de elétrons, ion brometo e nitrato</i> .....	103



**Tabela 4.5** - *Comparação entre tecnologia ativa e passiva de remediação de água subterrânea por meio da variação da massa do etanol e dos compostos BTEX.....109*

**Tabela 4.6** - *Comparação entre tecnologia ativa e passiva de remediação de água subterrânea por meio da variação da massa individual dos compostos BTEX.....109*

**Tabela 4.7** - *Massa dissolvida dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos nos diferentes períodos de monitoramento.....110*

**Tabela 4.8** – *Balanço de massa do nitrato e etanol aos 32 meses de monitoramento.....114*

**Tabela 4.9** – *Eficiência dos métodos na estimativa da massa do íon brometo.....115*

## RESUMO

Este estudo avaliou a utilização da bioestimulação com injeção de nitrato na recuperação de águas subterrâneas impactadas por gasolina com etanol durante 32 meses, realizado no campo experimental da Fazenda da Ressacada (Florianópolis - SC). Por meio da variação da concentração dos constituintes da gasolina, dos indicadores de biodegradação, da análise da massa dissolvida e da distribuição espacial, verificou-se que a bioestimulação influenciou de maneira positiva no transporte e biodegradação do etanol e dos compostos BTEX na água subterrânea. A bioestimulação antecipou o processo de biodegradação dos compostos BTEX e etanol na região da fonte de contaminação comparativamente ao processo de atenuação natural monitorada. Os processos de ferro-redução e metanogênese foram desfavorecidos devido à elevada disponibilidade do nitrato como receptor de elétrons. Em relação ao receptor aeróbio, observou-se uma menor demanda de oxigênio dissolvido devido à injeção de nitrato. O etanol foi o substrato preferencial no período de injeção de nitrato e, aos 32 meses, a redução de sua massa dissolvida (15 kg) foi mais de 93 %. No mesmo período, mais de 43 % da massa dissolvida dos BTEX (281 g) já havia sido biodegradada na água subterrânea. Da massa total de nitrato injetada (39 kg), mais de 74 % foi consumida no processo de biodegradação. A diminuição na migração das plumas esteve diretamente relacionada com a quantidade de nitrato injetada em cada profundidade monitorada e a disponibilidade de oxigênio dissolvido. Devido à bioestimulação, a pluma dos compostos BTEX apresentou tanto retração quanto inibição de seu avanço na água subterrânea. A distribuição espacial indicou que a redução da massa do etanol acelerou o processo de biodegradação do benzeno e, conseqüentemente, diminuiu o avanço da pluma de contaminação do mesmo. Uma massa maior de nitrato e maior disponibilidade do oxigênio dissolvido impediu o avanço da pluma de etanol e dos compostos BTEX na água subterrânea. Quando foi utilizada uma menor quantidade de nitrato, a migração das plumas na água subterrânea foi maior, principalmente para o benzeno. A aplicabilidade desta metodologia foi evidenciada por meio da avaliação do transporte do nitrato à jusante da área experimental da bioestimulação.

**PALAVRAS-CHAVE:** bioestimulação, gasolina, nitrato, BTEX, águas subterrâneas.

## ABSTRACT

This study evaluated the applicability of biostimulation with nitrate injection in the recovery of groundwater impacted with gasohol (25% ethanol) during 32 months in a controlled field experiment (Florianopolis - Brazil). By means of gasoline component concentration variation, biodegradation signatures, dissolved mass analysis and spatial distribution, biostimulation was shown to have an influence on ethanol and BTEX transport and biodegradation in groundwater. Biostimulation improved BTEX and ethanol biodegradation process in the contamination source comparatively to the monitored natural attenuation process. Iron-reduction and methanogenesis were disfavored due to the high availability of nitrate as an electron acceptor. Regarding the aerobic electron acceptor, a smaller dissolved oxygen demand was observed due to nitrate injection. Ethanol was the preferential substrate in the period of nitrate injection and, after 32 months, the reduction of its dissolved mass (15 kg) was more than 93 %. In the same period, more than 43 % of the BTEX dissolved mass (281 g) had already been biodegraded. From the total injected nitrate mass (39 kg), more than 74 % were consumed during the biodegradation process. The decrease in plume migration was shown to be directly related to the amount of nitrate injected in each subsurface level and DO availability. Due to biostimulation, BTEX plumes presented as much retraction as inhibition of their migration in groundwater. The spatial distribution indicated that ethanol mass reduction accelerated the biodegradação process of benzene and, consequently, reduced the contamination plume migration. A greater nitrate mass and dissolved oxygen availability prevented ethanol and BTEX contamination plume migration. When a smaller amount of nitrate was used, the contamination plume migration was larger, mainly for benzene. The applicability of this methodology was evidenced through the evaluation of nitrate transport downstream from the biostimulation region.

KEY WORDS: biostimulation, gasoline, nitrate, BTEX, groundwater.

# 1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo representam um dos mais importantes grupos de compostos químicos devido a sua abundância natural, importância industrial, e, principalmente, ao seu intenso uso como fonte de energia primária mundial. Como consequência de sua ampla utilização, os impactos ambientais causados pelo petróleo e seus derivados são uma grande preocupação atualmente. Esta preocupação se deve tanto a um crescente consenso mundial relativo à preservação da qualidade do solo, água e ar, como, principalmente, aos inúmeros episódios de liberação dos derivados de petróleo no meio ambiente, causados por meio de acidentes em regiões costeiras e continentais. A liberação dos derivados de petróleo ocorre geralmente durante o transporte e a estocagem destes produtos, por meio de vazamentos em tanques de armazenamento (subterrâneo e superficial) e oleodutos (TESTA & WINEGARDNER, 2000).

Um dos mais graves problemas, envolvendo derivados de petróleo, está relacionado à poluição dos recursos hídricos, e à contaminação de águas subterrâneas, considerada importante reserva mundial de água doce. A importância deste recurso pode ser avaliada pelo número de poços perfurados nos últimos 30 anos, cerca de 300 milhões, em todo o mundo. Na Europa, 75 % da população é abastecida com águas subterrâneas. No Brasil, onde se encontra a maior reserva hídrica do mundo (13,7 % da disponibilidade de água doce do planeta) estima-se que 50 % das cidades sejam abastecidas por águas subterrâneas, e o estado de São Paulo destaca-se como maior usuário deste recurso, abastecendo 70 % das cidades e 90 % das indústrias (FUNASA, 2004).

O impacto dos hidrocarbonetos nas águas subterrâneas é maior, principalmente em áreas densamente urbanizadas e industrializadas. Neste contexto, destaca-se a liberação de derivados de petróleo estocados em tanques de armazenamento subterrâneos de postos automotivos. Este tipo de derramamento, em vários casos, tem resultado em impactos adversos à qualidade da água subterrânea e nos recursos hídricos de uma maneira geral. Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), somente no ano de 2007 foram confirmados 7.550 casos de acidentes com tanques de armazenamento subterrâneos somando-se a um total de 474.127 casos já existentes nos Estados Unidos. Atualmente existem mais de 446.940 áreas em processo de remediação devido a acidentes com tanques subterrâneos naquele país (USEPA, 2007).

Segundo o anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, no ano de 2006 existiam 34.709 postos automotivos no Brasil (ANP, 2007). Uma vez que a vida útil de um tanque está em torno de 25 anos, um número significativo de postos pode apresentar tanques de armazenamento que necessitem de manutenção devido a problemas de deterioração de tanques e tubulações. De acordo com a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) do estado de São Paulo, até novembro de 2007, foram registrados 1745 casos de acidentes com postos automotivos, o que corresponde a 77 % do total de áreas contaminadas no estado. Do total das áreas contaminadas relacionadas à atividade de postos de combustível, 52 % ainda não tinham proposta de remediação (CETESB, 2007).

Os postos de serviço são considerados uma das principais fontes de contaminação da água subterrânea em perímetros urbanos. A obrigatoriedade de licenciamento, a prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços foram estabelecidas pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) na resolução nº 273/2000, e, posteriormente, na resolução nº 319/2002. Devido a este fato, a CETESB desenvolveu um programa específico para licenciamento e renovação de licença de postos automotivos no estado de São Paulo, onde são previstos os critérios de proteção de águas subterrâneas, avaliação de passivo ambiental, substituição de tanques e remediação de áreas contaminadas. Isto se deve ao fato da maioria destes postos estarem localizados em áreas densamente povoadas, cujas populações correm risco em casos de vazamentos de tanques, que podem além de contaminar os solos e águas subterrâneas, provocar incêndios e explosões (CONAMA, 2002; CETESB, 2003).

Em casos de derramamento de combustíveis automotivos, como por exemplo, a gasolina, em águas subterrâneas, os compostos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos - BTEX) são os de maior interesse devido a sua toxicidade e mobilidade na subsuperfície. Nos seres humanos, os hidrocarbonetos monoaromáticos podem afetar o sistema nervoso central, causando leucemia em uma exposição crônica (IRWIN, 1997). De acordo com a Portaria N°518/2004 do Ministério da Saúde, o benzeno é considerado o mais tóxico dentre os BTEX, com padrão de potabilidade de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , em água para consumo humano. O tolueno, etilbenzeno e os xilenos são compostos regulados com concentração máxima permitida em água potável de 170; 200 e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

Adicionalmente, devido a sua elevada solubilidade em água ( $150\text{-}1800 \text{ mg.L}^{-1}$ ) comparativamente aos demais hidrocarbonetos de petróleo, os compostos BTEX são mais móveis no ambiente de subsuperfície, formando nas águas subterrâneas plumas de

contaminação. A compreensão dos processos físicos, químicos e biológicos que afetam o transporte e a transformação destas substâncias, em um ambiente heterogêneo de subsuperfície, é um componente primordial que facilita e colabora no processo de implementação de tecnologias de biorremediação de locais impactados por derramamento de combustíveis (COZZARELLI et al., 1999).

Na composição da gasolina brasileira, o etanol anidro é utilizado como aditivo, numa percentagem que varia entre 20 até 25 % v/v. A utilização do etanol tanto como aditivo misturado à gasolina, assim como álcool combustível, coloca o Brasil como referência mundial. O Brasil é o maior produtor mundial de álcool combustível e a utilização do etanol está crescendo em todo o mundo, tanto como combustível substituto ao combustível importado, assim como um aditivo oxigenado, visando minimizar os efeitos da poluição atmosférica. A valorização do álcool como importante fonte de combustível, evidenciada pelo surgimento dos carros com motores bicombustíveis, permitiu ao Brasil reduzir sua histórica dependência do petróleo. O percentual de álcool anidro presente na gasolina comum, diferencia a gasolina nacional dos demais combustíveis do mundo, o que exigiu, portanto, estudos que abordassem o papel do etanol em casos de derramamentos de gasolina brasileira em águas subterrâneas. Estudos relacionados à influência da utilização de combustíveis oxigenados (reformulados) e seus efeitos na biodegradação dos compostos BTEX na subsuperfície indicaram que a presença do etanol em cenários de derramamento de gasolina afeta diretamente a biodegradação destes compostos (CORSEUIL & MARINS, 1998; COURSEUIL & FERNANDES, 1999; POWERS et al., 2001(a); AHMED, 2001; CORSEUIL et al., 2004a).

Estudos comprovam que, em derramamentos de gasolina comum, o etanol é biodegradado preferencialmente (substrato preferencial) pelos microrganismos na água subterrânea, comparativamente aos outros componentes da gasolina (CORSEUIL et al, 1998). A presença do etanol em cenários de derramamento de combustíveis e seus possíveis efeitos sobre o transporte e biodegradação dos hidrocarbonetos, principalmente no caso dos BTEX, é reportado em vários trabalhos (CORSEUIL et al., 1998; LOVANH et al., 2002; ALVAREZ & HUNT, 2002). Os principais problemas da presença do etanol são: o aumento da concentração aquosa dos hidrocarbonetos na água subterrânea pelo efeito de co-solvência e a limitação da biodegradação dos compostos BTEX. A natureza altamente biodegradável do etanol, que resulta em seu rápido consumo em um aquífero, também favorece um significativo consumo dos receptores de elétrons e nutrientes necessários à degradação dos BTEX. Devido ao rápido

consumo do oxigênio dissolvido, o etanol é degradado, predominantemente, sob condições anaeróbias em ambiente de subsuperfície (POWERS et al., 2001b).

Uma vez que a biodegradação dos compostos BTEX em ambientes de subsuperfície está integralmente relacionada à biodegradação do etanol, é necessário o desenvolvimento de metodologias de remediação em ambientes de subsuperfície que considerem as características específicas da gasolina comercial brasileira, isto é, a natureza da mistura gasolina/etanol. Para países em desenvolvimento como o Brasil, é importante também a busca de tecnologias de remediação eficazes e de baixo custo dada a reduzida alocação de recursos para aplicação em questões ambientais.

Para a remediação de solos e águas subterrâneas impactadas com hidrocarbonetos de petróleo são utilizadas diversas tecnologias que podem ser classificadas em tecnologias de remediação ativas e passivas. A atenuação natural monitorada (ANM) é considerada uma estratégia de remediação passiva, isto é, sem a intervenção do homem. Esta tecnologia está baseada na atenuação natural (redução de massa, concentração e mobilidade dos contaminantes na água subterrânea ao longo do tempo e distância do local de derramamento) devido a processos físico-químicos e biológicos naturais. Entretanto, quando os processos naturais de biorremediação são limitados pela disponibilidade de nutrientes e receptores de elétrons, tecnologias de remediação ativas são utilizadas. Dentre as tecnologias ativas, encontra-se a bioestimulação anaeróbia que se baseia na utilização de receptores de elétrons alternativos (nitrato, ferro, sulfato) e é considerada uma alternativa atrativa na biorremediação de locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo (HUTCHINS et al., 1998; CUNNINGHAM et al., 2000; SCHREIBER & BAHR, 2002). A bioestimulação anaeróbia promove a aceleração da biodegradação de contaminantes e apresenta custos reduzidos, se comparada com as tecnologias convencionais de biorremediação ativa (biorremediação aeróbia, sistemas de bombeamento-e-tratamento, aspersão de ar e bioventilação).

A remediação por meio da bioestimulação *in situ*, que utiliza nitrato como receptor de elétrons, foi aplicada em estudos que visavam acelerar a biodegradação dos compostos BTEX em condições anaeróbias (HUTCHINS et al. 1998; CUNNINGHAM et al., 2000; BARBARO & BARKER, 2000; CUNNINGHAM et al., 2001; SCHREIBER & BAHR, 2002). A utilização do nitrato como receptor de elétrons se deve, principalmente, à alta solubilidade dos sais de nitrato em águas. A adição de nitrato em um aquífero contaminado com derivados de petróleo (gasolina) promove a degradação sob condições desnitrificantes principalmente dos compostos tolueno, etilbenzeno, e xilenos conforme estudos de Reinhard et al. (1997). O benzeno geralmente degrada lentamente ou se mostra recalcitrante sob condições estritamente

anaeróbias (HUTCHINS, 1991; CUNNINGHAM et al., 2000; CUNNINGHAM et al., 2001). Phelps e Young (1999) acreditam que a habilidade de degradar anaerobicamente o benzeno não está disponível em qualquer ambiente, mas somente é encontrada em certos locais onde existe uma combinação adequada que inclui o histórico de poluição no local e as condições ambientais específicas (PHELPS & YOUNG, 1999). Existe ainda a hipótese de que receptores de elétrons anaeróbios (nitrito, Fe<sup>-III</sup> quelato, ou sulfato) poderiam aumentar a biodegradação do benzeno por meio da aceleração da mineralização do etanol sob condições anaeróbias. A injeção de um receptor de elétrons anaeróbio pode aumentar a biodegradação dos compostos BTEX, não somente por facilitar a biodegradação anaeróbia dos mesmos, mas também por acelerar a degradação do etanol e de outros substratos facilmente degradáveis sob condições anaeróbias (DA SILVA et al., 2005).

Desta forma, a viabilidade da utilização da bioestimulação na biodegradação da mistura gasolina/etanol em ambientes de subsuperfície, através da injeção de receptores de elétrons em campo, precisa ser avaliada como alternativa de remediação em experimento de campo. Evidencia-se, desta maneira, a importância e a necessidade de avaliação de tecnologias ativas de remediação de áreas impactadas por meio de experimentos de campo.

## ***1.1 MOTIVAÇÃO***

Desde 1998, estão sendo realizados pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS - UFSC) vários trabalhos relacionados à utilização da tecnologia de atenuação natural monitorada (tecnologia passiva) em águas subterrâneas contaminadas com combustíveis. Em um experimento de campo, com liberação controlada de gasolina comum (24% de etanol), Fernandes (2002) estudou o processo de atenuação natural em águas subterrâneas. No mesmo experimento, Schneider (2005) estudou o intemperismo na fonte de contaminação e Nunes (2006) avaliou a dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos nas águas subterrâneas. Chiaranda (2006) avaliou as diferenças entre valores simulados e reais de volatilização dos principais hidrocarbonetos de petróleo na zona não saturada do solo em derramamento de gasolina comercial. O processo de atenuação natural em águas subterrâneas também foi investigado em escala real em experimentos com óleo diesel. Enquanto o trabalho de Kulkamp (2003) investigou o processo de atenuação natural de hidrocarbonetos em um derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol, Mazzuco (2004) estudou a atenuação natural de hidrocarbonetos em águas subterrâneas contaminadas apenas com óleo diesel. Por último, Paludo (2007) avaliou o intemperismo das fontes de contaminação de diesel e diesel com etanol.



Visando avaliar uma tecnologia ativa de remediação, foi iniciado em 2004 pelo laboratório REMAS da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), um experimento em escala real, para avaliar a bioestimulação com injeção de nitrato na remediação de águas subterrâneas contaminadas com gasolina brasileira. O experimento em escala real de bioestimulação com injeção de nitrato foi o pioneiro na busca de estratégias de remediação ativas, que possam se adequar à realidade brasileira, levando em consideração o diferencial da presença do etanol no cenário de contaminação com gasolina. O experimento de bioestimulação anaeróbia com injeção de nitrato está inserido no projeto “Avaliações de Tecnologias *In Situ* para Remediação de Hidrocarbonetos de Petróleo, na Fazenda Experimental da Ressacada”, parceria da UFSC com a Petrobras/SMS/CENPES.

## ***1.2 HIPÓTESES***

Esta pesquisa foi conduzida a partir da formulação das seguintes hipóteses:

a) Uma vez que o etanol (substrato preferencial) degrada facilmente sob condições anaeróbias, o aumento na taxa de degradação do mesmo na região da fonte e na pluma de contaminação, por meio da bioestimulação anaeróbia, pode evitar uma maior migração dos compostos BTEX na água subterrânea, por diminuir o efeito do etanol sobre o transporte e biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

b) A utilização do nitrato como principal receptor de elétrons anaeróbio na degradação do etanol e de outros substratos facilmente degradáveis, pode diminuir o consumo de receptores de elétrons presentes no meio e aumentar a disponibilidade destes para a biodegradação dos compostos BTEX.

## ***1.3 OBJETIVOS***

### ***Objetivo Geral***

Este estudo teve como objetivo principal a remediação de águas subterrâneas impactadas por derramamento de gasolina e etanol, utilizando a bioestimulação com injeção de nitrato para incrementar a biodegradação do etanol e, conseqüentemente, acelerar a degradação dos compostos BTEX.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- a) Determinar a influência da bioestimulação na distribuição do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, na região da fonte de contaminação;
- b) Avaliar o processo de biodegradação na água subterrânea em toda a área monitorada, por meio da massa dissolvida dos compostos BTEX, etanol, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos no decorrer do experimento de bioestimulação, utilizando a metodologia de interpolação espacial;
- c) Analisar a distribuição espacial dos compostos BTEX, etanol e do receptor de elétrons injetado na área experimental por meio do método geostatístico krigagem indicativa;
- d) Avaliar a ordem preferencial de biodegradação dos constituintes da gasolina influenciada pela bioestimulação com injeção de nitrato;
- e) Comparar os resultados obtidos no experimento de bioestimulação com nitrato (tecnologia ativa) com os resultados da tecnologia de Atenuação Natural Monitorada – ANM (passiva).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *2.1 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS BTEX E ETANOL*

Os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) são os principais compostos encontrados em cenários de contaminação com derivados de petróleo. De acordo com a Tabela 2.1, onde são mostradas as principais propriedades dos compostos BTEX, no caso de derramamentos em águas superficiais e na superfície do solo, a volatilização é o principal processo de transporte e partição destes compostos no ambiente, como indicado pela pressão de vapor e pelos valores da constante da Lei de Henry. A pressão de vapor é a medida da tendência de um composto orgânico de volatilizar e a constante da lei de Henry mede a partição ar/água e caracteriza a abundância de um composto na fase gasosa em relação à fase aquosa (SCHWARZENBACH et al., 1993). Em derramamentos subsuperficiais, no entanto, menos de 5% da massa de BTEX dissolvida na água subterrânea é perdida por meio de volatilização (CHIANG et al., 1989). Uma vez no solo, o grau de interação entre os contaminantes dissolvidos e os solos depende de várias propriedades que incluem concentração e propriedades físico-químicas do contaminante (solubilidade em água, caráter iônico, constante octanol-água); características da superfície do solo (textura, mineralogia, permeabilidade, conteúdo de carbono orgânico), e características do meio (pH da água subterrânea, constituintes dissolvidos) (MACKAY et al., 1985).

O coeficiente de partição entre o contaminante e o carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ) indica a mobilidade dos compostos BTEX no solo, quanto menor o valor do  $K_{oc}$  maior a mobilidade do composto. O benzeno é, de acordo com o valor do  $K_{oc}$ , o mais móvel em solo dentre os compostos BTEX. Em caso de derramamento, o benzeno, e os demais compostos do grupo BTEX, podem ser lixiviados rapidamente de solos com baixo conteúdo de carbono orgânicos e conseqüentemente, transportados para a água subterrânea (ATSDR, 2006). O coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) é outro importante coeficiente de mobilidade dos compostos BTEX, pois avalia a tendência de um contaminante em se associar à fração orgânica de um aquífero (matéria orgânica natural). O  $K_{ow}$  é definido como a relação da concentração em equilíbrio de um contaminante orgânico entre as fases orgânica e aquosa (SCHWARZENBACH et al., 1993). Quando o  $K_{ow}$  é inferior a 1, indica que o contaminante apresenta preferência pela fase aquosa, sem apresentar intensa associação com a matéria orgânica. Em geral, os contaminantes orgânicos apresentam  $K_{ow}$  superior a 100, resultando

elevada atração pela fase hidrofóbica, isto é, intensa associação com a matéria orgânica presente em solos (BEDIENT et al., 1997).

**Tabela 2.1** – Propriedades dos compostos BTEX.

Propriedades	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Etilbenzeno</i>	<i>o-xileno</i>	<i>m-xileno</i>	<i>p-xileno</i>
Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
Massa Molecular	78,11	92,14	106,17	106,16	106,16	106,16
Densidade Relativa	0,878	0,866	0,867	0,880	0,864	0,861
Solubilidade (mg/L) /25°C	1750	526	169	178	161	162
K <sub>ow</sub>	134,8	524,8	1412,5	1318,25	1584,9	1412,5
LogK <sub>oc</sub>	1,8-1,9	1,57-2,25	2,40	2,11	2,22	2,31
Pressão de Vapor (mmHg) / 25°C	94,8	28,4	9,53	6,61	8,29	8,84
K <sub>H</sub> (x10 <sup>-3</sup> atm·m <sup>3</sup> /mol)	5,56	5,94	7,9	5,18	7,18	6,90
CMP* (µg.L <sup>-1</sup> )	5	170	180		300	

K<sub>ow</sub> = Coeficiente de partição octanol-água; K<sub>H</sub> = Constante da Lei de Henry.

\*CMP = Concentração Máxima Permitida (Portaria 518 do Ministério da Saúde).

Fonte: ATSDR (2006); HSDB (2007);BRASIL,2005.

A solubilidade aquosa é outra característica importante na avaliação do movimento e distribuição de um contaminante. Em geral, compostos com elevada solubilidade são distribuídos mais facilmente no ciclo hidrológico e tendem a ser menos voláteis (RECKHORN et al., 2001). Na água subterrânea, a solubilização dos compostos BTEX é que vai determinar sua mobilidade em meio aquoso. A maior mobilidade dos compostos BTEX em águas subterrâneas se deve ao fato dos mesmos serem mais solúveis que a maioria dos hidrocarbonetos existentes (160 – 1750 mg.L<sup>-1</sup>). No caso de uma mistura, como a gasolina, a solubilidade dos compostos é menor que a solubilidade aquosa do composto puro. A diminuição da solubilidade dos componentes de uma mistura em equilíbrio com a água é denominada de solubilidade efetiva ou concentração de equilíbrio. A concentração de equilíbrio pode ser estimada conhecendo-se a solubilidade do composto puro e sua fração na gasolina, de acordo com a lei de Raoult, como mostrado na Tabela 3.4, onde se estimou a concentração de equilíbrio dos compostos BTEX.

O etanol é utilizado misturado na gasolina automotiva brasileira como aditivo oxigenado (20-26 % v/v) e como combustível opcional em todo o território nacional. Em cenários de contaminação na subsuperfície, o etanol pode ser degradado sob condições aeróbias e anaeróbias muito mais rápido do que os constituintes da gasolina. Essa utilização

preferencial de substrato pelos microorganismos, aparentemente, está relacionada a uma repressão catabólica quando um substrato mais facilmente degradável está disponível em altas concentrações. Álcoois de cadeias curtas tais como o etanol, podem ser facilmente degradados e, além disso, o etanol é altamente disponível aos microorganismos presentes no meio, devido a sua grande solubilidade na água (CHAPELLE, 2001; LOVANH et al., 2002). As principais propriedades físico-químicas do etanol são mostradas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2** – Propriedades físico-químicas do etanol.

<b>Propriedades</b>	<b>Etanol</b>
Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
Massa Molecular (g/mol)	46,05
Densidade relativa (a 20°C, em mg/L)	0,79
Pressão de vapor (a 25°C, em mmHg)	49-56,5
Ponto de Ebulição (°C)	78,5
Solubilidade em água (a 20°C, em mg/L)	infinita
Constante da Lei de Henry (adimensional)	2,52×10 <sup>-4</sup>

Fonte: Governors' ethanol coalition (1999).

O rápido consumo de etanol na subsuperfície provoca uma alta demanda de oxigênio e a uma elevada utilização dos receptores de elétrons disponíveis, que poderiam ser utilizados na biodegradação dos BTEX, aumentando assim a persistência desses compostos no ambiente (CORSEUIL et al., 1998; ALVAREZ & HUNT, 2002). Por se tratar de um composto hidrofílico, isto é, altamente solúvel em água, o etanol quando presente em concentração superior a 10% pode aumentar a solubilidade efetiva dos hidrocarbonetos em águas subterrâneas devido à redução da polaridade da mistura gasolina/etanol, processo denominado de *efeito de co-solvência* (CORSEUIL & FERNANDES, 1999; POWERS et al., 2001(b); CORSEUIL et al., 2004a). Esse efeito na transferência de massa dos hidrocarbonetos da gasolina para a água subterrânea foi reportado por CORSEUIL & FERNANDES (1999), onde a solubilidade do benzeno, tolueno e xilenos aumentaram 67%, 89% e 90%, respectivamente, e o efeito co-solvência foi maior para o composto mais hidrofóbico, o xileno, seguido pelo tolueno e benzeno. Em um experimento de campo que continha uma mistura de óleo diesel comercial e 20% de etanol, a solubilidade efetiva aumentou para o benzeno (29%), tolueno (34%) e, principalmente, para o o-xileno (80%) (CORSEUIL et al., 2004b). Como consequência do efeito da presença de um co-solvente e da utilização preferencial dos microorganismos provocados pelo etanol, os hidrocarbonetos podem ter sua taxa de transporte na água subterrânea aumentada. A redução da polaridade, provocado pelo co-solvente, pode

reduzir a sorção destes compostos, aumentando sua mobilidade no ambiente (KIMBLE & CHIN, 1994; ADAM et al., 2002). Desta maneira, a taxa de degradação relativamente lenta dos compostos BTEX na presença do etanol pode favorecer que a pluma de contaminantes migre distâncias maiores do que as observadas em um derramamento onde o etanol não estivesse presente (LOVANH et al., 2002).

Em experimento de campo com gasolina comercial (24% etanol), Fernandes (2002) obteve para o benzeno um coeficiente de biodegradação de  $0,53\text{ano}^{-1}$ , quando o etanol ainda estava presente na água subterrânea. Após a biodegradação completa do etanol, este coeficiente aumentou para  $0,92\text{ano}^{-1}$  demonstrando claramente a influência do etanol sobre a taxa de biodegradação dos compostos BTEX e um possível efeito positivo de sua presença na subsuperfície, atribuído à biomassa remanescente da biodegradação do etanol, o qual proporcionaria um incremento nas taxas de dissolução e biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (SCHNEIDER, 2005).

## **2.2 – BIORREMEDIAÇÃO**

Derramamentos de compostos orgânicos no meio ambiente podem ser tratados através de tecnologias convencionais de remediação que envolvem a remoção, alteração, ou isolamento destas substâncias. Tais tecnologias geralmente consistem na escavação, seguida de incineração ou retenção do material contaminado. As tecnologias convencionais, no entanto, geralmente são metodologias caras, e em vários casos não destroem os compostos contaminantes, mas ao invés disso, transferem estes de um ambiente para outro ou modificam sua forma química.

Na subsuperfície, os hidrocarbonetos podem ser atenuados através de biodegradação, volatilização e dissolução. A biodegradação é, geralmente, o mecanismo mais significativo para a atenuação dos hidrocarbonetos, exceto próximo da superfície do solo onde a volatilização tem papel mais significativo. A biodegradação é relativamente lenta para os hidrocarbonetos sorvidos ao solo, mas para os hidrocarbonetos dissolvidos é relativamente rápida (CHAPELLE, 2001). A biorremediação é o uso intencional do processo de biodegradação para eliminar poluentes ambientais de locais onde estes foram intencionalmente ou acidentalmente liberados. Existem dois modos de remediar as águas subterrâneas, o primeiro é bombear a água para a superfície e tratar em um biorreator (processo *ex situ*); já o segundo consiste em remediar o aquífero sem remoção da água contaminada (processo *in situ*).

O processo de biorremediação *ex situ* envolve a remoção física do meio contaminado com subsequente biorremediação, que pode ser realizada no mesmo local ou em outro lugar. Por outro lado, no processo *in situ*, a biodegradação de compostos ocorre sem escavação ou remoção. Comparativamente, a biorremediação *in situ* é considerada ambientalmente mais atrativa devido ao fato da mineralização dos contaminantes orgânicos no local evitar a escavação, transporte e deposição do material contaminado (HOLLIGER et al., 1997; HUNKELER et al., 1999).

Enquanto na remediação *ex situ*, para um melhor tratamento, o contaminante deve se encontrar dissolvido, na remediação *in situ* ele pode estar presente como um resíduo ou sorvido nas partículas do solo. O tratamento *in situ* de compostos orgânicos na zona saturada é realizado através da estimulação do crescimento e reprodução de microorganismos capazes de degradar os compostos de interesse. Para o seu sucesso, é necessário fornecer continua e satisfatoriamente receptores de elétrons (ex. oxigênio, nitrato) e nutrientes (nitrogênio, fósforo), componentes geralmente deficientes na subsuperfície (TESTA & WINEGARDNER, 2000).

### **2.2.1 - Processos Microbiológicos na Subsuperfície**

A grande influência das populações microbianas nas diversas transformações químicas e físicas em solos e águas tem sido objeto de vários estudos, principalmente, no que se refere à fisiologia microbiana (identificação dos organismos) e aos mecanismos através dos quais são efetuadas as transformações. Em aquíferos, a microbiologia tem interesse nos processos microbiológicos que ocorrem na subsuperfície, principalmente aqueles relacionados a degradação de compostos poluentes e à sobrevivência de microorganismos introduzidos no ambiente com a finalidade de acelerar o processo de biorremediação (bioaugmentação).

Devido à proximidade com a produção fotossintética de carbono na superfície, a zona insaturada é o ambiente mais variado e ativo biologicamente da subsuperfície. A liberação de nutrientes no solo da zona insaturada, provenientes do processo de intemperismo, permite o estabelecimento de população bacteriana heterotrófica. Os microorganismos vivem nos poros do solo, geralmente aderidos a superfícies das partículas. A zona insaturada é habitada por bactérias, vírus, cianobactérias, fungos, algas, etc. As bactérias, entretanto, são os mais numerosos microrganismos neste ambiente, sendo a zona insaturada dominada por bactérias aeróbias. Os processos microbiológicos, na zona insaturada são importantes, uma vez que o

consumo de oxigênio ( $O_2$ ), a produção de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), a nitrificação, e a desnitrificação irão influenciar a química da água que irá recarregar o aquífero. Além disso, compostos antropogênicos, tais como os hidrocarbonetos de petróleo, herbicidas, pesticidas e vários outros compostos passam pela zona insaturada para atingir as águas subterrâneas. Devido ao fato de vários destes compostos serem biologicamente ativos, os processos bacterianos na zona insaturada irão afetar diretamente seu transporte e transformação (CHAPELLE, 2001).

Na zona saturada, as taxas de recarga e descarga exercem importantes conseqüências no habitat microbiológico da subsuperfície. Esta atividade hidrológica significa que o sistema está aberto a fontes de nutrientes (nitrato, amônia) provenientes da superfície ou da zona insaturada, assim como acessível a poluentes antropogênicos. Enquanto as zonas de recarga são zonas aeróbias, as camadas mais profundas da zona saturada no geral são ambientes que não são afetados diretamente pelos eventos de precipitação ou até mesmo ficam isolados das influências da superfície. No geral, são ambientes oligotróficos (pobres em nutrientes) e anaeróbios, onde a taxa de metabolismo dos microrganismos é lenta. Nestes ambientes predominam diversas populações de microrganismos anaeróbios e anaeróbios facultativos (CHAPELLE, 2001).

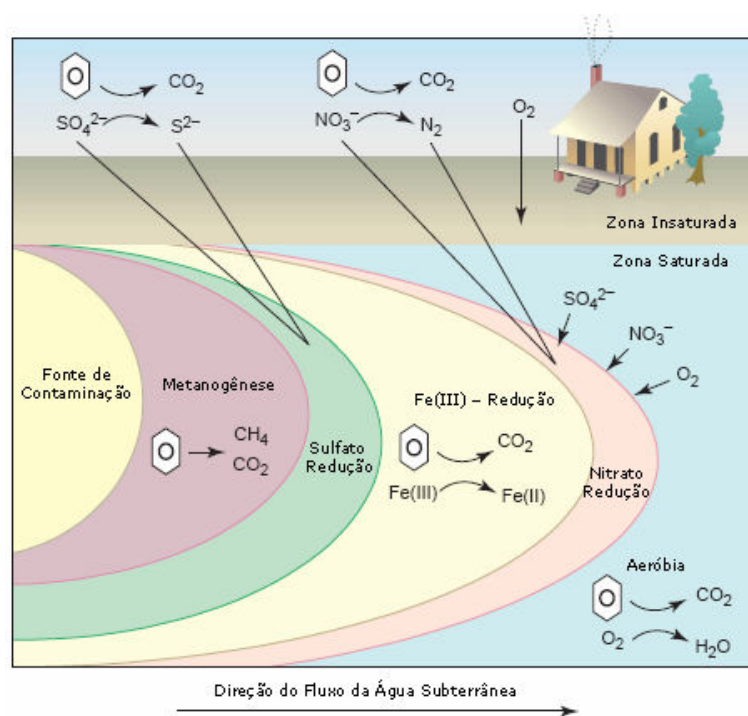
Em todas as reações bacterianas de oxidação-redução, as enzimas servem como um catalisador que diminui a energia de ativação para a oxidação e permite que as reações ocorram em temperaturas moderadas. A transferência de elétrons não é simplesmente um passo do processo, ela é realizada por meio de um conjunto de processos intermediários coletivamente conhecidos como um sistema transferência de elétrons (WINEGARDNER, 1996).

O metabolismo microbiológico é o somatório de reações bioquímicas interconectadas de um organismo. Quando leva à formação de grandes moléculas, o metabolismo é denominado de *biossíntese* ou *anabolismo*. Entretanto, para que ocorra o anabolismo é necessário o fornecimento de energia, que pode ser proveniente de energia radiante ou de uma oxidação química. Quando as funções metabólicas das células realizam a extração de energia de certos compostos, ocorre o *catabolismo*, que se baseia na transformação de moléculas maiores e complexas em moléculas mais simples e menores. Parte da energia liberada durante a reação é estocada, temporariamente dentro da célula, em uma forma biologicamente útil, geralmente como adenosina trifosfato (ATP), que será utilizada, posteriormente, na construção e manutenção celular. Na forma mais comum de metabolismo, o doador de elétrons é o composto orgânico que é oxidado (perde elétrons). O receptor de elétrons é



reduzido (ganha elétrons) e geralmente é encontrado como oxigênio, nitrato, manganês (IV), ferro (III), sulfato, ou dióxido de carbono. O processo de oxidação de um composto orgânico com simultânea redução de um receptor de elétrons é chamado de *respiração* (CHAPELLE, 2001).

Em aquíferos contaminados, a maioria dos receptores de elétrons é consumida na região da fonte de contaminação (Figura 2.1). Desta forma, à jusante e nas adjacências da fonte de contaminação é criada uma zona central metanogênica, que aumenta à medida que os compostos orgânicos são consumidos e a pluma de contaminação avança (SMITH, 1997).

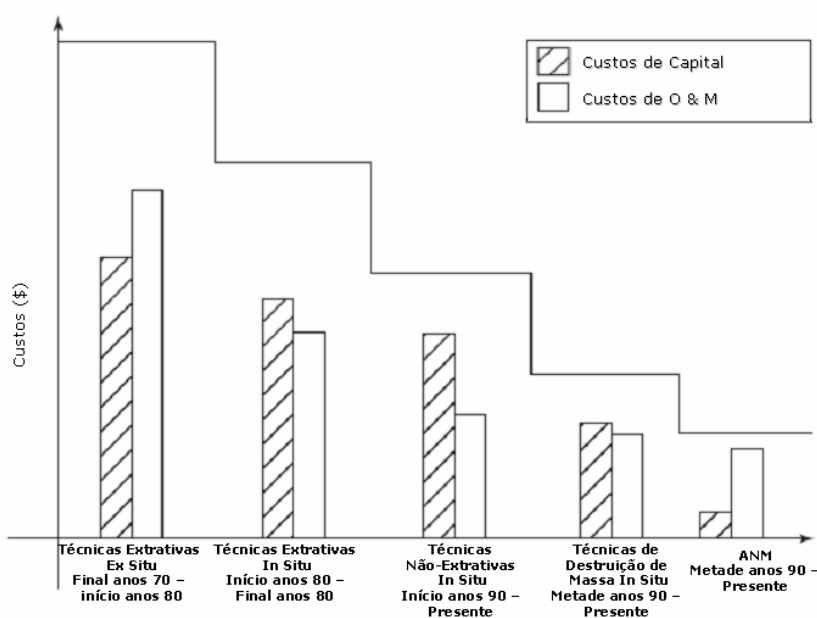


**Figura 2.1** – Ordem de utilização dos receptores de elétrons em um aquífero contaminado por hidrocarbonetos de petróleo (Adaptado de LOVLEY, 2001).

### 2.3 – TECNOLOGIAS DE REMEDIAÇÃO

As várias mudanças que as tecnologias de remediação da contaminação na subsuperfície sofreram nas últimas décadas são o resultado direto da necessidade das indústrias de melhora contínua da eficiência técnica e diminuição dos custos das principais técnicas utilizadas. A Figura 2.2 ilustra a evolução na redução dos custos de remediação com o tempo.

O padrão evolutivo se direcionou para soluções mais naturais e/ou melhora das condições biogeoquímicas existentes na subsuperfície que contribuem para a biodegradação. Após o surgimento das tecnologias extrativas *ex situ*, tais como o Sistema de Bombeamento e Tratamento (*Pump and Treat*), surgiram as técnicas extrativas *in situ*, tais como a Extração de Vapores do Solo (*Soil Vapor Extraction - SVE*) e a Aspersão de Ar (*Air Sparging*). Subseqüentemente, surgiram as técnicas não-extrativas *in situ* (Barreiras Reativas – *Funnel and Gate System*) e, eventualmente, com a constatação da importância dos mecanismos naturais que contribuem para o controle e redução de massa dos contaminantes em solos e águas subterrâneas apareceram as técnicas de destruição de massa *in situ*, com destaque para a Atenuação Natural Monitorada (ANM), a Bioestimulação (*biostimulation*) e a Bioaugmentação (*bioaugmentation*) (SUTHERSAN, 2001).



**Figura 2.2** – Período de surgimento das tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas e redução temporal dos custos associados a implementação e manutenção das técnicas. **Custos de capital:** Custo necessário para deixar um projeto em estado operável (compra de terreno e construção); **O & M** = Operação e manutenção; **ANM** = Atenuação natural monitorada. Fonte: SUTHERSAN, 2001.

### 2.3.1 - Atenuação Natural Monitorada (ANM)

A degradação de contaminantes orgânicos pode ocorrer naturalmente nas águas subterrâneas quando receptores de elétrons e nutrientes estão disponíveis (tecnologia passiva) ou ainda ser estimulada por meio de intervenção humana utilizando tecnologias ativas de

remediação ou aceleração da biodegradação. Os processos naturais de redução de massa, toxicidade e/ou mobilidade de uma contaminação no ambiente de subsuperfície são denominados de atenuação natural. O termo “atenuação natural” refere-se aos processos que ocorrem naturalmente no solo e nas águas subterrâneas que atuam sem intervenção humana na biodegradação de contaminantes no ambiente. Esses processos *in situ* incluem a biodegradação, dispersão, diluição, adsorção, volatilização e estabilização química e biológica (WIEDEMEIER et al., 1999).

As principais vantagens da utilização da ANM em sistemas de remediação de águas subterrâneas contaminadas incluem: a biodegradação completa dos contaminantes e não somente a transferência de local ou mudança de fase dentro do ambiente, levando a geração ou transferência de resíduos; e a ANM pode ser utilizada sozinha ou em conjunção com outras tecnologias de remediação.

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

### **2.3.2 - Bioestimulação**

Quando os processos naturais de biorremediação são limitados pela disponibilidade de nutrientes e receptores de elétrons, as tecnologias de remediação ativas *in situ* podem ser utilizadas para acelerar o processo de biodegradação dos contaminantes. Os principais receptores de elétrons utilizados na bioestimulação (oxigênio, nitrato, ferro e sulfato) possuem diferentes vantagens e limitações para sua utilização na bioestimulação, como pode ser observado na Tabela 2.3. A bioestimulação também necessita da adição de nutrientes, que consiste na utilização de compostos contendo nitrogênio e fósforo, essenciais para os microrganismos degradarem os contaminantes.

#### **Bioestimulação Aeróbia**

A distribuição do receptor de elétrons em um aquífero é ditada por vários fatores, incluindo a abundância relativa dos vários receptores de elétrons, a quantidade e disponibilidade dos doadores de elétrons, a natureza e a taxa do fluxo da água subterrânea. Por razões termodinâmicas, o oxigênio é o receptor de elétrons que fornece o maior

rendimento energético, sendo a reação mais espontânea e dominante no ambiente. Na respiração aeróbia, os microrganismos utilizam oxigênio para oxidar o composto orgânico a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e na produção de novas células. A biodegradação da maioria dos poluentes orgânicos ocorre rapidamente sob condições aeróbias. Embora a bioestimulação aeróbia possa ser aplicada com sucesso em processos de remediação de águas subterrâneas, a utilização de oxigênio como receptor de elétrons esbarra no problema de fornecimento do mesmo para a subsuperfície. As dificuldades em se manter as condições aeróbias em um aquífero contaminado (baixa solubilidade do oxigênio, alta produção de biomassa, baixa porosidade do solo), restringem, não somente o processo de respiração microbiana, mas a própria degradação (HOLLIGER et al., 1997; DA SILVA et al., 2005).

**Tabela 2.3** – Vantagens e limitações da utilização dos principais receptores de elétrons utilizados na bioestimulação *in situ*.

Receptor de Elétrons	Vantagens	Limitações
<b>Oxigênio</b>	*Maior rendimento energético; *Mais reativo; *Degrada quase todos os tipos de HC de petróleo.	*Baixa solubilidade aquosa; *Problemas de obstrução do aquífero (Biomassa ou precipitação do ferro).
<b>Nitrato</b>	*Elevada solubilidade ( $\sim 660\text{g.L}^{-1}$ ); *Grande mobilidade; *Menor produção de biomassa do que a bactéria aeróbia; *Atua como receptor de elétrons e nutriente; *Alternativa mais econômica do que a remediação aeróbia; *Favorece o aumento do pH (facilita a biodegradação).	*Padrão de potabilidade de $10\text{mg.L}^{-1}\text{N}$ ( $45\text{mg.L}^{-1}\text{NO}_3$ ); *Benzeno geralmente é recalcitrante sob condições desnitrificantes.
<b>Ferro</b>	*Degrada o benzeno.	*O quelato de ferro pode afetar a atividade microbiana e atuar como fonte de C alternativa.
<b>Sulfato</b>	*Degrada o benzeno.	*Potencial de oxi-redução baixo; *Padrão de potabilidade $250\text{mg.L}^{-1}$ ; *Gosto e odor na água; *Efeitos laxativos; *Formação de $\text{H}_2\text{S}$ (diminuição do pH).

Brasil, 2005; Da Silva et al, 2005.

### Bioestimulação Anaeróbia

O catabolismo dos hidrocarbonetos foi considerado por muito tempo como um processo estritamente dependente da presença de oxigênio. No entanto, vários microrganismos podem existir sem oxigênio, utilizando o processo denominado de respiração anaeróbia. A respiração anaeróbia utiliza compostos inorgânicos ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ) como receptores de elétrons. Além de novas células, os subprodutos da respiração anaeróbia

podem incluir gás nitrogênio ( $N_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e metano ( $CH_4$ ), dependendo do receptor de elétrons. Quando os receptores de elétrons anaeróbios mais favoráveis tiverem sido esgotados, o dióxido de carbono torna-se o principal receptor de elétrons, sendo reduzido a metano durante a metanogênese (WEIDEMEIER, 1999).

A respiração anaeróbia vem sendo considerada o processo mais significativo na remoção de compostos orgânicos perigosos das águas subterrâneas, estimulando a utilização da injeção de receptores de elétrons alternativos para estimular a biodegradação anaeróbia *in situ* dos contaminantes (HUTCHINS et al., 1998). A bioestimulação anaeróbia *in situ* em aquíferos contaminados, por derramamento de combustível, utilizando receptores de elétrons, tais como, sulfato, ferro e nitrato, tem recebido grande destaque como tecnologia alternativa devido ao fato de ser uma metodologia mais barata do que as tecnologias convencionais de remediação, e não apresentar as limitações da bioestimulação aeróbia (WILSON et al., 1997; REINHARD et al., 1997; Da SILVA et al., 2005).

Sob condições anaeróbias, a desnitrificação é favorecida em relação a ferro redução, sulfato-redução e metanogênese. O nitrato apresenta potencial de oxidação mais elevado do que o sulfato e o ferro e mostra eficácia na estimulação da biodegradação de compostos aromáticos (FERNÍCOLA & AZEVEDO, 1981; HUTCHINS et al., 1991). Na desnitrificação, o nitrogênio molecular é o principal produto da redução do nitrato, e é através deste processo que o nitrogênio retorna na forma livre para a atmosfera. Uma vez que o gás  $N_2$  é não-tóxico e volátil, e o íon  $NO_3^-$  é um eficiente receptor de elétrons, a desnitrificação favorece um intenso crescimento bacteriano sob condições anaeróbias (WINEGARDNER, 1996). A limitação para a utilização do nitrato como receptor de elétrons se deve ao fato do mesmo causar riscos à saúde humana em concentrações superiores a  $10mg.L^{-1}N$  ( $45mg.L^{-1}NO_3$ ), conforme estabelecido pela portaria federal 518/2004 (BRASIL, 2005).

No ambiente, o ferro (III) está presente em diversas formas, todas como um sólido cristalino. A degradação de compostos aromáticos juntamente com a redução do ferro (III) foi observada em diversos trabalhos (LOVLEY & CHAPELLE, 1994; TUCILLO et al., 1999; TOR & LOVLEY, 2001) com o ferro (III) servindo como receptor de elétrons. No entanto, a baixa solubilidade aquosa do ferro (III) requer que os microrganismos redutores de ferro estejam em contato direto com a superfície do mineral para poder utilizá-lo com receptor de elétrons. Em sistemas de remediação de águas subterrâneas, devido a problemas de solubilidade e disponibilidade, o ferro geralmente é adicionado com um quelato (EDTA), o que pode ocasionar problemas, pois o quelato em grandes quantidades pode afetar a atividade

microbiana ou atuar como fonte de carbono alternativa e impedir a degradação dos contaminantes.

A redução do sulfato é um dos principais processos ligados à degradação de matéria orgânica natural e de contaminantes orgânicos em ambientes anaeróbios, quando o sulfato é o receptor terminal de elétrons (ULRICH *et al.*, 2003; ROYCHOUDHURY & MERRET, 2005). Entretanto, apesar das bactérias redutoras de sulfato serem efetivas na degradação dos compostos BTEX, a sulfato-redução em um aquífero será menos favorecida do que a nitrato ou a ferro redução, em condições anaeróbias, na competição pelos substratos (CHAPELLE & LOVELY, 1992; ROYCHOUDHURY & MERRET, 2005). Ainda que o sulfato possa ser utilizado na degradação do benzeno (REINHARD *et al.*, 1997), o sulfato possui potencial de oxidação relativamente baixo e sua concentração em água potável é regulada, sendo permitida no máximo  $250\text{mg.L}^{-1} \text{SO}_4$ , podendo provocar gosto e odor na água, além de efeitos laxativos.

## **2.4 – BIOESTIMULAÇÃO COM INJEÇÃO DE NITRATO**

### **2.4.1 – Introdução**

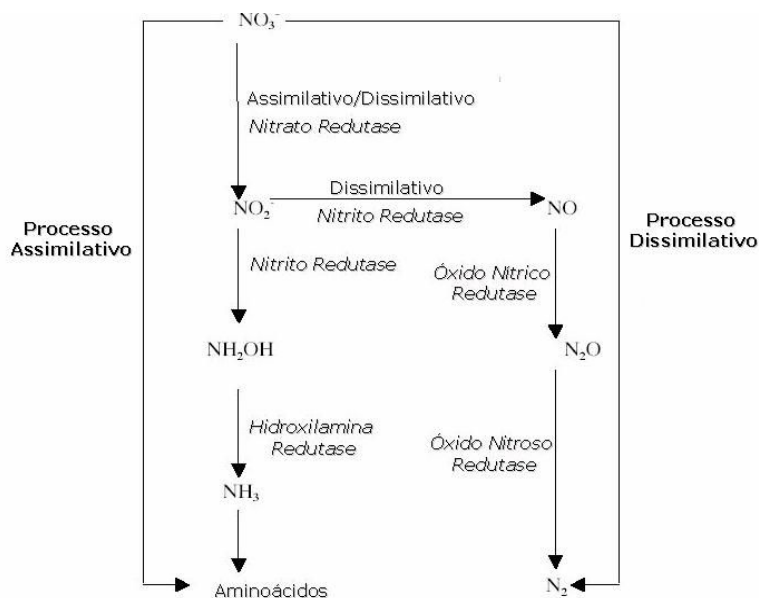
Uma grande variedade de microrganismos é capaz de acoplar reações de oxidação de substratos orgânicos com a redução do nitrato, visando à obtenção de energia para o crescimento bacteriano. Algumas das mais importantes reações mediadas por bactérias em solos são as que envolvem os compostos do nitrogênio (N). Essas reações incluem *fixação do nitrogênio* como N orgânico; *nitrificação*, onde a amônia é oxidada a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ); *nitrato-redução*, onde o  $\text{NO}_3^-$  é reduzido na formação de compostos que apresentam nitrogênio em estado de oxidação mais baixo; e *desnitrificação*, onde o  $\text{NO}_3^-$  e o  $\text{NO}_2^-$  são reduzidos a nitrogênio molecular, que libera  $\text{N}_2$  para a atmosfera (WINEGARDNER, 1996).

O nitrato pode ser utilizado por alguns microrganismos através de duas diferentes rotas metabólicas (Figura 2.3). Os microrganismos podem utilizar os processos de nitrato e sulfato-redução como fonte de nutrientes (*metabolismo assimilativo*), que inclui a retirada de nutrientes do solo, transporte destes nutrientes para o interior da célula e subsequente utilização dos mesmos na biossíntese de macromoléculas; ou como receptores de elétrons na produção de energia (*metabolismo dissimilativo*).

Os microrganismos preferem utilizar o nitrogênio amoniacal como fonte de nutrientes para a síntese celular, uma vez que o nitrogênio se encontra no estado de oxidação do

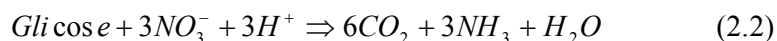
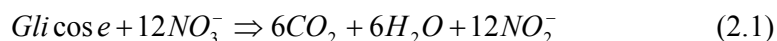
nitrogênio orgânico (-III) no interior das células. No entanto, quando o amônio não está disponível, podem ser utilizadas outras formas alternativas de nitrogênio ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_2$ ). No processo assimilativo, o nitrato é utilizado como fonte de nutriente, sendo reduzido à amônia, que por sua vez é utilizada como material celular. Quando o nitrato é utilizado como fonte de nitrogênio, a produção celular é menor do que quando a amônia é a fonte de nitrogênio. Por outro lado, quando o nitrato é a fonte de nutriente, a demanda por oxigênio é menor (RITTMANN & MCCARTY, 2001). Este fato é especialmente importante em sistemas de remediação de águas subterrâneas, uma vez que aumentaria a disponibilidade do oxigênio dissolvido, o qual é um importante receptor de elétrons.

O processo dissimilativo (desnitrificação do nitrato), ocorre em duas etapas principais, na ordem mostrada na Figura 2.3. A primeira etapa envolve a redução do nitrato a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) através de uma enzima especializada, a *nitrato redutase*. Na segunda etapa, o nitrito é reduzido para a produção de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), envolvendo compostos intermediários contendo nitrogênio. A desnitrificação resulta, ao final do processo, na formação de dióxido de carbono, água, e gás nitrogênio. Embora a bactéria desnitrificante possa também respirar o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), o óxido nítrico ( $\text{NO}$ ), e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), o ânion  $\text{NO}_3^-$  é preferido devido ao seu nitrogênio constituinte ser o mais oxidado (N com estado de oxidação +5), enquanto o  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ , e  $\text{N}_2\text{O}$  possuem o N com estado de oxidação +3, +2, +1, respectivamente (CHAPELLE, 2001).



**Figura 2.3** – Metabolismo assimilativo e dissimilativo do nitrato.

A atividade da enzima *nitrato redutase* é inibida pela presença do oxigênio molecular, e por esta razão, os microrganismos redutores de nitrato são anaeróbios facultativos. Os microrganismos facultativos vivem em qualquer ambiente, somente seguem diferentes rotas metabólicas em função das condições ambientais. Em condições microaerofílicas (concentração oxigênio dissolvido menores que 2 mg.L<sup>-1</sup>) ou na ausência de oxigênio, o processo de desnitrificação é favorecido. Alguns micróbios são capazes de utilizar o nitrato somente como receptor de elétrons; outros podem utilizá-lo como receptor de elétrons e fonte de nutriente na confecção do material da estrutura celular. Variadas espécies de bactérias heterotróficas facultativas, incluindo *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Bacillus*, e *Thiobacillus* são capazes de reduzir o nitrato para produzir energia para a degradação do carbono orgânico, entretanto, outras bactérias reduzem nitrato somente a nitrito ou a amônia como mostram as equações 2.1 e 2.2 (SURAMPALLI et al., 1993; CHAKRABORTY & COATES, 2004).



Nos sistemas de águas subterrâneas, a redução de nitrato tende a se tornar um processo microbiológico importante quando as atividades humanas estão influenciando as características do ambiente como fontes de nitrogênio (chorume de aterros, efluentes sépticos, químicos agrícola). Em condições naturais (aquíferos sem contaminação), o nitrato não é um constituinte importante e é encontrado somente em concentrações traço, o que está relacionado diretamente a natureza oligotrófica da maioria das águas subterrâneas (SMITH, 1997).

#### **2.4.2 - Degradação dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos e do Etanol sob Condições Desnitrificantes**

O nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pode atuar como receptor de elétrons, resultando na degradação anaeróbia dos compostos orgânicos via o processo de desnitrificação. A bioestimulação anaeróbia com injeção de nitrato pode ser considerada para a recuperação de locais com derrames de gasolina contendo etanol, especialmente nas proximidades da fonte de contaminação, zona esta invariavelmente anaeróbia. A desnitrificação é utilizada com sucesso no tratamento de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (SCHREIBER & BAHR, 2002, CUNNINGHAM et al., 2000, HUTCHINS et al.,



1998). Estudos têm demonstrado que os hidrocarbonetos monoaromáticos, com uma possível exceção do benzeno, podem ser biodegradados sob condições desnitrificantes (BARBARO et al., 1992; HUTCHINS et al., 1991; HUTCHINS, 1991; REINHARD et al., 1997; HUTCHINS et al., 1998; CUNNINGHAM et al., 2001). A presença de nitrato nas águas subterrâneas, como receptor de elétrons, pode acelerar a biodegradação *in situ* de hidrocarbonetos de petróleo, removendo total ou parcialmente os compostos BTEX de aquíferos impactados (BARBARO et al., 1992; HUTCHINS et al., 1998).

Em experimento de campo com injeção de nitrato, os compostos BTEX e TMB (trimetilbenzeno) apresentaram remoção de aproximadamente 66% da massa inicial (160 kg) e 37% de remoção da massa do combustível de aviação (JP-4), cuja massa inicial era de 5878 kg (HUTCHINS et al., 1998). HARWOOD & GIBSON (1997) observaram degradação do benzoato sob condições desnitrificantes, apesar da persistência do benzeno quando o nitrato é o receptor de elétrons. Em aquíferos contaminados, uma rápida degradação do benzeno geralmente está associada a condições aeróbias (ocorrendo na periferia da pluma de contaminação), e com menor frequência sob condições anaeróbias, no interior da pluma (JOHNSON et al., 2003).

A biodegradação de vários compostos orgânicos ocorre sob condições anaeróbias, embora em uma taxa mais lenta do que a observada sob condições aeróbias, pois o nitrato é menos reativo que o oxigênio, mas oferece a vantagem de possibilitar sua injeção na zona saturada em concentrações superiores ao oxigênio devido a sua alta solubilidade ( $\sim 660 \text{ g.L}^{-1}$ ), e maior mobilidade no ambiente. Além dos motivos citados acima, a bactéria anaeróbia produz menos biomassa que a bactéria aeróbia, diminuindo a ocorrência de problemas de obstrução do solo, especialmente nas proximidades dos poços de injeção. Os sais de nitrato fornecem além do receptor de elétrons  $\text{NO}_3^-$ , o nutriente inorgânico nitrogênio, que pode estimular a atividade microbiana (LOVLEY, 1997; BARBARO & BARKER, 2000).

A biodegradação anaeróbia sob condições desnitrificantes dos compostos BTEX parece ocorrer em uma seqüência onde o tolueno é o principal composto a ser degradado, seguido por etilbenzeno e *m,p*-xilenos (HUTCHINS et al., 1991; BARBARO et al., 1992; REINHARD et al., 1997). O *o*-xileno algumas vezes se mostrou recalcitrante sob condições desnitrificantes. A completa mineralização do benzeno sob condições desnitrificantes foi observada em vários experimentos com microcosmos (EDWARDS & GRBIC-GALIC, 1992; BURLAND & EDWARDS, 1999; COATES et al., 2002), entretanto, em experimentos de campo geralmente o mesmo é recalcitrante. Em experimentos de campo, a redução percentual de nitrato durante a biodegradação dos compostos BTEX foi cerca de 5% (SCHREIBER &

BAHR, 2002), inferior ao encontrado por Barbaro et al.(1992) e Hutchins et al.(1991), onde a redução percentual de nitrato na biodegradação do BTEX variava entre 10 a 12%.

Em sistemas de remediação, o nitrato pode ser adicionado juntamente com outros nutrientes na água subterrânea, podendo ser injetado na forma de vários compostos, tais como nitrato de amônia e nitrato de sódio. Neste experimento, optou-se pela utilização do sal nitrato de sódio ao invés do nitrato de amônio. A principal desvantagem da utilização do nitrato de amônio consiste na redução do pH e do oxigênio dissolvido no ambiente durante o processo de nitrificação, condições que não favorecem a biodegradação (USEPA, 2002). O sistema de remediação utilizando poços de injeção é baseado no fornecimento para a área contaminada dos compostos ou fatores que limitam a degradação do contaminante. Nestes sistemas são necessários os poços de injeção, poços de extração da água subterrânea, além de algumas instalações na superfície, que consistem basicamente em tanques para a dissolução dos sais de nitrato e nutrientes que serão injetados na subsuperfície e bombas para a injeção. O sucesso de tais sistemas de remediação na remoção de hidrocarbonetos de petróleo está diretamente relacionado à eficiência com que o receptor de elétrons e os nutrientes são fornecidos para a água contaminada e à matriz do aquífero (CHAPELLE, 1999).

O etanol é um intermediário comum na cadeia alimentar anaeróbia, onde a matéria orgânica é degradada a produtos não-tóxicos, tais como acetato, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e H<sub>2</sub>, pela ação combinada de vários tipos de bactérias. Microrganismos fermentativos podem também transformar o etanol em propionato e butirato, que não são tóxicos, mas podem provocar gosto e odor na água subterrânea. Os principais metabólicos e produtos finais da biodegradação anaeróbia do etanol são: acetato, ácido butírico, ácido propiônico, gás hidrogênio, n-propanol, acetona, dióxido de carbono, e metano (ALVAREZ & HUNT, 2002).

## ***2.5 – INDICADORES GEOQUÍMICOS DE BIODEGRADAÇÃO***

A biodegradação dos contaminantes causa mudanças mensuráveis na geoquímica das águas subterrâneas. Os constituintes químicos presentes nas águas subterrâneas que servem como indicadores da biotransformação dos contaminantes dissolvidos incluem os receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, nitrato, ferro férrico), os subprodutos metabólicos da oxidação dos hidrocarbonetos e do etanol (ferro ferroso, acetato, metano), o potencial de oxirredução, e os indicadores de mineralização (alcalinidade, pH). A medição destes indicadores é

importante na avaliação da ocorrência da biodegradação dos contaminantes e na identificação dos processos de utilização dos receptores de elétrons nas águas subterrâneas.

Teoricamente, a distribuição espacial dos indicadores geoquímicos deve refletir as mudanças na concentração dos receptores de elétrons, das condições redox, e da mineralização associadas com as reações de biotransformação. A identificação da biotransformação dos hidrocarbonetos a partir de dados de campo é de suma importância na avaliação de risco e no manejo de estratégias de remediação. A evidência primária de biotransformação é a observação do declínio da massa total do contaminante com o tempo, o que muitas vezes é dificultado devido à baixa densidade de pontos amostrados e pequeno número de monitoramentos no local (MCNAB JR, 1999).

O processo de biodegradação dos hidrocarbonetos e do etanol leva à utilização dos receptores de elétrons, produzindo espécies reduzidas, denominadas de subprodutos metabólicos. Os principais subprodutos metabólicos mensuráveis que apresentam aumento em sua concentração dissolvida em áreas com derramamento de combustíveis são: ferro ferroso, metano e acetato. Durante a respiração aeróbia, o oxigênio é reduzido a dióxido de carbono e água, e as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) diminuem. De acordo com Schreiber & Bahr (1999), concentrações de OD superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicam zona aeróbia de biodegradação; concentrações de OD inferiores a  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  são indicativo de zona anaeróbia e concentrações de OD entre 1 e  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  caracterizam zona intermediária.

Nos sistemas anaeróbios, onde o nitrato é o principal receptor de elétrons, o  $\text{NO}_3^-$  é reduzido para  $\text{N}_2$ , e a concentração de  $\text{NO}_3^-$  decresce. Em condições anaeróbias, a redução do ferro (III) é um processo importante na oxidação de compostos orgânicos e serve na localização de derramamentos no ambiente por meio da presença de ferro (II), indicando claramente que a ferro (III) redução ocorreu ou está ocorrendo em algum ponto a montante do ponto de coleta (SMITH, 1997). Quando o ferro (III) é o receptor de elétrons, este é reduzido a Fe (II) e as concentrações de Fe (II) aumentam nas águas subterrâneas. Quando o sulfato é o receptor de elétrons, em condições anaeróbias, ocorre a formação do  $\text{H}_2\text{S}$ , e redução das concentrações de sulfato. Em sistemas anaeróbios, onde o  $\text{CO}_2$  é o receptor de elétrons, a bactéria metanogênica produz o  $\text{CH}_4$ . O acetato é o principal subproduto da biodegradação do etanol, o que leva ao aumento da concentração de acetato nas águas subterrâneas. O Manganês (IV) pode também atuar como receptor de elétrons, em algumas águas subterrâneas, produzindo Manganês (II) (WIEDEMEIER et al., 1999a). A Tabela e a Figura 2.4 resumem a tendência das concentrações dos doadores de elétrons (BTEX e etanol),

receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante o processo de biodegradação da gasolina.

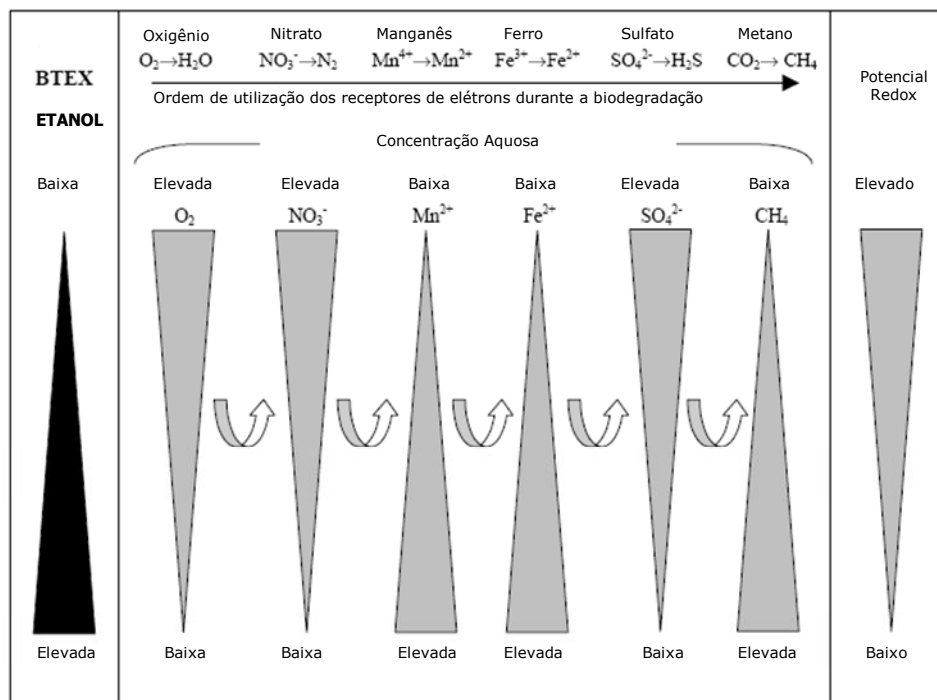
Um ambiente que possui elevadas concentrações de receptores de elétrons e elevado potencial elétrico é considerado oxidante. À medida que os receptores de elétrons e os nutrientes são consumidos pela atividade microbiana, durante a biodegradação, o potencial de oxidação-redução tende a diminuir, formando assim ambientes redutores (Figura 2.4). Nas águas subterrâneas, o potencial de oxidação/redução ou potencial redox geralmente varia entre -400 e 800 mV (milivolts). O potencial de redox é uma medida da atividade e indica a tendência relativa de uma solução em aceitar ou transferir elétrons. Valores positivos, geralmente indicam condições oxidantes, enquanto valores negativos indicam condições redutoras. O potencial de oxidação-redução indica as condições dos processos aeróbios e anaeróbios na água subterrânea, além da localização da pluma de contaminação (WEIDEMEIER et al., 1999). A respiração aeróbia apresenta o potencial mais elevado 820mV, seguida pela desnitrificação (740mV), ferro (III) redução (-50mV), sulfato redução (entre -200 e -220mV) e metanogênese (entre -200 e -240mV) (SUTHERSAN,1999). A biodegradação depende da disponibilidade dos receptores de elétrons e das condições redox do ambiente.

**Tabela 2.4** – Tendência de variação da concentração dos doadores de elétrons, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante a biodegradação.

Característica do Analito	Analito	Processo	Tendência da Concentração
<b>Doador de Elétrons</b>	BTEX	Aeróbio e Anaeróbio	<i>Diminuir</i>
	Etanol	Aeróbio e Anaeróbio	<i>Diminuir</i>
<b>Receptor de Elétrons</b>	Oxigênio Dissolvido	O <sub>2</sub> redução	<i>Diminuir</i>
	Nitrato	Desnitrificação	<i>Diminuir</i>
	Sulfato	Sulfato Redução	<i>Diminuir</i>
<b>Subproduto Metabólico</b>	Ferro (II)	Ferro Redução	<i>Aumentar</i>
	Sulfeto (S <sup>2-</sup> )	Sulfato Redução	<i>Aumentar</i>
	Metano	Metanogênese	<i>Aumentar</i>
	Acetato	Aeróbio e Anaeróbio	<i>Aumentar</i>

O pH influencia a presença e atividade das populações microbianas nas águas subterrâneas. As bactérias geralmente preferem ambientes com pH neutro ou levemente alcalino, estando a condição ideal para a maioria dos microorganismos em uma faixa de pH entre 6 e 8. Nas reações aeróbias, o pH tende a diminuir, enquanto que nos processos de desnitrificação e sulfato redução o pH aumenta (STUMM e MORGAN, 1981). A desnitrificação é favorável na faixa de pH 6,2 a 10,2. A condição ideal para sulfato redução e

metanogênese é pH neutro. O pH mede a acidez das águas subterrâneas, indica a disponibilidade do íon hidrogênio ( $H^+$ ). O íon hidrogênio é pequeno e capaz de entrar e romper a estrutura dos minerais, aumentando os constituintes dissolvidos nas águas subterrâneas. Elevadas concentrações de  $H^+$  indicam baixos valores de pH (NELSON, 2002).



**Figura 2.4** – Relação entre a variação da concentração dos BTEX, receptores de elétrons e potencial redox em uma pluma de contaminação (Adaptado de LUDWIG et al., 2000).

A temperatura da água subterrânea afeta diretamente a solubilidade do oxigênio e de outras espécies, afetando também o metabolismo das bactérias, chegando a inibir a biodegradação em águas subterrâneas com temperaturas inferiores a  $5^{\circ}C$ . A alcalinidade indica a capacidade tamponante ou resistência a variações de pH nas águas subterrâneas. Uma solução com elevada capacidade tamponante apresenta grande resistência a mudanças no pH, requerendo a adição de grandes volumes de ácido ou base para variar o pH. À medida que a taxa de biodegradação dos compostos BTEX aumenta, a alcalinidade total diminui, devido a produção de  $CO_2$  durante a biodegradação dos BTEX. As mudanças na alcalinidade são bastante pronunciadas em todos os processos de utilização dos receptores de elétrons, com exceção da metanogênese (BOUDING & BARCELONA, 1991; WIEDEMEIER et al., 1999a).

## **2.6 – ESTIMATIVA DA BIODEGRADAÇÃO DOS CONTAMINANTES NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**

A quantificação da redução de massa de contaminantes na água subterrânea é um fator crítico na avaliação de metodologias de remediação e na estimativa do risco a receptores. Para a quantificação da redução da massa em campo (escala real), diferentes estratégias de investigação têm sido utilizadas, destacando-se os métodos numéricos e analíticos e os métodos que utilizam interpoladores espaciais. Dentre os métodos baseados em soluções analíticas e numéricas de equações que visam a determinação do fluxo da água subterrânea, do transporte dos contaminantes, e de coeficientes de biodegradação, destacam-se o método de Buscheck & Alcantar (1995), o método da correção pelo traçador (WEIDEMEIER et al., 1999), o método de determinação do fluxo de massa dos contaminantes (API, 2003), e os modelos matemáticos como, por exemplo, Bioscreen© (NEWELL et al., 1996) e Bioplume©(RIFAI et al., 1998). Dentre os métodos que utilizam interpoladores para a obtenção da estimativa de massa e distribuição espacial dos contaminantes encontram-se os métodos geoestatísticos e outros interpoladores determinísticos (COOPER & ISTOK, 1998b; KITANIDIS & SHEN, 1996).

Segundo Chappelle et al.(1996), a análise da biodegradação por meio dos métodos numéricos e analíticos está sujeita a diversas incertezas, sendo dependente da precisão dos cálculos das variáveis hidrodinâmicas (velocidade do fluxo da água subterrânea, condutividade hidráulica sorção, dispersão). Além disso, com exceção do método de determinação do fluxo de massa, os métodos numéricos e analíticos utilizam um número limitado de dados de campo, principalmente aqueles referentes à linha central da pluma. O método do fluxo de massa é adequado para a avaliação da biodegradação na região da fonte de contaminação, sendo as possíveis incertezas do cálculo da velocidade reduzidas, devido à pequena distância entre a fonte e a primeira linha de poços. Para a avaliação de regiões mais distantes da fonte, o peso das incertezas no cálculo do fluxo de massa aumenta devido a possíveis variações na magnitude e direção da velocidade. As principais vantagens da utilização de interpoladores são a independência de seu cálculo das variáveis hidrodinâmicas e o uso de um maior número de dados de campo, possibilitando com isso a estimativa da massa total dissolvida do contaminante em toda área monitorada e não somente avaliação dos poços da linha central da pluma.

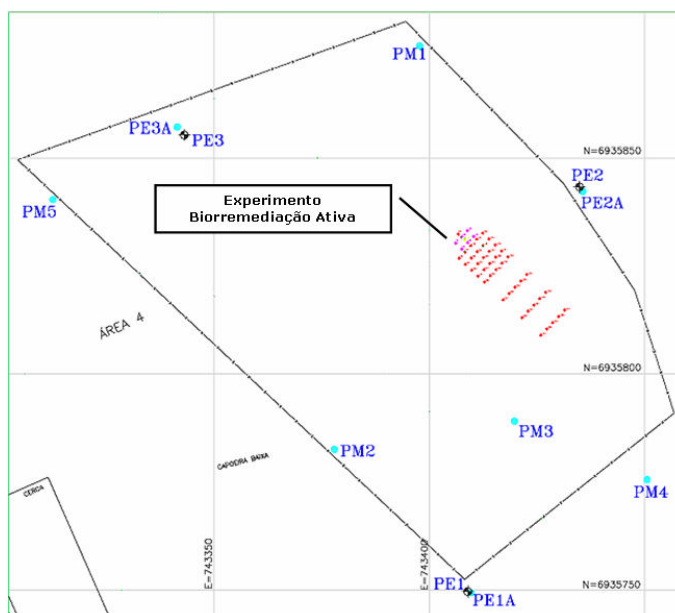
Assim, buscando minimizar as incertezas, no presente trabalho será utilizado o método da determinação do fluxo de massa na avaliação da biodegradação dos compostos BTEX na

região da fonte de gasolina; o método geoestatístico (Krigagem Indicativa) para a avaliação da distribuição espacial dos contaminantes, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos; e o método determinístico (Mínima Curvatura) para a estimativa da massa dissolvida dos contaminantes, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 - ÁREA DE ESTUDO

O experimento de bioestimulação anaeróbia foi realizado em escala real, na área experimental II da Fazenda da Ressacada (Fig. 3.1), de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. A fazenda experimental está localizada no sul da Ilha de Santa Catarina, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz, no município de Florianópolis. A área experimental II apresenta uma área de 10.026 m<sup>2</sup>, delimitada na Figura 3.1 pela linha tracejada.

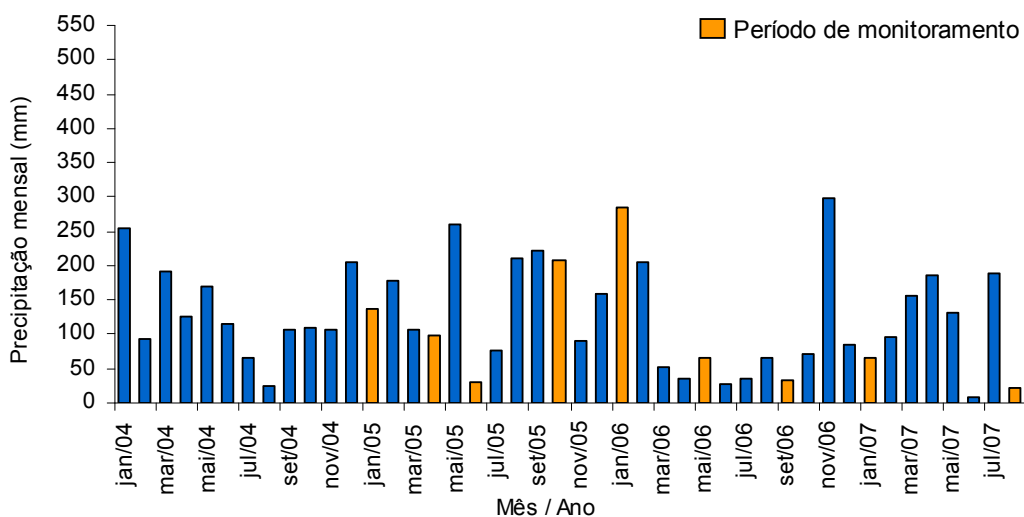


**Figura 3.1** – Planta da área experimental II da fazenda da Ressacada. PE = poços para descrição estratigráfica. PM = poços de monitoramento. Adaptado de GEODÉSIA ESTUDOS, PROJETOS E ASSESSORIA LTDA, 2004.

#### 3.2 – CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA

O clima da região de Florianópolis é úmido, com temperatura média no mês de 24°C, diminuindo no inverno para 17°C. A geologia da região é caracterizada por depósitos de areia

marinha, lacustre, aluvial e eólica. A variação na precipitação mensal na região da área experimental no período de janeiro/2004-agosto/2007 é mostrada na Figura 3.2, segundo dados do Ajardinado Meteorológico do Destacamento de Controle de Espaço Aéreo de Florianópolis (Aeroporto Internacional Hercílio Luz). A precipitação média anual variou de 1200 a 1700mm nos anos de 2004 a 2006. Os meses de coleta de dados estão destacados (laranja) na Figura 3.2.



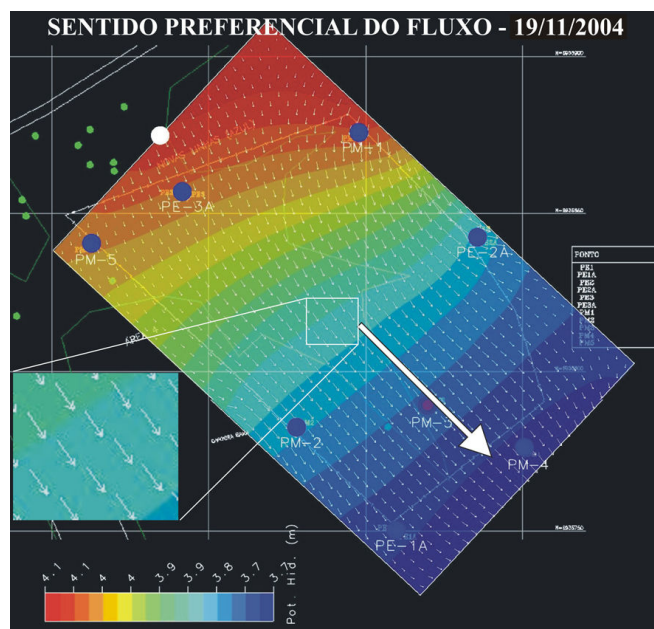
**Figura 3.2** – Precipitação mensal na região de Florianópolis no período de 2004-2007.

Para a determinação da velocidade da água subterrânea, condutividade hidráulica e direção do fluxo advectivo da água subterrânea na área experimental, foram instalados 8 poços piezométricos (PE1, PE2, PE3, PM1, PM2, PM3, PM4, PM5) ao redor da área experimental II. Os poços PE correspondem a poços utilizados para descrição estratigráfica (LAGE,2005), cuja sondagem serviu para a instalação dos poços de monitoramento (PM). Os poços PE e PM foram utilizados para o monitoramento das flutuações do nível do lençol freático (Figura 3.1). O nível do lençol freático na área experimental varia de 0,7 a 2,0m. A condutividade hidráulica (K) na área experimental II foi determinada através de ensaios de carga a nível variado e recuperação de poços (BEDIENT et al., 1997), realizados pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS). O ponto mais próximo da área do experimento de bioestimulação, localizado no poço PE2, indicou um valor de condutividade hidráulica de  $4,25 \times 10^{-4} \text{cm.s}^{-1}$ . O gradiente hidráulico médio do local obtido a partir dos mesmos dados foi de 0,6%.



A velocidade da água subterrânea na área experimental II foi estimada por meio do monitoramento do íon brometo, uma vez que a injeção e monitoramento de um traçador conservativo é considerado o método mais preciso na determinação da velocidade da água subterrânea, pois o mesmo não sofre biodegradação nem retardo na subsuperfície. O traçador é utilizado para estimar os parâmetros de transporte (advecção, dispersão, retardo) em uma pluma de contaminação (SCHREIBER & BARH, 2002). O monitoramento do traçador brometo, liberado na água subterrânea no dia do derramamento controlado de gasolina indicou que a velocidade da água subterrânea no local varia entre 5,2 a 6,2m.ano<sup>-1</sup>.








A direção do fluxo da água subterrânea na área experimental II foi determinada a partir do monitoramento das flutuações dos níveis dos poços piezométricos e construção de mapas potenciométricos com o modelo matemático SCBR. O SCBR é um modelo matemático bidimensional que vem sendo desenvolvido pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS), com a participação da empresa ESSS, em projeto de pesquisa entre a UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) e a Petrobras (CORSEUIL et al. 2004b). Para a determinação da direção do fluxo através dos mapas potenciométricos foram traçadas linhas ortogonais às linhas equipotenciais, o sentido do fluxo ocorre da maior linha equipotencial para a menor, como mostra a Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Sentido preferencial do fluxo da água subterrânea na área experimental II.

### 3.3 - CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O solo da área experimental II da fazenda experimental da Ressacada pode ser caracterizado como uma areia fina de coloração, variando do cinza ao cinza-marrom, pouco argiloso, apresentando baixo teor de matéria orgânica. De acordo com sondagem realizada no poço PE2 (Figura 3.4), o perfil do solo, nas proximidades da área do experimento, é composto principalmente por areia fina, cinza clara intercaladas por camadas de solo pouco argiloso. A matéria orgânica está presente somente na camada superficial do solo. Como pode ser observado no perfil, no intervalo de 3 a 5 metros de profundidade foi encontrada camada apresentando solo mais argiloso. O laudo da sondagem no poço PE2 é mostrado no Anexo 1.

Cotas e Nível d'água (m)	Prof. (m)	Perfil Geológico	Descrição do Material
4,666	0,65		Areia fina, com matéria orgânica, cinza escura
3,546	1,77		Areia fina, pouco argilosa, cinza escura
—	—		Areia fina, cinza clara
1,666	3,65		Areia fina, argilosa, cinza clara
0,316	5,00		Areia fina, cinza clara
-0,484	5,80		Areia fina, pouco argilosa, cinza clara
-1,134	6,45		Areia fina, cinza clara
-2,684	8,00		8,00 - Limite da Sondagem

**Figura 3.4** – Perfil geológico do poço piezométrico PE2  
( Adaptado de GEODÉSIA ESTUDOS, PROJETOS E ASSESSORIA LTDA, 2004).

Caracterização geológica mais detalhada da área experimental II foi realizada por meio de sondagens, o que permitiu a descrição geológica do subsolo apresentada como seções geológicas na Figura 3.5 (LAGE, 2005). De acordo com Lage (2005), a geologia da região do experimento de bioestimulação é representada por sedimentos essencialmente arenosos, com predominância de areia fina em sua granulometria. Os perfis indicam a presença de lentes e camadas com comportamento argiloso intercaladas, o que atribui heterogeneidade ao material, caracterizando o pacote sedimentar como associado a um ambiente costeiro de terraço marinho.

Amostras superficiais de solo coletadas no poço PE2 e analisadas no Laboratório Físico-Químico e Biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC) indicaram baixo conteúdo de carbono orgânico e baixas concentrações de nutrientes no solo nativo (Tabelas 3.1 e 3.2). Os laudos das análises de solo são mostrados no Anexo 1.

**Tabela 3.1** – Análise do teor de carbono orgânico em solo da área experimental.

Profundidade (m)	Matéria Orgânica (%)	Carbono Orgânico (%C) <sup>1</sup>
0,00-0,20	2,10	1,22
0,20-0,50	2,10	1,22
0,50-1,70	1,30	0,76

<sup>1</sup> Segundo JARAMILLO (1996), pode-se fazer uma conversão de matéria orgânica a carbono orgânico, dividindo-se o percentual da matéria orgânica por 1,72.

**Tabela 3.2** – Análise de fertilidade em solo da área experimental.

Profundidade (m)	Textura (arg. %)	pH	Índice SMP	Fósforo (ppm)	Potássio (ppm)	Alumínio (cmolc.L <sup>-1</sup> )	Cálcio (cmolc.L <sup>-1</sup> )	Magnésio (cmolc.L <sup>-1</sup> )	Sódio (ppm)
0,0 - 0,2	7	5,1	5,4	4,3	33	0,7	0,6	0,2	17
0,2 - 0,5	8	4,8	5,2	2,8	10	0,9	0,3	0,1	9
0,5 - 1,7	15	4,8	5,1	1,3	9	1,6	0,3	0,1	14

A porosidade total e efetiva do solo da área experimental foi realizada empregando-se o método da *Mesa de Tensão* (LEAMER & SHAW, 1941). Com base nos perfis realizados no entorno da área experimental II, foi realizada coleta em triplicata de cinco pontos ao redor da área. A tabela completa de resultados da análise de porosidade está no Apêndice A. Os resultados indicaram que na área experimental II, a porosidade total média é de 40% e a porosidade efetiva média é de 20%.

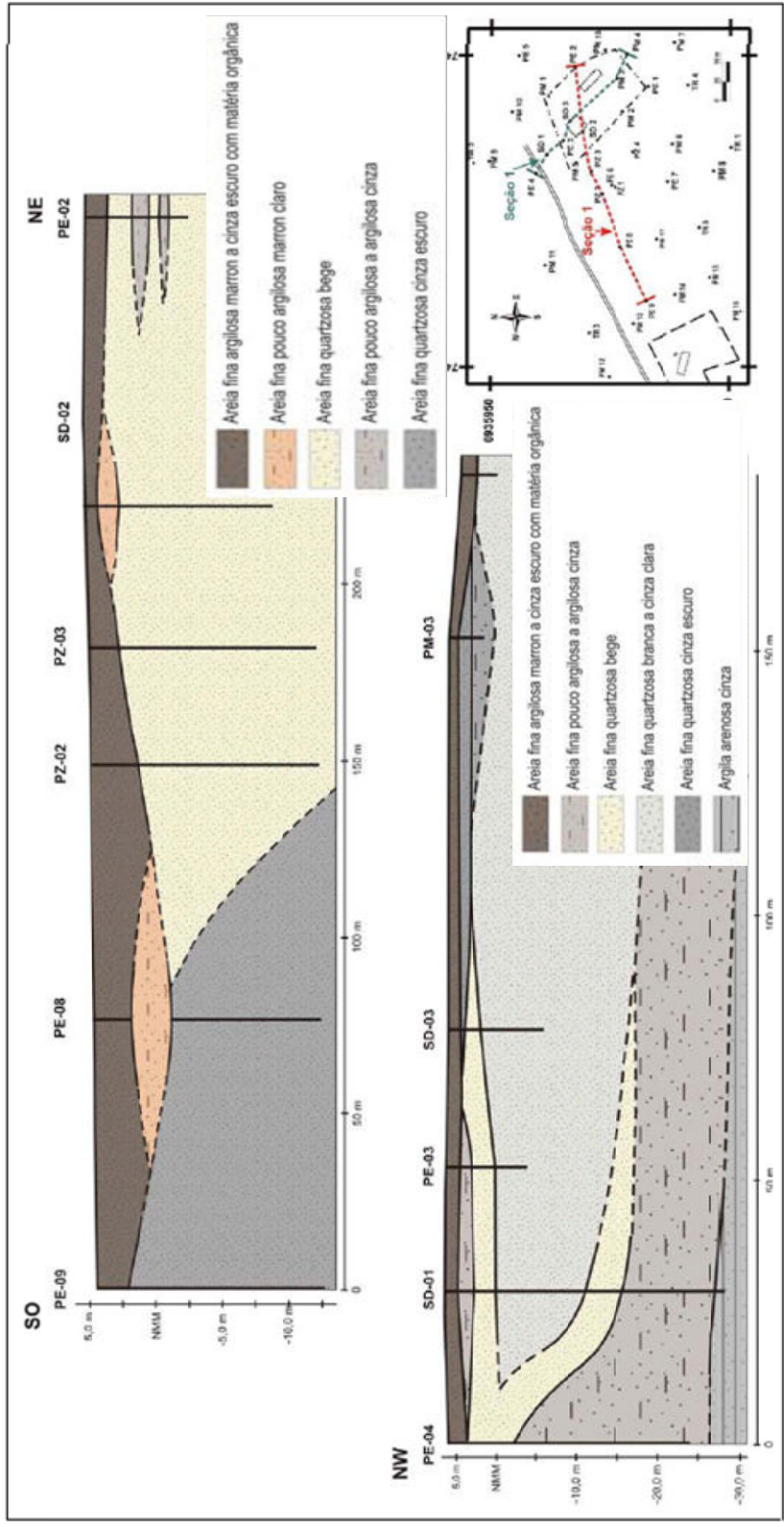


Figura 3.5 – Seções geológicas interpretadas a partir de perfis descritivos de sondagens (Modificado de LAGE, 2005).

### 3.4 - CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

Na água subterrânea, foram determinados os parâmetros geoquímicos, cujas mudanças são muito importantes para documentar e avaliar quantitativamente a ocorrência do processo de biodegradação na área de estudo. Nas amostras da água subterrânea foram analisados: ferro (II), cloreto, nitrato, sulfato, sulfeto, fosfato, metano, pH, potencial de oxidação-redução, alcalinidade e acidez. Os parâmetros foram analisados no campo e no laboratório. A variação inicial dos parâmetros analisados na água subterrânea antes do derramamento, consta na Tabela 3.3. Não foi observada alcalinidade nas amostras de água subterrânea antes do derramamento, uma vez que o pH da água já se encontrava abaixo de 4,3.

**Tabela 3.3** - Caracterização da água subterrânea antes da bioestimulação

Parâmetros	Valores medidos
<i>Temperatura</i>	24 – 25°C
<i>pH</i>	4,04 – 4,16
<i>Potencial de oxidação-redução</i>	+ 517 – + 524mV
<i>Oxigênio dissolvido</i>	2,3 – 5,2mg.L <sup>-1</sup>
<i>Nitrato</i>	0,57 – 1,61mg.L <sup>-1</sup>
<i>Sulfato</i>	2,87 – 4,44mg.L <sup>-1</sup>
<i>Sulfeto</i>	0-3µg.L <sup>-1</sup>
<i>Ferro (II)</i>	< 0,1mg.L <sup>-1</sup>
<i>Fosfato</i>	< 0,01mg.L <sup>-1</sup>
<i>Metano</i>	< 0,01mg.L <sup>-1</sup>
<i>Acidez</i>	7,50-11,46 mgCaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup>
<i>Condutividade</i>	37-68µS.cm <sup>-1</sup>

### 3.5 - CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

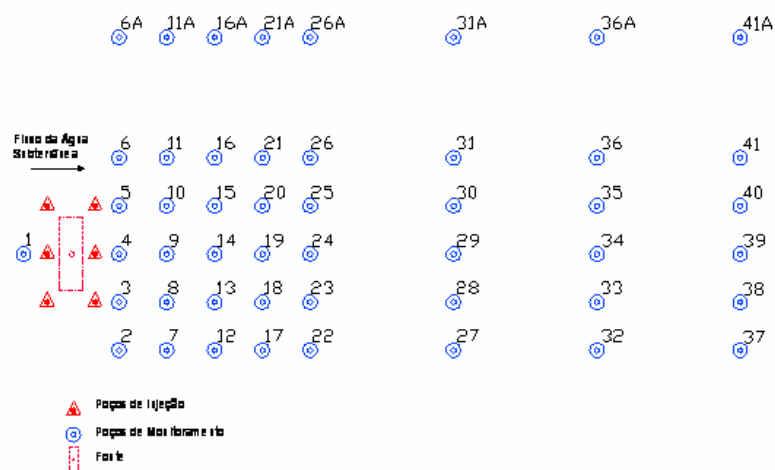
#### 3.5.1 - Instalação dos Poços de Monitoramento e Injeção

Na área experimental II foram instalados, na direção do fluxo da água subterrânea, 50 poços de monitoramento do deslocamento da pluma dos doadores e receptores de elétrons e 06 poços para a injeção do receptor de elétrons e nutrientes (Figura 3.6). O experimento ocupa uma área de 390m<sup>2</sup>, com 30m de comprimento e 13m de largura. As fileiras de poços de monitoramento estão localizadas a 2, 4, 6, 8, 10, 16, 22 e 28m à jusante da fonte de

contaminação, sendo 48 poços instalados a jusante, 01 poço a montante e 01 poço na própria fonte. A distribuição e a identificação dos poços de monitoramento e injeção são mostradas na Figura 3.7. Os poços de injeção estão localizados a uma distância de 1m da fonte de contaminação, sendo 03 poços a montante e 03 poços à jusante da fonte, mostrados em vermelho no desenho esquemático da Figura 3.7.



**Figura 3.6** – Visualização geral da área do experimento de bioestimulação com injeção de nitrato na fazenda da Ressacada.



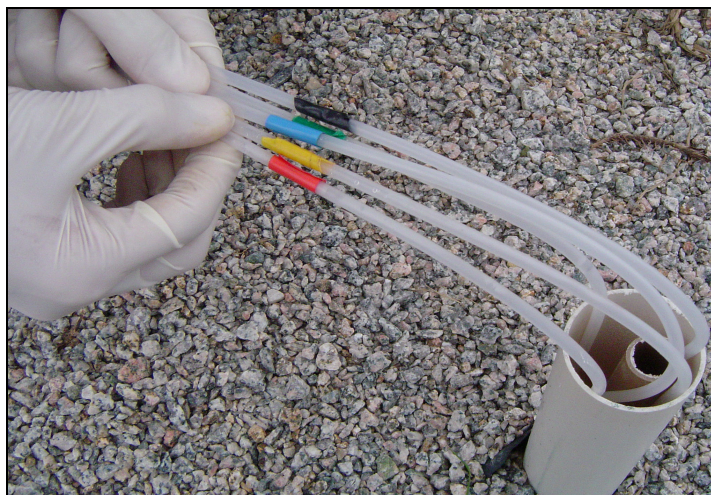
**Figura 3.7** – Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e injeção.

Os poços de monitoramento e injeção são multiníveis (5 níveis), em profundidades de 2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8m em relação à cota do terreno. As profundidades foram definidas de acordo com o nível do lençol freático (1,80m) no período de instalação dos poços, sendo que a profundidade de 2,3m localizada a 0,5m abaixo do nível do lençol e, as demais, a 1m.

O método utilizado para a perfuração dos poços foi o método de jatos d'água. Esse método foi escolhido devido à característica litológica do solo da área experimental, que apresenta predominância de areia fina, com certa homogeneidade em seus sedimentos.

Para a perfuração dos poços com jato de água, foi instalada uma bomba centrífuga de ½ HP em um poço piezométrico dentro da área experimental II, próximo do local do experimento. Esse poço apresentava capacidade de vazão suficiente para manter o jato de água para a perfuração. Na perfuração dos poços, foram utilizadas barras de cano de PVC de 2”(polegadas) com 6 m de comprimento. No interior desse cano, foi colocado um cano de ¾” por onde foi injetada a água sob pressão. Durante a injeção, os sedimentos eram carregados para fora proporcionando a penetração do cano. Quando era atingida a profundidade desejada, sacava-se o cano de injeção, colocando-se então a barra de cano de PVC ½” que continha os pontos de amostragem, revestida com um cano de 40mm. O cano de PVC ½” foi utilizado somente como “guia” para a localização dos pontos de amostragem nas diferentes profundidades. Em seguida, sacava-se o cano de 40mm, o qual estava servindo de revestimento e proteção para os pontos de amostragem. Com a retirada do revestimento, os pontos de amostragem entravam em contato direto com o solo, permanecendo fixos nas profundidades especificadas.

Na confecção dos pontos de amostragem foram utilizadas mangueiras de polietileno natural de 3/16”, tela de inox #100 e tubo de PVC ½ ”. Os diferentes níveis de amostragem são diferenciados em campo, através de fitas coloridas que designam as profundidades de cada ponto de amostragem. As cores: amarela, azul, verde, vermelha e preta correspondem, respectivamente, as profundidades de 2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8m (Figura 3.8).

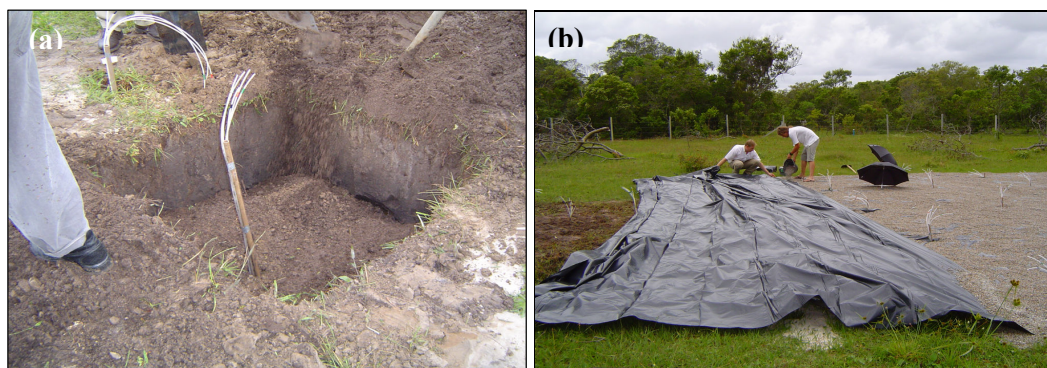


**Figura 3.8** – Diferenciação dos níveis de coleta nos poços de monitoramento.

### 3.5.2 – Derramamento Controlado

Em 22 de dezembro de 2004, foram liberados ao nível do lençol freático 100 litros de gasolina comum contendo, aproximadamente, 25% de etanol, juntamente com 500 gramas de brometo de potássio (KBr), previamente dissolvido em 13 litros de água subterrânea coletada em poço piezométrico existente na área experimental. A gasolina comum foi adquirida no Posto BR do bairro Pantanal em Florianópolis/SC. O derramamento de gasolina foi realizado em uma área de 1m<sup>2</sup>, aproximadamente, onde o solo foi escavado até a profundidade de 1m a partir da superfície do solo (Figura 3.9a). Neste dia, o nível da água subterrânea medido foi de 0,70m, porém a liberação dos produtos foi a 0,30m abaixo do nível do lençol freático, portanto à 1 metro da cota do terreno. No momento da liberação dos produtos, a temperatura local era de aproximadamente 22°C, o vento era fraco com direção leste/sudeste (dados obtidos no *site* do CLIMERH), o céu estava encoberto e com chuva moderada horas antes da liberação dos produtos.

A área do experimento foi coberta com lona plástica especial de 200μ de espessura e sobre esta foram colocados pedriscos de grãos de 5 mm, visando diminuir a influência direta da infiltração da água da chuva, uma vez que está sendo simulado um derrame proveniente de um tanque de armazenamento subterrâneo em um posto automotivo (Figura 3.9b). Cada poço foi protegido externamente dos efeitos da exposição ao sol com uma camisa de 0,5m de tubo de PVC de 2”, evitando assim o ressecamento e dano das mangueiras de polietileno.



**Figura 3.9** – (a) Detalhe do local da fonte de contaminação e (b) Colocação da lona e brita na área do experimento.

A massa inicial de BTEX presente nos 100 litros de gasolina utilizados no experimento é apresentada na Tabela 3.4. O volume de gasolina comum utilizado neste experimento foi o mesmo dos trabalhos de Fernandes (2002), Schneider (2005) e Nunes (2006), em estudos de atenuação natural monitorada (ANM), visando assim possibilitar a



comparação entre o uso da bioestimulação na degradação dos compostos BTEX em relação à estratégia passiva de biorremediação (ANM) em casos de derramamento de gasolina brasileira.

**Tabela 3.4** – Massa inicial e solubilidade efetiva do BTEX na fonte de contaminação.

Composto	% Volume	% Massa	Massa Derramada (g)	Fração Molar	Solubilidade em água (mg.L <sup>-1</sup> )	Solubilidade Efetiva (mg.L <sup>-1</sup> )
Benzeno	0,534	0,601	351,6	0,008	1750	13,46
Tolueno	3,355	3,818	2179,1	0,041	515	21,34
Etilbenzeno	1,022	1,163	664,6	0,011	152	1,66
<i>m,p</i> - xileno	4,054	4,630	2627,0	0,044	158	6,89
<i>o</i> - xileno	1,588	1,781	1048,1	0,017	175	2,94
<b>BTEX Total</b>	10,41	11,99	6870,3	0,120		

Valores estimados a partir dos dados de Schneider (2005) para gasolina (24% de etanol).

A gasolina comercial brasileira apresenta teor de etanol variável, no início do experimento estava em vigor a Resolução nº 30 da ANP de 15/05/03, determinando que o percentual de mistura de álcool anidro na gasolina, a partir do dia 1º de junho de 2003, passaria a ser de 25%. Desta forma, em cada litro de gasolina tem-se 0,25L de etanol. No experimento foram utilizados 100 litros de gasolina comercial, tendo-se desta forma 25 litros de etanol, o que equivale a uma massa inicial de etanol na fonte de contaminação de 19,80 kg (Tabela 3.5).

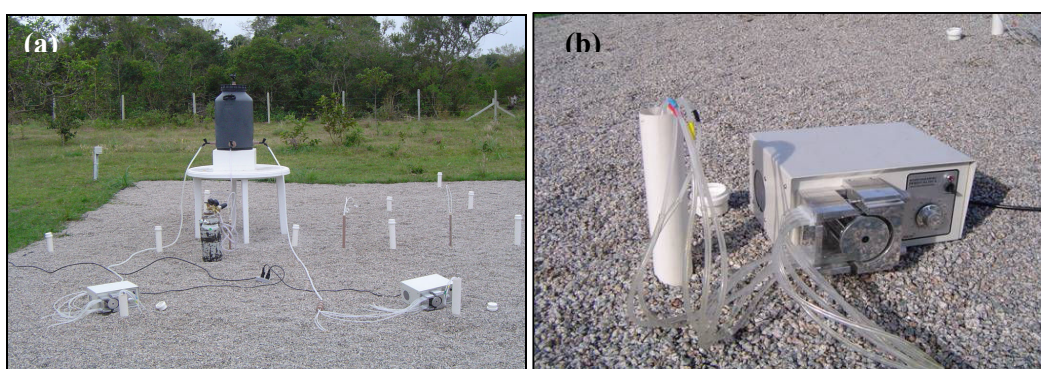
**Tabela 3.5** – Massa inicial de etanol na fonte de contaminação.

Composto	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Volume	Massa (kg)
Etanol	792	25 litros (0,025 m <sup>3</sup> )	19,80

### 3.5.3 – Sistema de Bioestimulação Anaeróbia

A injeção de nitrato visando acelerar o processo de biodegradação natural na água subterrânea, aumentando assim, a velocidade de degradação do etanol e dos hidrocarbonetos de petróleo, iniciou no dia 21 de fevereiro de 2005 (2,5 meses após o derramamento de gasolina). Utilizou-se neste experimento uma solução de injeção, contendo os sais nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) e fosfato dihidrogeno de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), que forneceram o receptor de elétrons (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e os nutrientes (N, P). A água utilizada na preparação da solução era bombeada de um poço piezométrico afastado da área do derramamento e coletada em bombonas plásticas. Os sais eram dissolvidos em Becker plástico e transferidos para um barrilete de 50 litros de capacidade (Figura 3.10a). O barrilete apresenta quatro saídas com as seguintes finalidades: (a) uma saída permanecia fechada; (b) uma saída era utilizada para

borbulhar gás nitrogênio na solução, visando à retirada do oxigênio dissolvido, que pode inibir a desnitrificação; (b) duas saídas onde eram conectadas mangueiras de silicone, que por sua vez estavam conectadas, cada uma a um divisor de fluxo, denominado “Medusa”. Cada divisor de fluxo permitia a distribuição do fluxo em cinco saídas que eram conectadas a uma bomba peristáltica multinível de marca MILAN (modelo BP-600), permitindo a solução fosse injetada em todos os cinco níveis de cada poço de injeção, ao mesmo tempo (Figura 3.10b), sendo a injeção realizada em dois poços por vez. As injeções foram realizadas três vezes por semana durante 9,5 meses.



**Figura 3.10** – (a) Sistema de injeção de nitrato e (b) Detalhe da injeção utilizando bomba peristáltica multinível.

Com base na relação estequiométrica de biodegradação dos doadores de elétrons (BTEX e etanol) utilizando o nitrato como o principal receptor de elétrons, foi determinada a massa teórica de nitrato necessária para completa metabolização das massas de etanol (Tabela 3.5) e BTEX (Tabela 3.4) presentes no derramamento. As equações estequiométricas de biodegradação foram obtidas utilizando o modelo energético de biodegradação (RITTMANN & MCCARTY, 2001). As equações estequiométricas obtidas são apresentadas no **Apêndice B**. Na Tabela 3.6 é mostrada a relação em mols dos compostos BTEX e etanol quando o nitrato é o receptor de elétrons e a massa teórica de nitrato necessária para a completa degradação das massas dos compostos presentes na fonte.

A massa total de nitrato estimada representa uma situação na qual o nitrato seria o único receptor de elétrons responsável pela biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol. No entanto, em uma situação real, a desnitrificação não será o único processo de biodegradação a que estes compostos estarão sujeitos no ambiente. A massa de nitrato injetada durante a bioestimulação depende do consumo do mesmo, observado por meio do monitoramento regular da concentração na água subterrânea por meio do fluxo de massa na região de injeção.

**Tabela 3.6** – Relação em mols e massa de nitrato para a biodegradação dos compostos BTEX e etanol.

Composto	Relação em mols (NO <sub>3</sub> ) <sup>a</sup>	Relação em mols (NO <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>	Relação em massa /mg (NO <sub>3</sub> ) <sup>b</sup>	Massa teórica de NO <sub>3</sub> (kg) <sup>b</sup>
<b>Etanol</b>	1: 2,4	1:1,06	1: 1,56	28,27
<b>Benzeno</b>	1: 6,0	1:4,64	1: 3,67	1,39
<b>Tolueno</b>	1: 7,2	1:5,43	1: 3,65	7,96
<b>Etilbenzeno</b>	1: 8,4	1:6,33	1: 3,70	2,46
<b>Xilenos</b>	1: 8,4	1:6,33	1: 3,70	3,88
			Total	43,96

<sup>a</sup> Relação sem produção de biomassa (WIEDEMEIER, 1999). <sup>b</sup> Relação com produção de biomassa.

No ambiente, o nitrato vai atuar como receptor de elétrons e também como fonte de nitrogênio (nutriente) para a atividade microbiana. Em projetos de remediação, quantidades significativas de dois nutrientes, nitrogênio (N) e fósforo (P), são necessárias para o metabolismo de biodegradação pelos microrganismos. Os microrganismos requerem esses nutrientes inorgânicos para a manutenção do crescimento celular e, conseqüentemente, para manter os processos de biodegradação. Os nutrientes podem estar disponíveis em quantidades suficientes no aquífero, mas freqüentemente, necessitam ser adicionados para manter a população microbiana durante um processo de remediação. A quantidade de nutriente adicionado tradicionalmente tem sido determinada por uma relação de C: N: P (em mols) de 100:10: 1, uma composição elementar aceita como referente a uma mistura da população microbiana no solo. Em geral, a quantidade de nutriente para biodegradação varia com a natureza do contaminante e o tipo de solo (KWOK & LOH, 2003).

As quantidades de fosfato e nitrogênio foram estimadas a partir da massa teoricamente disponível dos doadores de elétrons no ambiente, seguindo a relação acima citada de 100:10: 1. No caso do etanol ser a fonte de carbono, se teria uma massa de 19800g (860 mols de C) e no caso dos compostos BTEX 6870g (521 mols de C). A partir destes valores foram estimadas as massas de nitrogênio e fósforo necessárias para a biodegradação destes compostos, mostrada na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7** – Massa teórica de nutrientes para a degradação do etanol e dos BTEX.

Compostos	Massa N (kg)	Massa NO <sub>3</sub> /NaNO <sub>3</sub> (kg)	Massa P (kg)	Massa KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (kg)
Etanol	1,20	5,3 / 7,3	0,27	1,2
BTEX	0,73	3,2 / 4,4	0,16	0,7

O processo de bioestimulação ocorreu no período de 22 de fevereiro a 1 dezembro de 2005 (Tabela 3.8). Durante o período de injeção, o volume de solução de nitrato utilizado diariamente foi de aproximadamente 5 litros em cada poço de injeção, o que equivale a um

total de 30 litros/dia. A concentração da solução de nitrato, neste período, variou entre 4 e 29g.L<sup>-1</sup>. A massa de nitrato inicialmente injetada visava estimular o crescimento da população microbiana nativa. A massa de nitrato injetada, em cada profundidade, foi definida com base na massa de BTEX e de etanol presentes inicialmente na fonte de contaminação, na relação estequiométrica entre esses compostos e o receptor de elétrons e na avaliação do fluxo de massa na região da fonte de contaminação. A massa total de nitrato injetada em cada período de injeção é mostrada na Tabela 3.8, o que equivale a uma massa total de 38,7kg de NO<sub>3</sub> injetado durante todo o experimento de bioestimulação.

**Tabela 3.8** – Massa de nitrato injetada por nível durante a bioestimulação.

<i>Mês/2005</i>	<i>2,3m</i>	<i>2,8m</i>	<i>3,8m</i>	<i>4,8m</i>	<i>5,8m</i>	<i>Massa total mensal (g)</i>
Fevereiro	131	131	131	131	131	655
Março	394	394	394	394	394	1970
Abril	934	934	934	934	934	4670
Maio	758	758	758	758	758	3790
Junho	525	525	525	525	525	2625
Julho	1108	1108	1108	350	350	4024
Agosto	1750	1750	1750	1050	1050	7350
Setembro	1897	1897	1897	1138	1138	7967
Outubro	933	933	408	408	408	3090
Novembro	1138	1138	-	-	-	2276
Dezembro	175	175	-	-	-	350
<b>Massa total (g)</b>	<b>9743</b>	<b>9743</b>	<b>7905</b>	<b>5688</b>	<b>5688</b>	<b>38767</b>

### 3.6 – PARÂMETROS DE MONITORAMENTO

#### 3.6.1 – Equipamentos de Amostragem

Os equipamentos utilizados na coleta de amostras foram limpos, montados e calibrados previamente em laboratório. No campo, são utilizados o analisador de água *Micropurge® Flow Cell*, modelo MP20-1380 e uma bomba peristáltica *Millipore*, modelo XX80EL000 – tipo *easy load*. Este equipamento foi usado na determinação dos seguintes parâmetros da água subterrânea em campo: temperatura, pH, condutividade, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido. Para a coleta das amostras utiliza-se a bomba peristáltica e mangueiras *Masterflex® Tygon* para cada poço de monitoramento – este tipo de mangueira é ideal para a amostragem de água contaminada com gasolina, pois não reage com a mesma. A amostragem sempre é realizada a partir dos pontos onde supostamente a concentração é menor para os de maior concentração, para evitar problemas de contaminação cruzada.

### 3.6.2 - Coleta de Amostras

Em campo, a água subterrânea foi coletada por meio de processo de bombeamento através de bomba peristáltica, sendo a água subterrânea transferida diretamente para dois tipos de frascos de coleta. Para a determinação de BTEX, etanol e metano utilizaram-se frascos de 40 mL; e para as demais análises físico-químicas foram utilizados frascos âmbar de 200mL. Para a preservação das amostras, os frascos foram acondicionados em uma caixa de isopor com temperatura em torno de 5°C, e conservados a pH inferior a 2 (somente amostras para determinação de BTEX, etanol e metano).

### 3.6.3 – Monitoramentos

Os períodos de monitoramento do experimento de bioestimulação são mostrados na Tabela 3.9.

**Tabela 3.9** – Períodos de monitoramento do experimento de bioestimulação em relação ao derramamento de gasolina e a injeção de nitrato.

Data	Monitoramento	Período de tempo após a liberação da gasolina	Nº de poços coletados	Nº de dias após o início da bioestimulação
Janeiro /05	Primeira Coleta	34 dias (1 mês)	10	0
Fevereiro/05	Extra I	61 dias (2 meses)	07	0
Março/05	Extra II	75 dias (3 meses)	10	14
Abril/05	Segunda Coleta	124 dias (4 meses)	13	63
Junho/05	Terceira Coleta	166 dias (6 meses)	16	105
Julho/05	Extra III	209 dias (7 meses)	04	148
Outubro/05	Quarta Coleta	285 dias (10 meses)	42	224
Dezembro/05	Extra IV	348 dias (12 meses)	09	284
Janeiro/06	Quinta Coleta	397 dias (13 meses)	42	-
Mai/06	Sexta Coleta	502 dias (17 meses)	42	-
Setembro/06	Sétima Coleta	625 dias (21 meses)	50	-
Janeiro/07	Oitava Coleta	754 dias (25 meses)	50	-
Agosto/07	Nona Coleta	962 dias (32 meses)	50	-

Desde o derramamento controlado de gasolina, foram realizados nove monitoramentos na área do experimento. Visando monitorar a concentração de nitrato injetado na área da fonte com maior frequência, foram realizados também monitoramentos extras, que consistiam no monitoramento da concentração na primeira fileira de poços de monitoramento (P2 ao P6), na fonte (PF) e no P41. O P41, localizado na última fileira de poços de monitoramento da área

experimental, foi utilizado com a finalidade de monitorar as variações naturais da água subterrânea.

### **3.7 – PARÂMETROS ANALÍTICOS**

#### **3.7.1 - Soluções-padrão**

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

Para o metano, a solução-padrão foi preparada a partir de um gás puro. O gás-padrão é borbulhado dentro de um recipiente contendo água ultra-pura, 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, representada em miligramas por litro de água (STUMM e MORGAN, 1981).

#### **3.7.2 - Hidrocarbonetos Monoaromáticos**

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a gás da HP (modelo 6890 – série II) com *Headspace Auto Sampler* HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador com o Software *ChemStation Plus*. O gás de arraste empregado foi o hélio, com velocidade de  $2,0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  em todas as análises. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida: HP 1 (metil siloxano) n° 19095z-123 (HP, USA) com 0,53mm de diâmetro interno, com 30m de comprimento e espessura do filme de  $2,65\mu\text{m}$ . As temperaturas do injetor e detector foram mantidas, respectivamente, a  $260^{\circ}\text{C}$  e  $280^{\circ}\text{C}$ , para os BTEX e o etanol, e a  $190^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$ , para o metano. Para os BTEX e etanol foi usada temperatura programada de  $70^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$  a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $120^{\circ}\text{C}$  a  $210^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Para o metano a temperatura foi programada de  $40^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O limite de detecção do CG utilizado nas condições de análise para os compostos BTEX, o etanol e o metano foi, respectivamente,  $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### **3.7.3 - Ânions – Brometo, Cloreto, Nitrato, Nitrito, Fosfato, Sulfato e Acetato**

Os ânions brometo ( $\text{Br}^{-}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^{-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^{-}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) e acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ ) foram analisados por cromatografia iônica, em cromatógrafo Dionex

(modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica. Os padrões utilizados foram todos da marca J.T.BAKER e o método empregado foi o *chromatography with chemical suppression of eluent conductivity* – do *Standard Methods* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). As amostras foram analisadas logo após a coleta, pois o nitrato possui um período de conservação inferior a 48 horas.

#### **3.7.4 - Ferro (II) e Sulfeto**

As análises de ferro (II) e sulfeto foram conduzidas em espectrofotômetro HACH – DR/2500; seguindo método 3500 -Fe D – método 1,10 fenantrolina para o ferro (II) e o 4500 -S<sup>2-</sup> 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).

#### **3.7.5 - Alcalinidade e Acidez**

A determinação da acidez e da alcalinidade foi baseada no método titrimétrico de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1992) - Métodos 2310B e 2320B. Foram utilizadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio 0,02M e ácido sulfúrico 0,01M. Todos os reagentes utilizados apresentavam pureza acima de 99%. O ponto de viragem foi obtido através do monitoramento do pH da amostra durante a titulação, utilizando-se uma bureta digital (Brinkmann) e um pH-metro marca ORION (modelo – 9107BN). O ponto de viragem na determinação da acidez carbônica é em pH 8,3 e para a alcalinidade (bicarbonato) é em pH 4,3. Os resultados são expressos em mg CaCO<sub>3</sub>/L.

### **3.8 – TRATAMENTO DOS DADOS**

#### **3.8.1 - Análise da Variação da Concentração dos Constituintes da Gasolina e dos Indicadores de Biodegradação ao Longo do Tempo**

A avaliação da variação da concentração dos constituintes da gasolina e dos indicadores de biodegradação foi realizada por meio da análise dos percentis (10, 25, 75 e 90%), da mediana e dos valores mínimos e máximos das variáveis ao longo do tempo, nas

diferentes profundidades monitoradas. Nesta análise foram utilizadas as concentrações dos doadores e receptores de elétrons, subprodutos metabólicos, fosfato, e brometo. Foram também analisadas as variações do pH, do potencial de oxi-redução, da alcalinidade, da condutividade e da temperatura ao longo do tempo. A média aritmética não foi utilizada para a avaliação pelos seguintes motivos. Uma vez que a média aritmética e o desvio padrão são bastante sensíveis a valores discrepantes (*outliers*), excessivamente altos ou baixos, e os dados em questão não apresentam distribuição normal, a medida de tendência mais indicada é a mediana. A mediana é o valor da variável que ocupa a posição central de um conjunto de dados e o percentil que representa um maior número de dados (OGLIARI & ANDRADE, 2004). Um percentil é uma medida de posição de uma unidade observacional em relação a todas as outras. O  $p$ -ésimo percentil tem no mínimo  $p\%$  dos valores abaixo daquele ponto e no mínimo  $(100-p)\%$  dos valores acima (LANDIM, 2003). A análise da variação dos indicadores de biodegradação foi realizada utilizando-se o programa *Statística 6.0*.

### 3.8.2 – Determinação do Fluxo de Massa

Na determinação do fluxo de massa de um contaminante na região da fonte de contaminação, os dados de concentração do contaminante e o fluxo da água subterrânea são combinados para estimar a taxa de transferência de massa que passa através de uma seção transversal em uma pluma de contaminação (API, 2003).

O fluxo de massa é representado matematicamente pela seguinte equação:

$$F_i = C_i \cdot A_i \cdot q \quad (3.1)$$

Em que  $C$  é a concentração da espécie em um determinado período de tempo na seção transversal ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $A$  é a área de influência associada ao ponto no qual a concentração foi medida ( $\text{m}^2$ );  $q$  é a velocidade de Darcy, representada pelo produto do gradiente hidráulico pela condutividade hidráulica ( $q = K \cdot \frac{dH}{dL}$ );  $i$  é a posição do ponto onde a concentração foi amostrada.

O fluxo de massa total ( $F$ ) que passa através da seção transversal foi obtido pela soma dos fluxos de massa ( $F_i$ ) de cada polígono:

$$F = \sum C_i \cdot A_i \cdot q \quad (3.2)$$

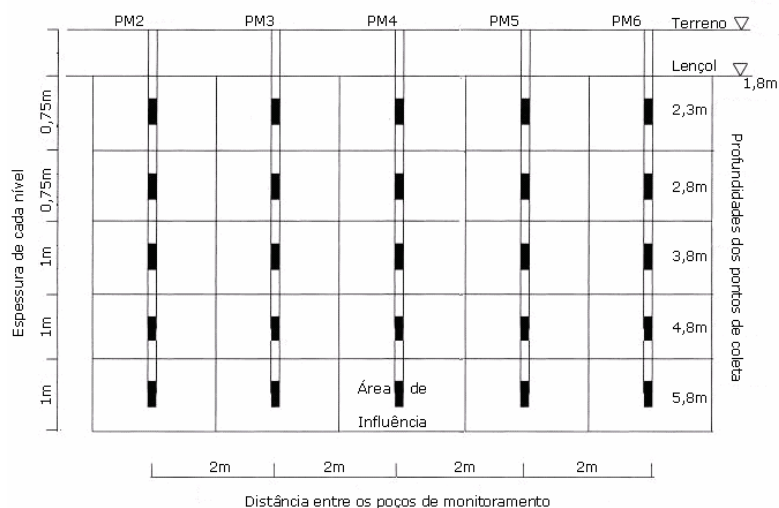
Segundo a API (2003), o método de fluxo de massa pode ser utilizado para avaliar: (i) potenciais impactos na qualidade de águas em poços de captação a jusante do local impactado, e (ii) a atenuação da massa de contaminante a jusante da fonte de contaminação



(por meio da redução do fluxo de massa). O fluxo de massa pode ser utilizado para avaliar a eficiência da atenuação natural por meio da redução de massa e da taxa de decaimento dos compostos BTEX em um derramamento de gasolina (KAO & WANG, 2000; BORDEN et al., 1997). Schneider (2001) comparou os métodos numéricos e analíticos supracitados e concluiu que o método de determinação do fluxo de massa foi o mais eficiente na determinação do coeficiente de decaimento de primeira ordem (onde são consideradas a taxa de biodegradação e a taxa de transporte) do que os demais que utilizam somente os dados da linha central da pluma.

Utilizando-se o fluxo de massa, é possível avaliar a influência da bioestimulação com injeção de nitrato por meio do monitoramento da variação no fluxo de massa dos compostos BTEX, do etanol e do nitrato na área da fonte de contaminação durante o processo de remediação. Em um derramamento controlado de gasolina comum (24% etanol), Schneider (2005) utilizou este método para quantificar a massa de BTEX e etanol que estava sendo fornecida pela fonte à água subterrânea para a formação de plumas.

Para o cálculo do fluxo de massa no experimento de bioestimulação foi utilizada a primeira linha de poços, que compreende os poços P2, P3, P4, P5 e P6, localizados 2m a jusante da fonte de contaminação (Figura 3.6). Foram analisadas as concentrações dos doadores de elétrons, receptores de elétrons, subprodutos metabólicos, além do traçador brometo determinadas durante os monitoramentos, nas profundidades 2,3; 2,8; 3,8; 4,8; e 5,8m. Para este cálculo, determinou-se a velocidade de Darcy ( $0,8 \text{ m.ano}^{-1}$ ), gradiente hidráulico ( $0,006 \text{ m.m}^{-1}$ ) e condutividade hidráulica ( $4,25 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ ). O fluxo de massa total (F), que passou na seção transversal formada pela linha de poços de monitoramento à jusante da fonte de contaminação, foi obtido por meio da soma dos fluxos de massa ( $F_i$ ) medidos nos cinco níveis de profundidades de cada poço de monitoramento, conforme mostra a Figura 3.11. A área de influência ( $A_i$ ) em cada profundidade foi determinada pelo método dos polígonos de Thiessen, que corresponde aos retângulos formados pelos segmentos de reta que separam os 25 pontos de coleta na seção transversal, formada pela primeira linha de poços do experimento. Os retângulos são centrados em cada ponto monitorado da grade formada pelos poços de monitoramento, separados entre si de forma equidistante como mostra a Figura 3.11 (KAO e WANG, 2000) e a área de influência de cada ponto monitorado é delimitada pelas extremidades dos retângulos. A área de influência correspondente às profundidades 2,3 e 2,8m foi igual a  $1,5\text{m}^2$ , e nas profundidades 3,8; 4,8; e 5,8m foi  $2,0\text{m}^2$ .



**Figura 3.11** – Diagrama esquemático da seção transversal utilizada na determinação do fluxo de massa (Modificado de KAO e WANG, 2000).

### 3.8.3 - Cálculo da Massa Dissolvida dos Doadores e Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos

A estimativa da massa dos doadores de elétrons, receptores de elétrons, subprodutos metabólicos, além do traçador brometo presentes na área experimental no decorrer do experimento, foi realizada utilizando-se o método de interpoladores espaciais (COOPER & ISTOK, 1988b), adaptado para o método da mínima curvatura (NUNES e CORSEUIL, 2007). Para a estimativa da massa, os dados de concentração expressos em  $\text{mg.L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g.L}^{-1}$  devem ser transformados em densidades de soluto por área do aquífero ( $\text{g.m}^{-2}$  ou  $\text{mg.m}^{-2}$ ), por meio da multiplicação dos valores de concentração pela porosidade do aquífero e pela espessura da pluma, sendo transformados assim em variáveis aditivas. Tal transformação se deve, primeiramente, ao fato que os dados expressos como massa de soluto por unidade de volume de água não representam acumulações verdadeiras e nem apresentam caráter aditivo sendo necessário, desta forma, multiplicá-los pela porosidade do aquífero. Em segundo lugar, uma vez que a análise é bidimensional, os dados de concentração devem ser multiplicados também pela espessura da pluma. A porosidade efetiva do solo saturado na área experimental é igual a 20%. A espessura das plumas foi considerada com sendo relativa à altura da área de influência no entorno de cada nível de coleta (variando de 0,75 a 1m), conforme o diagrama esquemático da Figura 3.11 no item 3.6.2. Desta forma, a massa do soluto é obtida por meio da integração da função de interpolação, realizada no programa *Surfer 8.0*, utilizando-se a função volume, de acordo com a Equação 3.3:

$$Massa = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} f(x, y) dx dy \quad (3.3)$$

na qual  $x$  e  $y$  são as coordenadas geográficas e  $f(x, y)$  é a função utilizada para a interpolação. O programa *Surfer 8.0* realiza uma aproximação por meio de algoritmos para a integração numérica. O algoritmo de Simpson foi o escolhido para o cálculo da massa dissolvida (WANG et al., 2005; YENIGÜL, 2006), cuja formulação matemática é representada pelas Equações 3.4 e 3.5, em que  $A_i$  é a área total, soma das áreas das diversas malhas ( $G$ ) nas colunas  $nCol$ ;  $\Delta x$  e  $\Delta y$  são incrementos nas distâncias  $x$  e  $y$  no plano horizontal.

$$A_i = \frac{\Delta x}{3} [G_{i,1} + 4G_{i,2} + 2G_{i,3} + 4G_{i,4} + \dots + 2G_{i,nCol-1} + G_{i,nCol}] \quad (3.4)$$

$$Volume \approx \frac{\Delta y}{3} [A_1 + 4A_2 + 2A_3 + 4A_4 + \dots + 2A_{nCol-1} + A_{nCol}] \quad (3.5)$$

A escolha do melhor método de interpolação para o cálculo da massa dissolvida teve como base o trabalho de Nunes & Corseuil (2007), onde foram testados métodos determinísticos de interpolação para o cálculo da massa de hidrocarbonetos, receptores de eletros e subprodutos metabólicos em um derramamento de gasolina. O método de interpolação mínima curvatura foi o que apresentou o menor erro de estimativa, com base no erro médio quadrático (RMSE) mostrado na Equação 3.6:

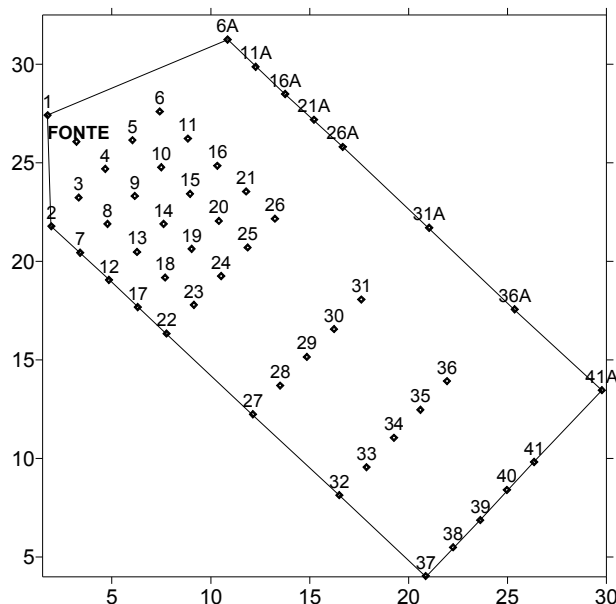
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n_{est}} \sum_{j=1}^{n_{est}} [d_{est}(x) - d_{obs}(x)]^2} \quad (3.6)$$

na qual  $n_{est}$  é número de valores estimados,  $d_{est}(x)$  é densidade do soluto por área do aquífero ( $mg.m^2$  ou  $g.m^2$ ) estimada para cada localidade e  $d_{obs}(x)$  é densidade do soluto por área do aquífero ( $mg.m^2$  ou  $g.m^2$ ) observada para cada localidade.

Visando testar se o método de interpolação mínima curvatura também seria o mais adequado aos nossos resultados, foram testados para 4 monitoramentos do experimento de bioestimulação, os métodos de interpolação mínima curvatura e o inverso da distância ponderada. O erro foi calculado para as unidades transformadas (densidades do soluto por área do aquífero), conforme equação 3.6, em todas as profundidades coletadas, para os doadores de elétrons (etanol e BTEX), o receptor de elétrons (nitrato) e o traçador brometo.

Os valores negativos oriundos do método de interpolação utilizado (mínima curvatura) no cálculo da massa, foram eliminados utilizando-se a função  $C = \max(a, 0)$ , a fim de zerar os valores menores que zero. A área utilizada para o cálculo da massa correspondeu à região delimitada por um polígono cujos limites são os poços extremos da área monitorada (Figura

3.12). A delimitação da área foi realizada no programa *Surfer 8.0*, utilizando-se os comandos *digitize* e *blankfile*.



**Figura 3.12** – Polígono utilizado na delimitação da área utilizada na interpolação.

### 3.8.4 – Modelo Energético de Biotransformação

Diferentemente das equações redox tradicionais, as equações obtidas utilizando-se o modelo energético de biodegradação incluem o crescimento bacteriano. Por meio deste modelo é possível integrar fatores que controlam o crescimento microbiano e relacionar estes a materiais, os quais são consumidos ou produzidos pelas células (RITTMANN & McCARTY, 2001). Quando os microorganismos usam um substrato doador de elétrons para síntese, uma porção de seus elétrons é inicialmente transferida para o receptor de elétrons (produção de energia) para fornecer energia para a conversão de outra porção de elétrons dentro das células microbianas (síntese celular).

A fração de elétrons transferidos ( $f_e$ ) é utilizada para fornecer energia enquanto que os elétrons restantes ( $f_s$ ) são usados para a síntese microbiana. A soma de  $f_s$  e  $f_e$  é 1.0. Para determinar os valores de  $f_s$  e  $f_e$ , um novo termo **A** é necessário. O **A** representa o equivalente de elétrons do substrato (doador) utilizados para a produção de energia por equivalentes de células produzidas.

$$A = - \frac{\frac{\Delta G_p}{\varepsilon^n} + \frac{\Delta G_{pc}}{\varepsilon}}{\varepsilon \Delta G_{re}} \quad (3.7)$$

$\Delta G_p$  é a energia necessária para converter um equivalente de elétrons da fonte de carbono para o intermediário (piruvato) e é calculado como a diferença entre a energia livre da meia-reação do piruvato e a da fonte de carbono.

$$\Delta G_p = 8.38 \text{ kcal/mol } e^- - (\Delta G_{doador}) \quad (3.8)$$

O termo  $\varepsilon$  representa a eficiência da energia transferida por crescimento de bactéria. Sob condições ótimas, eficiências de transferência de 55 a 70% são típicas, e então um valor para  $\varepsilon$  é frequentemente considerado como igual a 0,6. Algumas reações enzimáticas, como a oxidação inicial de hidrocarbonetos, requerem um acréscimo de energia (*energy input*), como na forma de NADH. Estas reações poderiam ter um rendimento energético menor devido ao investimento inicial de energia, mas estes cálculos energéticos não levam diretamente em conta as reações de ativação.

O  $n$  é o expoente usado para eficiência de energia transferida na conversão de carbono a piruvato e considera o fato de que o  $\Delta G_p$  pode ter valor positivo ou negativo. Quando  $\Delta G_p$  positivo, energia é requerida para a conversão do carbono em piruvato e o  $n = +1$ . Quando  $\Delta G_p$  é negativo, energia é obtida para a conversão da fonte de carbono a piruvato e o  $n = -1$ .

O  $\Delta G_{pc}$  é a energia requerida para converter o carbono do piruvato para carbono celular e é baseado em um valor estimado (3,3 KJ/grama de células) e no elétron equivalente de células de nitrogênio (4,03g), quando o nitrato é utilizado como fonte de nitrogênio. Assim, o valor de  $\Delta G_{pc}$  é, aproximadamente, 13,5kcal/mol  $e^-$  para o caso do nitrogênio do nitrato.

$\Delta G_{re}$  representa a energia liberada pela energia de reação e é a soma das energias livres do doador de elétrons ( $\Delta G_d$ ) e do receptor de elétrons ( $\Delta G_r$ ).

Conhecendo o valor de  $A$  pode-se calcular  $f_e$  pela seguinte equação:

$$f_e = \frac{A}{A+1} \quad (3.9)$$

Como  $f_e + f_s = 1$ , podemos obter  $f_s$ .

Devem ser consideradas duas reações básicas, uma para a produção de energia e outra para a síntese celular, visando assim obter uma equação geral (R) para o crescimento microbiano. A reação global de energia ( $R_e$ ) é a diferença entre a meia-reação do receptor de elétrons ( $R_r$ ) e a meia-reação do doador de elétrons ( $R_d$ ),

$$\mathbf{R}_e = \mathbf{R}_r - \mathbf{R}_d \quad (3.10)$$

A reação global de síntese ( $\mathbf{R}_s$ ) é a diferença entre a meia-reação da célula ( $\mathbf{R}_c$ ) e a meia-reação do doador de elétrons ( $\mathbf{R}_d$ )

$$\mathbf{R}_s = \mathbf{R}_c - \mathbf{R}_d \quad (3.11)$$

A soma das equações 3.10 e 3.11 cada qual multiplicada pela sua respectiva fração de elétrons transferidos ( $f_e$  e  $f_s$ ), resulta na reação global ( $\mathbf{R}$ ) para o crescimento biológico, escrita como:

$$\mathbf{R} = f_e (\mathbf{R}_r - \mathbf{R}_d) + f_s (\mathbf{R}_c - \mathbf{R}_d) \quad (3.12)$$

Uma vez que a soma das frações de elétrons utilizados para a energia e síntese deve ser igual a 1.0, isto é,  $f_e + f_s = 1.0$ , então  $\mathbf{R}_d (f_s + f_e) = \mathbf{R}_d$

Assim a equação 3.12 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mathbf{R} = f_e \mathbf{R}_r + f_s \mathbf{R}_c - \mathbf{R}_d \quad (3.13)$$

A realização de um balanço de massa utilizando as reações de oxidação-redução serve para a determinação das quantidades de compostos requeridos para satisfazer as demandas de energia e nutrientes dos microrganismos. Esta avaliação é realizada com base na quantidade do composto alvo disponível, e permite a determinação aproximada da quantidade dos produtos finais gerados (RITTMANN & MCCARTY, 2001).

Fernandes (2002) utilizou o modelo energético de biodegradação de McCarty para estimar a relação estequiométrica das reações de biodegradação dos compostos BTEX e etanol quando diferentes receptores de elétrons são utilizados, assim como a taxa de crescimento máximo específico e a produção de biomassa durante a biodegradação destes compostos. As reações de oxidação-redução dos compostos BTEX e etanol quando o nitrato é o principal receptor de elétrons, são mostradas no apêndice B. Por meio da relação estequiométrica encontrada por Fernandes (2002) entre o nitrato e os doadores de elétrons (BTEX e etanol) foi possível estimar a massa de nitrato e de nutrientes teoricamente necessárias para a completa degradação do etanol e dos compostos BTEX (Tabela 3.6).

### 3.8.5 – Estimativa do Erro

A avaliação da eficiência do método do fluxo de massa e da massa dissolvida foi realizada por meio da determinação do erro percentual do traçador brometo, que é um composto conservativo, não biodegradável. O erro percentual (E%) é obtido por meio da Equação 3.15, que relaciona a massa inicial de brometo ( $M_0$ ) derramada e a massa total recuperada pelo método ( $M_r$ ) em todo o período analisado (SCHNEIDER, 2005).

$$E(\%) = \left\{ \frac{Mo - Mr}{Mo} \right\} \times 100 \quad (3.15)$$

O percentual obtido é utilizado na correção da massa dos compostos solúveis em água. A correção é realizada em função do erro percentual do traçador, ou seja, a massa calculada é dividida por (100-E%).

Para o cálculo da massa dissolvida, o erro total inclui: o erro do método de interpolação utilizado (mínima curvatura), o erro do algoritmo de Simpson, erros analíticos e a saída do composto da área interpolada devido aos mecanismos de transporte (NUNES e CORSEUIL, 2007). No método de fluxo de massa, as limitações estão associadas à subestimação da área de influência, aos intervalos de tempo entre os monitoramentos, aos erros de amostragem, ao afastamento excessivo entre os poços de monitoramento e entre os pontos de coleta e erros analíticos (SCHNEIDER, 2005).

### 3.8.6 – Análise da Distribuição Espacial

A elaboração dos mapas de distribuição espacial de concentração foi realizada para os doadores de elétrons (BTEX e etanol), para o traçador brometo, para os receptores de elétrons e subprodutos metabólicos (oxigênio, nitrato, ferro-II, metano, acetato), visando assim, avaliar os processos de biodegradação dos doadores de elétrons com a utilização do nitrato como receptor de elétrons anaeróbio predominante.

A análise de distribuição espacial foi realizada por meio de mapas probabilísticos com o método de interpolação krigagem indicativa. O método da krigagem indicativa permite a identificação de áreas de contaminação que apresentam concentrações acima de um limite específico de risco em termos de probabilidade. Dentre os métodos de interpolação (inverso d distancia ponderada, mínima curvatura), a krigagem é considerada a melhor estimativa linear não tendenciosa (BLUE = *best, linear, unbiased estimator*) (LANDIM, 2003). Porém, para a utilização da krigagem é necessária a existência de dependência espacial dos dados, a qual nem sempre é observada. Assim, uma análise prévia dos dados de campo com a krigagem ordinária indicou a impossibilidade da utilização deste método na geração dos variogramas experimentais devido à presença de efeito pepita elevado, e conseqüentemente, dependência espacial fraca, conforme equação 3.18. O mesmo comportamento já havia sido observado por Nunes (2006), analisando dados provenientes de um derramamento de gasolina (24% etanol) no campo experimental I da Ressacada.

A diferença entre a krigagem ordinária e a indicativa é que este último estimador é aplicado sobre um conjunto amostral cujos valores do atributo foram modificados segundo uma transformação não linear, denominada de codificação por indicação (VICENTE, 2004). Esta técnica tem como principal vantagem ser não paramétrica, ou seja, nenhum tipo de distribuição para a variável aleatória é considerado *a priori*, facilitando sua aplicação quando comparada com a krigagem ordinária. Este procedimento modela atributos com alta variabilidade espacial, sem a necessidade de se ignorar os dados amostrados cujos valores estão muito distantes de uma tendência, podendo ser aplicada a conjuntos de dados que apresentam valores discrepantes. O conceito inicial foi apresentado por Journel (1983) como uma proposta para construir uma função de distribuição de probabilidades acumuladas para a estimativa de distribuições espaciais.

A krigagem indicativa é utilizada para estimar um valor médio em determinado local, sendo possível elaborar estimativas para avaliar a probabilidade de uma variável exceder um valor de corte – *cutoff* (LANDIM,2003). O método pode ser utilizado na avaliação de risco ambiental, como indicador da qualidade de águas e solos, no caso da concentração de determinado contaminante exceder a concentração máxima permitida. As diversas aplicações da krigagem indicativa em estudos ambientais incluem o monitoramento da concentração de nitrato em águas subterrâneas (HU et al., 2005; NOLAN et al., 2003), na obtenção de mapas indicadores da qualidade de solos (IQBAL et al., 2005; CATTLE et al., 2002), em estudos de qualidade do ar (AZEVEDO & VENEZIANI JR., 2005) entre outros.

O primeiro passo na krigagem indicativa é transformar os dados originais em indicadores. No presente trabalho optou-se por considerar os valores que estão acima de um determinado valor de corte em 1 e os que estão abaixo em 0. Os valores abaixo do nível de corte terão 100% de probabilidade de ocorrência e os maiores valores acima do nível de corte 0% de probabilidade. Consideremos a transformação da função  $Z$ , para um corte fixo  $v_c$ , definida por:

$$I(x; v_c) = \begin{cases} 1 & \text{se } z(x) \geq v_c \\ 0 & \text{se } z(x) < v_c \end{cases} \quad (3.16)$$

O semivariograma dos valores transformados pode ser estimado pela função:

$$\gamma_I(h, v_c) = \frac{1}{2N_h} \sum_{i=1}^{N(h)} [I(x_i; v_c) - I(x_i + h; v_c)]^2 \quad (3.17)$$



em que  $h$  = passo (lag) básico entre os locais  $x$  e  $x+h$ ;  $v_c$  = valor de corte; e  $N$ = número de pares para  $x$  e  $x+h$ .

Após a transformação dos dados experimentais para um valor de corte escolhido, os variogramas experimentais obtidos são ajustados a modelos variográficos teóricos (esférico, gaussiano, exponencial), definindo-se os valores para cada parâmetro (efeito pepita, alcance, patamar) do variograma (LANDIM, 2003).

A krigagem indicativa fornece, para cada valor de corte  $v_c$ , uma estimativa que é também a melhor estimativa mínima quadrática da esperança condicional da variável aleatória  $I(u;v_c)$ . Utilizando esta propriedade pode-se calcular estimativas dos valores da função de distribuição acumulada condicionada (fdac) de  $z(u)$  para vários valores de  $z=v_c$ , pertencentes ao domínio de  $Z(u)$ . O conhecimento da fdac, em uma localização  $u$ , possibilita uma estimativa direta da incerteza, sobre o valor não conhecido  $z(u)$  e independente da escolha de um estimador  $z(u)$  (Goovaerts, 1997).

Segundo Landim (2003), os semivariogramas expressam o comportamento da variável regionalizada ou de seus resíduos e mostram a zona de influência em torno de uma amostra, a anisotropia (diferentes comportamentos para diferentes direções) e continuidade (forma do semivariograma).

O Índice de Dependência Espacial (IDE) é utilizado para medir a dependência espacial das variáveis em estudo. O valor do efeito pepita ( $C_0$ ) em relação ao patamar ( $C + C_0$ ) é utilizado para esta determinação através da seguinte relação:

$$IDE = \frac{C_0}{C + C_0} 100 \quad (3.18)$$

Usualmente, os seguintes intervalos são utilizados na avaliação: efeito pepita menor ou igual a 25% do patamar indica forte dependência espacial; efeito pepita entre 25% a 75% a dependência espacial é moderada e se efeito pepita maior ou igual a 75% do patamar a dependência é fraca (ZIMBACK, 2003).

Na confecção dos mapas probabilísticos foram utilizados os programas GEOEAS, *Variowin 2.2* e *Surfer 8.0* (LANDIM & USHIZIMA, 2003). Estes programas permitem a realização das várias etapas para a obtenção dos mapas de distribuição, que envolvem: (1) transformação das variáveis para o nível (ou níveis) de corte escolhido; (2) elaboração de variogramas experimentais; (3) ajuste dos variogramas experimentais aos modelos teóricos e obtenção dos parâmetros do variograma (alcance, efeito pepita, patamar); e (4) elaboração dos mapas a partir das malhas obtidas com a krigagem.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – ANÁLISE DA VARIAÇÃO TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DOS CONSTITUINTES DA GASOLINA E DOS INDICADORES DE BIODEGRADAÇÃO

A análise da variação dos dados de campo ao longo do tempo, permite a compreensão dos fenômenos de transporte dos contaminantes, assim como o seu processo de biodegradação. O conhecimento da distribuição de dados de uma variável permite a escolha de medidas descritivas (média, mediana) adequadas para a sua análise. No presente trabalho, como os dados de campo para as variáveis analisadas apresentaram grandes variações, não se constituindo funções gaussianas, com distribuição normal, a média aritmética não seria adequada para avaliar a tendência de variação dos parâmetros analisados, pois o desvio padrão em relação à tendência central (média) foi na maioria das vezes superior a média aritmética. Assim, buscou-se por meio da mediana e outros percentis acompanhar a variação temporal dos parâmetros. A avaliação da variação dos parâmetros foi realizada por meio da análise dos percentis (10, 25, 75 e 90%), da mediana e dos valores mínimos e máximos das variáveis monitoradas no período de 1 a 32 meses do experimento de bioestimulação. Esta avaliação permitiu não somente uma análise descritiva do comportamento das variáveis ao longo do tempo, mas também auxiliou na escolha do melhor valor de corte utilizado na análise de distribuição espacial de alguns compostos, que será discutida posteriormente, no item 4.4. As tabelas de resultados das análises descritivas de todas as variáveis são apresentadas no Apêndice C, para os nove monitoramentos (t1 a t9) nas cinco profundidades de coleta. O número de observações corresponde à quantidade de poços monitorados em cada coleta.

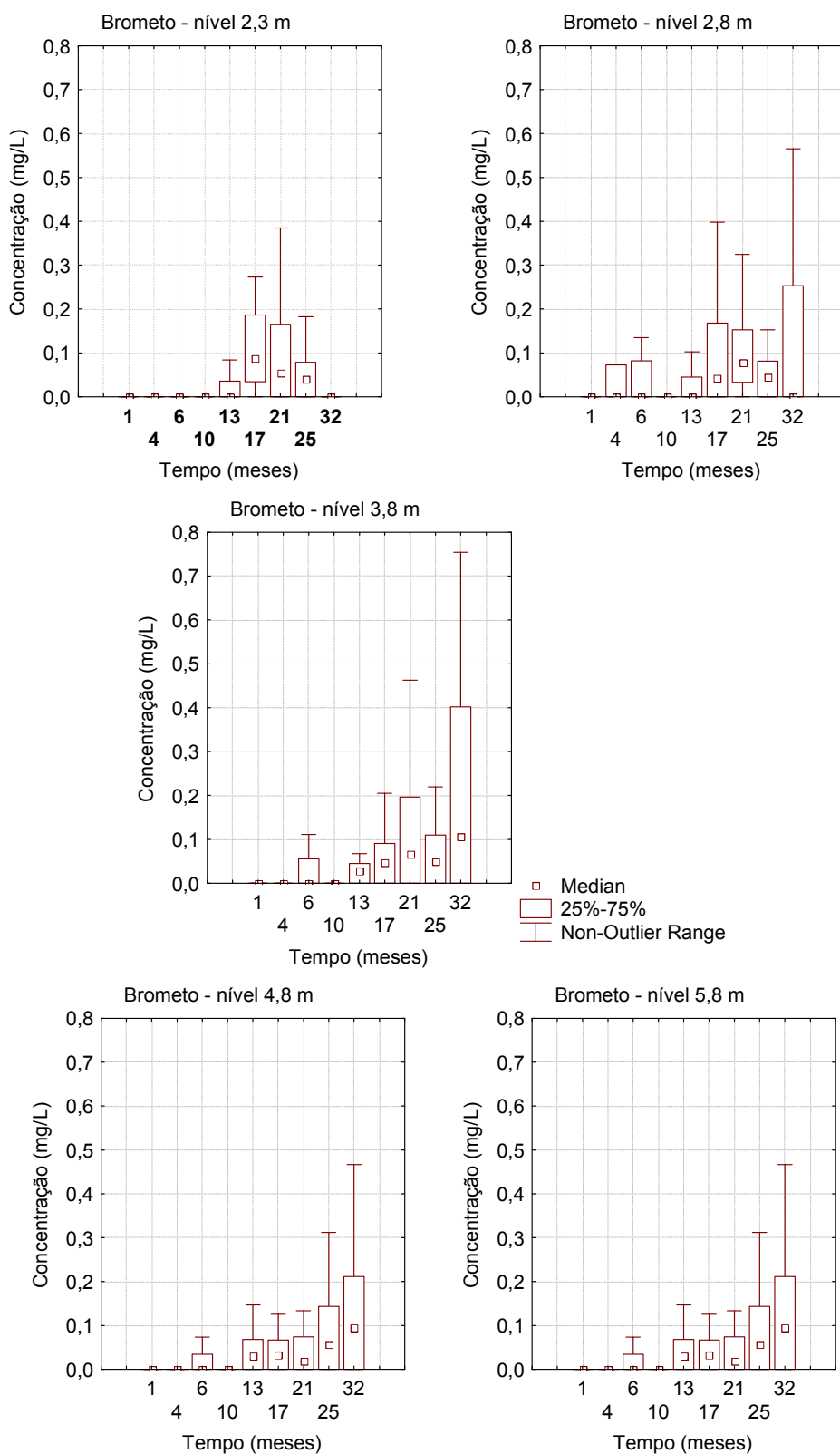
#### 4.1.1 – Brometo

O íon brometo é utilizado como traçador para a avaliação da velocidade e direção do fluxo da água subterrânea, além de ser uma valiosa ferramenta para a avaliação do tempo de residência e biodegradação dos doadores e receptores de elétrons no ambiente. O brometo foi liberado juntamente com a gasolina na fonte de contaminação. A concentração máxima de brometo foi  $46,98\text{mg.L}^{-1}$ , a 2,3m de profundidade, 1 mês após o derramamento do combustível (Tabela C.1- Apêndice C). Entretanto, no decorrer dos monitoramentos suas maiores

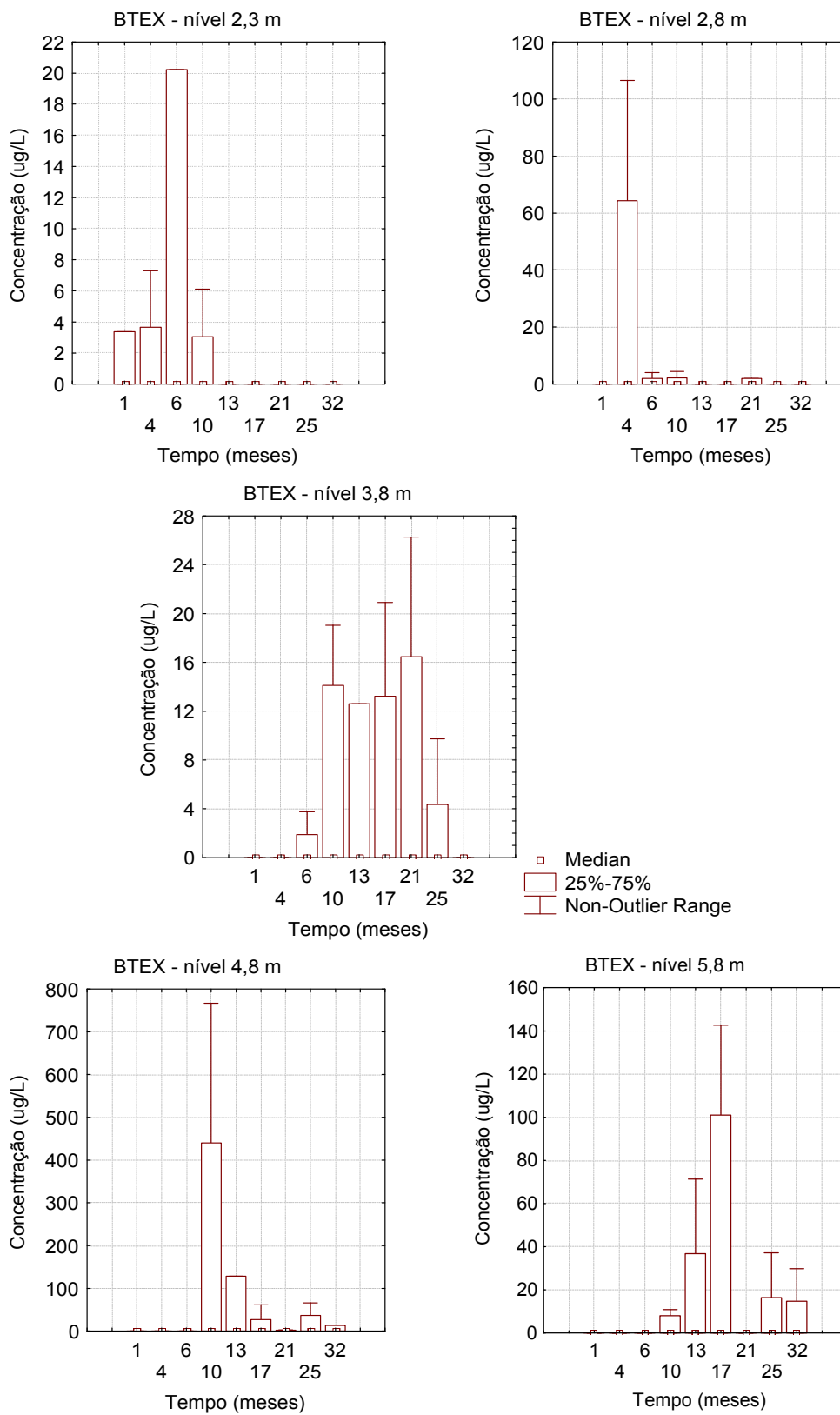
concentrações migraram para as profundidades de 4,8 e 5,8 metros. O fato do brometo não sofrer biodegradação e nem retardo em um aquífero propicia sua ampla distribuição nas águas subterrâneas. Diferente do observado para os compostos BTEX e etanol, após 32 meses do derramamento, o brometo está presente em pelo menos 50% dos poços e profundidades monitoradas. Os maiores valores da mediana foram observados nas profundidades de 3,8 e 4,8m, aos 32 meses, e não ultrapassou  $0,11\text{mg.L}^{-1}$ , indicando grande diluição da massa de brometo (0,5kg) utilizada no experimento (Figura 4.1).

#### **4.1.2 - Hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX)**

A análise descritiva da concentração dos compostos BTEX está apresentada na Tabela C.2 (Apêndice C) e na Figura 4.2. Considerando-se a Tabela C.2, verifica-se que concentrações superiores a  $100\text{ug.L}^{-1}$  foram observadas somente para 10% dos valores observados (percentil 90%) para todos os níveis. A mediana, como tendência central, é um parâmetro importante para a análise da distribuição e variação dos compostos BTEX no meio monitorado. Dado que a mediana é nula para todos os níveis e coletas analisadas, isto é, os compostos BTEX se distribuíram apenas em uma parcela da área monitorada, principalmente próxima à fonte, considerou-se então o percentil 75, responsável por 25% dos valores observados, para inferir sobre a distribuição e variação das concentrações dos compostos BTEX ao longo do tempo (Figura 4.2). O nível superior (2,3 metros) já apresentava no primeiro mês valores de concentração diferente de zero para o percentil 75, dada a liberação ter sido feita ao nível do lençol freático (1m de profundidade). O segundo nível, 2,8 metros, apresentou concentrações diferentes de zero aos 4 meses. Para a profundidade de 3,8 metros, o tempo necessário para que a pluma atingisse 25% dos valores monitorados foi observado a partir dos 6 meses e para os demais níveis aos 10 meses (Figura 4.2). Essas diferenças representam o tempo necessário para a distribuição vertical dos compostos BTEX influenciada pela variação no nível do lençol freático. Entre 10 e 32 meses, pode-se observar uma diminuição da concentração desses compostos para todos os níveis (Tabela C.2). Dado que os valores para os demais percentis referentes a um maior número de poços monitorados (mediana, percentil 25, percentil 10) permaneceu nulo (mediana, percentil 25%, percentil 10%), pode-se atribuir essa redução das concentrações ao processo de biodegradação dos mesmos.



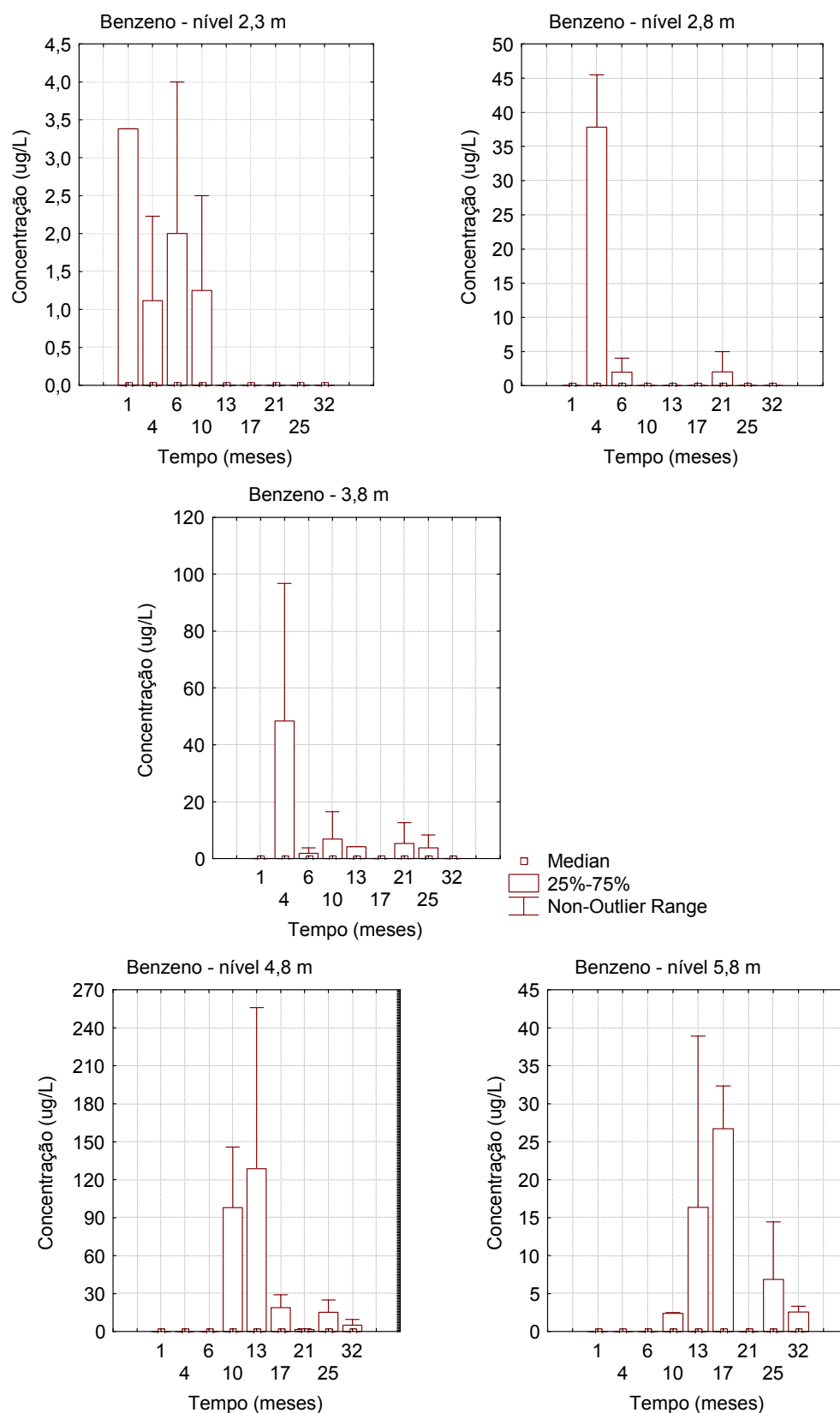
**Figura 4.1** – Análise estatística da distribuição da concentração do brometo por profundidade.



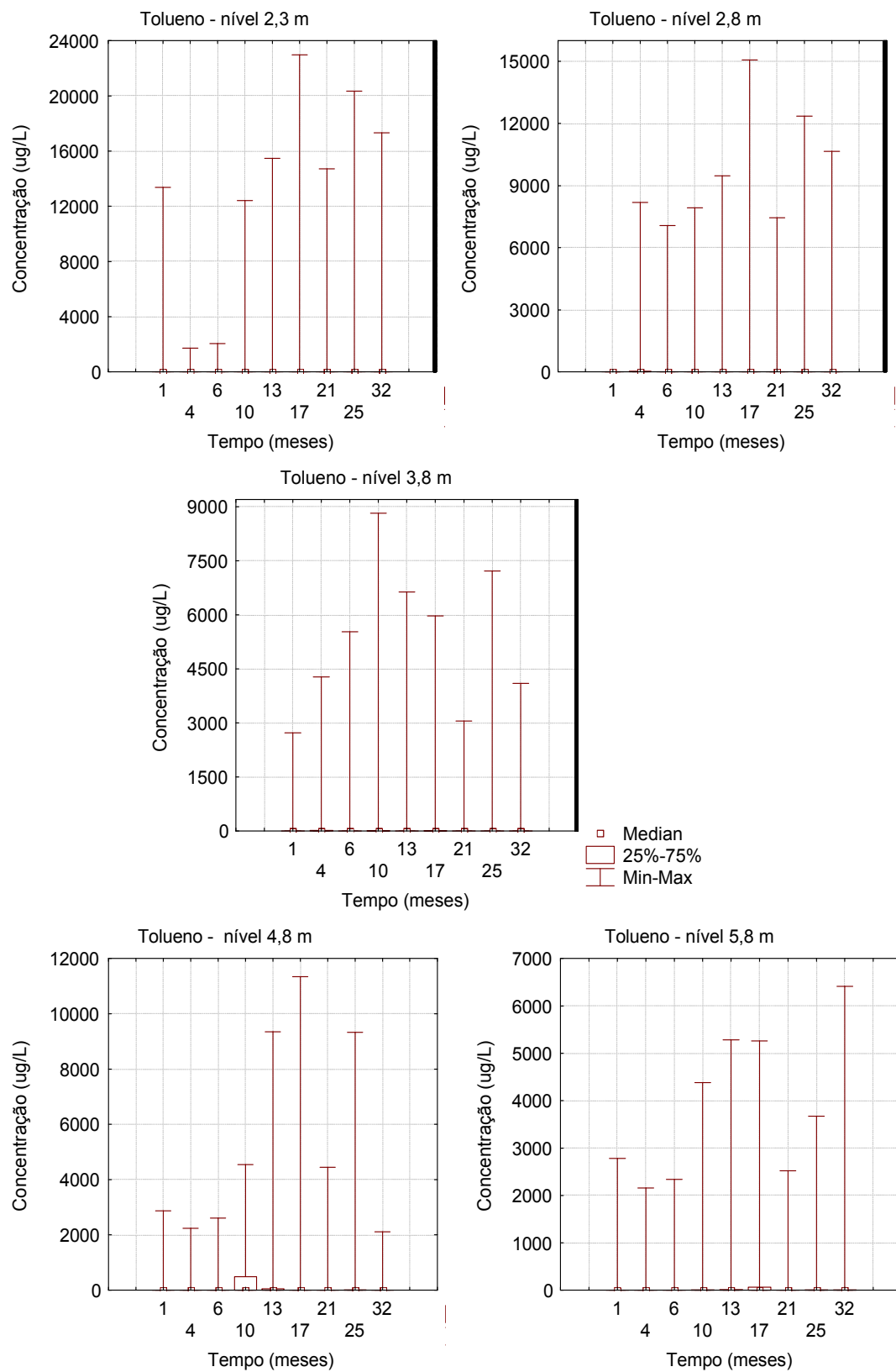
**Figura 4.2** – Análise estatística da distribuição da concentração dos BTEX por profundidade.

Uma análise individual dos compostos BTEX (Tabelas C.3 a C.6 – Apêndice C e Figuras 4.3 a 4.6) permitiu verificar que o benzeno foi o composto responsável pela presença de compostos BTEX no nível superior (2,3 metros) já no primeiro mês de monitoramento (Figura 4.3). A pluma de tolueno e xilenos foi observada em 25% dos poços monitorados aos 4 meses, a partir das profundidades de 2,8 e 3,8 metros, respectivamente. A pluma de etilbenzeno somente foi observada em 25% dos pontos monitorados aos 10 meses, na profundidade de 4,8 metros.

A Lei de Raoult, segundo a qual, a concentração de um composto  $i$  na fase aquosa ( $C_i^w$ ) é igual à fração molar deste composto na gasolina ( $X_i$ ), multiplicado pela solubilidade deste composto em água ( $S_i^w$ ), foi utilizada para a determinação da concentração de equilíbrio ou solubilidade efetiva dos compostos BTEX na água subterrânea após o derramamento de 100L de gasolina (25% etanol). De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.4, a concentração máxima dissolvida dos BTEX que pode ser encontrada na água subterrânea após o derramamento é  $46,29\text{mg.L}^{-1}$ . A maior concentração dos compostos BTEX medida em campo foi de  $45,25\text{ mg.L}^{-1}$ , aos 17 meses (Tabela C.2- Apêndice C). Individualmente, o hidrocarboneto monoaromático que apresentou o maior pico de concentração foi o tolueno ( $22979\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) aos 17 meses (Figura 4.4), seguido do benzeno ( $15427\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ), 1 mês após o derramamento (Figura 4.3). Os picos máximos de concentração do benzeno e do tolueno, medidos no poço localizado na fonte de contaminação, foram superiores a concentração de equilíbrio dos mesmos (Tabela 3.4). As concentrações de benzeno e tolueno acima da concentração de equilíbrio foram devidas à presença de LNAPL (líquido de Fase não aquosa leve) no nível mais superficial de amostragem (2,3 m). O pico máximo dos xilenos ( $7575\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) ocorreu aos 17 meses (Figura 4.6), também na fonte de contaminação, no entanto, sua concentração máxima não foi superior a sua concentração de equilíbrio. O pico de etilbenzeno ( $2646\mu\text{g.L}^{-1}$ ) foi superior à concentração de equilíbrio (Figura 4.5), e, diferentemente dos demais, ocorreu no poço P5, localizado 10 metros à jusante da fonte de contaminação e na profundidade de 4,8 metros (aos 13 meses). De acordo com Fernandes (2002), a presença de concentrações superiores às calculadas pela Lei de Raoult, em poços à jusante da fonte, pode ser decorrente do transporte do LNAPL, que sofreu processo de emulsificação, com o fluxo da água subterrânea. Aos 32 meses, a concentração máxima dos compostos BTEX ocorreu na profundidade de 2,3 metros, na fonte de contaminação ( $31759\mu\text{g.L}^{-1}$ ), onde também foram observadas as concentrações máximas de tolueno ( $17332\mu\text{g.L}^{-1}$ ), etilbenzeno ( $1732\mu\text{g.L}^{-1}$ ) e xilenos ( $6811\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Apenas para o benzeno, a concentração máxima ocorreu 16 metros à jusante ( $6316\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

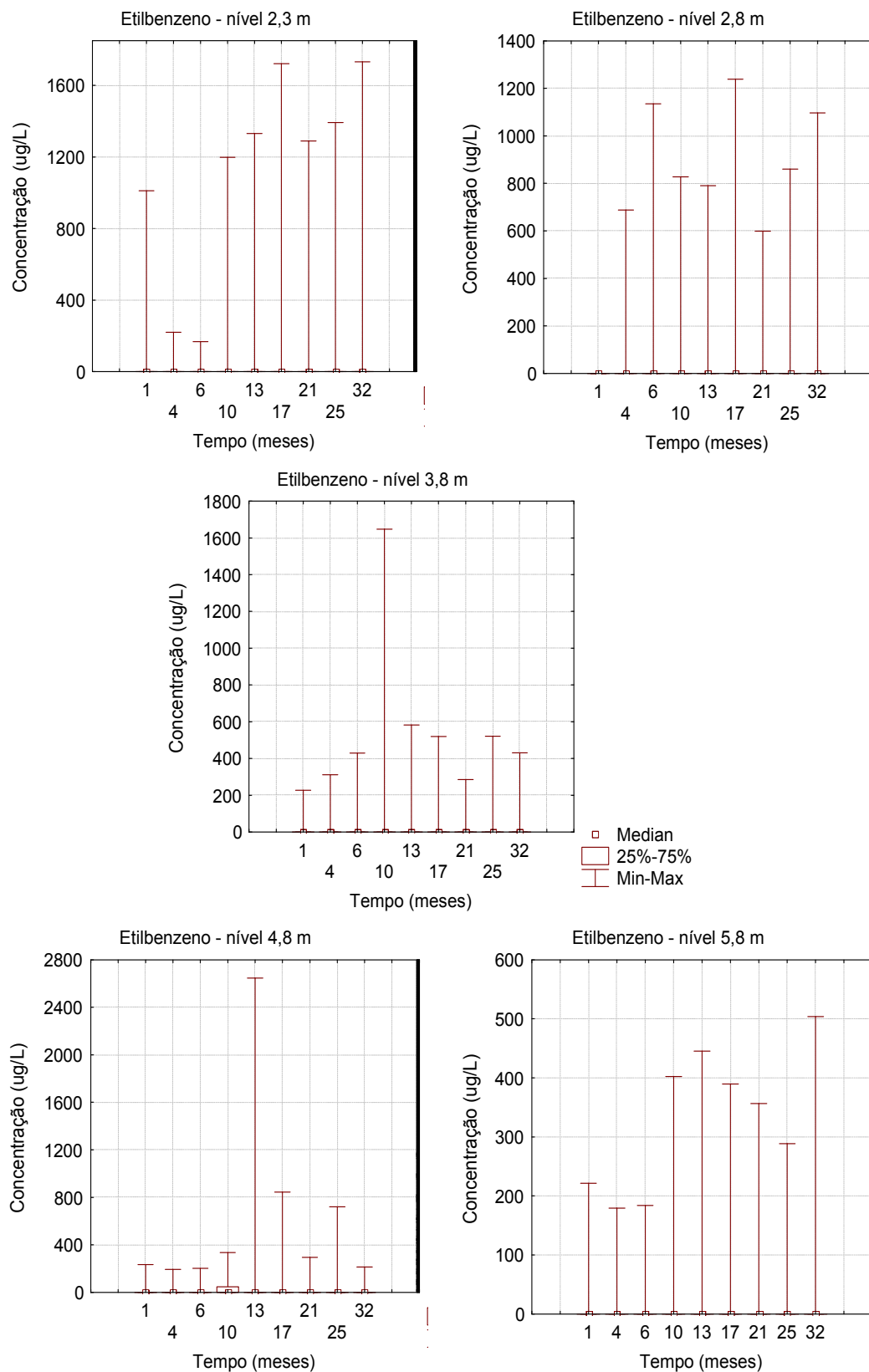


**Figura 4.3** – Análise estatística da distribuição da concentração do benzeno por profundidade.



**Figura 4.4** – Análise estatística da distribuição da concentração do tolueno por profundidade.





**Figura 4.5** – Análise estatística da distribuição da concentração do etilbenzeno por profundidade.

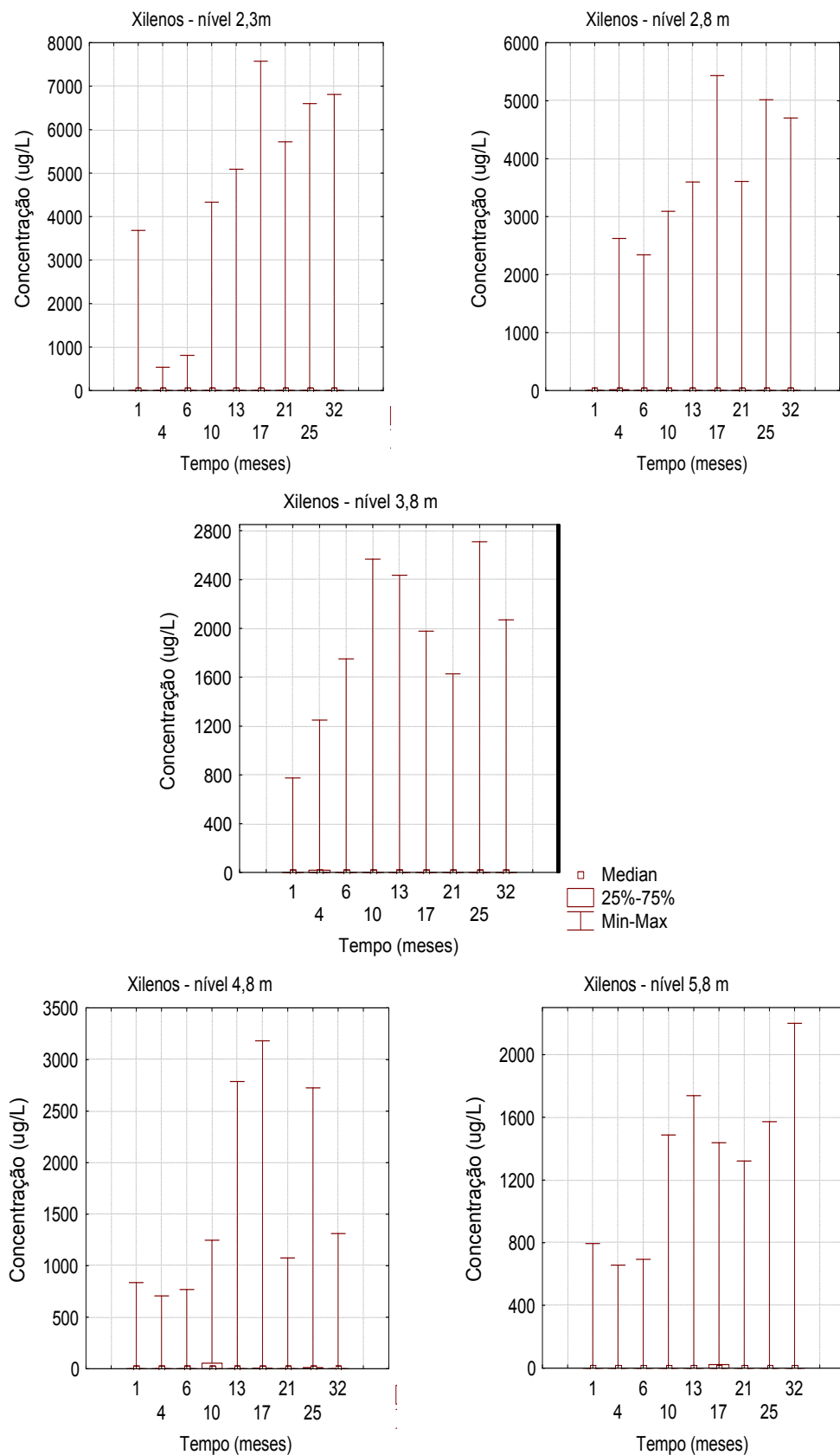


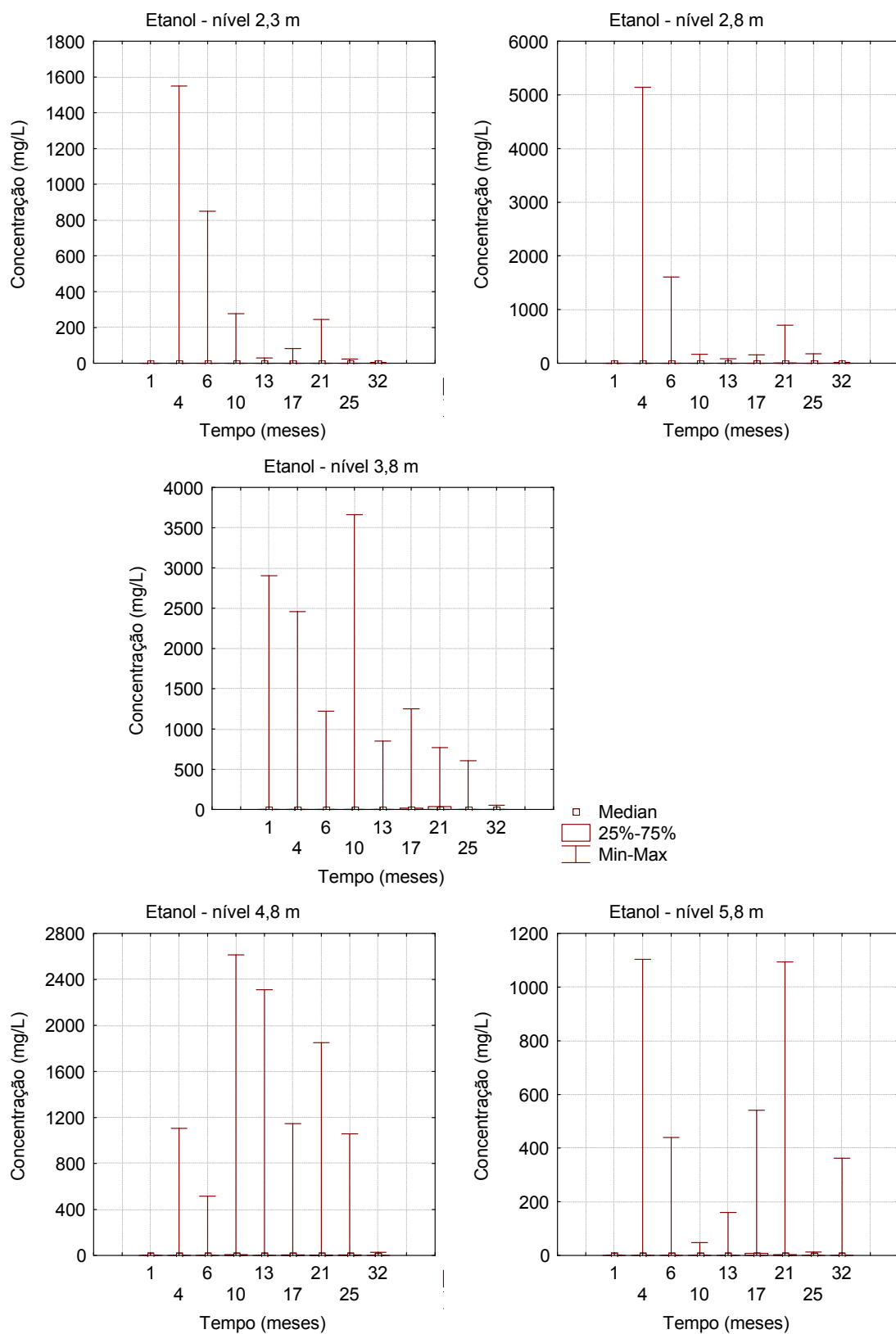
Figura 4.6 – Análise estatística da distribuição da concentração dos xilenos por profundidade.

### 4.1.3 – Etanol

O etanol está presente juntamente com a gasolina em cenários de derramamento de combustíveis. A concentração máxima de etanol na água subterrânea da área experimental foi  $5140\text{mg.L}^{-1}$ , 4 meses após o derramamento de gasolina, na profundidade de 2,8m (Tabela C.7- Apêndice C). A distribuição do etanol na área monitorada ocorreu no máximo em 25% dos poços, sendo que a mediana foi zero em todo o período monitorado (Figura 4.7). As concentrações mais elevadas de etanol até 6 meses após o derramamento se distribuíram entre as profundidades 2,8m e 3,8m. No período entre 10 e 32 meses do derramamento, entretanto, as maiores concentrações de etanol na água subterrânea se localizavam entre as profundidades de 3,8m e 4,8m, indicando uma maior migração vertical do etanol comparativamente aos compostos BTEX. Após 32 meses, a maior concentração de etanol foi  $363\text{mg.L}^{-1}$ , na profundidade de 5,8 metros, localizada 16 metros à jusante da fonte de contaminação.

### 4.1.4 – Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos

Os principais receptores de elétrons envolvidos nos processos de biotransformação dos hidrocarbonetos de petróleo são: o oxigênio dissolvido (OD), o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o ferro (III) e o sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Em um derramamento de gasolina brasileira, os subprodutos metabólicos provenientes da biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX) e do etanol, os constituintes mais solúveis da gasolina, servem também como indicadores dos processos de biotransformação. Os principais subprodutos metabólicos na subsuperfície são: ferro (II), acetato e metano. No processo de bioestimulação, a injeção de nitrato pode levar a formação de nitrito nas águas subterrâneas, como subproduto metabólico, desta forma, o monitoramento das concentrações de nitrito é importante uma vez que sua concentração é controlada de acordo com a portaria n.518 (BRASIL, 2005).

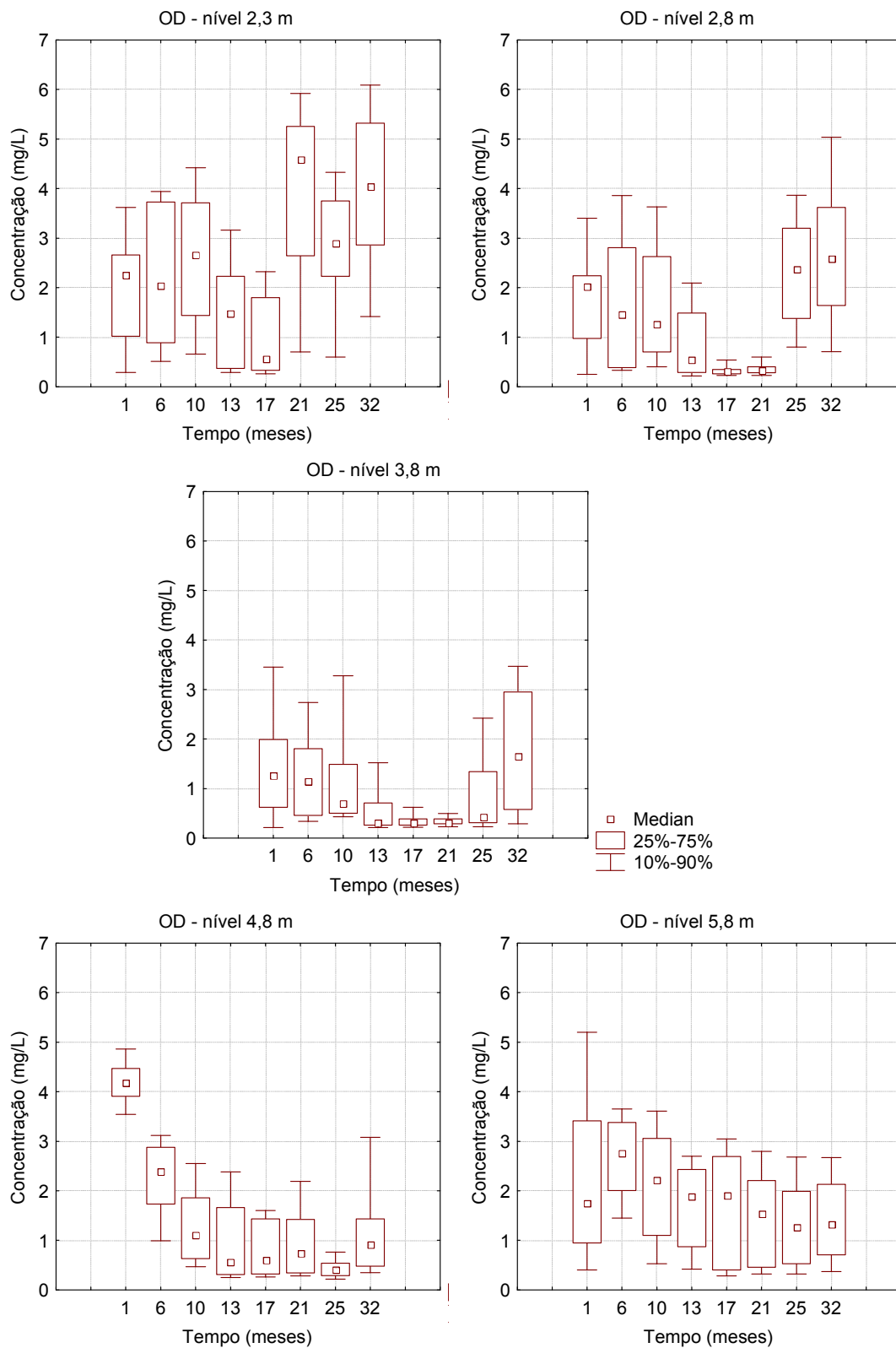


**Figura 4.7** – Análise estatística da distribuição da concentração do etanol por profundidade.

## OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Em relação ao oxigênio dissolvido, nas condições naturais (sem contaminação), a água subterrânea apresentava concentração de OD variando, nas diferentes profundidades, entre 2,3 a 5,2 mg.L<sup>-1</sup> (Tabela 3.3 e Tabela C.8 – Apêndice C). Até 17 meses após a liberação da gasolina, os valores da mediana apresentaram redução ao longo do tempo (passando de 4,18 para 0,31 mg.L<sup>-1</sup>), principalmente nos 4 primeiros níveis (Figura 4.8), indicando mudança da fase aeróbia para a anaeróbia nas águas subterrâneas (SCHREIBER & BAHR, 1999). A partir dos 17 meses de monitoramento, metade dos valores observados (mediana) apresentou aumento nos valores de OD, mais evidente nos dois primeiros níveis. Comparando-se a utilização do oxigênio dissolvido no processo de Atenuação Natural Monitorada (NUNES, 2006) e na bioestimulação, verifica-se que a redução da mediana na ANM foi mais lenta, observando-se somente aos 37 meses de monitoramento a redução da concentração de oxigênio para valores inferiores a 1mg.L<sup>-1</sup>, enquanto na bioestimulação com nitrato, concentrações de OD inferiores a este valor já podiam ser observadas a partir dos 13 meses (exceção no nível 5,8 metros). Dentre os fatores que podem ter contribuído para essa diferença, pode-se citar a concentração inicial superior de OD na ANM (entre 5-7mg.L<sup>-1</sup>) em relação à Biorremediação (2-5mg.L<sup>-1</sup>).

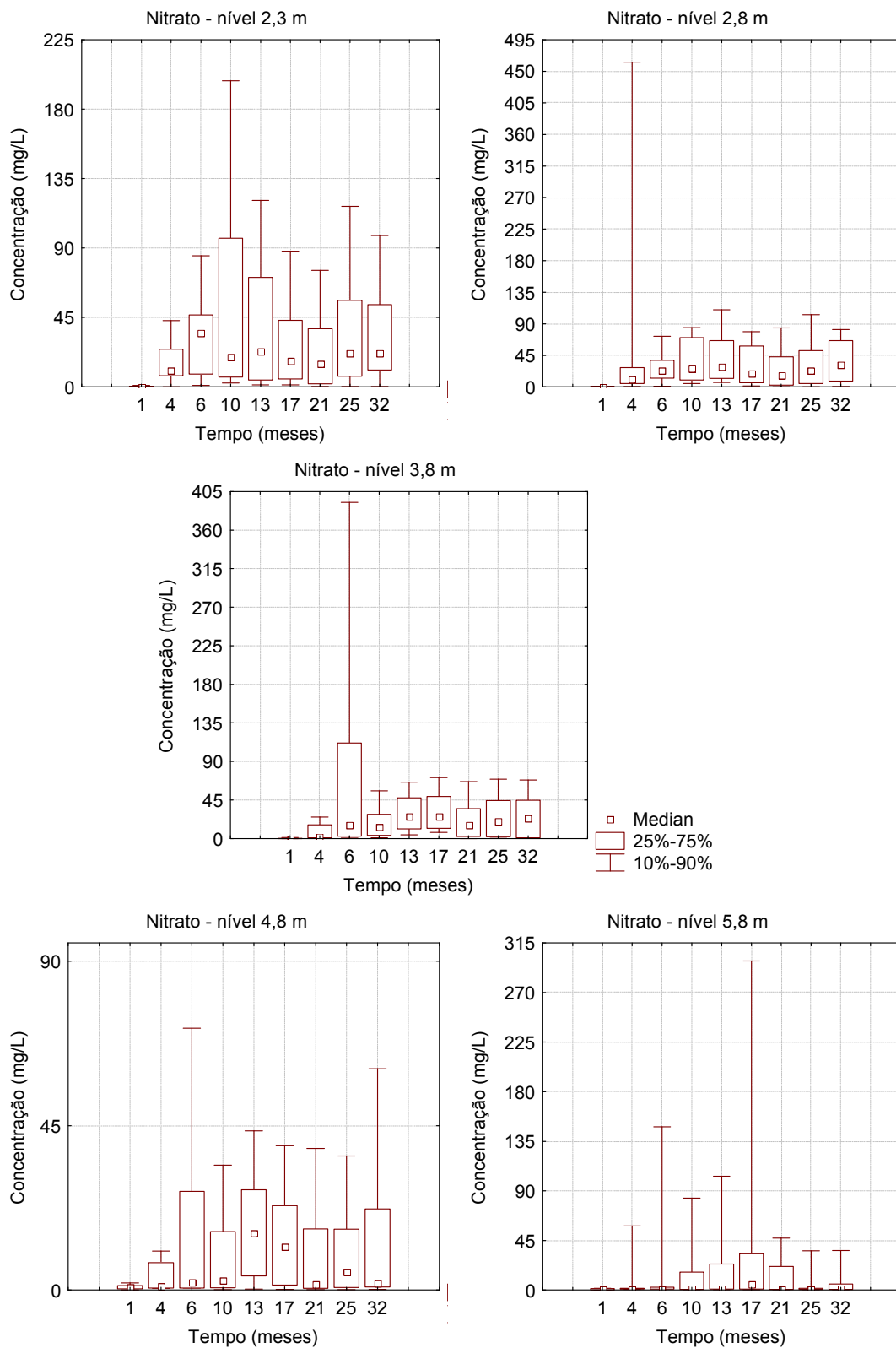
A utilização do nitrato como receptor de elétrons só seria predominante quando a concentração do oxigênio dissolvido atingisse níveis reduzidos (microaerofílicos), já que termodinamicamente o nitrato é menos favorecido que o oxigênio dissolvido. Sendo assim, a injeção de nitrato no meio só pode ter favorecido a sua utilização como receptor de elétrons preferencial quando as concentrações de OD foram reduzidas. Assim, por meio da avaliação da distribuição espacial será possível verificar os locais onde estas duas condições ocorreram, isto é, baixas concentrações de OD e altas concentrações de nitrato.



**Figura 4.8** – Análise estatística da distribuição da concentração do oxigênio dissolvido por profundidade.

## NITRATO

Depois do oxigênio, o nitrato é o receptor de elétrons mais favorável no ambiente. Durante o experimento de bioestimulação foram utilizados ao todo 38,7 kg de nitrato, sendo que a maior parte foi injetada nas profundidades 2,3 e 2,8 m (9,7 kg em cada profundidade), onde as maiores concentrações de BTEX e etanol se encontravam. No nível 3,8 metros foram injetados 7,9 kg de nitrato e nos demais níveis (4,8 e 5,8 metros) foram injetados 5,7 kg de nitrato, em cada profundidade. A injeção de nitrato se deu até 12 meses de monitoramento, sendo, portanto, as cinco últimas coletas, aos 13, 17, 21, 25 e 32 meses, sem injeção. A mediana para o nitrato para todos os níveis foi sempre inferior a  $45\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  concentração máxima permitida pela legislação federal (BRASIL, 2005), isto é, durante e depois da injeção (Figura 4.9 e Tabela C.9 – Apêndice C). Os níveis inferiores (4,8 e 5,8m) apresentaram valores menores de mediana que podem ser justificados pelas menores quantidades de nitrato injetadas nesses níveis. Não foi possível observar uma relação direta entre a ausência de injeção após 12 meses e a diminuição da mediana para todos os níveis. Concentrações superiores a  $45\text{mg.L}^{-1}$  foram observadas para todos os níveis em 10% da área monitorada (percentil 0,90), com exceção do nível 4,8 metros, onde a partir dos 10 meses as concentrações foram inferiores a  $45\text{mg.L}^{-1}$  (equivalente a 10% da área monitorada). Para 25% da área monitorada (percentil 0,75) foram observados valores de concentração de nitrato superiores a  $45\text{mg.L}^{-1}$  para os níveis superiores (2,3; 2,8 e 3,8 metros), enquanto os níveis inferiores apresentaram concentrações inferiores ao nível requerido para potabilidade (BRASIL, 2005).



**Figura 4.9** – Análise estatística da distribuição da concentração do nitrato por profundidade.

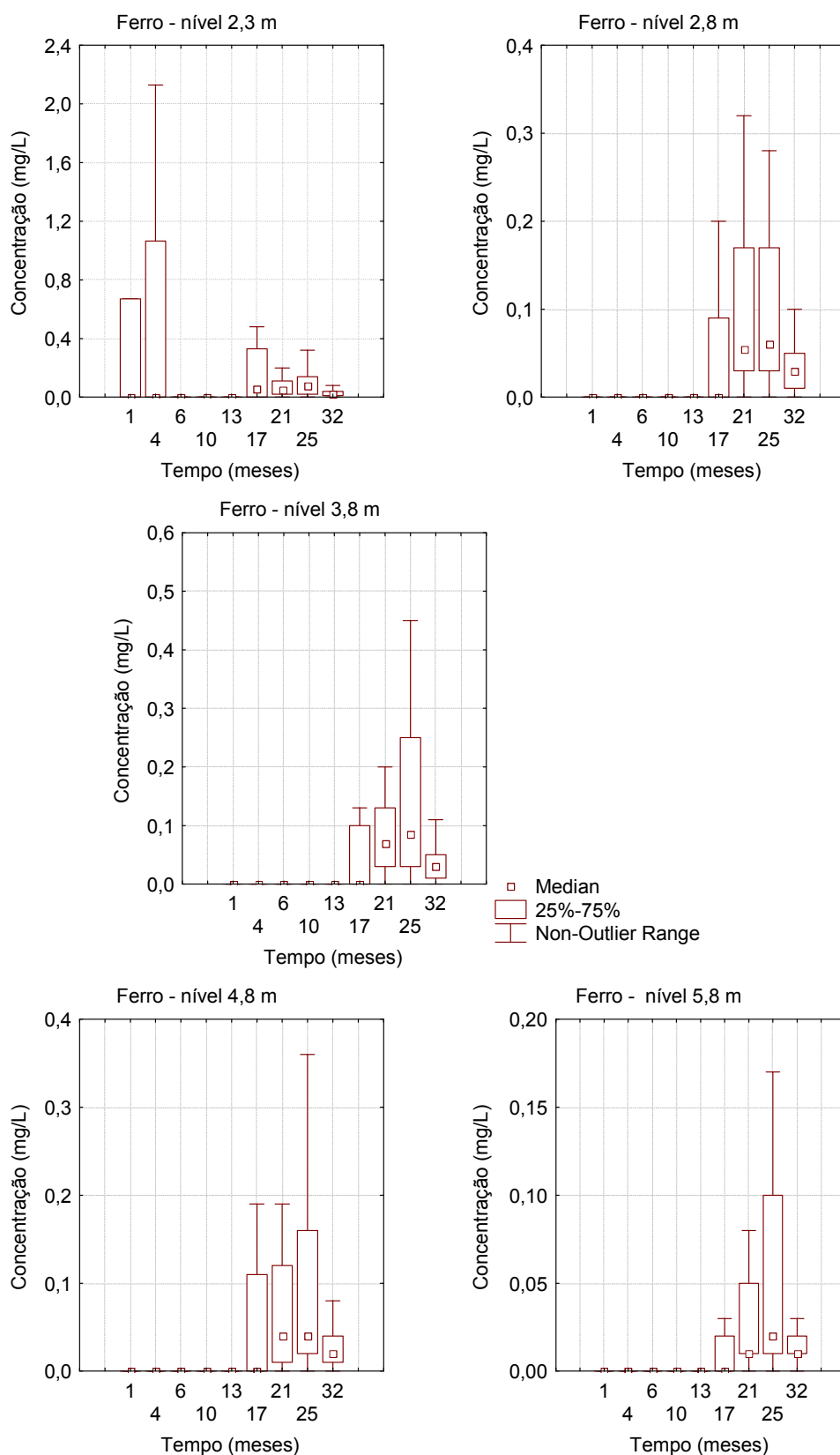


## **FERRO**

O ferro existe no ambiente na forma reduzida (ferro II) que é mais solúvel e móvel, e na forma oxidada (ferro III) que é menos solúvel e pouco móvel. O ferro (II) é subproduto da biodegradação anaeróbia quando o ferro (III) é utilizado como receptor de elétrons. A utilização do ferro (III) como receptor de elétrons também apresentou diferenças significativas entre a ANM (NUNES, 2006) e a biorremediação. Enquanto que na ANM a mediana do ferro (II) se situava em torno de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  no período de maior utilização do ferro (III) como receptor na biodegradação, na bioestimulação, a mediana foi quase sempre nula para todas os períodos e coletas (Figura 4.10 e Tabela C.10 – Apêndice C). Esse comportamento da mediana indica que a presença de nitrato, como receptor de elétrons preferencial para a biodegradação anaeróbia em relação ao ferro (III), reduziu drasticamente a ferro-redução. Este resultado poderá ser melhor explicitado quando for discutida a massa total de ferro na área monitora (item 4.3.2).

## **SULFATO**

A ocorrência de sulfato-redução durante a biodegradação dos compostos BTEX foi observada em águas subterrâneas onde a concentração natural de sulfato variava de 20 a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  (DAVIS et al., 1999). A concentração de sulfato antes da liberação da gasolina no meio subterrâneo pesquisado variava entre  $2,87 - 4,44 \text{ mg.L}^{-1}$ , não podendo o sulfato ser considerado como receptor de elétrons significativo no processo de biodegradação, e, por isso, não foi considerado nessa avaliação.



**Figura 4.10** – Análise estatística da distribuição da concentração do ferro por profundidade.

## ACETATO

O acetato é um dos principais subprodutos metabólicos da biodegradação aeróbia e anaeróbia do etanol (ALVAREZ & HUNT, 2002). No ambiente, o acetato é também produzido durante a primeira etapa da metanogênese, na biodegradação dos compostos BTEX (CHAPELLE, 2001). Em casos de derramamento subsuperficiais de gasolina, o etanol se encontra em maior quantidade no ambiente que os compostos BTEX, estando assim, a maior parte do acetato produzido relacionado à biodegradação do álcool. Altas concentrações de acetato no meio indicam ocorrência da biodegradação do etanol. No experimento de bioestimulação (Figura 4.11 e Tabela C.11 – Apêndice C) verificou-se que as concentrações mais elevadas de acetato ( $456\text{mg.L}^{-1}$ ) nos níveis superiores (2,3; 2,8 e 3,8 metros) ocorreram entre 1 e 10 meses de monitoramento e nos níveis inferiores (4,8 e 5,8 metros) entre 10 e 25 meses ( $162\text{mg.L}^{-1}$ ). Enquanto que no experimento da ANM, as elevadas concentrações de acetato se situaram entre 23 meses ( $166\text{ mg.L}^{-1}$ ) e 32 meses ( $360\text{ mg.L}^{-1}$ ) após o derramamento, nas profundidades de 2 e 2,5 metros. Este fato parece indicar que a biodegradação do etanol foi antecipada com a injeção de nitrato. O cálculo da massa de acetato produzida (item 4.3) e a análise de distribuição espacial (item 4.5) indicarão a importância desse subproduto metabólico na biodegradação do etanol.

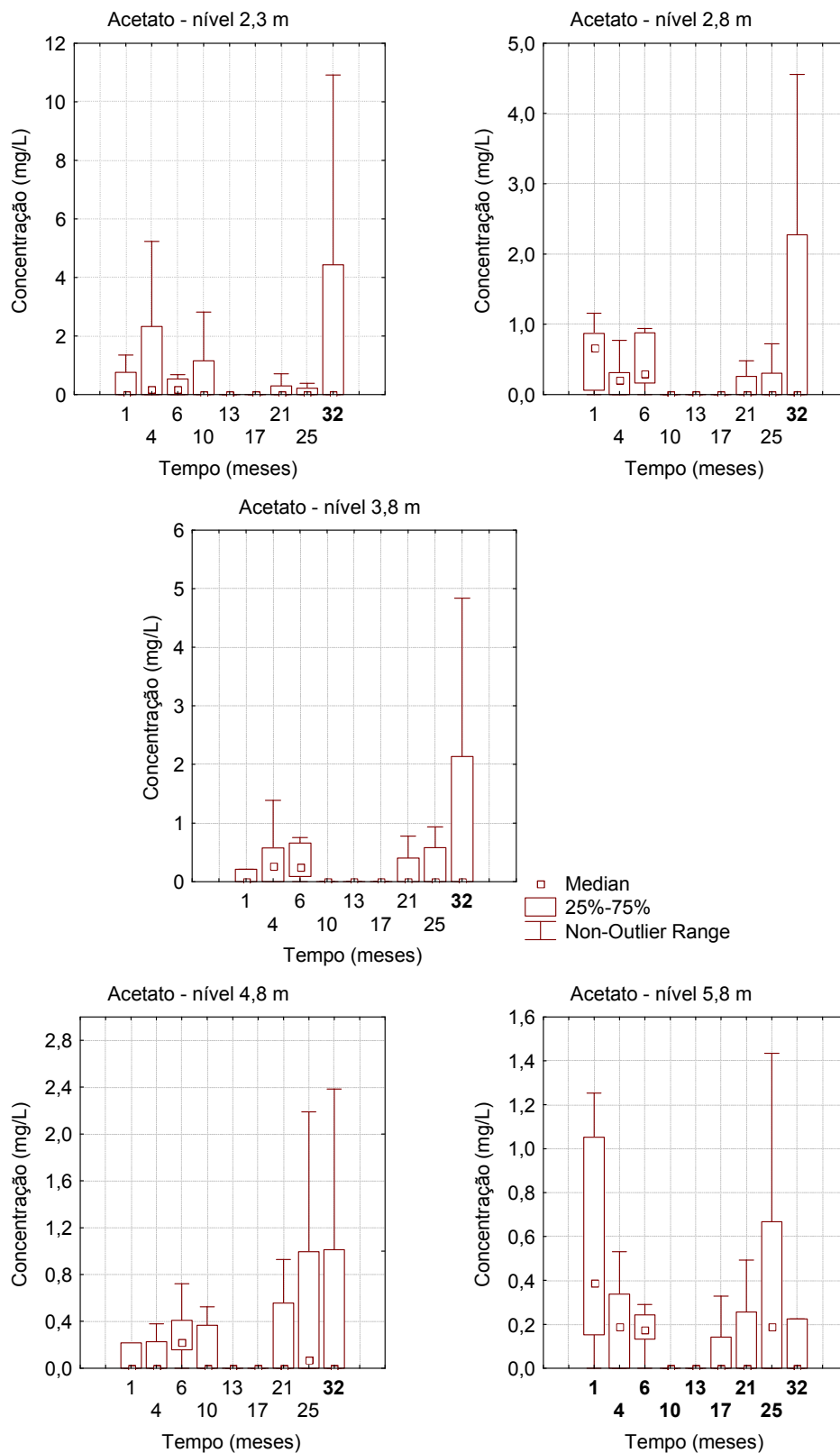


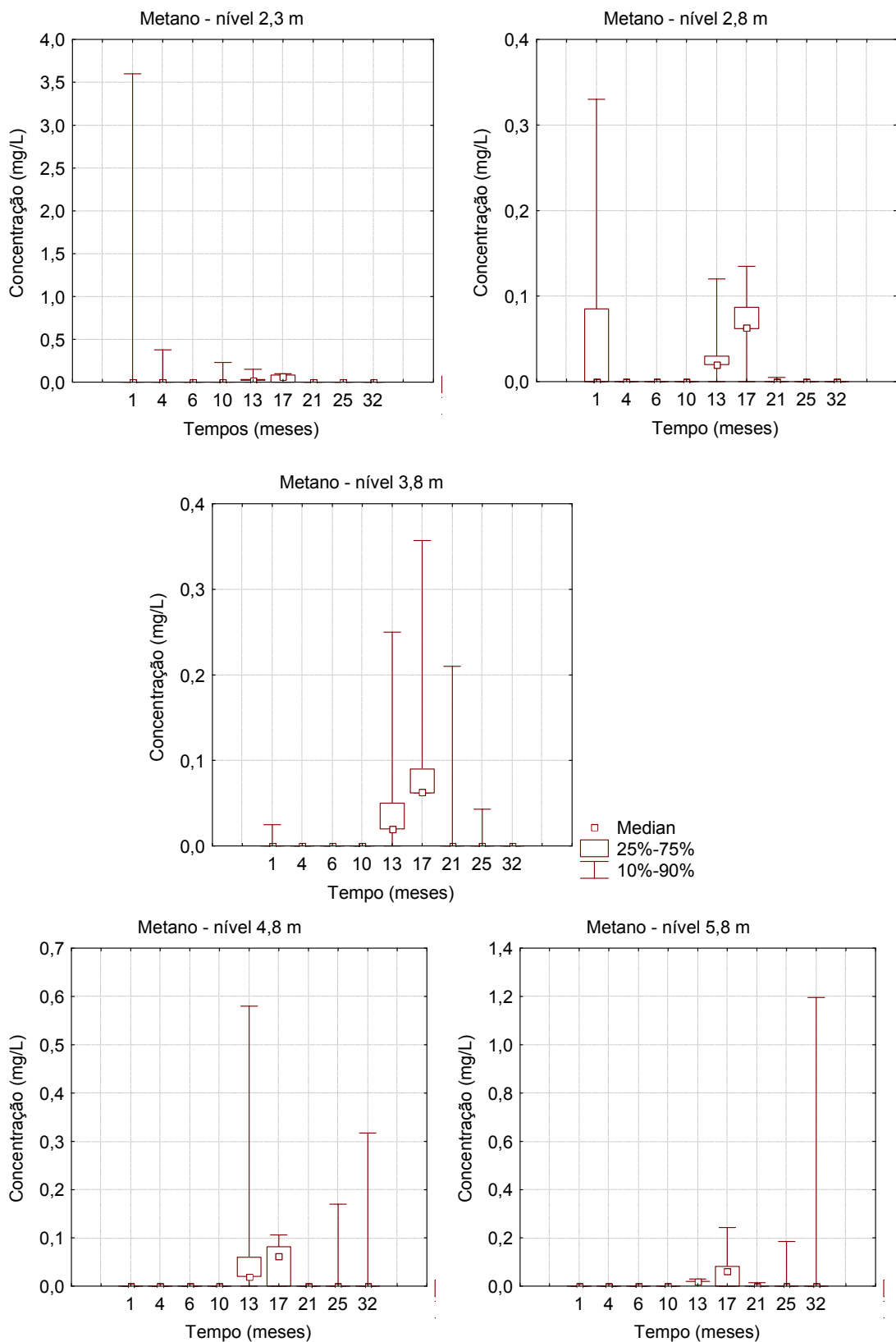
Figura 4.11 – Análise estatística da distribuição da concentração do acetato por profundidade.

## **METANO**

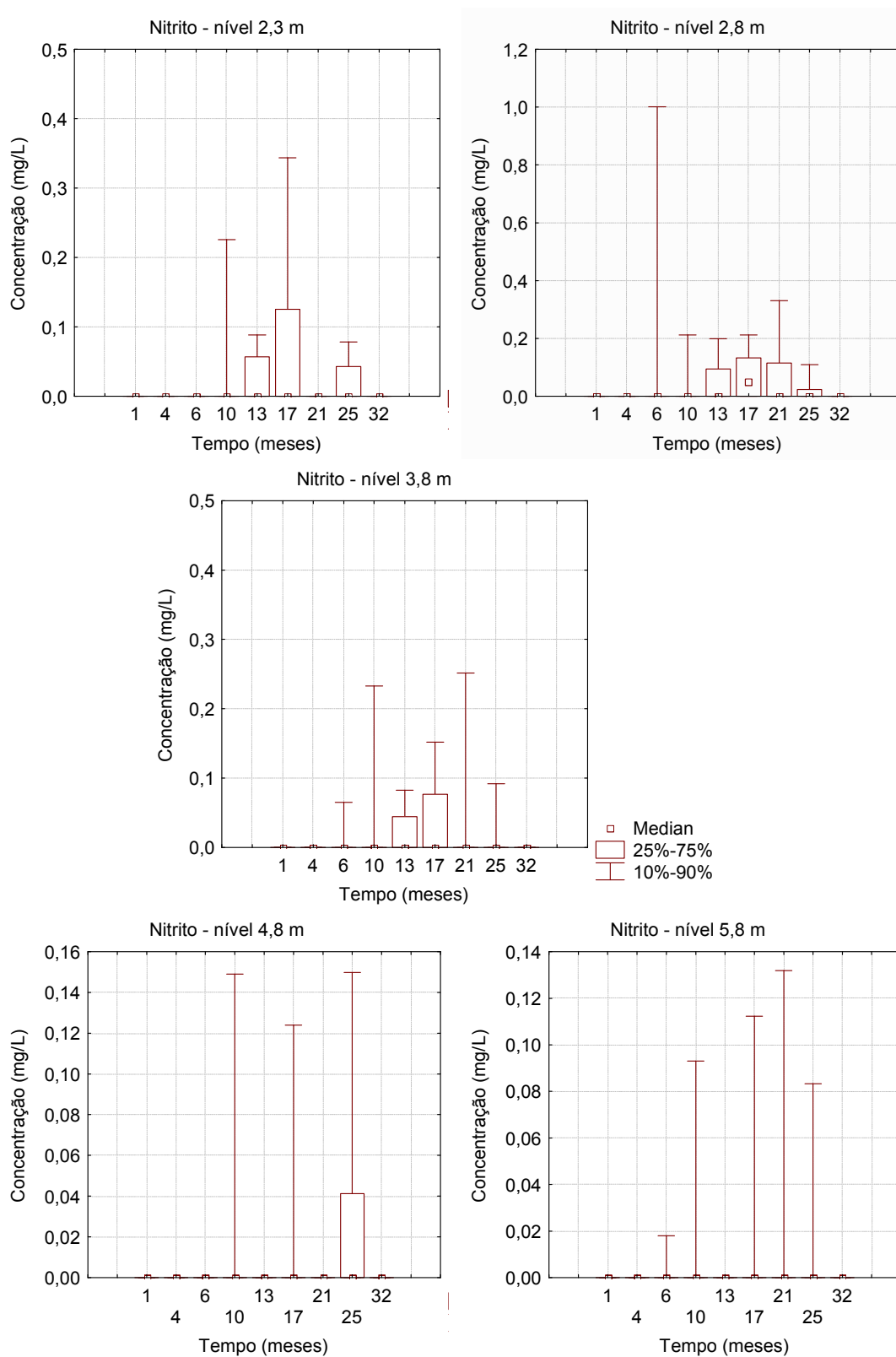
A biodegradação via metanogênese, na qual o carbono presente tanto no  $\text{CO}_2$  como no acetato serve como receptor de elétrons é um dos processos de respiração mais importantes no ambiente de subsuperfície sob condições naturais. A concentração de metano antes do derramamento era menor que  $0,01\text{mg.L}^{-1}$  (Tabela 3.3). Para o metano, observou-se também durante a bioestimulação diferenças significativas em relação à ANM. A maior concentração de metano na ANM foi de  $170\text{mg.L}^{-1}$ , aos 32 meses e na bioestimulação foi  $72\text{mg.L}^{-1}$ , na profundidade de 3,8 metros, aos 21 meses (Tabela C.12 – Apêndice C). Além disso, a presença de metano na bioestimulação só foi relevante ( $> 1\text{mg.L}^{-1}$  – WIEDEMEIER, 1999), considerando-se os valores máximos encontrados, enquanto no experimento da ANM, metade dos valores observados (mediana) foram superiores a  $1\text{mg.L}^{-1}$  no período de maior relevância da metanogênese (32 - 46 meses). As maiores concentrações de metano na bioestimulação ocorreram entre 4 e 10 meses, havendo aqui também uma antecipação da metanogênese em relação a ANM. Enquanto na ANM, a supersaturação do meio com metano (concentrações superiores a  $22\text{mg.L}^{-1}$ ) foi uma constante no período predominante da metanogênese, na bioestimulação, 90% dos poços e níveis monitorados não apresentaram concentrações superiores a este valor (Figura 4.12).

## **NITRITO**

A avaliação do nitrito como subproduto da reação do nitrato é importante dado o seu efeito tóxico, e, com isso, limitando a sua presença no meio, estipulada pela portaria 518 do Ministério da Saúde ( $1\text{mg.L}^{-1}\text{NO}_2\text{-N} \cong 4\text{mg.L}^{-1}\text{NO}_2\text{-NO}_2$ ). A concentração de nitrito antes do derramamento não foi monitorada. A maior concentração de nitrito foi  $11,52\text{mg.L}^{-1}$ , na profundidade de 2,8 metros, 6 meses após o derramamento (Tabela C.13 – Apêndice C). Com exceção desse monitoramento, onde foi detectada a maior concentração de nitrito, 90% dos poços e níveis monitorados apresentaram concentração de nitrito menor que  $1\text{mg.L}^{-1}$  (Figura 4.13) e menor que a concentração máxima permitida ( $4\text{mg.L}^{-1}$ ). Uma vez que o nitrito é um intermediário do processo de desnitrificação, a presença de baixas concentrações deste composto é indicativa de que está ocorrendo formação do gás  $\text{N}_2$ , o principal produto da desnitrificação e que representa a forma mais estável do nitrogênio.



**Figura 4.12** – Análise estatística da distribuição da concentração do metano por profundidade.



**Figura 4.13** – Análise estatística da distribuição da concentração do nitrito por profundidade.

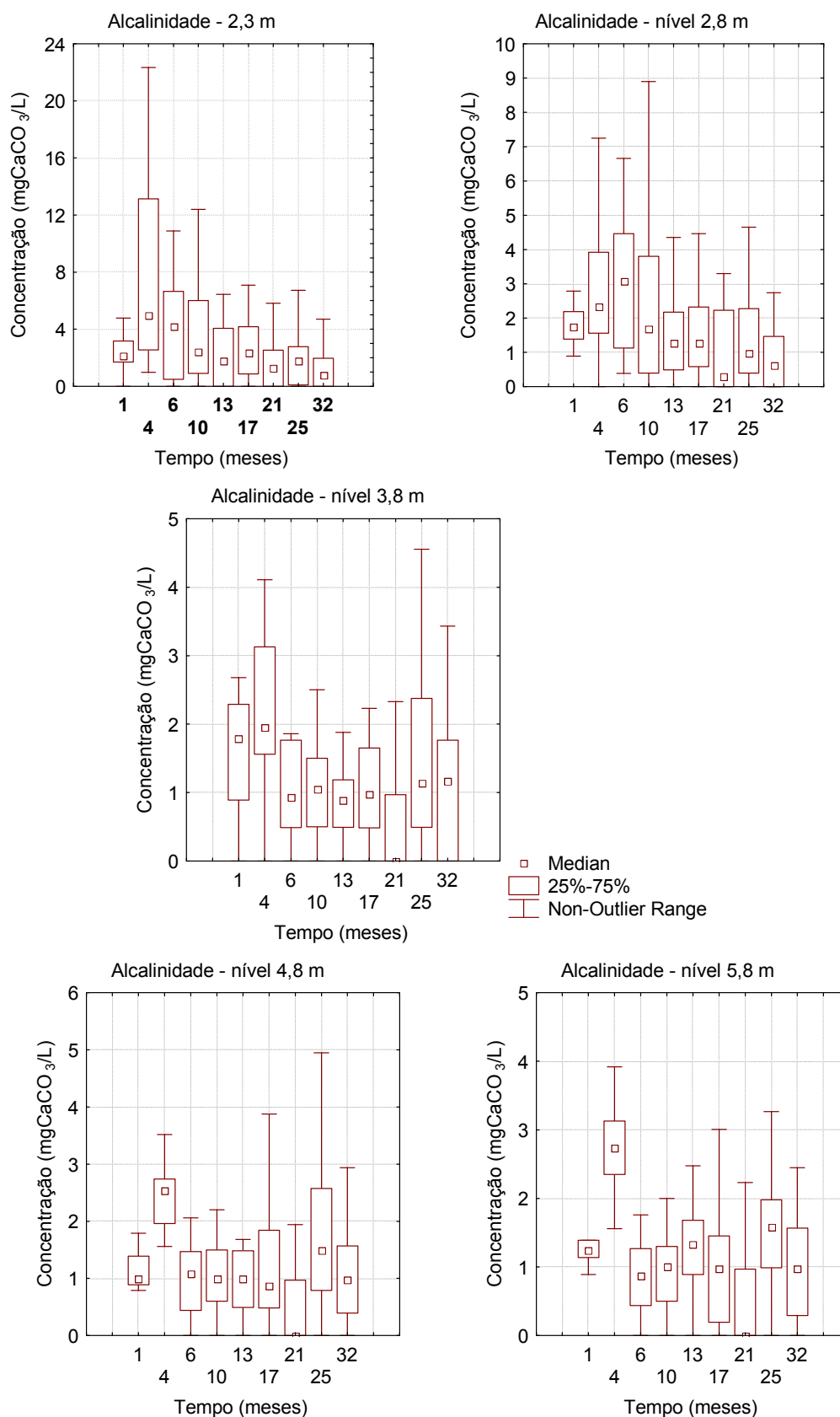
#### 4.1.5 – Alcalinidade

A alcalinidade total é um indicativo da capacidade de uma água neutralizar ácidos. No experimento de bioestimulação, antes do derramamento, não foi observada alcalinidade, pois o pH da água subterrânea variava entre 4,04 a 4,16, significando que a amostra não apresentava alcalinidade, de acordo com o método titrimétrico, já que o pH de viragem é 4,3. A importância da alcalinidade nas águas subterrâneas se deve a sua função tamponante em relação aos ácidos gerados durante os processos aeróbios e anaeróbios de biodegradação.

Segundo WIEDEMEIER et al.(1999), o processo de desnitrificação tende a elevar a alcalinidade nas águas subterrâneas. Em locais contaminados com hidrocarbonetos é esperado aumento nos valores de alcalinidade (WIEDEMEIER et al., 1999). Entretanto, de acordo com Fernandes (2002), a alcalinidade diminui, em derramamentos de gasolina brasileira, devido à elevada concentração de etanol presente no aquífero, o que leva a uma grande formação de acetato e, conseqüentemente, diminuição do pH.

Durante os 32 meses de monitoramento do experimento da bioestimulação, os valores da alcalinidade foram extremamente baixos (Figura 4.14 e Tabela C.14 – Apêndice C), com exceção dos valores máximos. Além disso, considerando-se a mediana, o percentil 75 ou 90% não foi possível observar uma tendência clara na variação desse parâmetro (Figura 4.14).





**Figura 4.14** – Análise estatística da distribuição da alcalinidade por profundidade.

#### 4.1.6 – Potencial de oxidação-redução (POR)

O potencial de oxidação-redução ou potencial redox é fortemente influenciado pelos processos microbiológicos nas águas subterrâneas. Nas águas subterrâneas o potencial redox geralmente varia de -400 a 800mV. Antes do derramamento, o potencial redox da água subterrânea da área experimental variava entre 517 a 524mV.

Considerando os valores típicos apresentados por Stumm e Morgan (1981), tem-se que a respiração aeróbia apresenta o potencial redox mais elevado 820mV, seguida pela desnitrificação (740mV), ferro (III) redução (-50mV), sulfato redução (variando de -200 a -220mV) e metanogênese (> -200 a -240mV). Segundo, Stotzky (1974), a desnitrificação é favorecida nos valores de potenciais redox entre -200 e 665mV. Valores de potencial negativos servem como indicativo da existência de processos de biodegradação em um local contaminado, após o esgotamento do oxigênio e do nitrato como receptores, uma vez que a utilização seqüencial dos receptores de elétrons propicia diminuição no potencial redox (Figura 2.4). De acordo com os resultados, valores negativos de potencial foram observados a partir dos 6 meses do derramamento somente como valores mínimos, até 3,8m de profundidade. Nas profundidades de 4,8 e 5,8m, valores negativos de potencial somente foram observados a partir dos 10 meses do derramamento.

A análise comparativa do potencial redox entre o experimento com ANM (NUNES, 2006) e o da bioestimulação caracteriza o efeito da injeção de nitrato na área monitorada em relação a esse parâmetro. Enquanto na ANM os processos de ferro-redução e metanogênese foram significativos na biodegradação da gasolina, e, conseqüentemente, a mediana do potencial redox apresentou-se negativa para as coletas onde esses processos foram dominantes, na bioestimulação, a presença de potenciais redox negativos só foram observadas como valores mínimos (Tabela C.15 – Apêndice C) em todos os níveis e coletas monitoradas e os valores da mediana e dos percentis foram sempre positivos (Figura 4.15). Esse fato revela que a ferro-redução e a metanogênese não foram processos significativos para a biodegradação da gasolina no experimento da bioestimulação com nitrato e a presença de potenciais redox positivos é um forte indicativo da ocorrência do processo de desnitrificação na água subterrânea. Os resultados também indicam que a injeção de nitrato evitou a formação de zonas altamente redutoras, as quais dificultam a degradação dos BTEX

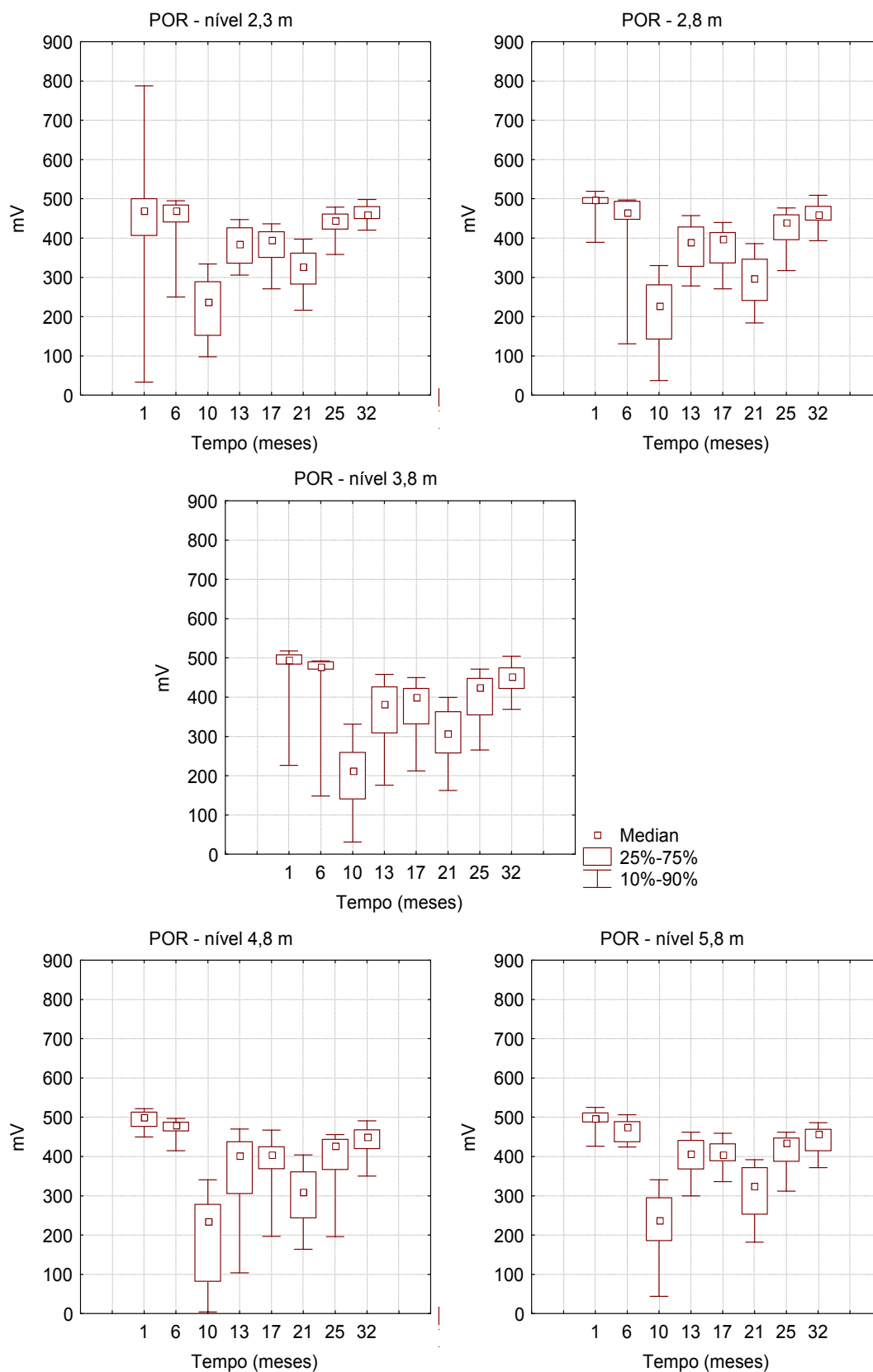


Figura 4.15 – Análise estatística da distribuição do potencial redox por profundidade.

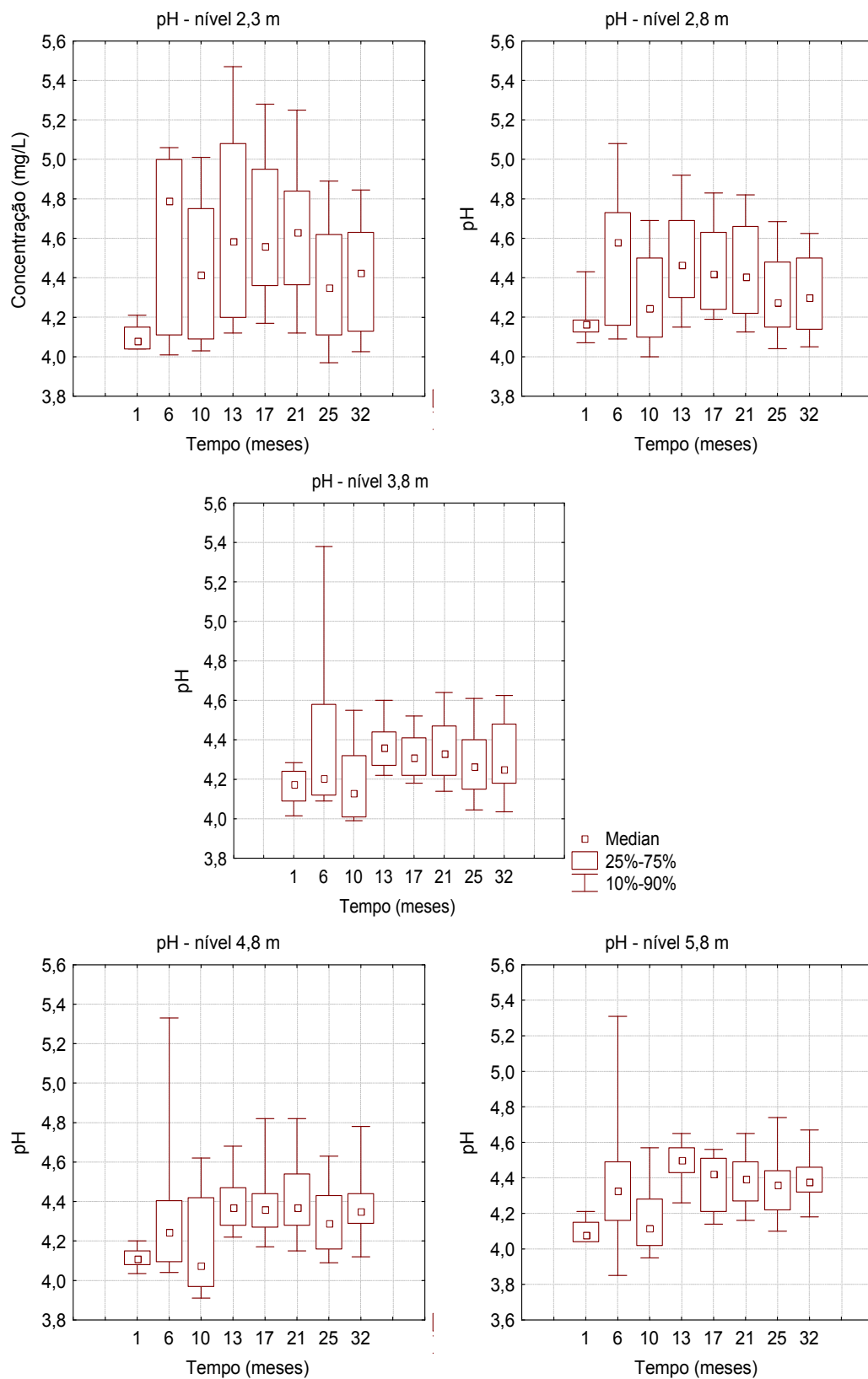
#### 4.1.7 – pH e Temperatura

O pH e a temperatura das águas subterrâneas afetam diretamente o crescimento e atividade dos microrganismos. Para a biodegradação, a atividade microbiana é favorável em pH variando de 6 a 8. A temperatura afeta a atividade do metabolismo microbológico, uma vez que temperaturas menores que 5°C inibem a atividade microbiana (WIEDEMEIER et al., 1999). Nas condições naturais (antes do derramamento), o pH da água subterrânea variava entre 4,04 e 4,16 e a temperatura entre 24 e 25°C. As Tabelas C.16 e C.17 (Apêndice C) mostram o resultado geral da análise estatística dos dois parâmetros nas diferentes profundidades, no período de 1 a 32 meses após o derramamento. Considerando o processo de desnitrificação como processo anaeróbio predominante na biodegradação dos compostos BTEX era esperado um aumento do pH no meio, conforme Stumm e Morgan (1981). Por outro lado, a biodegradação do etanol tende a diminuir o pH dada a produção de ácidos orgânicos (FERNANDES, 2002). No experimento de bioestimulação, depois do derramamento controlado de combustível, o pH variou entre 3,17 e 6,41, enquanto na ANM, o pH se situou entre 3,85 e 7,95. Por meio da análise da mediana, do percentil 75 ou do percentil 90, não foi possível verificar uma tendência na variação do pH ( Figura 4.16).

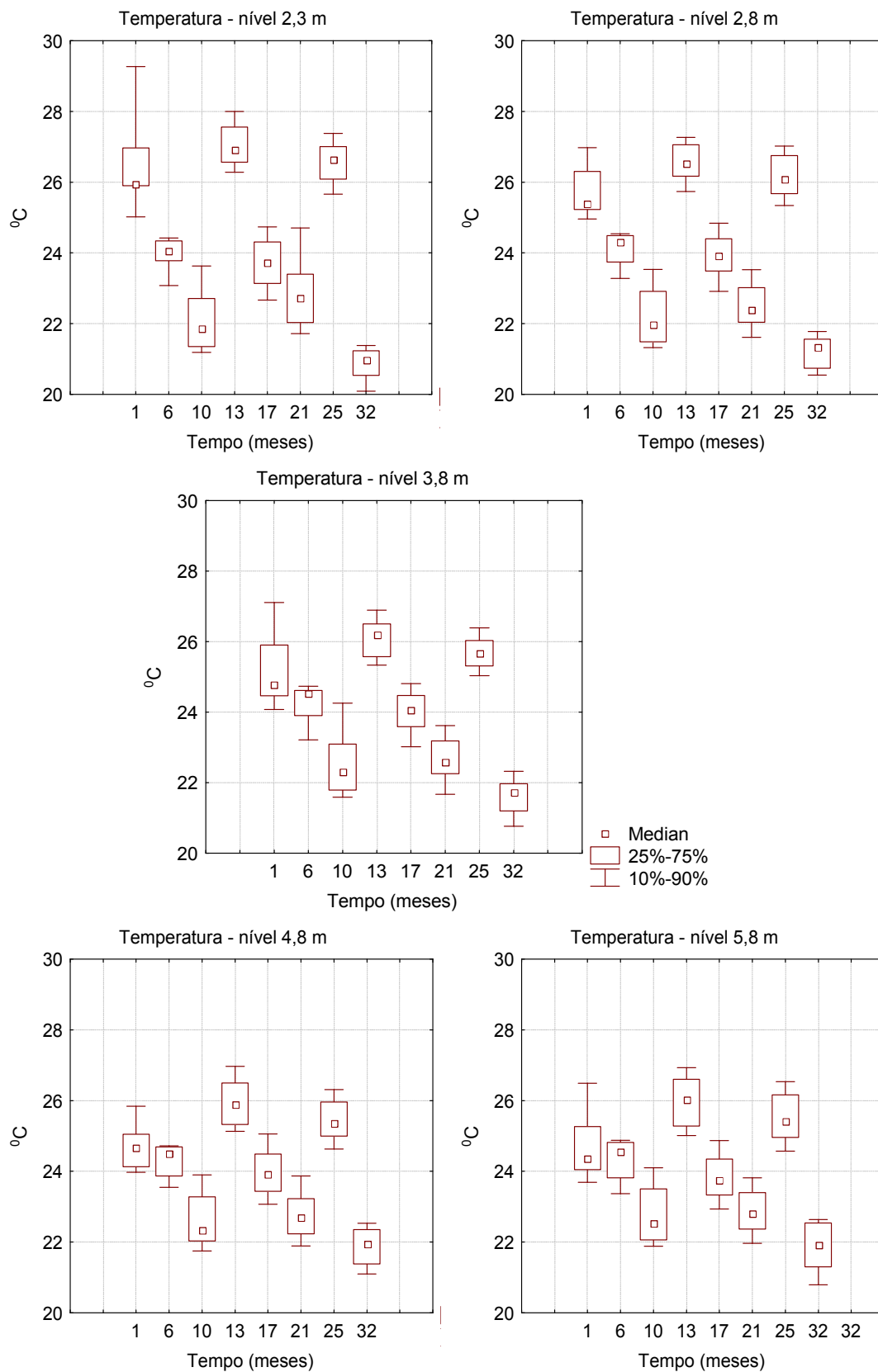
A temperatura da água subterrânea, após o derramamento, variou entre 20,97 e 29,27 °C, sendo as maiores temperaturas foram observadas na profundidade de 2,3m (Figura 4.17).

#### 4.1.8 – Condutividade

A condutividade nas águas subterrâneas está diretamente relacionada à concentração de íons em solução, quanto maior a concentração de íons, maior é a condutividade. Nas condições naturais (sem contaminação), a condutividade na água subterrânea variou entre 37 – 68  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Em áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo, valores elevados de condutividade elétrica foram observados em locais que apresentavam picos de hidrocarbonetos, sendo esse aumento atribuído à atividade das populações microbianas envolvidas no processo de biodegradação (ALLEN et al., 2007). O percentil 75% indica que após o início da injeção de nitrato, os valores de condutividade em todos os poços e profundidades monitorados estavam acima de  $68\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , portanto, acima do valor máximo encontrado antes do derramamento (Figura 4.18 e Tabela C.18 - Apêndice C). Assim, no experimento de bioestimulação, a presença de elevadas concentrações do íon  $\text{NO}_3^-$  influenciou a distribuição da condutividade.



**Figura 4.16** – Análise estatística da distribuição do potencial hidrogeniônico por profundidade.



**Figura 4.17** – Análise estatística da distribuição da temperatura por profundidade.

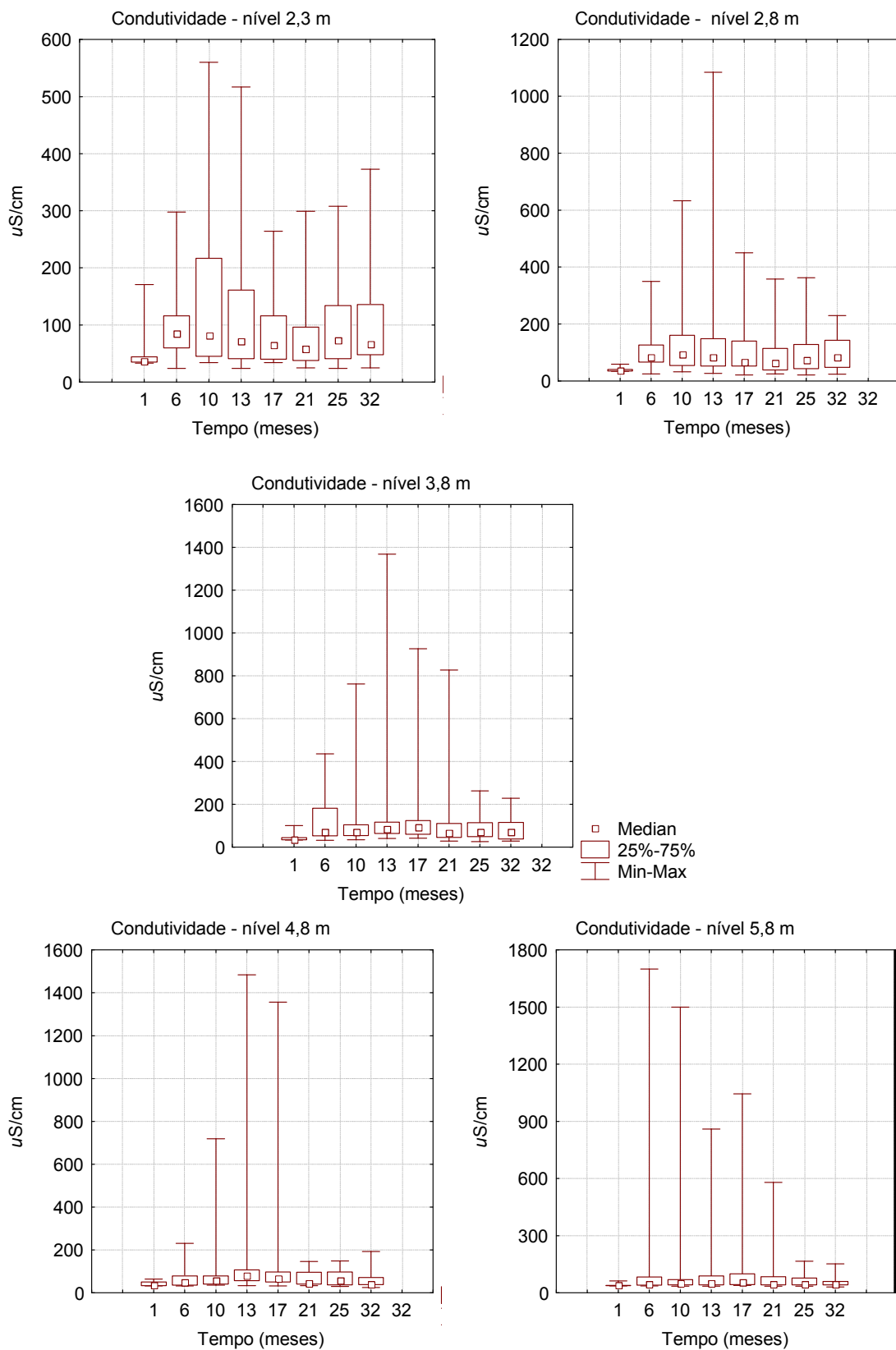


Figura 4.18 – Análise estatística da distribuição da condutividade por profundidade.

## **4.2 – DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE MASSA**

O cálculo do fluxo de massa permite avaliar as contribuições da fonte de contaminação para a formação de plumas e a utilização dos doadores e receptores de elétrons na região da fonte ao longo do tempo. Além disso, a determinação do fluxo de massa pode auxiliar na análise da eficiência do método de bioestimulação que foi empregado na região da fonte, visando à redução da massa dos constituintes da gasolina.

Na fonte de contaminação, o processo de dissolução é o principal responsável pela transferência de massa dos constituintes da gasolina para a fase dissolvida. Uma vez na fase dissolvida, estes compostos estão sujeitos aos processos de transporte (advectivo e dispersivo) e biodegradação. Quando os processos predominantes para um determinado composto são dissolução e transporte, observa-se o aumento do fluxo de massa com o tempo na seção transversal, formada pela primeira fileira de poços de monitoramento, à jusante da fonte de contaminação. Por outro lado, quando a biodegradação é o processo predominante, o fluxo de massa tende a diminuir na seção transversal com o tempo.

### **4.2.1 – Efeito da Bioestimulação com Injeção de Nitrato no Fluxo de Massa dos Doadores de Elétrons**

Os principais doadores de elétrons presentes no derramamento de gasolina comum eram o etanol e os compostos BTEX. Os resultados da determinação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e do traçador brometo para os nove monitoramentos (1 a 32 meses), na região da fonte de contaminação, são apresentados na Tabela 4.1. Os valores de fluxo de massa obtidos em cada monitoramento são relativos ao somatório do fluxo de massa determinado em 25 pontos de coleta (5 poços de monitoramento multiplicados por 5 profundidades) que formam a seção transversal, para cada composto (Figura 3.2).

A comparação entre a variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e do traçador brometo ao longo do tempo é mostrada na Figura 4.1. A comparação entre as distribuições foi realizada tomando-se como base a variação do fluxo de massa do íon brometo, considerado conservativo nas águas subterrâneas, uma vez que este está sujeito somente aos processos de dissolução e transporte, enquanto o etanol e os compostos BTEX estão sujeitos também ao processo de biodegradação.

O gráfico da variação do fluxo de massa mostra que no período de 1 a 10 meses após o derramamento, ocorreu a transferência da massa do brometo da região da fonte de

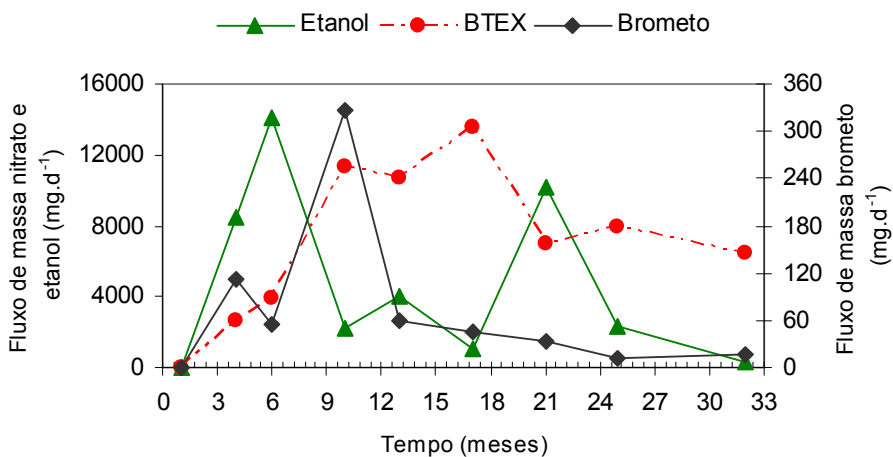


contaminação para a região à jusante da fonte, provocando o aumento em seu fluxo de massa, que atingiu o valor máximo de  $325,5 \text{ mg.d}^{-1}$ , 10 meses após o derramamento. A diminuição contínua no fluxo de massa do brometo, após 10 meses, indica seu transporte à jusante da região da fonte de contaminação.

**Tabela 4.1** – Resultados da estimativa do fluxo de massa dos BTEX, etanol e brometo.

Tempo (meses)	Etanol ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	Benzeno ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	Tolueno ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	Etilbenzeno ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	m,p-Xilenos ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	o-Xileno ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	$\Sigma$ Xilenos ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	BTEX ( $\text{mg.d}^{-1}$ )	Brometo ( $\text{mg.d}^{-1}$ )
1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3
4	8529,3	23,8	24,6	2,4	4,0	4,1	8,1	58,9	112,5
6	14084,8	32,0	37,8	5,5	6,2	5,9	12,1	87,5	55,8
10	2201,2	98,1	108,7	9,7	19,9	19,3	39,2	255,6	325,5
13	4042,3	93,1	92,5	8,1	23,8	23,5	47,3	240,9	59,8
17	1056,7	102,1	140,9	10,6	26,9	25,9	52,8	306,3	44,8
21	10224,0	54,1	70,5	5,6	14,2	14,2	28,3	158,5	32,2
25	2370,4	70,3	71,7	6,1	15,8	14,4	30,1	178,1	13,1
32	304,9	45,8	58,6	7,3	16,1	18,5	34,7	146,4	17,2

A distribuição do fluxo de massa do etanol (Figura 4.19) mostrou que inicialmente o etanol se comportou de maneira semelhante ao brometo, onde o processo de dissolução da fonte para a água subterrânea ocorreu como um único pulso. No entanto, devido ao processo de biodegradação, na região da fonte, a diminuição do fluxo de massa do etanol foi observada já aos 6 meses, provocando a antecipação do pico de fluxo do etanol em relação ao do brometo. O pico máximo do fluxo de massa de etanol foi  $14084,8 \text{ mg.d}^{-1}$ .



**Figura 4.19** – Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e brometo, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

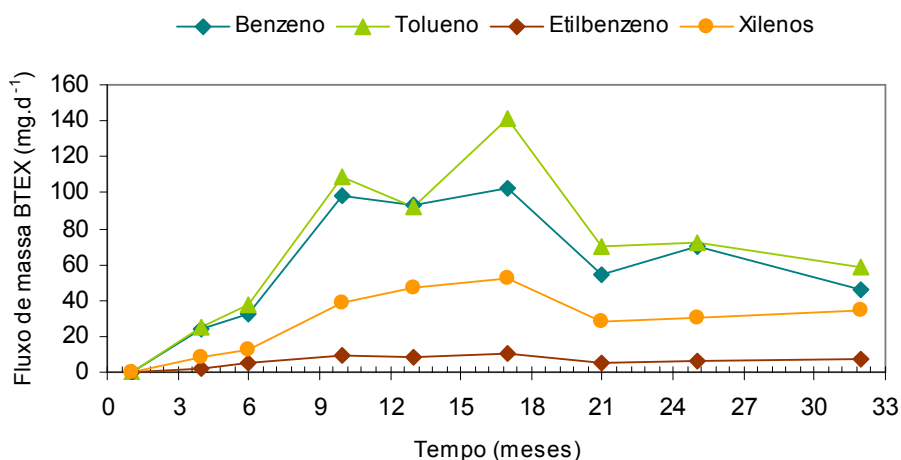
O aumento do fluxo de massa do etanol observado aos 21 meses, indica que a variação do fluxo de massa do etanol na região da fonte de contaminação pode ter sido afetada, pelas

modificações no processo de bioestimulação, o que poderá ser melhor avaliado na comparação entre a distribuição do fluxo de massa do etanol com o nitrato. Além disso, a variação no fluxo de massa do etanol aos 21 meses, poderia também ter sido influenciada pela distribuição da precipitação no período. Em períodos de elevada precipitação, verifica-se a tendência de diluição das concentrações dos compostos na água subterrânea, por outro lado, em períodos de baixa precipitação, os compostos são concentrados em um volume menor de água. No experimento de bioestimulação, por meio da distribuição da precipitação mensal na região (Figura 3.2), não foi possível observar relação entre precipitação e o aumento no fluxo de massa do etanol aos 21 meses. Caso a precipitação tivesse influenciado no comportamento do fluxo de massa do etanol, seria esperado que o brometo também apresentasse variação em sua distribuição no mesmo período, uma vez que o mesmo está sujeito às variações naturais do meio. Aos 32 meses, o fluxo de massa do etanol foi de somente  $304,9 \text{ mg.d}^{-1}$  (Tabela 4.1).

No caso dos compostos BTEX, a dissolução aconteceu como um processo contínuo, uma vez que os hidrocarbonetos monoaromáticos são compostos mais hidrofóbicos e sua transferência de massa da fonte para a água é mais lenta que a do íon brometo, o que explica seu pico de fluxo de massa ter ocorrido após o pico do brometo (Figura 4.19). No período de 1 a 17 meses, a dissolução e transporte dos compostos BTEX eram os processos predominantes na região da fonte de contaminação e o maior valor do fluxo de massa dos compostos BTEX ( $306,3 \text{ mg.d}^{-1}$ ) foi observado 17 meses após o derramamento de combustível. No período entre 17 e 32 meses, o fluxo de massa dos compostos BTEX diminuiu para  $146,4 \text{ mg.d}^{-1}$ , indicando a predominância do processo de biodegradação em relação ao processo de dissolução, uma vez que na medida em que a biodegradação aumenta o fluxo de massa tende a diminuir.

A variação individual do fluxo de massa por composto monoaromático (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) é mostrada na Figura 4.20, onde se observou que todos os compostos apresentaram o seu maior pico aos 17 meses, sendo que o tolueno foi o único que apresentou uma leve redução de fluxo de massa entre 10 e 13 meses. A partir dos 17 meses, constatou-se redução no fluxo de massa para todos os compostos, prevalecendo assim o processo de biodegradação ao de transferência para o meio. Os compostos que apresentaram os maiores valores de fluxo de massa foram o tolueno ( $140,8 \text{ mg.d}^{-1}$ ) e o benzeno ( $102,1 \text{ mg.d}^{-1}$ ) dentre os compostos BTEX aos 17 meses do derramamento (Tabela 4.1). No mesmo período, o etilbenzeno e os xilenos apresentaram valores máximos de fluxo de massa de  $10,6$  e  $52,8 \text{ mg.d}^{-1}$ , respectivamente. O comportamento do tolueno e do benzeno em relação aos

demais está relacionado com a concentração de equilíbrio (Lei de Raoult) destes compostos, discutido anteriormente no item 4.1.2.



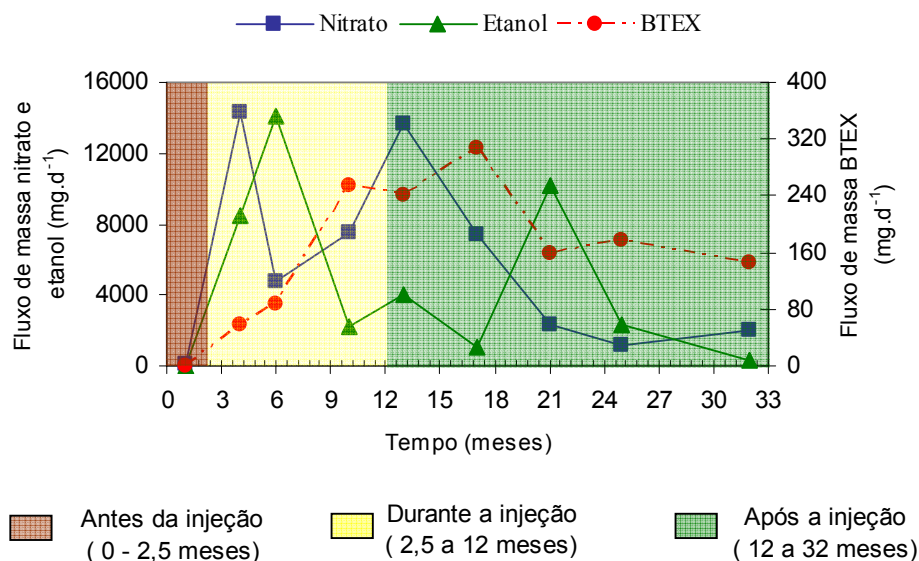
**Figura 4.20** – Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX separadamente, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

O efeito da utilização do nitrato sobre a biodegradação dos compostos BTEX e do etanol foi avaliado por meio da comparação da distribuição do fluxo de massa do receptor de elétrons (nitrato) e dos doadores de elétrons (BTEX e etanol) em todo o período (Figura 4.21). A análise da variação do fluxo de massa do nitrato (receptor de elétrons) e doadores de elétrons foi dividida em três períodos: período antes da injeção (entre 0 e 2,5 meses), período de injeção (entre 2,5 e 12 meses) e após a injeção, de 12 a 32 meses. Durante o período de injeção foi verificada uma redução significativa do fluxo de massa do nitrato (receptor de elétrons), aos 5 meses. Dado que a injeção de nitrato foi contínua nesse período, a diminuição no fluxo de massa correspondeu à sua utilização para os processos de biodegradação dos constituintes da gasolina.

A fim de verificar quais os doadores de elétrons (etanol e/ou BTEX) que utilizaram o nitrato como receptor de elétrons durante o período de injeção, as curvas dos doadores de elétrons foram relacionadas com a curva de variação de nitrato. Relacionando-se as curvas dos doadores de elétrons (etanol e compostos BTEX) com a curva de variação de nitrato, verifica-se que o etanol foi o doador de elétrons que utilizou predominantemente o nitrato como receptor de elétrons. Isto pode ser justificado pela curva de variação de fluxo de massa do etanol que apresentou uma queda significativa entre 6 e 9 meses, enquanto os demais doadores de elétrons (compostos BTEX) apresentaram um aumento do fluxo nesse período.

No período após a injeção (12 a 32 meses), portanto, sem adição de nitrato ao meio, o fluxo de massa do nitrato diminuiu continuamente, conforme pode ser constatado na Figura

4.21. A grande diminuição do fluxo de massa do nitrato na região da fonte (entre 13 e 25 meses) foi o responsável pelo novo aumento na dissolução do etanol para o meio aos 21 meses, provocando as variações observadas no fluxo de massa do etanol.



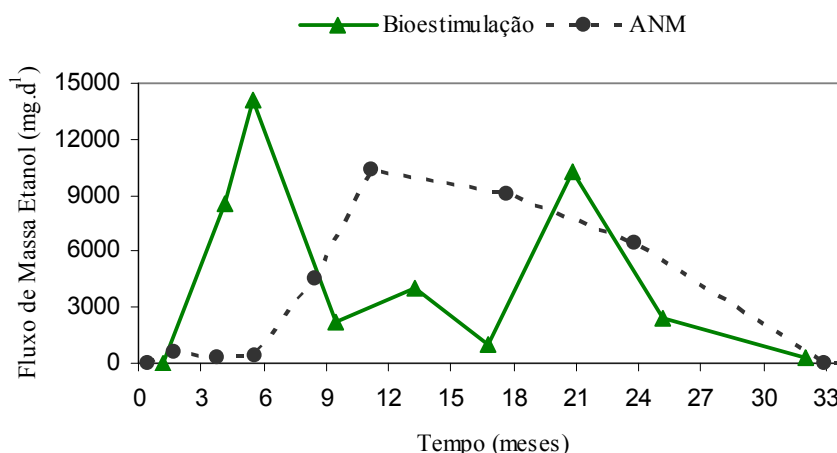
**Figura 4.21** – Comparação entre a variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e nitrato no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

O decaimento contínuo do fluxo de massa do nitrato entre 12 e 32 meses é justificado tanto pelo final da injeção como pela sua utilização pelos doadores de elétrons, o que poderá ser comprovado tanto pelo cálculo da massa total presente no meio monitorado (item 4.3), como também pela distribuição espacial (item 4.5). O último período (12 a 32 meses) é diferenciado do período de injeção (2,5 a 12 meses) pela redução de fluxo de massa dos compostos BTEX a partir dos 17 meses. Assim, no último período, a redução do fluxo de massa do nitrato na região da fonte de contaminação se deveu também à utilização do nitrato para biodegradação dos compostos BTEX, além daquela do etanol. Portanto, a redução no fluxo de massa na fonte, no período de injeção, ocorreu devido a biodegradação do etanol. A redução no fluxo de massa dos compostos BTEX se deu somente após o período de injeção e demonstra claramente a utilização preferencial do nitrato para a biodegradação do etanol em relação aos compostos BTEX.

A diminuição no fluxo de massa na fonte dos compostos BTEX na bioestimulação com nitrato a partir dos 17 meses é relevante quando comparada com os resultados de fluxo de massa obtidos por Schneider et al. (2005) durante experimento com Atenuação Natural Monitorada (ANM) em área impactada com gasolina brasileira. No trabalho de Schneider et

al. (2005), a diminuição no fluxo de massa dos compostos BTEX foi observada somente após 33 meses do derramamento de gasolina, depois do esgotamento do etanol na água subterrânea. A diminuição do fluxo de massa do etanol durante a bioestimulação também foi antecipada comparativamente a ANM, pois enquanto na bioestimulação o fluxo de massa do etanol começou a diminuir aos 6 meses, no estudo com ANM ocorreu diminuição somente a partir dos 11 meses (SCHNEIDER et al.,2005). Quanto mais rápida for a diminuição no fluxo de massa de um composto na região da fonte de contaminação, mais cedo ocorrerá a biodegradação deste composto e menor será sua contribuição para a formação de plumas de contaminação, diminuindo, conseqüentemente, os riscos associados a receptores à jusante de uma fonte em potencial.

Em relação ao etanol, a comparação entre a distribuição do fluxo de massa durante a bioestimulação e a ANM (Figura 4.22) evidenciou mais uma vez a influência da injeção de nitrato na distribuição do fluxo de massa do etanol. A injeção de nitrato antecipou a diminuição no fluxo de massa do etanol relativamente a ANM em 5 meses. Como já discutido acima, a suspensão da injeção de nitrato aos 12 meses favoreceu o novo aumento no fluxo de massa do etanol aos 21 meses e o seu esgotamento aproximadamente no mesmo período da ANM. Por meio da comparação entre as distribuições (ANM e bioestimulação) podemos afirmar que caso a injeção de nitrato tivesse sido mantida, a diminuição no fluxo de massa do etanol teria sido constante e completa em período de tempo inferior ao da ANM (33 meses).

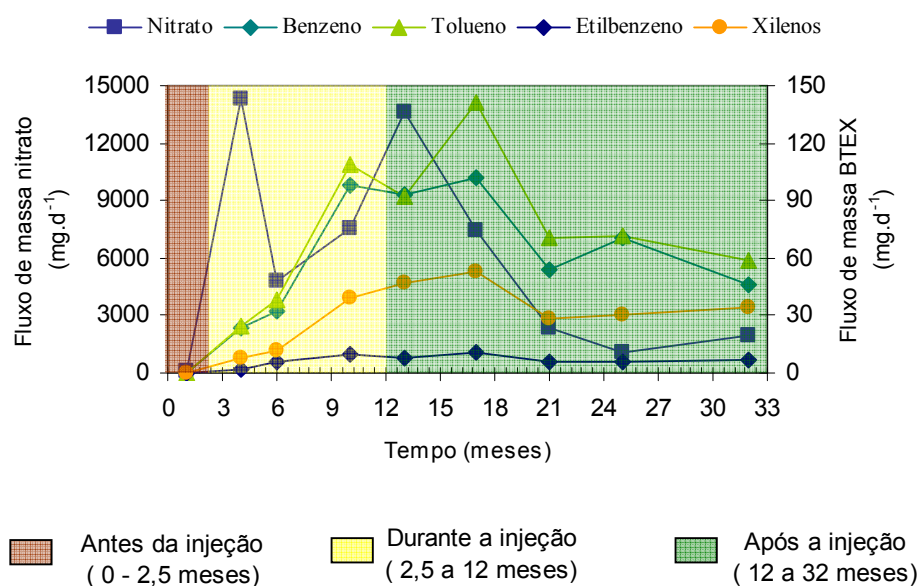


**Figura 4.22** – Comparação entre a variação do fluxo de massa do etanol durante a bioestimulação e a ANM, no período entre 1 e 33 meses.

A redução do fluxo de massa dos compostos BTEX foi verificada somente após 17 meses de monitoramento, isto é, após o período de injeção. Comparando-se a variação do

fluxo de massa de cada composto monoaromático, em separado, e aquela do nitrato (Figura 4.23) foi verificado que existem diferenças no comportamento do fluxo de massa dos compostos monoaromáticos. Durante o período de injeção, o tolueno e o benzeno apresentaram uma pequena redução entre 10 e 13 meses, período em que o fluxo de massa do nitrato indicava a grande disponibilidade do receptor de elétrons no meio. Somente a partir dos 17 meses é que foi observada a redução contínua do fluxo de massa para todos os compostos monoaromáticos, e a utilização do nitrato no processo de biodegradação.

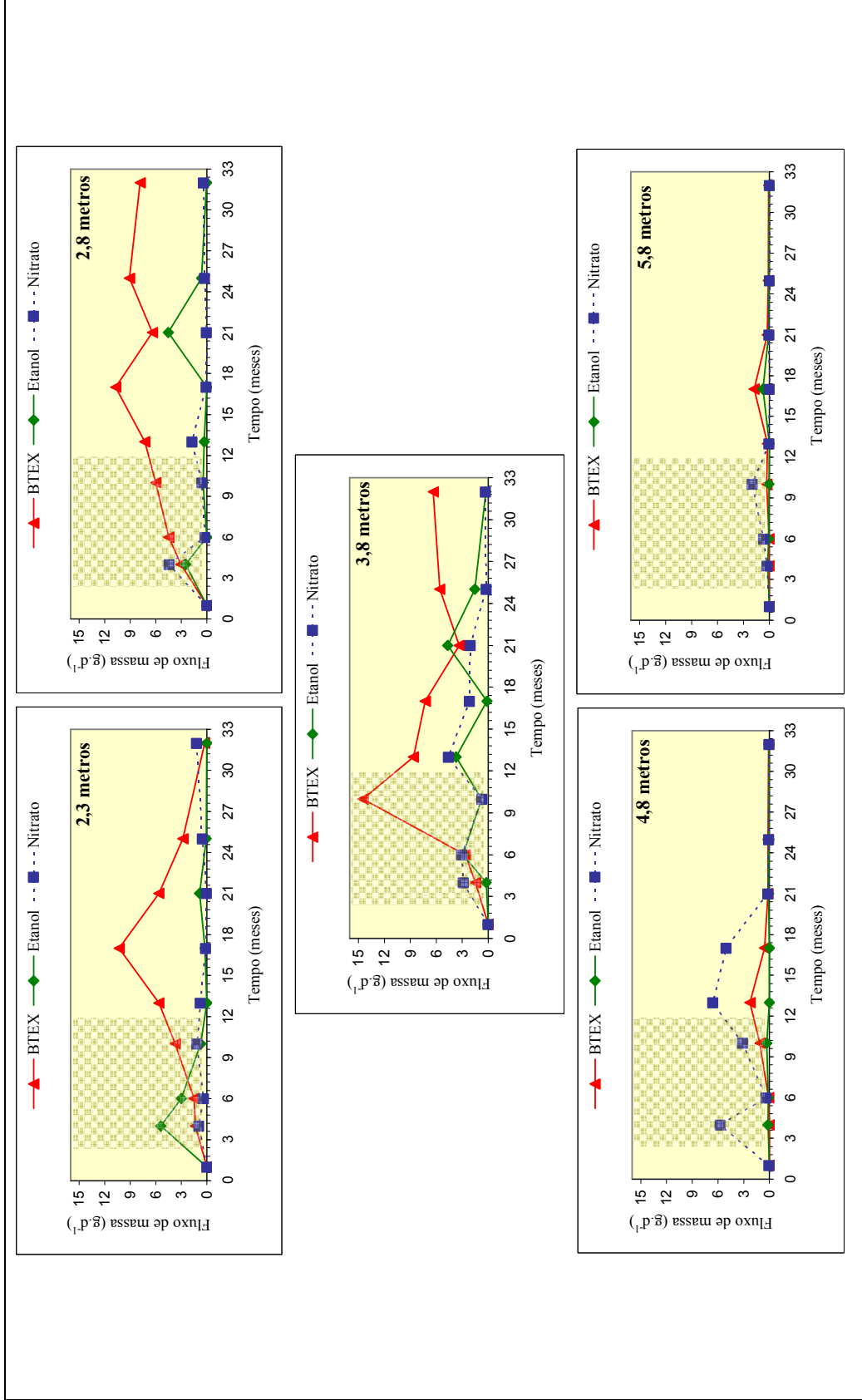
Considerou-se também importante avaliar, por meio do fluxo de massa, o efeito da bioestimulação em relação à profundidade de injeção, uma vez que a massa de nitrato injetada foi diferenciada por nível, conforme está destacado na Tabela 3.8. A avaliação do fluxo de massa por profundidade (2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8 metros) revelou que os maiores valores de fluxo de massa dos compostos BTEX e etanol se localizaram nas profundidades 2,3; 2,8 e 3,8 metros, onde foram injetadas maiores quantidades de nitrato comparativamente aos níveis 4,8m e 5,8m (Figura 4.24). Durante o período de injeção, compreendido entre 2,5 e 12 meses, representado na Figura 4.24 como a área hachurada, o maior consumo de nitrato ocorreu na profundidade de 2,3 metros, onde o etanol foi o principal doador de elétrons. Este consumo foi evidenciado pelo baixo fluxo de massa de nitrato nesse período no nível 2,3 metros quando comparado com os demais níveis.



**Figura 4.23** – Comparação entre a variação do fluxo de massa dos BTEX e do nitrato no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

A biodegradação dos compostos BTEX, iniciou-se aos 17 meses dada a diminuição do fluxo de massa total (somatório de todos os níveis) destes compostos. Porém, diferenças no processo de biodegradação foram observadas por meio da análise por nível (Figura 4.24). Todos os níveis, com exceção do nível 3,8 metros apresentaram diminuição do fluxo de massa aos 17 meses. Na profundidade de 3,8 metros, a biodegradação dos compostos BTEX, na região da fonte, iniciou-se a partir dos 10 meses. Possivelmente a ocorrência do início da biodegradação dos compostos BTEX na profundidade de 3,8 metros já aos 10 meses se deveu principalmente a dois motivos: a menor quantidade de etanol presente nesse nível, portanto a menor demanda de nitrato para o substrato preferencial, e, o fluxo de massa de compostos BTEX ainda relativamente alto, o qual demandou o nitrato para a biodegradação dos compostos monoaromáticos.

A influência da massa de nitrato injetado nas diferentes profundidades, na biodegradação dos compostos BTEX e etanol será ainda avaliada utilizando-se a massa dissolvida (item 4.3) e a distribuição espacial (item 4.5).



**Figura 4.24** – Variação do fluxo de massa dos compostos BTEX, etanol e nitrato com a profundidade, no período entre 1 e 32 meses.



#### 4.2.2 – Efeito da bioestimulação com injeção de nitrato no fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos

Na biodegradação aeróbica, o oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons utilizado. Dentre os receptores de elétrons presentes no meio que favorecem a biodegradação anaeróbia o nitrato é o mais favorecido termodinamicamente. Os receptores de elétrons anaeróbios são utilizados na seguinte ordem: nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), manganês (Mn - IV), íon ferro (Fe - III) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Neste trabalho não foram considerados os processo de redução do sulfato e do manganês devido a suas baixas concentrações na água subterrânea. Os resultados da determinação do fluxo de massa dos principais receptores de elétrons e subprodutos metabólicos no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina são apresentados na Tabela 4.2. Devido a problemas com o analisador de águas (*Flow Cell*), não foi possível medir o oxigênio dissolvido aos 4 meses do derramamento.

**Tabela 4.2** - Estimativa do fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante experimento de bioestimulação.

Tempo (meses)	Oxigênio ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ )	Nitrato ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ )	Ferro ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ )	Acetato ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ )	Metano ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1}$ )
1	195,5	56,4	17,5	21,5	0,8
4	-	14273,9	203,2	303,6	290,3
6	216,5	4772,0	39,1	1744,9	254,3
10	178,7	7535,3	165,9	2947,4	315,6
13	89,2	13669,0	84,9	29,6	137,4
17	118,3	7415,2	100,4	214,5	63,0
21	121,6	2351,3	32,0	122,5	157,6
25	116,0	1121,3	12,3	60,7	0,8

A avaliação da influência da bioestimulação com injeção de nitrato no fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos foi realizada por meio da comparação entre a variação do fluxo de massa na bioestimulação e na atenuação natural monitorada - ANM (Figura 4.25). Por meio desta comparação foi possível evidenciar a predominância do processo de desnitrificação na região da fonte de contaminação em relação aos demais processos anaeróbios. Para o oxigênio dissolvido (OD), foram observadas diferenças significativas entre a distribuição do fluxo de massa durante a ANM e a bioestimulação (Figura 4.25A). Na ANM, verificou-se uma alternância entre a utilização e a recuperação do oxigênio dissolvido no meio entre 0 a 3 meses, 3 a 8 meses e 8 a 11 meses. A partir de 18 meses, verificou-se uma diminuição no fluxo de massa contínua até 33 meses. Pode-se assumir que na ANM a predominância da respiração aeróbia na fonte se deu principalmente

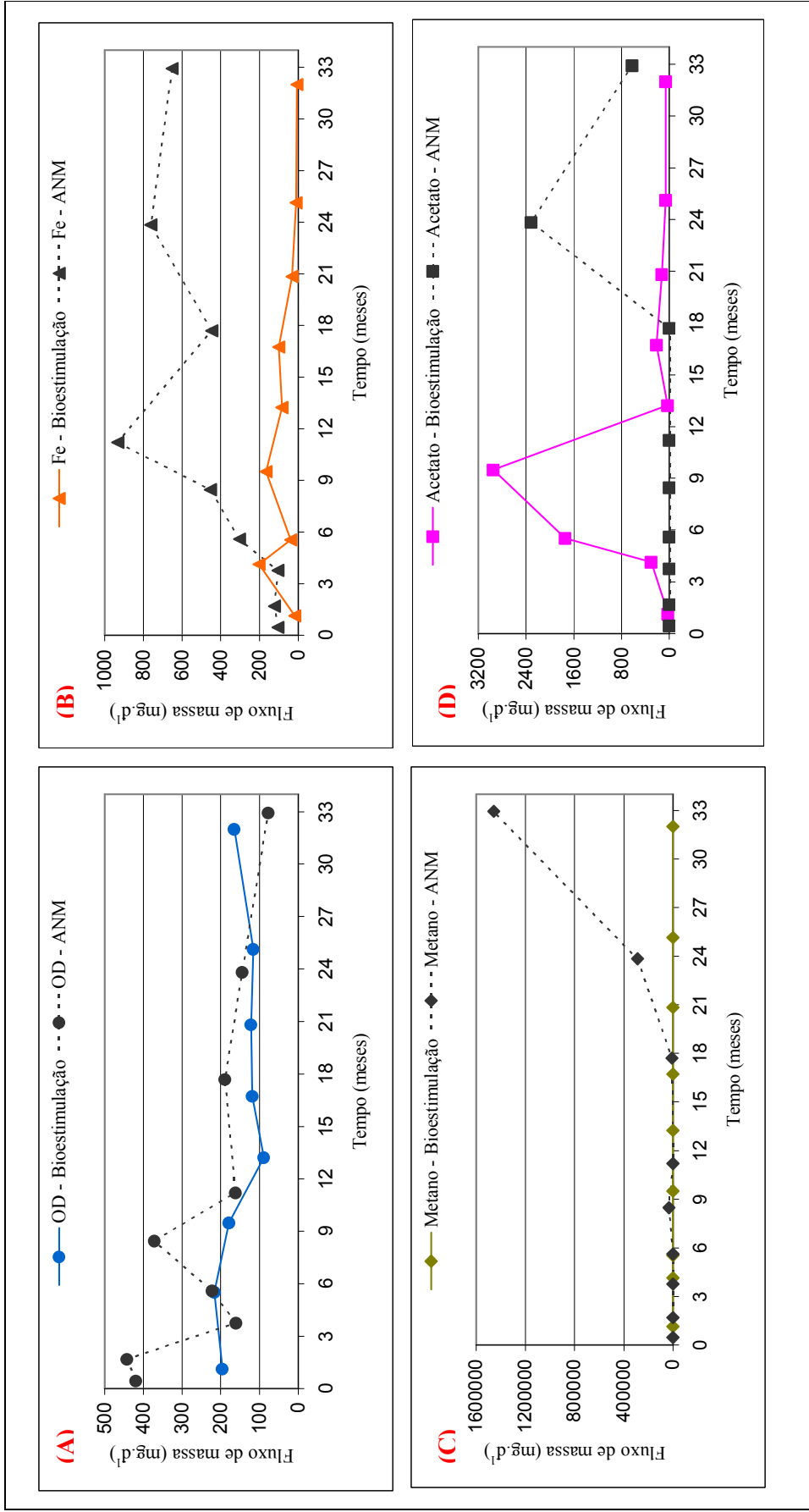
entre 0 e 11 meses. Na bioestimulação, a predominância da respiração aeróbia foi evidente somente no período entre 6 e 13 meses, quando o fluxo de massa do OD diminuiu, no entanto, no período entre 13 e 32 meses o fluxo de massa aumentou, indicando aumento na concentração de OD. As diferenças entre o comportamento do fluxo de massa de OD na ANM e na bioestimulação foram devidas ao efeito da maior aeração das águas subterrâneas durante a bioestimulação e à menor demanda de OD, devido à injeção de nitrato. O aumento na aeração se deve ao fato de que a velocidade da água subterrânea na bioestimulação (5,2 a 6,2 m/a) é quase o dobro da velocidade na ANM (2,8 m/a). A maior aeração favoreceu o aumento no fluxo de massa do OD durante a bioestimulação a partir dos 13 meses, quando então a entrada de OD no sistema foi maior que o seu consumo no processo de degradação. Devido a presença de nitrato no meio, a alternância observada na ANM entre utilização e recuperação no meio, só terá lugar na bioestimulação aos 13 meses, após o final da injeção de nitrato, e, portanto, com a maior demanda de doadores de elétrons. A maior disponibilidade do nitrato na região da fonte como receptor de elétrons alternativo também influenciou na demanda de OD naquela região.

Por meio da comparação entre as distribuições de fluxo de massa do ferro (II), na ANM e na bioestimulação, foi evidente a maior importância do processo de ferro-redução na ANM relativamente a bioestimulação (Figura 4.25B). Enquanto na ANM o fluxo de massa do ferro (II) alcançou o máximo de  $932 \text{ mg.d}^{-1}$  (11 meses), na bioestimulação o fluxo de massa máximo do ferro (II) foi de apenas  $203 \text{ mg.d}^{-1}$  (4 meses). No último monitoramento da bioestimulação, o fluxo de massa do ferro (II) diminuiu para  $7 \text{ mg.d}^{-1}$  (32 meses), enquanto na ANM, em período de tempo equivalente, este ainda era de  $652 \text{ mg.d}^{-1}$  (33 meses). A injeção na região da fonte de contaminação de um receptor anaeróbio termodinamicamente mais favorável, como o nitrato, afetou a distribuição do fluxo de massa do ferro (II) e conseqüentemente o processo de ferro-redução na água subterrânea.

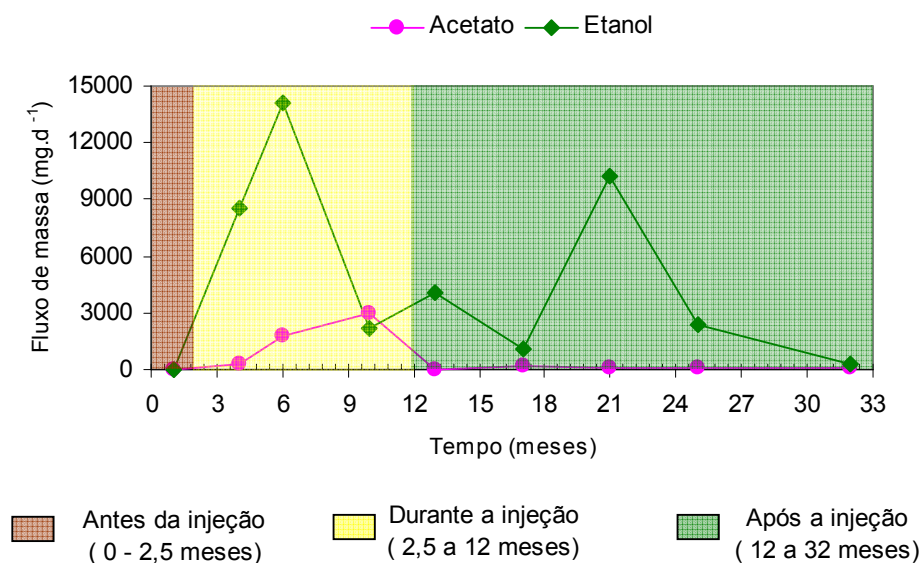
O efeito da injeção de nitrato na região da fonte de contaminação sobre a distribuição do fluxo de massa do metano também foi evidenciado por meio da comparação entre os resultados da ANM e da bioestimulação (Figura 4.25C). Na ANM, produção significativa de metano na região da fonte ocorreu a partir dos 24 meses ( $287 \text{ g.d}^{-1}$ ), atingindo seu pico aos 33 meses ( $1456,7 \text{ g.d}^{-1}$ ). Na bioestimulação, a produção de metano na região da fonte foi insignificante quando comparada com a ANM. O fluxo de massa máximo do metano durante a bioestimulação foi de apenas  $316 \text{ mg.d}^{-1}$  (10 meses). A menor produção de metano durante a bioestimulação foi devido à elevada disponibilidade do nitrato como receptor de elétrons na região da fonte. Uma vez que a metanogênese é o processo de biodegradação menos favorável

no ambiente, a produção de metano somente será favorecida nas regiões onde todos os outros processos (respiração aeróbia, desnitrificação, ferro-redução, sulfato-redução) não ocorrerem de forma predominante.

De acordo com a variação do fluxo de massa do acetato (Figura 4.25D), subproduto da biodegradação do etanol (processo predominante) e dos compostos BTEX (ocorrendo em pequena escala), o valor máximo do fluxo de massa do acetato ( $2900 \text{ mg.d}^{-1}$ ) na bioestimulação foi muito próximo ao valor máximo observado durante o experimento com ANM ( $2300 \text{ mg.d}^{-1}$ ). No entanto, o tempo em que os valores máximos do fluxo de massa do acetato foram observados nos dois experimentos foi diferente. Enquanto na ANM o fluxo de massa máximo de acetato ocorreu somente aos 24 meses, na bioestimulação este ocorreu aos 10 meses do derramamento, uma vez que a bioestimulação com injeção de nitrato antecipou a ocorrência da biodegradação do etanol, na região da fonte de contaminação, comparativamente a ANM. A desnitrificação, utilizando o etanol como principal fonte de carbono, favorece a produção de acetato no meio (CHEN et al., 2008). Fica evidente na Figura 4.26 que a produção de acetato na região da fonte de contaminação ocorreu preponderantemente ainda durante o período de bioestimulação, quando o etanol foi o principal composto a sofrer biodegradação.



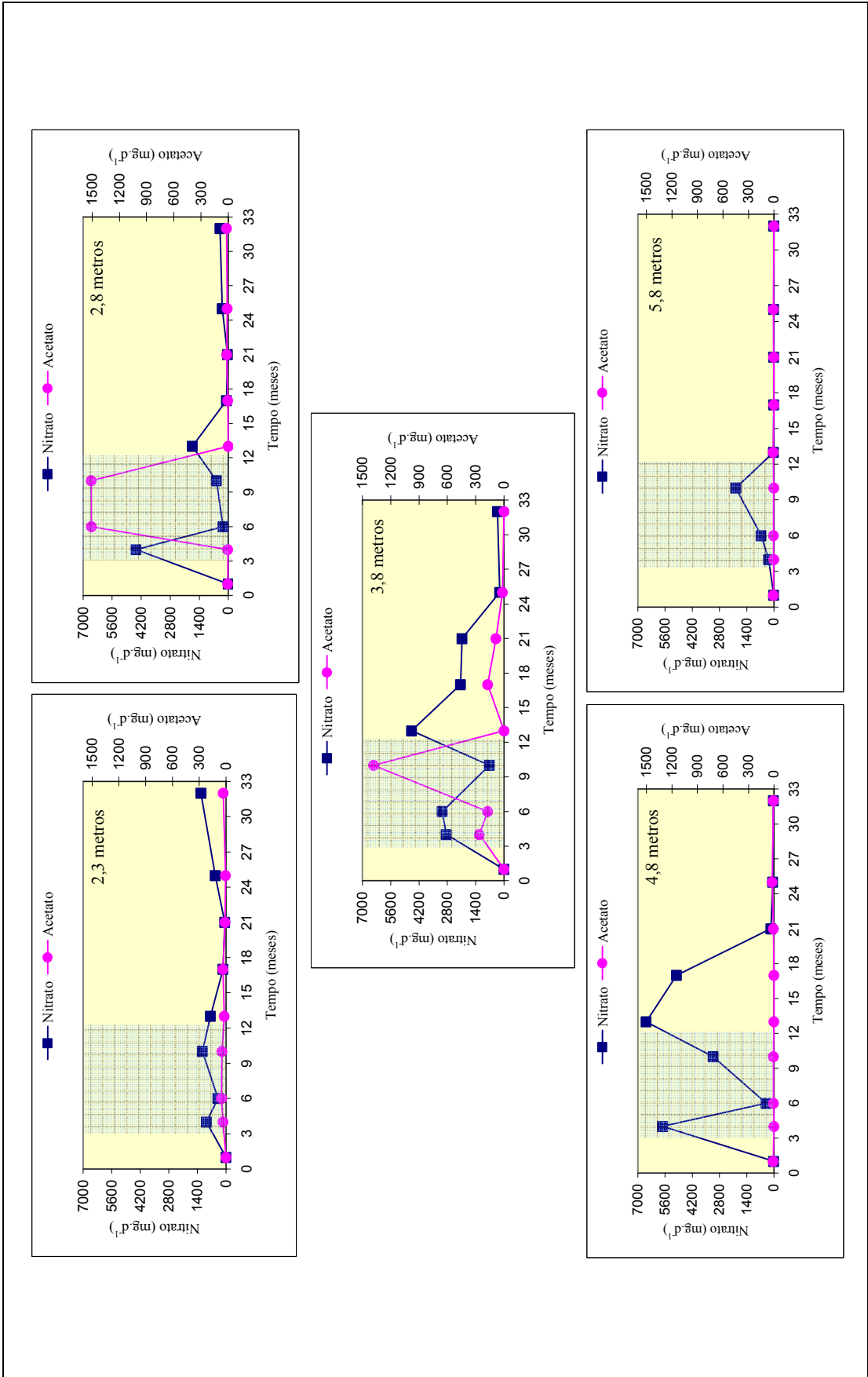
**Figura 4.25** – Comparação entre a variação do fluxo de massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na bioestímulo e na ANM.



**Figura 4.26** – Variação do fluxo de massa do etanol e do acetato no período de 1 a 32 meses na região da fonte de contaminação.

A tecnologia da bioestimulação exige a escolha do momento mais adequado para o encerramento do processo de injeção do receptor de elétrons. Nesse estudo, para a suspensão da injeção de nitrato na região da fonte de contaminação aos 12 meses, tomou-se como parâmetro a diminuição no fluxo de massa do etanol, uma vez que o mesmo era o substrato preferencial, ou seja, o principal doador de elétrons sob condições desnitrificantes. Apesar do fluxo de massa do etanol ter diminuído entre 6 e 10 meses, e esse fato ter justificado a suspensão da injeção, constatou-se nova elevação do fluxo aos 13 meses e um novo pico aos 21 meses, indicando que a escolha não foi a mais adequada. Assim, abaixo, são estudadas duas alternativas para acompanhamento do processo de injeção, além do etanol, a fim de contribuir na definição do momento ótimo da suspensão da injeção. Uma das opções é o acetato, principal subproduto da biodegradação do etanol, surge como um parâmetro alternativo para a avaliação do momento ideal para a interrupção do procedimento de injeção. Pela análise do fluxo de massa total do acetato (Figura 4.26), ele se encontrava em ascensão entre 4 e 10 meses, ainda que aos 12 meses ele fosse praticamente nulo. Como a injeção de nitrato foi diferenciada por nível, procedeu-se a uma análise mais detalhada por nível a fim de verificar se a análise do fluxo de massa do acetato por nível também coincide com aquela do fluxo de massa total (Figura 4.27). De acordo com a análise da distribuição do acetato comparativamente com a do nitrato por profundidade (2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8 metros), considerando-se o período de injeção, entre 2,5 e 12 meses, percebe-se que o fluxo de massa do acetato para o primeiro nível (2,3 m) e para os dois últimos níveis foi praticamente nulo,

não sendo estes relevantes para a tomada de decisão da suspensão da injeção. Para os níveis 2,8 e 3,8 metros, o fluxo de massa do acetato estava em ascensão entre 4 e 10 meses, ainda que aos 13 meses após a suspensão ele fosse aproximadamente nulo nos dois níveis, o que poderia sugerir a suspensão da injeção. O comportamento do fluxo de massa do acetato por profundidade confirmou o comportamento do fluxo de massa total, isto é, ele estava em ascensão entre 4 e 10 meses. Esse comportamento foi o oposto do observado para o fluxo de massa do etanol, que se encontrava em declínio nesse período. No entanto, uma vez que durante o processo de desnitrificação as bactérias podem também utilizar o nitrato após o etanol como fonte de carbono, a utilização do fluxo de massa do acetato, como parâmetro na tomada de decisão para a suspensão da injeção de nitrato, não seria a escolha mais adequada. Outro parâmetro que se mostrou mais adequado para a tomada de decisão foi a diminuição no fluxo de massa dos compostos mais recalcitrantes. No caso de derramamentos de gasolina com etanol, o parâmetro para a suspensão da injeção do receptor de elétrons deve ser a diminuição no fluxo de massa dos compostos BTEX, uma vez que a biodegradação destes compostos somente é observada após o esgotamento do substrato preferencial, no caso, o etanol (Nunes & Corseuil, 2007). Observando-se a Figura 4.21, onde foi realizada a comparação entre os fluxos de massa do etanol, nitrato e compostos BTEX, verificou-se que no período entre 1 e 12 meses, o fluxo de massa dos compostos BTEX exigia ainda a continuidade da injeção, uma vez que seu fluxo de massa ainda estava em ascensão. Em derramamentos de gasolina quando o etanol está presente, a diminuição do fluxo de massa dos BTEX indica não somente a predominância do processo de biodegradação sobre o processo de transferência de massa, mas também indicativo de grande redução nas concentrações de etanol no meio, uma vez que o álcool é degradado preferencialmente. Assim, o fluxo de massa dos compostos BTEX foi considerado um parâmetro importante na tomada de decisão da suspensão da injeção, em sistemas de remediação com nitrato, já que se o mesmo tivesse sido levado em consideração, não seria aconselhada a suspensão da injeção de nitrato aos 12 meses, o que poderia evitar os posteriores picos de etanol aos 13 e, principalmente, aos 21 meses.



**Figura 4.27** – Variação do fluxo de massa do nitrato e do acetato por profundidade na região da fonte de contaminação.

### 4.3 – DETERMINAÇÃO DA MASSA DISSOLVIDA

A estimativa da massa total dissolvida dos compostos BTEX e etanol (realizada por meio da interpolação de dados) é uma metodologia independente das variáveis hidrodinâmicas, tais como a velocidade do fluxo da água subterrânea e condutividade hidráulica. A interpolação de dados permite utilizar um grande número de pontos monitorados e também pode ser um instrumento para avaliação dos processos de decaimento de massa dos contaminantes, assim como do processo de biodegradação ao longo do tempo em toda a área monitorada. A escolha do método mínima curvatura foi justificada pelo menor erro médio quadrático (RMSE) apresentado por esse método dentre os dois métodos estudados: inverso da distância ponderada e mínima curvatura. O resultado completo da avaliação das interpolações para a escolha do melhor método de interpolação para o cálculo da estimativa da massa é mostrado no Apêndice D. A média do erro médio quadrático para cada composto nas cinco profundidades é mostrada na Tabela 4.3. A mínima curvatura foi o método que apresentou os melhores resultados para todos os compostos, confirmando assim ser o método de interpolação mais indicado para o cálculo da massa dissolvida, como observado por Nunes & Corseuil (2007). O RMSE utilizando o método da mínima curvatura foi inferior ao RMSE para o IDP em 99% dos pontos analisados (Apêndice D). Em todos os períodos de tempo e profundidades analisadas, a média do RMSE foi menor quando se utilizou o método da mínima curvatura (Tabela 4.3)

**Tabela 4.3** – Avaliação dos métodos de interpolação para o cálculo da massa.

Composto	Média RMSE (4 meses)		Média RMSE (10 meses)		Média RMSE (17 meses)		Média RMSE (25 meses)		Média RMSE (32 meses)	
	MC	IDP	MC	IDP	MC	IDP	MC	IDP	MC	IDP
<b>Brometo</b>	0,08	0,27	0,13	0,42	0,28	0,49	0,30	0,23	0,09	0,26
<b>Etanol</b>	62,58	115,27	13,84	48,62	11,52	23,15	4,50	12,24	48,04	101,93
<b>Nitrato</b>	18,19	34,63	8,37	17,71	11,03	20,95	1,91	4,73	10,43	25,48
<b>Benzeno</b>	62,31	168,05	81,71	216,09	81,59	250,04	64,33	187,18	153,20	504,34
<b>Tolueno</b>	74,23	196,84	96,03	238,76	201,65	559,19	105,93	288,64	384,22	1187,42
<b>Etilbenzeno</b>	6,24	16,85	12,31	26,27	9,90	28,78	4,50	12,26	39,19	120,55
<b>Xilenos</b>	23,02	61,26	48,56	84,41	41,70	122,60	35,38	100,02	173,50	521,49

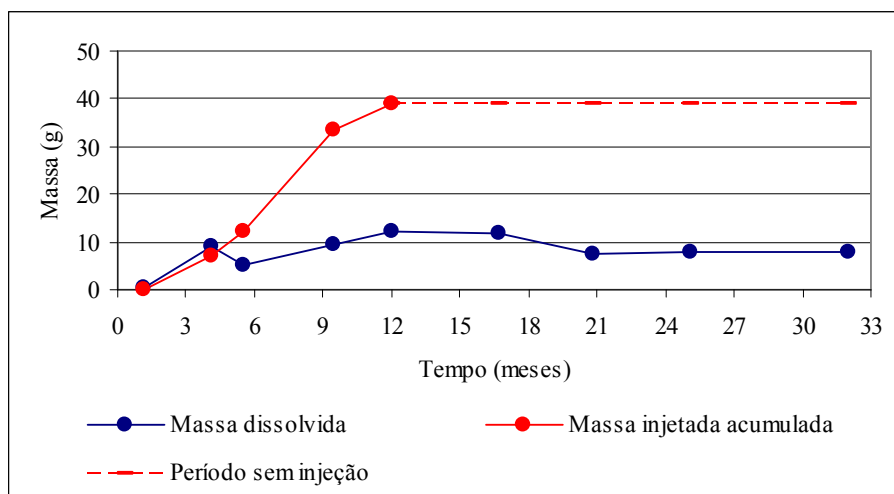
MC = Mínima Curvatura; IDP = Inverso da Distância Ponderada

#### 4.3.1 - Avaliação da Massa Dissolvida do Nitrato

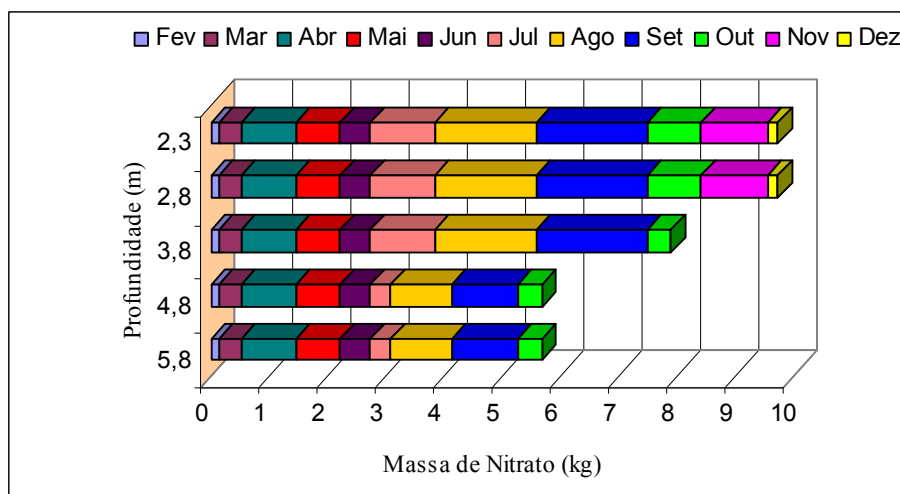
No período de injeção (2,5 a 12 meses) foram injetados 39 kg de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na área experimental. A Figura 4.28 mostra a distribuição da massa injetada acumulada e da massa de nitrato remanescente em campo no período entre 1 e 32 meses. Aos 32 meses, a massa de



nitrato presente no meio era de 7,8 kg, indicando um consumo de 31,2 kg de nitrato. A quantidade de nitrato injetada nos diferentes períodos de injeção é mostrada na Figura 4.29, onde se percebe a variação na massa de nitrato injetada por nível. Durante o período de injeção a maior massa de nitrato foi injetada nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (10,1 kg por nível), seguida do nível 3,8 metros onde foi injetado 8,4 kg. A menor quantidade de nitrato injetada (5,3 kg por nível) ocorreu nos níveis 4,8 e 5,8 metros, conforme mostra a Figura 4.29.



**Figura 4.28** – Variação da massa injetada e remanescente de nitrato durante a bioestimulação.



**Figura 4.29** – Distribuição da massa de nitrato injetada por mês com a profundidade.

### 4.3.2 – Efeito da Bioestimulação com Injeção de Nitrato na Distribuição da Massa dos Doadores de Elétrons

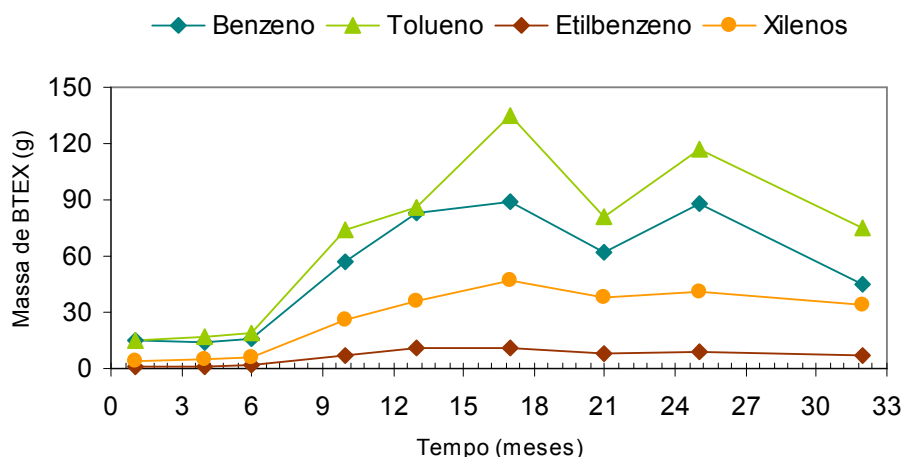
O aumento da massa dos contaminantes no meio monitorado está diretamente relacionado com a velocidade de transferência de massa da fonte para a água subterrânea e a biodegradação destes compostos no meio. Os resultados obtidos na estimativa da massa dissolvida para os doadores de elétrons, íon brometo e nitrato, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina, são apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** - Massa dissolvida dos doadores de elétrons, íon brometo e nitrato.

Tempo (meses)	Massa Dissolvida (g)							
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	BTEX total	Brometo	Nitrato	Etanol
1	15,3	15,2	1,2	4,3	35,9	40,0	289,7	4275,8
4	14,2	16,8	1,4	5,3	37,7	19,8	8960,4	14984,0
6	16,0	18,6	2,1	6,3	43,1	15,9	5278,3	7534,0
10	57,0	73,6	7,4	25,6	163,5	97,4	9460,5	8573,3
13	82,8	85,8	10,7	36,0	215,3	131,4	12351,9	6300,3
17	88,6	135,2	10,8	46,6	281,2	174,7	11664,0	10126,6
21	61,9	80,8	8,4	37,5	188,7	56,4	7652,6	9545,9
25	87,7	116,8	9,0	40,8	254,3	163,8	7889,8	7302,0
32	45,2	74,6	7,4	34,3	161,6	105,3	7857,0	1123,8

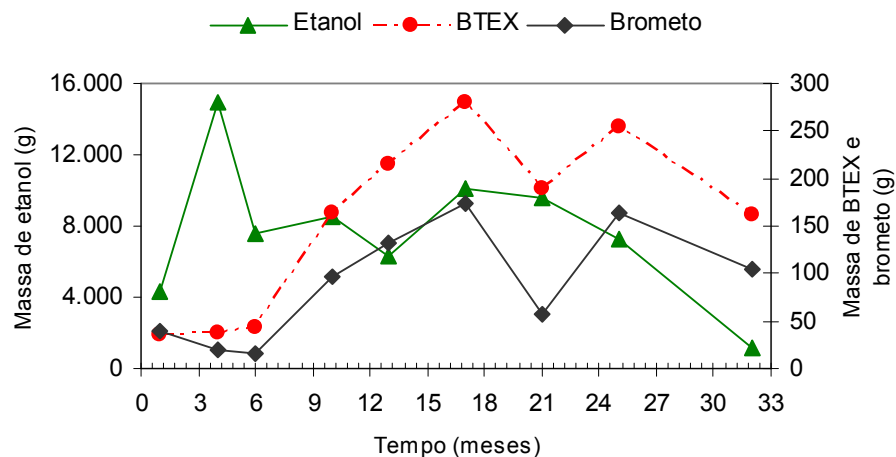
A transferência de massa dos compostos BTEX para a água subterrânea foi predominante até 17 meses após o derramamento de combustível (Figura 4.30), após esse período, o processo de biodegradação destes compostos passou a ser predominante. Como observado anteriormente, na análise estatística e no fluxo de massa, o tolueno é o hidrocarboneto monoaromático que apresentou a maior massa dissolvida. O pico de massa do tolueno, aos 17 meses, foi de 135,2 g, seguido do benzeno com 88,6 g, xilenos apresentando 46,6 g e etilbenzeno 10,8 g. A massa máxima total dos compostos BTEX (281,2 g) foi somente 4 % da massa total inicialmente presente no derramamento (6870,3 g), o que se deve a grande hidrofobicidade destes compostos, a qual provoca sua lenta solubilização nas águas subterrâneas.

Em experimento com Atenuação Natural Monitorada (ANM), a massa máxima interpolada de BTEX foi 8,5 % da massa total presente no derramamento (NUNES & CORSEUIL, 2007), superior ao dobro da massa biodisponível dos compostos BTEX nas águas subterrâneas daquela presente na bioestimulação. Essa diferença pode ser justificada como efeito positivo da bioestimulação, a qual contribuiu para a biodegradação dos compostos BTEX, diminuindo a massa disponível no meio.



**Figura 4.30** – Variação da massa dos compostos BTEX na água subterrânea, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

A comparação entre a variação da massa dissolvida dos compostos BTEX, etanol e do brometo é mostrada na Figura 4.31. Como citado anteriormente, o íon brometo é utilizado para avaliação do transporte dos compostos sujeitos à biodegradação. A massa máxima interpolada para o íon brometo (174,7 g) ocorreu aos 17 meses, da mesma maneira que a massa máxima dos compostos BTEX (281,2 g).

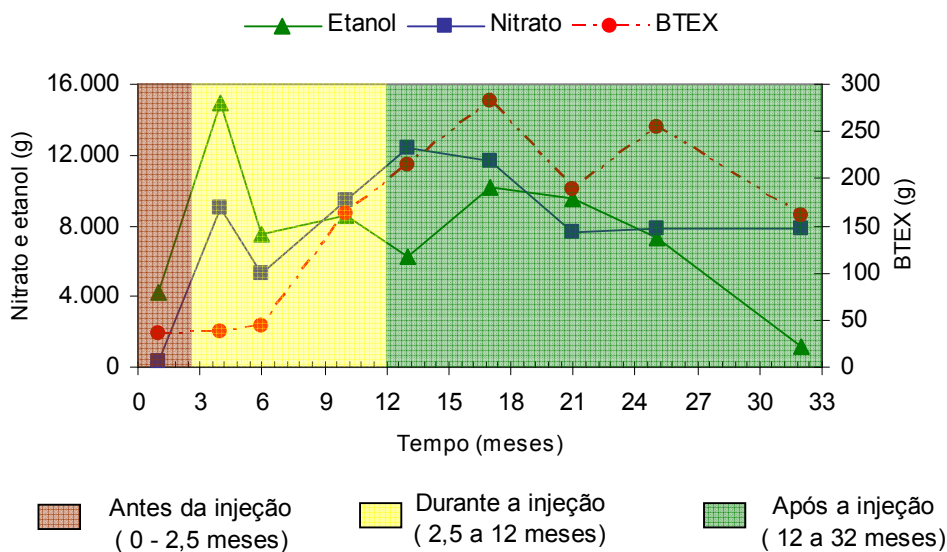


**Figura 4.31** – Variação da massa dos compostos BTEX, etanol e do brometo na água subterrânea, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

O pico de massa dos BTEX indicou que no período entre 1 e 17 meses, o processo de dissolução dos compostos BTEX era predominante sobre o processo de biodegradação destes compostos, ou seja, a transferência de massa da fonte para a água subterrânea. No caso do etanol, a massa máxima de 14,98 kg foi observada já aos 4 meses do derramamento. Devido à elevada solubilidade do etanol em água, a transferência de sua massa da fonte para a água

subterrânea tende a acontecer rapidamente. A diferença observada entre o pico de massa máximo de etanol aos 4 meses e a massa inicial presente no derramamento (19,80 kg), assim como as variações na distribuição da massa dissolvida ao longo do tempo (Figura 4.31), foram devidas principalmente ao processo de biodegradação do etanol, que ocorreu concomitantemente com a liberação do mesmo da fonte de contaminação para o meio.

A análise comparativa da distribuição da massa dissolvida dos compostos BTEX, etanol e do nitrato foi realizada considerando-se o período durante e após a injeção do receptor de elétrons, destacados em amarelo e verde, respectivamente, na Figura 4.32. O período sem injeção, destacado em marrom, apresenta as massas de etanol e compostos BTEX dissolvidas após 1 mês de liberação de gasolina no meio. A massa de etanol era aproximadamente de 4.000 g e de BTEX, inferior a 50g. O período de injeção (2,5 a 12 meses), a diminuição nas massas de etanol e nitrato entre 4 e 6 meses indicou a ocorrência de biodegradação preferencial do etanol e utilização do nitrato naquele período.



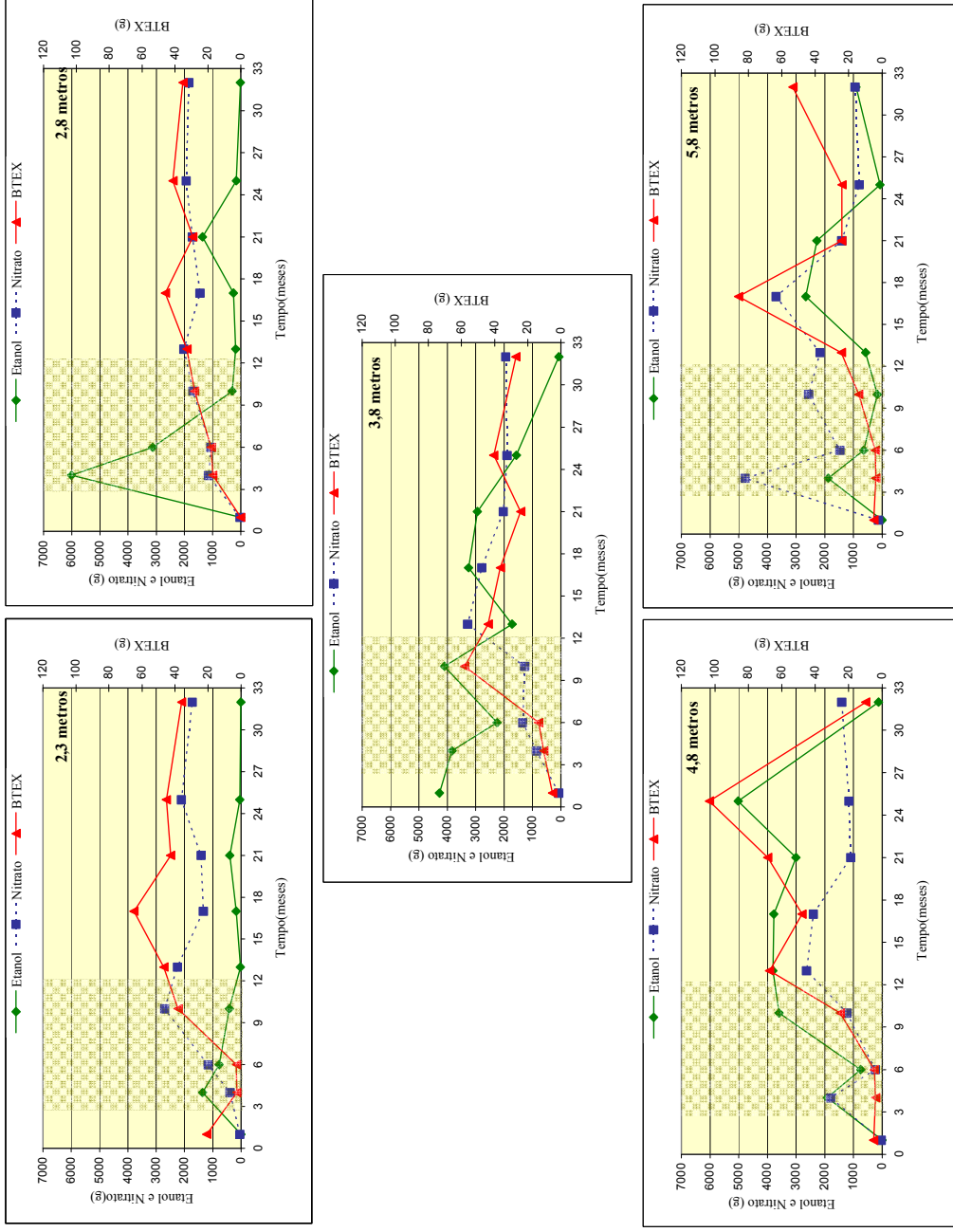
**Figura 4.32** – Variação da massa dos compostos BTEX, etanol e do nitrato na água subterrânea, no período de 1 a 25 meses após o derramamento de gasolina.

No período de injeção (2,5 a 12 meses), a massa dos compostos BTEX apresentou tendência de crescimento, evidenciando a predominância do processo de dissolução destes compostos na água subterrânea. Somente após o período de injeção (12 a 33 meses), observou-se a diminuição na massa dos compostos BTEX. A diminuição da massa do etanol começou durante o período de injeção e continuou após o período de injeção. Assim, no período após a injeção ocorreu a concomitância da biodegradação dos compostos BTEX e do etanol. Aos 32 meses, mais de 43 % da massa máxima dissolvida dos BTEX (281 g), ou seja,

da massa biodisponível já havia sido biodegradada na área experimental. Em relação ao etanol, sua massa aos 32 meses representava somente 7,5 % (1100 g) de sua massa máxima dissolvida (14980 g) aos 4 meses, indicando que mais de 93 % da massa de etanol já havia sido biodegradado. A massa de nitrato também diminuiu após 12 meses, principalmente devido a sua utilização no processo de biodegradação.

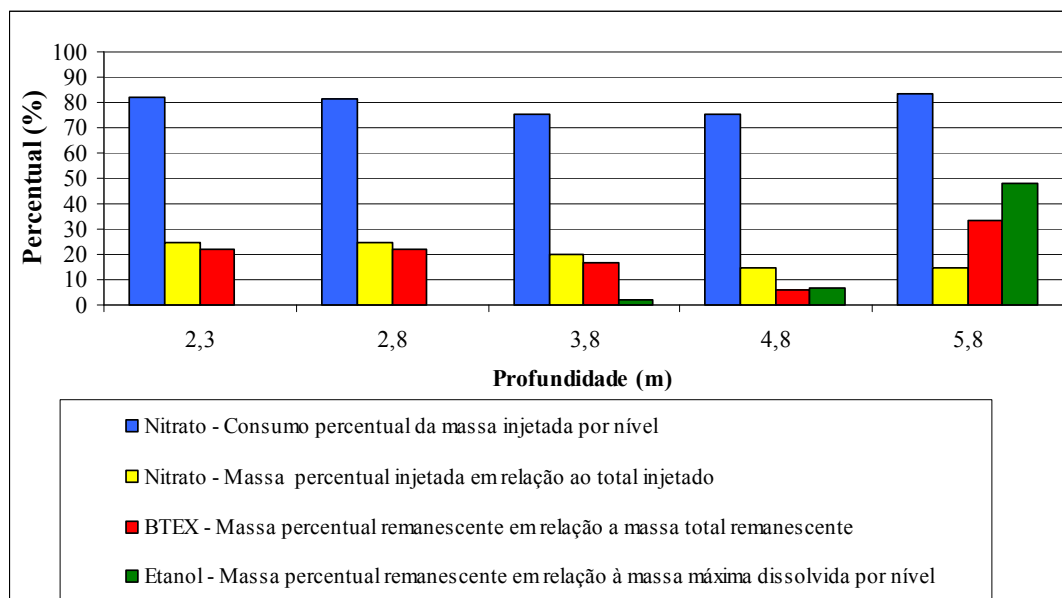
O efeito da bioestimulação com a profundidade de injeção também foi avaliado por meio da massa dissolvida (Figura 4.33). A relevância da análise por nível se justifica devido às diferenças nas massas remanescentes de compostos BTEX e etanol em cada nível após 32 meses de monitoramento e, conseqüentemente, as diferenças no processo de biodegradação.

Os resultados indicam um maior consumo de nitrato nos primeiros níveis, onde foi injetada a maior quantidade do receptor de elétrons. Na análise da massa dissolvida, também ficou clara a biodegradação preferencial do etanol durante o período de injeção, enquanto a biodegradação dos compostos BTEX foi observada predominantemente, a partir dos 12 meses, com o término da injeção.



**Figura 4.33** – Variação da massa dos compostos BTEX, nitrato e etanol com a profundidade, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

Com o objetivo de avaliar o efeito da quantidade de nitrato sobre o processo de biodegradação do etanol e dos compostos BTEX, realizou-se comparação por profundidade entre o consumo e a massa de nitrato injetada e a massa de etanol e BTEX consumida. Em termos percentuais o consumo foi equivalente, ou seja, o consumo de massa do nitrato em cada nível relativo à massa injetada por nível foi análogo. Para todos os níveis cerca de 80% da massa de nitrato injetada foi consumida, ainda que a massa de nitrato injetada em todos os níveis não tenha sido igual (Figura 4.34). Destacou-se a influência do etanol remanescente no nível 5,8 metros sobre a massa percentual de BTEX remanescente nesta profundidade. É possível que a massa remanescente de etanol (1 kg) no nível 5,8 m tenha sido responsável pelo percentual mais elevado de massa remanescente (30%) dos compostos BTEX observados no mesmo nível.



**Figura 4.34** – Avaliação da massa percentual dos compostos BTEX e etanol em relação ao consumo de nitrato com a profundidade durante a bioestimulação.

A avaliação da bioestimulação (tecnologia ativa) foi também realizada comparando-se os resultados obtidos durante a bioestimulação com resultados de experimento semelhante onde foi utilizada a Atenuação Natural Monitorada (tecnologia passiva) realizado por Nunes & Corseuil, 2007 (Tabelas 4.5 e 4.6). A injeção de nitrato antecipou a predominância do processo de biodegradação sobre a transferência de massa do etanol e dos BTEX na água subterrânea relativamente à ANM (Tabela 4.5). A diminuição da massa dissolvida de etanol, em relação à ANM, foi antecipada em 1 ano, uma vez que a diminuição na massa de etanol na ANM ocorreu somente aos 16 meses, enquanto na bioestimulação, essa diminuição deu-se já aos 4 meses. Para os BTEX, a diminuição na massa dissolvida foi antecipada em 15 meses, já

que a diminuição na massa destes monoaromáticos ocorreu aos 17 meses, durante a bioestimulação, e, somente aos 32 meses durante a ANM.

**Tabela 4.5** - Comparação entre tecnologia ativa e passiva de remediação de água subterrânea por meio da variação da massa do etanol e dos compostos BTEX.

Tecnologia	Etanol	BTEX	
	Início da diminuição da massa (meses após derramamento)	Início da diminuição da massa (meses após derramamento)	Massa aos 32 meses (g)
<b>Bioestimulação</b>	4	17	162
<b>ANM</b>	16	32	602

A diferença entre a massa dissolvida dos compostos BTEX aos 32 meses durante a bioestimulação (162 g) foi cerca de 4 vezes inferior daquela presente na ANM (602 g). A presença de maior massa dissolvida dos compostos BTEX na água subterrânea durante a ANM também foi observada na análise individual destes compostos, comparativamente a bioestimulação (Tabela 4.6).

**Tabela 4.6** - Comparação entre tecnologia ativa e passiva de remediação de água subterrânea por meio da variação da massa individual dos compostos BTEX.

Tecnologia	Massa dissolvida aos 32 meses (g)			
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
<b>Bioestimulação</b>	45	135	11	47
<b>ANM</b>	95	294	45	168

#### 4.3.3 – Efeito da Bioestimulação com Injeção de Nitrato na Distribuição da Massa dos Receptores de Elétrons e Subprodutos Metabólicos

Em cenários de contaminação com combustíveis a utilização do oxigênio como receptor de elétrons provoca seu rápido esgotamento na subsuperfície, uma vez que o mesmo é o receptor de elétrons termodinamicamente mais favorável, seguido do nitrato, ferro (III), sulfato e metano. Na avaliação da variação da massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos considerou-se o período durante e o período após a injeção de nitrato. Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados obtidos na estimativa da massa dissolvida para os receptores de elétrons e subprodutos metabólicos, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina. Devido a problemas com o analisador de águas (*Flow Cell*), não foi possível medir o oxigênio dissolvido aos 4 meses do derramamento.



**Tabela 4.7** - Massa dissolvida dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos nos diferentes períodos de monitoramento.

Tempo (meses)	Massa Dissolvida (g)				
	Oxigênio	Nitrato	Ferro (II)	Metano	Acetato
1	549,1	289,7	264,7	74,2	421,8
4	-	8.960,4	72,3	207,6	477,0
6	333,0	5.278,3	9,9	55,6	377,6
10	338,2	9.460,5	193,1	126,3	1.126,2
13	223,5	12.351,9	416,2	37,1	688,0
17	160,5	11.664,0	491,0	37,3	1.750,7
21	419,0	7.652,6	393,0	121,1	1.856,0
25	483,3	7.889,8	233,4	16,0	1.640,7
32	727,8	7.857,0	58,5	88,8	510,9

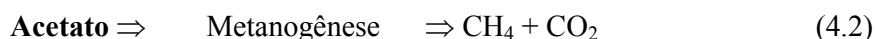
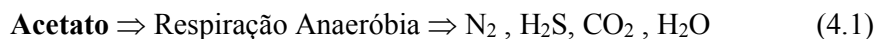
A avaliação da influência da bioestimulação com injeção de nitrato na massa dissolvida dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos foi realizada por meio da comparação entre a variação da massa na bioestimulação e na atenuação natural monitorada - ANM (Figura 4.35) em estudo realizado por Nunes & Corseuil (2007). A variação da massa de oxigênio dissolvido (OD) apresentou diferenças entre os dois experimentos (Figura 4.35A). A massa inicial de OD na bioestimulação (549 g) foi praticamente a metade daquela observada na ANM (1060 g). Na bioestimulação, a massa de OD apresentou diminuição gradual, no período entre 1 a 17 meses, apresentando grande aumento após esse período. Na ANM, a respiração aeróbia somente foi observada entre 0,5 a 5 meses após o derramamento, havendo esgotamento do OD após esse período e permanecendo sua massa basicamente constante no meio. Os resultados indicam que a injeção de nitrato evitou o rápido consumo do OD durante a biodegradação, uma vez que a desnitrificação é o segundo processo mais favorável no ambiente. Conseqüentemente, a bioestimulação favoreceu uma maior duração da respiração aeróbia que o observado durante a ANM, pois termodinamicamente o emprego do nitrato e OD estão próximos, e podem ocorrer concomitantemente. O aumento na massa de OD a partir dos 17 meses se deveu a entrada de OD no meio monitorado, como será mostrada na análise da distribuição espacial do OD (item 4.5.8).

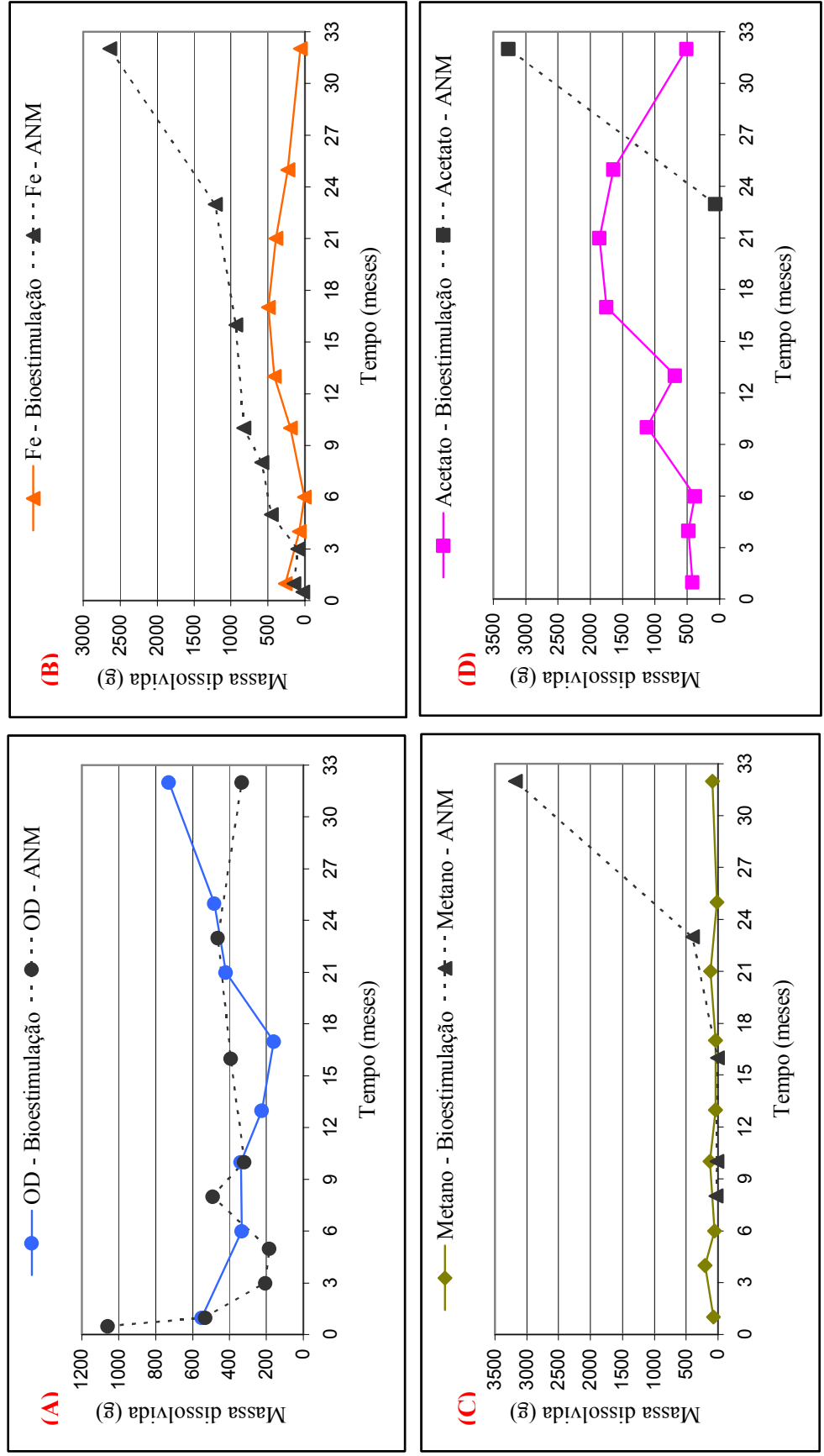
A comparação entre a variação na massa de ferro (II) correspondente a ferro-redução evidenciou a importância deste processo durante a ANM e seu papel reduzido durante a bioestimulação influenciado pela injeção do nitrato (Figura 4.35B). Na ANM, o ferro era o receptor de elétrons mais favorecido após o OD, enquanto na bioestimulação foi o nitrato. Enquanto na ANM, a produção de ferro (II) aos 32 meses ainda estava em ascensão, a massa máxima de ferro (II), produzida na bioestimulação era 81% inferior àquela produzida durante a ANM.

Para o metano, foi observado comportamento semelhante àquele verificado para a variação da massa de ferro(II) (Figura 4.35C). A produção de metano durante a bioestimulação foi insignificante comparativamente ao observada durante o experimento com ANM. Na ANM, aos 32 meses, a produção de metano foi de 3180 g, enquanto na bioestimulação foi de somente 89 g, ou seja, a produção de metano foi 97 % maior durante a ANM. A predominância do processo de desnitrificação não permitiu a ocorrência da metanogênese no ambiente.

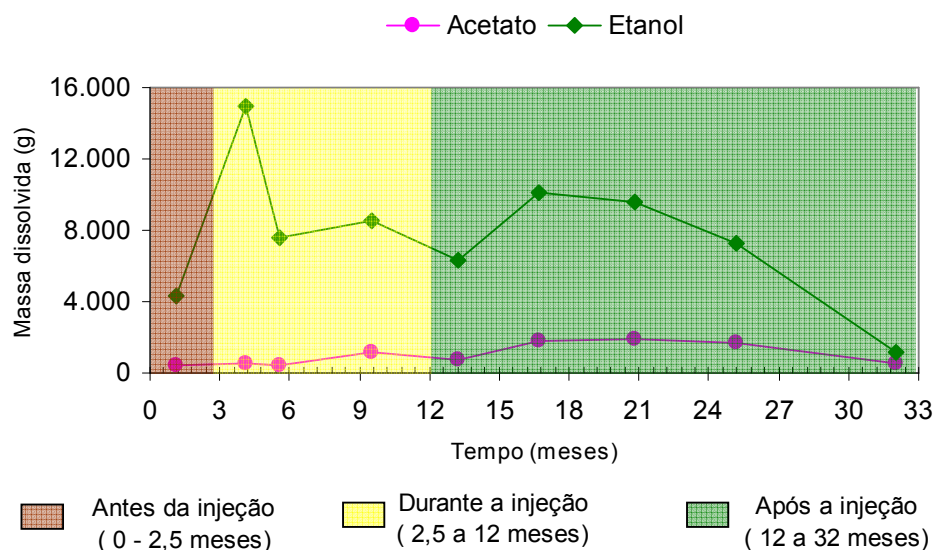
Quanto ao acetato, verificou-se aumento na sua massa até os 21 meses, na bioestimulação, quando sua massa começou a diminuir no meio (Figura 4.35D). Na ANM, a massa de acetato não foi monitorada no período entre 0,5 e 16 meses após o derramamento controlado, entretanto percebe-se que a produção de acetato na ANM (3500 g) foi muito superior ao observado durante a bioestimulação (1800 g). A produção e acúmulo de acetato na água subterrânea ocorreram tanto durante quanto após o período de injeção de nitrato (Figura 4.36). Diferente do observado na região da fonte, por meio do fluxo de massa, o maior acúmulo de acetato ocorreu após o período de injeção (21 meses), período marcado tanto pela continuidade da biodegradação do etanol como também pelo início da biodegradação dos compostos BTEX aos 17 meses (item 4.4.1).

No experimento com ANM, a diminuição na massa de acetato a partir dos 32 meses foi atribuída principalmente à formação do metano e gás carbônico (NUNES, 2006). Na bioestimulação, devido à presença do nitrato como receptor de elétrons, as condições metanogênicas não foram favorecidas e a formação de metano foi muito inferior a aquela da ANM. A degradação do acetato sob condições anaeróbias pode ocorrer por duas rotas que são consideradas as reações terminais na cadeia alimentar anaeróbia, uma vez que promovem a completa degradação dos substratos a produtos finais gasosos (Equações 4.1 e 4.2 – ULRICH,1999). A primeira, por meio da respiração anaeróbia, utiliza os receptores de elétrons anaeróbios que incluem o nitrato, o ferro (III) e o sulfato (Equação 4.1), leva a produção do dióxido de carbono e dependendo do receptor ao ácido sulfídrico ou gás nitrogênio. No entanto, na ausência dos receptores de elétrons, a biodegradação do acetato pode ser catalisada por meio das bactérias metanogênicas, produzindo metano e gás carbônico (Equação 4.2).





**Figura 4.35** – Comparação entre a variação da massa dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos na bioestímulo e na ANM.



**Figura 4.36** – Comparação entre a variação de massa do etanol e do acetato na bioestimulação, no período de 1 a 32 meses após o derramamento de gasolina.

#### 4.3.4 – Efeito da Bioestimulação na Biomassa

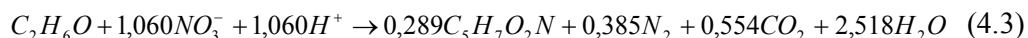
Neste estudo, o modelo energético de McCarty foi utilizado na estimativa da massa teórica de nitrato, necessária para a biodegradação do etanol e dos compostos BTEX (Tabela 4.8), assim como estimar a produção de células obtida durante a bioestimulação. A avaliação do processo de bioestimulação por meio da injeção de um receptor de elétron necessita a análise do balanço de massa do doador e receptor de elétrons envolvidos para a constatação da biodegradação. O balanço de massa (Tabela 4.8) é aqui apresentado tanto pelo cálculo da massa dissolvida, como também pelo modelo energético de Rittmann & McCarty (2001). A massa total de nitrato injetada durante a bioestimulação foi 38,7 kg. Aos 32 meses, a massa de nitrato obtida por meio da interpolação foi de 7,8 kg, a qual correspondia à massa ainda presente na área experimental (remanescente). A massa de nitrato não utilizada que saiu do meio monitorado, obtida por meio da metodologia do fluxo de massa (API, 2003) para a última linha de poços (Figura 3.7) foi de 2,2 kg (5,7 % da massa total injetada). A diferença entre a massa de nitrato injetada (38,7 kg), a massa remanescente (7,8 kg) e a massa que saiu da área do experimento (2,2 kg) foi de 28,7 kg, referente à massa de nitrato consumida para a biodegradação, que corresponde a 74 % da massa total de nitrato injetada. O consumo de nitrato por meio do balanço de massa foi inferior ao estimado no item 4.3.2, obtido por meio da massa injetada por nível. Na estimativa do consumo de nitrato por nível não foi

considerada a massa de nitrato que saiu do meio monitorado, aumentando o consumo percentual de nitrato para cerca de 80%.

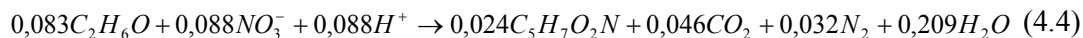
**Tabela 4.8** – Balanço de massa do nitrato e etanol aos 32 meses de monitoramento.

Bioestimulação	Nitrato			
	Massa injetada (kg)	Massa consumida (kg)	Massa presente na área experimental aos 32 meses (kg)	Massa que saiu do meio monitorado (kg)
	38,7	28,7	7,8	2,2
	Etanol			
	Massa presente na fonte de contaminação (kg)	Massa biodegradada (kg)	Massa presente na área experimental aos 32 meses (kg)	Biomassa produzida durante degradação do etanol/desnitrificação (kg)
19,8	18,7	1,1	18,9	

De acordo com o modelo energético de Rittmann & McCarty (2001), a relação estequiométrica que rege a quantidade de nitrato necessária para cada mol de etanol é dada pela Equação 4.3.



Como para cada mol de etanol são necessários 1,06 mols de nitrato, estimou-se que a massa de nitrato necessária para degradar 18,7kg de etanol, foi 28,27 kg. Comparando-se a massa consumida de nitrato obtida pela interpolação (28,76 kg) com a massa necessária de nitrato obtida pelo modelo energético (26,67 kg) para biodegradar a mesma quantidade de etanol (18,7 kg), verifica-se uma diferença de apenas 7 %. Utilizando-se a relação estequiométrica, estimou-se que a quantidade de biomassa produzida durante a biodegradação do etanol por meio do processo de desnitrificação foi equivalente a 18,9 kg. A biomassa produzida foi determinada por meio da relação estequiométrica em mols entre o doador de elétrons (etanol) e a quantidade de célula produzida de acordo com a equação de biodegradação quando o nitrato é o receptor de elétrons (Equação 4.4).



A partir da equação:  $Y = 0,024 (113)/0,083 = 32,67\text{g-célula/mol-etanol}$

$Y = 0,024(113)/ 0,083(46) = 0,710\text{g-células/g-etanol}$

#### **4.4 – AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS METODOLOGIAS DO FLUXO DE MASSA E MASSA DISSOLVIDA (INTERPOLAÇÃO ESPACIAL)**

A avaliação das metodologias na recuperação das massas dos compostos presentes inicialmente na fonte de contaminação é realizada por meio da comparação entre a massa inicial do traçador (íon brometo), derramada na fonte de contaminação, e a massa recuperada pelos métodos. Na fonte de contaminação foram liberados 500g de KBr juntamente com a gasolina. Sabendo que em 1 mol (119 g) de KBr tem-se 79,9 g de Br, então, em 500g de KBr a massa de brometo é de 335,7 g, ou seja, a massa inicial de Br na fonte de contaminação. Na Tabela 4.9, são apresentadas as massas recuperadas (Mr) em cada método e o erro percentual da estimativa da massa de brometo, calculado utilizando-se a Equação 3.5. No método do fluxo de massa, a massa de brometo foi estimada por meio da integração da área abaixo da curva do fluxo de massa do brometo.

**Tabela 4.9** – Eficiência dos métodos na estimativa da massa do íon brometo.

<b>Metodologia</b>	<b>Mo (gramas)</b>	<b>Mr (gramas)</b>	<b>E%</b>	<b>E% - 100</b>
Fluxo de Massa	335,72	74,54	77,80	22,2
Massa Dissolvida		174,66	47,97	52,0

De acordo com os resultados, a recuperação do íon brometo (E% - 100) foi muito baixa em ambas as metodologias, cerca de 22 % para o fluxo de massa e 52 % para a massa dissolvida. Em experimento de campo com gasolina, em condições semelhantes, Schneider (2005), conseguiu recuperar 61 % da massa de brometo, utilizando o método do fluxo de massa. No mesmo experimento, Nunes (2006), conseguiu resultados ainda melhores com a metodologia de interpolação da massa dissolvida, recuperando 94 % da massa de brometo inicialmente liberada. As principais diferenças entre o experimento de bioestimulação e o experimento realizado por Schneider (2005) e Nunes (2006) foi a quantidade de brometo liberada na fonte de contaminação e a injeção de nitrato também na região da fonte. A quantidade do íon brometo presente no experimento de Schneider (2005) e Nunes (2006) era bastante superior (670 g) aquela utilizada no experimento de bioestimulação (336 g). Na bioestimulação, a reduzida massa de brometo na fonte aliada ao processo de injeção na mesma região pode ter provocado uma grande diluição na massa do íon na água subterrânea. A análise dos percentis para o brometo, indicou que sua mediana não foi superior a 0,09 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto no trabalho de Nunes (2006) a mediana chegou a apresentar valores superiores a 3 mg.L<sup>-1</sup>. A grande diluição sofrida pelo traçador interferiu na determinação da concentração do mesmo e refletiu na eficiência das metodologias em questão.

## **4.5 – ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL**

O efeito da biorremediação com injeção de nitrato na biodegradação dos compostos BTEX foi avaliado também por meio de mapas de distribuição espacial de probabilidade dos doadores de elétrons e receptores de elétrons na área experimental, utilizando o método de interpolação krigagem indicativa. Para a avaliação da distribuição espacial, foram utilizados quatro períodos de tempos, 10, 17, 25 e 32 meses, após o derramamento controlado de gasolina (25% etanol). Sabendo que a bioestimulação com injeção de nitrato foi realizada no período entre 2,5 e 12 meses após o derramamento, a avaliação da distribuição espacial das variáveis compreende o período ainda durante a injeção (10 meses) e, principalmente, após o período de injeção (17, 25 e 32 meses).

Na análise da distribuição espacial foram utilizados cinco níveis de profundidade (2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8 m). A análise da distribuição espacial foi realizada por profundidade, em quatro tempos (10, 17, 25 e 32 meses) a fim de avaliar a evolução temporal das plumas das variáveis. Os mapas de probabilidade apresentam uma escala que varia de 0 a 1. Neste trabalho considerou-se que quanto mais próximo de 1 maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte definido para as variáveis analisadas, enquanto que mais próximo de zero menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte. Nesta análise, a probabilidade 0.5 (50 %) foi destacada com uma linha tracejada em todos os mapas, significando que no interior dessa área a probabilidade de ocorrência dos eventos é superior a 50 %. Além disso, em todos os mapas a fonte de contaminação também foi destacada em diferentes cores. Não foi constatada a presença de anisotropia na elaboração dos variogramas experimentais. A condição de dependência espacial é determinante para a utilização da krigagem e uma forte dependência espacial indica que o efeito pepita foi menor que 25% do patamar ( $IDE\% < 25$ ), como discutido no item 3.6.5. A relação entre o efeito pepita e o patamar fornecida pelo Índice de Dependência Espacial (IDE), foi obtida pela equação 3.18. As variáveis apresentaram dependência espacial moderada e forte nos tempos e profundidades consideradas. As Tabelas E.1 a E.30 (Apêndice E) apresentam um resumo da análise variográfica para cada variável analisada.

### **4.5.1 – Brometo**

A utilização de um traçador (brometo) é uma valiosa ferramenta para determinar a direção e a velocidade do fluxo da água subterrânea em um local, por tratar-se de um

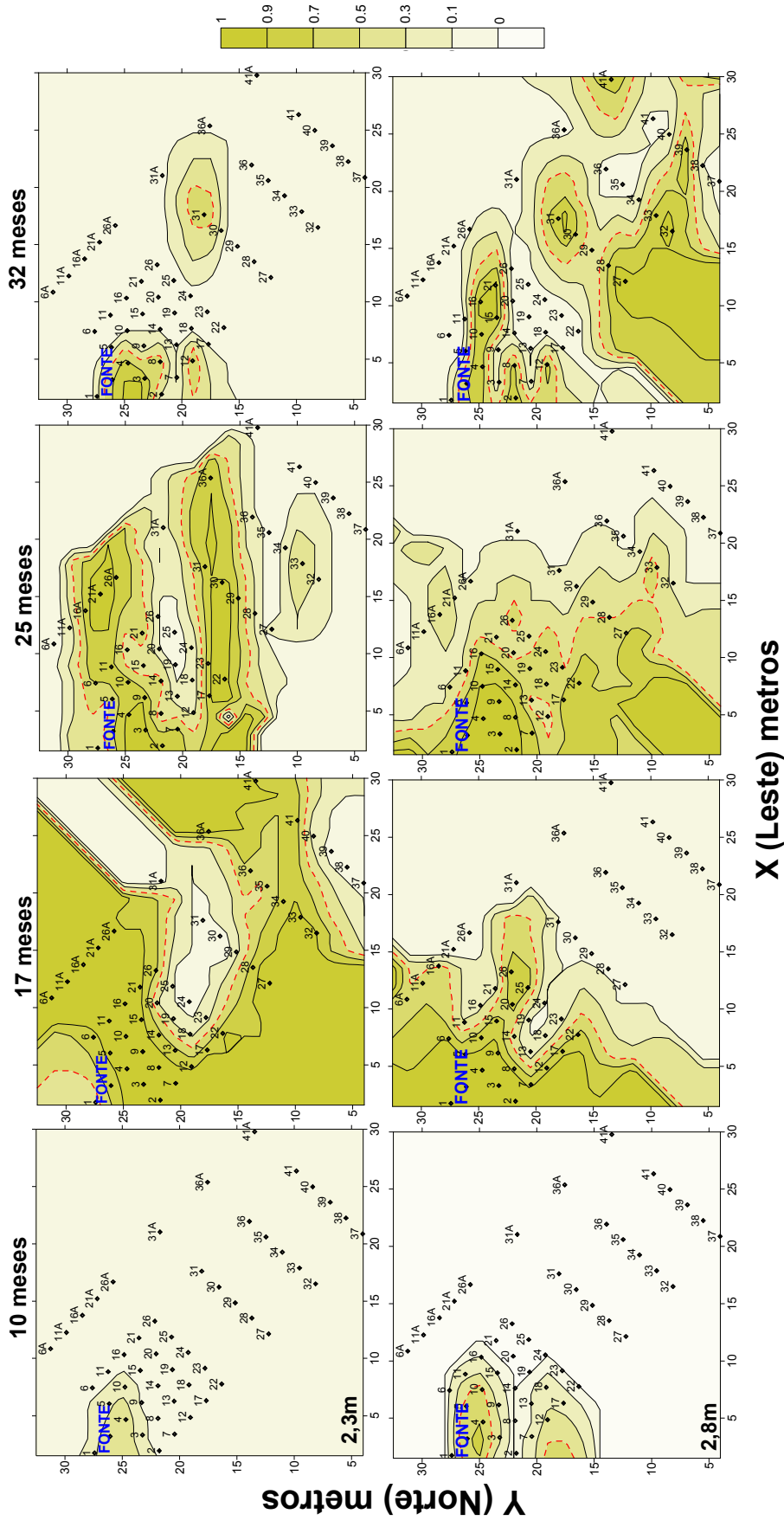
composto conservativo. O íon brometo também é utilizado para avaliação do transporte dos compostos sujeitos à biodegradação. Os compostos BTEX e o etanol, nas águas subterrâneas estão sujeitos à dissolução e à biodegradação, que afetam seu transporte e distribuição no aquífero, servindo o brometo como orientador para a estimativa do tempo de residência destes na área experimental.

Os mapas de distribuição espacial do íon brometo nos diferentes períodos de tempo e profundidades são mostrados nas Figuras 4.37 e 4.38. Para o brometo, o nível de corte foi definido de acordo com o valor da mediana, que foi  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ , na maioria dos monitoramentos. Nos mapas de distribuição, a área com probabilidade superior a 50 % é delimitada por uma linha tracejada vermelha, referente às concentrações superiores ao valor de corte ( $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Quanto mais próximo de 1 (mostarda) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (bege) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

Comparando-se as plumas de brometo por profundidade durante todo o período considerado (10 a 32 meses), e, considerando-se a probabilidade de 50% (linha tracejada vermelha), constatou-se o avanço da pluma de brometo em todas as profundidades. O avanço da pluma foi estimado, primeiramente, considerando-se a área delimitada pelas concentrações superiores ao valor de corte (linha tracejada vermelha). Em segundo lugar, considerou-se a distância em relação à fonte de contaminação, sabendo-se que as linhas de poços de monitoramento se distribuem de 2 em 2 metros até 10 metros à jusante da fonte, e depois de 6 em 6 metros até a distância de 28 metros à jusante da fonte. Na profundidade de 2,3 metros, a saída do meio monitorado da pluma de brometo foi observada já aos 17 meses, quando a pluma atingiu 28 metros à jusante da fonte. Na profundidade de 2,8 metros, foi observado o avanço contínuo da pluma de brometo e a saída do meio monitorado foi constatada aos 32 meses. Nas profundidades de 3,8 e 4,8 metros, a pluma de brometo atingiu 28 metros à jusante da fonte e saiu do meio monitorado aos 17 meses. Na profundidade de 5,8 metros, a pluma atingiu 28 metros à jusante da fonte aos 25 meses. A migração da pluma de brometo nos níveis foi equivalente nos níveis 2,3; 3,8 e 4,8 m, onde a pluma de brometo atingiu 28 metros de comprimento aos 17 meses, significando que a velocidade da água subterrânea nestas profundidades foi semelhante. Porém, nos níveis 2,8 e 5,8 metros, a velocidade da água subterrânea foi mais lenta, uma vez que a pluma de brometo atingiu nestes níveis 28 metros de comprimento somente aos 32 e 25 meses, respectivamente.



A concentração máxima de brometo aumentou, no período entre 10 e 17 meses, passando de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  (10 meses) para  $34 \text{ mg.L}^{-1}$  (17 meses). Aos 32 meses, além da continuidade da saída do brometo do meio monitorado, observou-se também que o traçador continuava presente na fonte de contaminação, apresentando concentrações superiores  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ , exceto na profundidade de 5,8 metros (Figura 4.38). A concentração máxima de brometo na água subterrânea diminuiu para  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  (32 meses).



**Figura 4.37** – Distribuição espacial do brometo com o tempo nas profundidades 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 0,05mg.L<sup>-1</sup>).

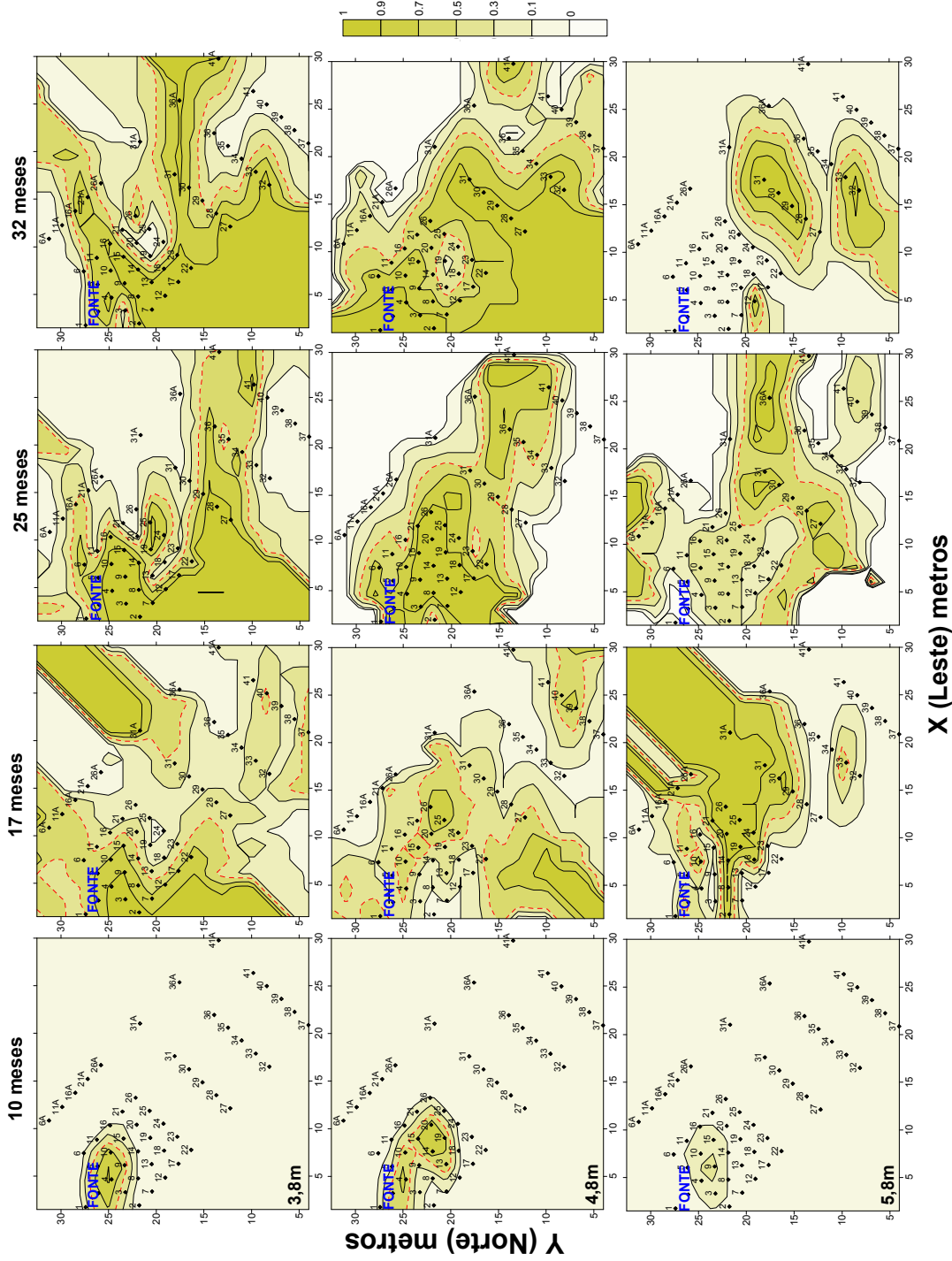


Figura 4.38 – Distribuição espacial do brometo com o tempo nas profundidades 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 0,05mg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.5.2 – Compostos BTEX

Os níveis de corte escolhidos para a elaboração dos mapas de distribuição espacial dos compostos BTEX foram baseados no padrão de potabilidade estabelecidos pela portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004. Enquanto para o benzeno a concentração máxima permitida é  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , uma vez que este é considerado o mais tóxico dentre os BTEX, o tolueno, etilbenzeno e xilenos possuem nível de toxicidade de 170, 180 e  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. O valor de corte utilizado na análise dos compostos BTEX foi de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Nos mapas de distribuição dos BTEX, a área com probabilidade superior a 50 % é delimitada por uma linha tracejada azul, referente às concentrações superiores ao valor de corte ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Quanto mais próximo de 1 (vermelho) maior a probabilidade da concentração estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores de concentração superiores ao valor de corte.

Comparando-se as plumas dos compostos BTEX por profundidade (Figuras 4.39 e 4.40), no período entre 10 a 32 meses e, considerando-se na análise a área relativa às concentrações superiores a probabilidade de 50 %, observadas no interior da linha tracejada vermelha, constatou-se que o comportamento da pluma de BTEX foi distinto de acordo com a profundidade.

Na profundidade de 2,3 metros, onde foi observada a maior concentração de BTEX nas águas subterrâneas ( $45247 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) aos 17 meses, não foi observado avanço na pluma de BTEX no período entre 10 e 32 meses, permanecendo a pluma a cerca de 3 metros à jusante da fonte de contaminação (Figura 4.39). Aos 32 meses, a concentração máxima dos compostos BTEX, nesta profundidade, se encontrava na fonte de contaminação e diminuiu para  $31759 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

No nível 2,8 metros, a pluma avançou de 5 metros até 10 metros à jusante da fonte, no período entre 10 e 25 meses, sabendo que a concentração máxima dos BTEX neste período foi de  $30878 \mu\text{g.L}^{-1}$ , aos 17 meses na região da fonte. No entanto, no período entre 25 a 32 meses a pluma retraiu para 5 metros à jusante da fonte (Figura 4.39) e a concentração máxima dos compostos BTEX foi de  $21439 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 32 meses.

No nível de 3,8 metros, a concentração máxima dos compostos BTEX, diminuiu de  $20543 \mu\text{g.L}^{-1}$  (10 meses) para  $8183 \mu\text{g.L}^{-1}$  (32 meses). A pluma, nesta profundidade, avançou até os 25 meses atingindo 12 metros à jusante da fonte, todavia, aos 32 meses, a pluma havia retraído para 5 metros à jusante da fonte (Figura 4.30).

No nível 4,8 metros, ainda que a concentração máxima ( $25329 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) dos compostos BTEX, tenha diminuído a partir dos 17 meses até atingir  $4230 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 32 meses, a pluma que se encontrava a 12 metros à jusante da fonte já aos 10 meses, atingiu seu comprimento máximo aos 25 meses, chegando a 21 metros à jusante da fonte e permaneceu a aproximadamente 20 metros da fonte, aos 32 meses (Figura 4.40), apresentando menor retração comparativamente aos níveis superiores.

Na profundidade de 5,8 metros observou-se o maior avanço da pluma de BTEX (22 metros) aos 17 e 32 meses (Figura 4.30). A concentração máxima de BTEX nas águas subterrâneas aumentou também aos 17 meses ( $11227 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e aos 32 meses ( $15435 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) quando atingiu seu maior valor no período entre 10 e 32 meses.

Comparando-se os mapas de distribuição espacial dos compostos BTEX com os mapas do brometo em relação ao avanço e retração das plumas, foi possível afirmar que os BTEX sofreram biodegradação, no período entre 10 e 32 meses, já que suas plumas apresentaram retração, enquanto a pluma de brometo apresentou avanço contínuo na área experimental. A retração das plumas, assim como a ausência de avanço observada no nível mais superficial (2,3m), são indicativas da predominância do processo de biodegradação em relação à solubilização dos compostos BTEX nas águas subterrâneas. Não foi observada a saída dos compostos BTEX do meio monitorado até 32 meses após o derramamento de combustível.

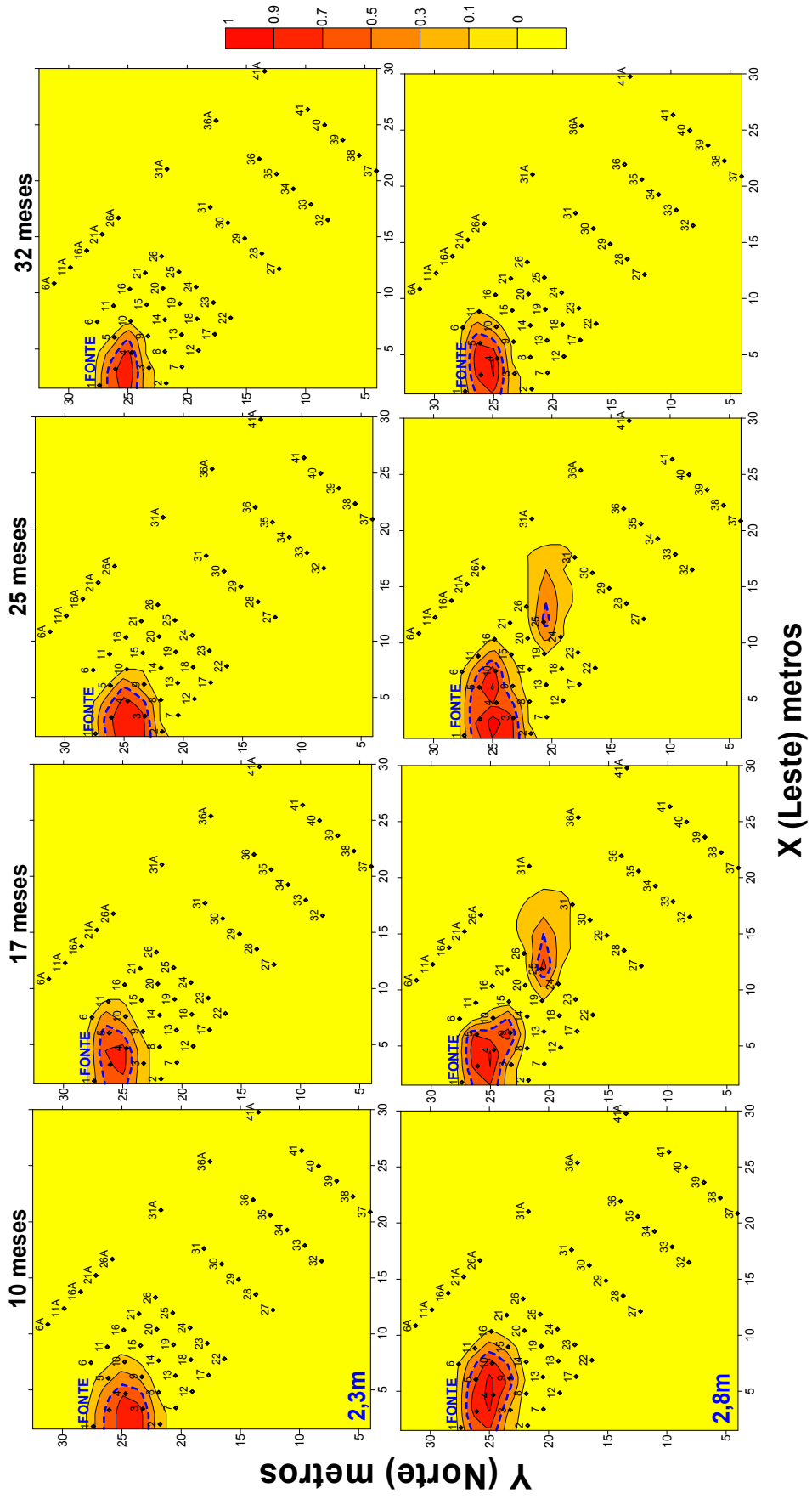
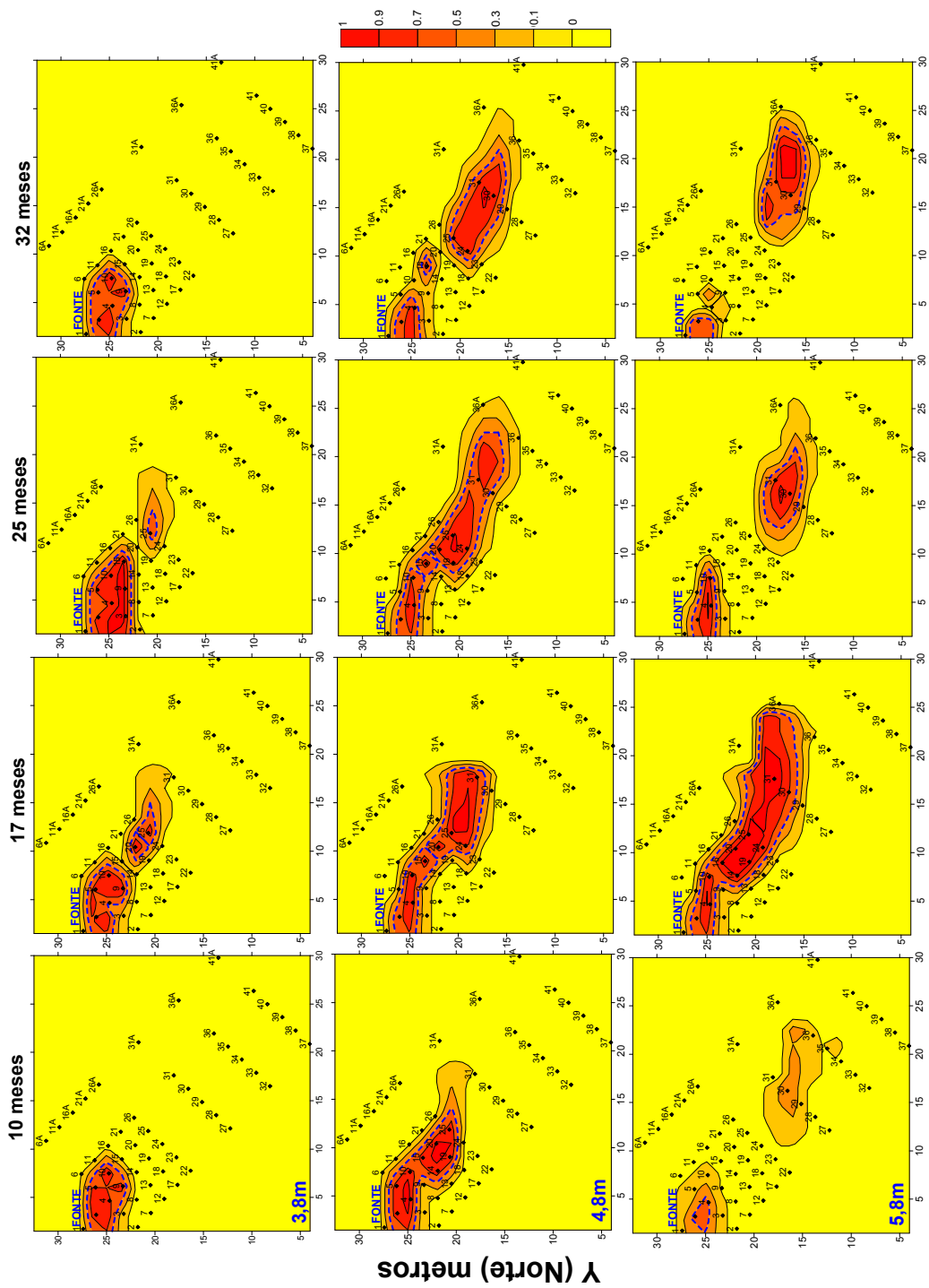


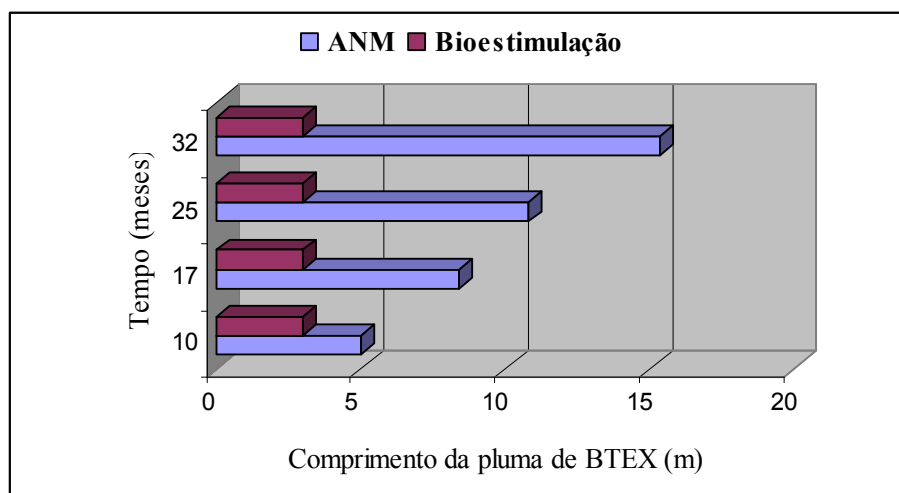
Figura 4.39 – Distribuição espacial dos compostos BTEX com o tempo na profundidade de 2,3 e 2,8 m (Valor de corte = 100 µg.L<sup>-1</sup>).



**X (Leste) metros**  
**Y (Norte) metros**  
**Figura 4.40** – Distribuição espacial dos compostos BTEX com o tempo na profundidade de 3,8; 4,8 e 5,8m (Valor de corte = 100 µg.L<sup>-1</sup>).

O efeito da bioestimulação com injeção de nitrato no comprimento da pluma dos compostos BTEX foi avaliado por meio da comparação dos comprimentos de pluma obtidos em experimento com Atenuação Natural Monitorada (ANM) e os resultados da bioestimulação (Figura 4.41). No trabalho de Nunes (2006) com ANM, o comprimento da pluma de BTEX foi avaliado para a profundidade de 2,0 metros, o que corresponderia ao nível de 2,3 metros na bioestimulação. Em períodos de tempo semelhantes, enquanto na ANM o avanço da pluma dos compostos BTEX foi contínuo, na bioestimulação não ocorreu avanço da pluma, o que é um forte indicativo que a injeção do receptor na região da fonte de contaminação inibiu o avanço da pluma de contaminação na área experimental. O efeito da quantidade de nitrato injetado na distribuição espacial por nível será avaliado no item 4.6.13.

É possível afirmar que para os compostos BTEX, além do processo de biodegradação, aos 32 meses de monitoramento, ainda estava ocorrendo a transferência de massa destes compostos da fonte para a água subterrânea em todas as profundidades. Isto se evidenciou por meio das concentrações elevadas (superiores aos níveis de corte) destes compostos, na região da fonte, localizadas no interior da região tracejada em azul.



**Figura 4.41**-Comparação entre o comportamento pluma na ANM e na bioestimulação para concentrações de BTEX superiores a  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ .



### 4.5.3 – Benzeno

Visando avaliar o comportamento da pluma de benzeno no decorrer do tempo, a análise espacial foi realizada comparando-se os mapas de distribuição do benzeno por nível, nos diferentes períodos de tempo (10, 17, 25 e 32 meses). A análise considerou a área nos mapas relativa à probabilidade superior a 50 % das concentrações, delimitada pela linha tracejada azul, correspondentes às concentrações superiores ao valor de corte ( $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). O valor de corte foi escolhido com base no padrão de potabilidade estabelecido pela portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004. Nos mapas, quanto mais próximo de 1 (vermelho) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

Aos 10 meses, as concentrações de benzeno superiores a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  eram observadas principalmente na região da fonte de contaminação, a concentração mais elevada de benzeno ( $12972 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) foi observada no nível de 2,3 metros. Nesta profundidade, a pluma de benzeno avançou de 4 metros (10 meses) para 10 metros à jusante da fonte aos 25 meses (Figura 4.42). No período entre 25 e 32 meses, no entanto, a pluma de benzeno retraiu para 4 metros e a sua concentração máxima na água subterrânea foi de  $5884 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

No nível de 2,8 metros, no período entre 10 e 17, a concentração máxima de benzeno foi de  $10134 \mu\text{g.L}^{-1}$  (17 meses), período em que também ocorreu o maior avanço da pluma nesta profundidade, de 5 metros para 13 metros à jusante da fonte (Figura 4.42). No período entre 17 e 32 meses, a pluma de benzeno sofreu retração e aos 32 meses seu comprimento máximo foi de 4 metros à jusante da fonte. No mesmo período a concentração de benzeno na água subterrânea diminuiu continuamente até  $4987 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 32 meses.

Na profundidade de 3,8m, a pluma de benzeno, que já se encontrava a 9 metros à jusante da fonte aos 10 meses, alcançou 22 metros, aos 17 meses (Figura 4.43). A concentração máxima de benzeno ( $7508 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) aos 10 meses, diminuiu continuamente até  $3542 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 32 meses, quando então a pluma apresentou comprimento máximo de 19 metros à jusante da fonte de contaminação.

No nível de 4,8 metros, a pluma de benzeno avançou de 10 metros (10 meses) até 21 metros aos 32 meses (Figura 4.43). A concentração máxima do benzeno, que atingiu o valor de  $9953 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 17 meses, diminuiu para  $593 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 32 meses.

Na profundidade de 5,8 metros, foi observado um contínuo avanço da pluma no período de 10 a 32 meses do derramamento (Figura 4.43). A pluma avançou de 10 metros (10

meses) até 22 metros aos 32 meses. A concentração de benzeno na água subterrânea também aumentou no mesmo período, passando de  $1995 \mu\text{g.L}^{-1}$  (10 meses) para  $6316 \mu\text{g.L}^{-1}$  (32 meses).

O comportamento das plumas de benzeno relativamente às plumas de brometo indica que o benzeno sofreu biodegradação na água subterrânea no período entre 10 e 32 meses. A biodegradação do benzeno, evidenciada pela retração da pluma de contaminação, foi maior nas profundidades 2,3 e 2,8 metros, enquanto as profundidades 4,8 e 5,8 metros foram as profundidades se observou a menor retração da pluma de benzeno.

Comparando-se os resultados obtidos na bioestimulação com injeção de nitrato e os resultados de estudo semelhante com ANM, especialmente com relação ao benzeno, considerado o mais tóxico dentre os compostos BTEX, a utilização da bioestimulação favoreceu uma menor migração das plumas de benzeno. Enquanto na ANM, aos 23 meses e no nível de 2,0 metros, a pluma de benzeno apresentou comprimento máximo de 15,4 metros à jusante da fonte, na bioestimulação, aos 25 meses à 2,3 metros de profundidade, a pluma de benzeno avançou 10 metros à jusante da fonte (2,3 metros). Aos 32 meses a diferença foi ainda maior, enquanto na ANM, na profundidade de 2,0 metros, a pluma avançou 29,8 metros à jusante da fonte, na bioestimulação avanço da pluma foi de somente 4 metros à jusante da fonte. Esses resultados evidenciam uma maior biodegradação da pluma de benzeno durante a bioestimulação, ainda que o benzeno seja considerado recalcitrante sob condições desnitrificantes (HUTCHINS, 1991; BARBARO et al., 1992; CUNNINGHAM et al., 2000).

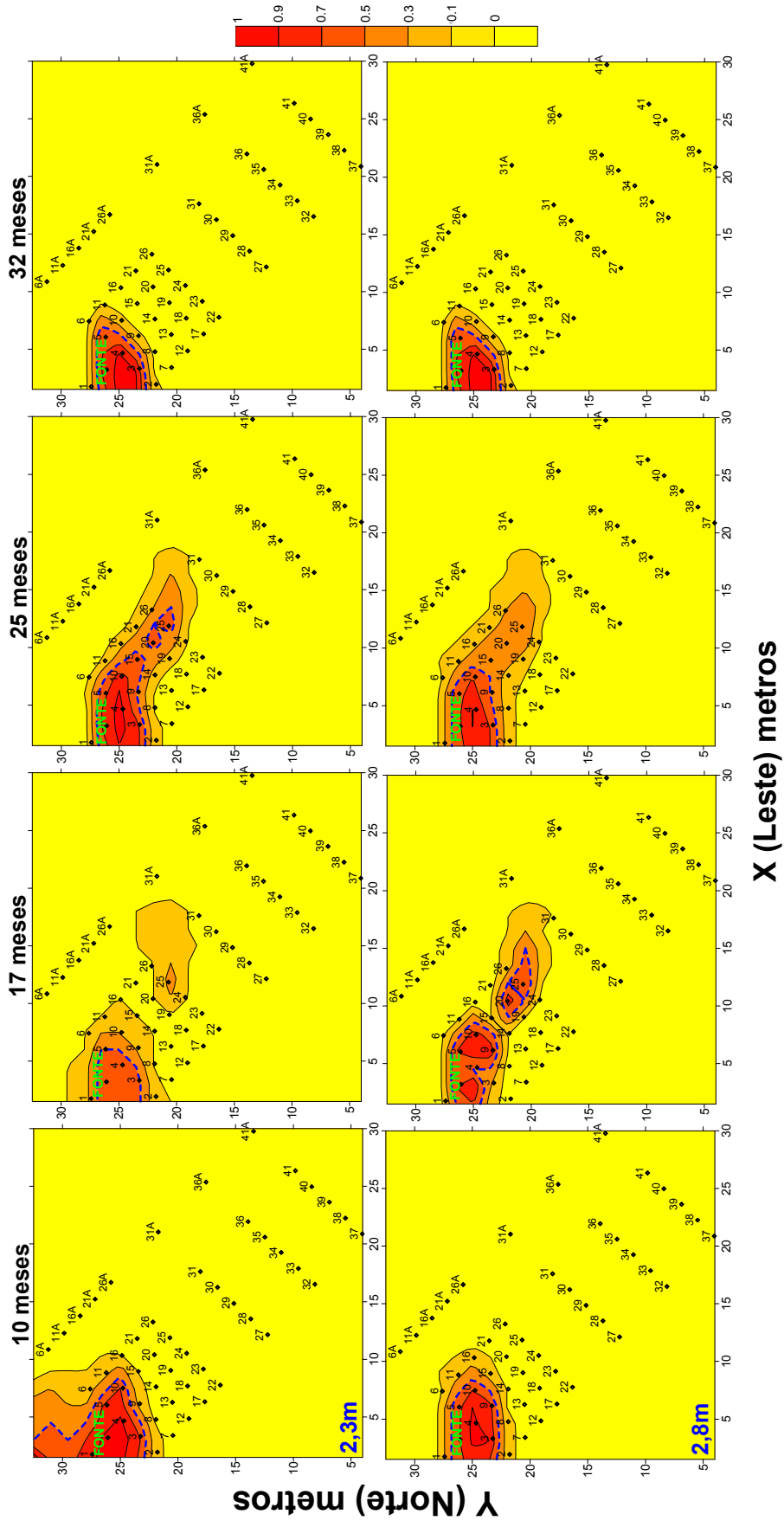
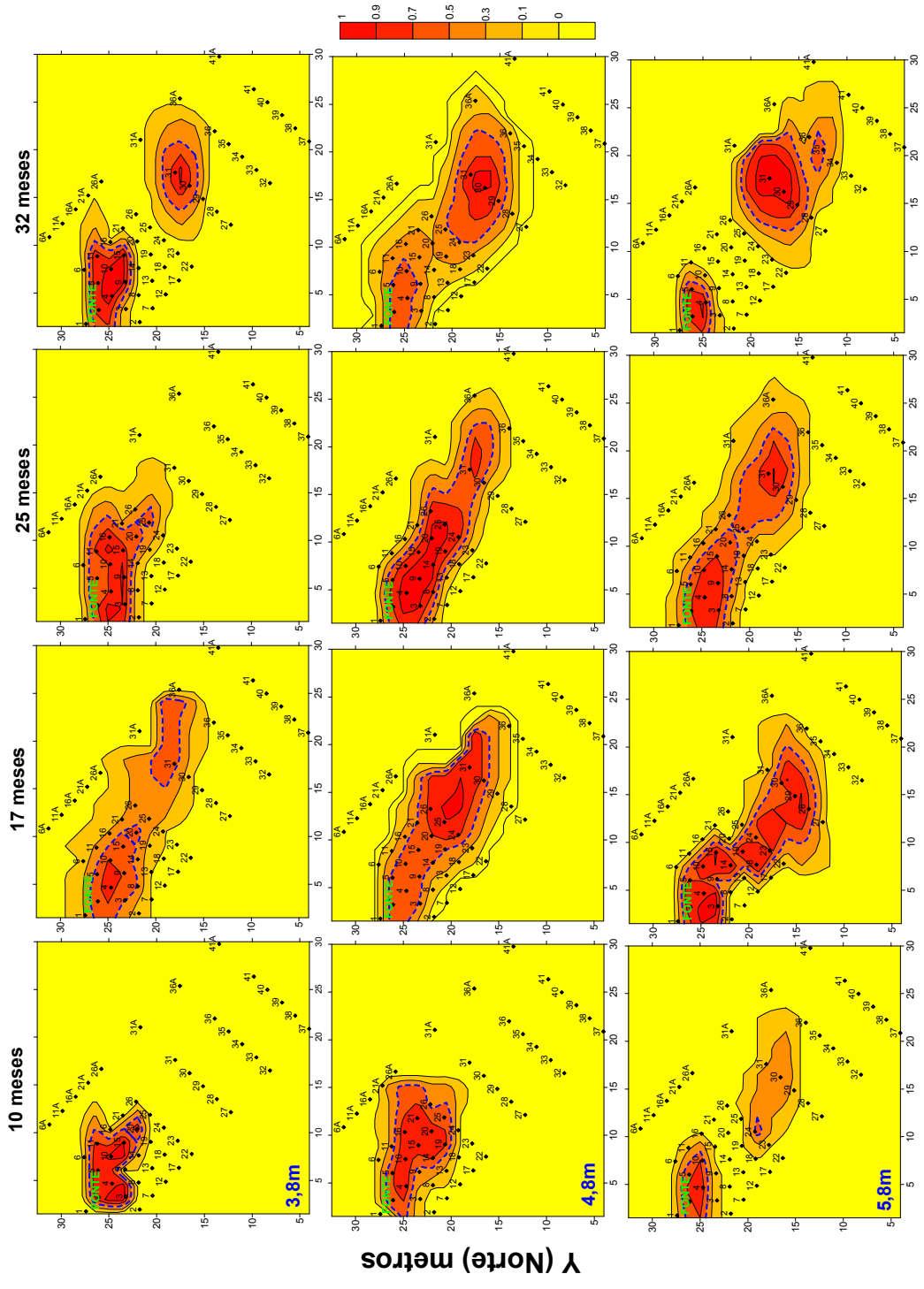


Figura 4.42 – Distribuição espacial do benzeno com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte =  $5\mu\text{g.L}^{-1}$ ).



**X (Leste) metros**

**Figura 4.43** – Distribuição espacial do benzeno com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte =  $5\mu\text{g/L}$ ).

#### 4.5.4 - Tolueno

O comportamento da pluma de tolueno foi avaliado comparando-se os mapas de distribuição do tolueno por profundidade, nos diferentes períodos de tempo (10, 17, 25 e 32 meses) considerando-se para a análise a área nos mapas relativa à probabilidade superior a 50 % das concentrações, delimitada pela linha tracejada azul, correspondentes às concentrações superiores ao valor de corte ( $170 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), escolhido com base no padrão de potabilidade estabelecidos pela portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004. Nos mapas, quanto mais próximo de 1 (vermelho) maior a probabilidade do valor estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

Na profundidade de 2,3 metros, no período entre 10 e 32 meses, não foi observado avanço da pluma de tolueno na área experimental com o tempo, permanecendo a pluma 3 metros à jusante da fonte de contaminação (Figura 4.44). A concentração máxima de tolueno na água subterrânea, no entanto, aumentou até 17 meses, quando o pico foi  $22979 \mu\text{g.L}^{-1}$ . A partir dos 17 meses sua concentração máxima diminuiu para  $17332 \mu\text{g.L}^{-1}$ , aos 32 meses.

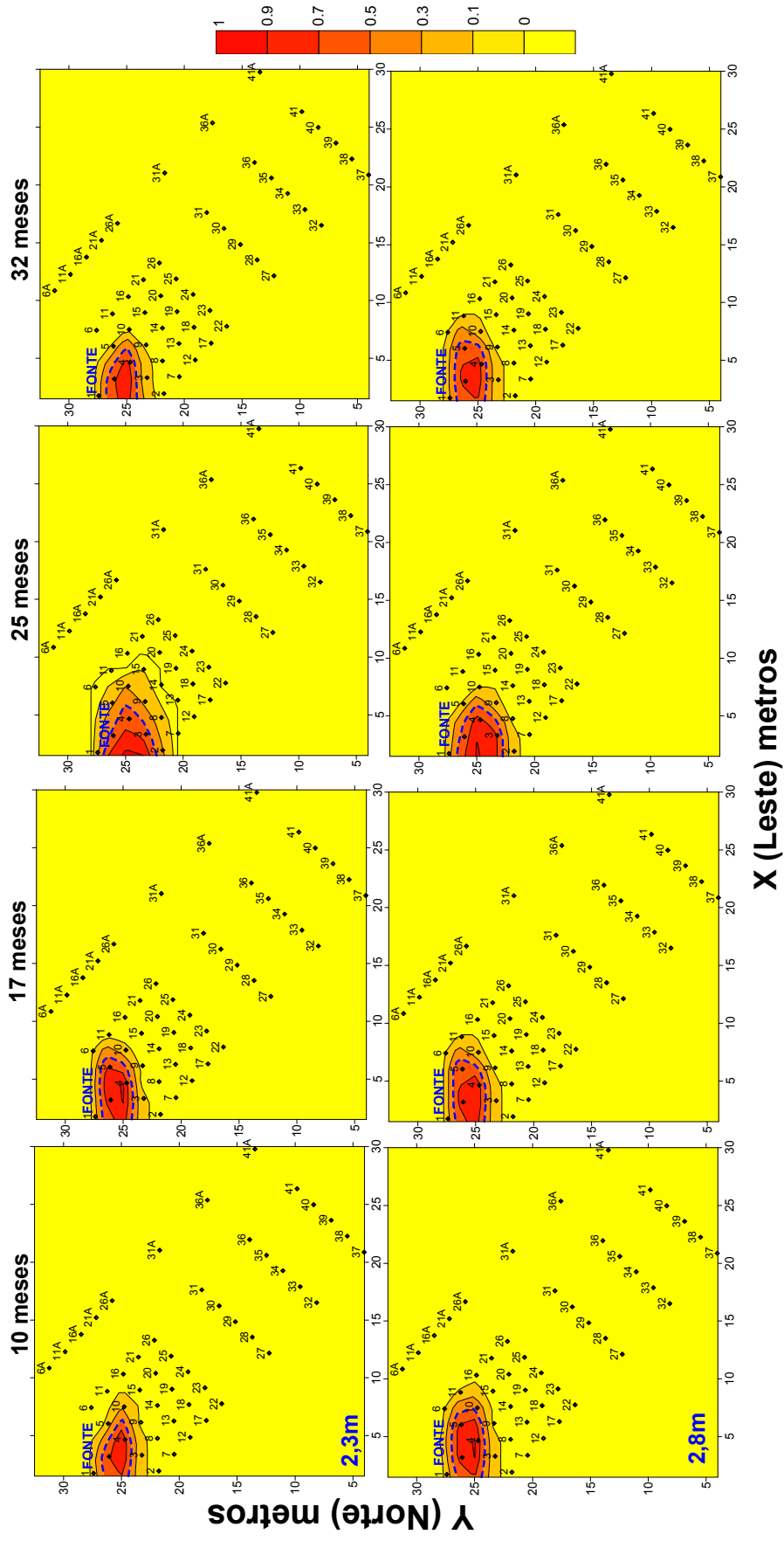
No nível 2,8 metros, o avanço da pluma foi pequeno atingindo no máximo 4 metros à jusante da fonte de contaminação (Figura 4.44). A concentração máxima do tolueno, aos 17 meses, foi de  $15065 \mu\text{g.L}^{-1}$  e também diminuiu até os 32 meses quando foi de  $10654 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Na profundidade de 3,8 metros, a avanço da pluma de tolueno foi maior atingindo 13 metros à jusante da fonte de contaminação (Figura 4.45). Neste nível também se observou uma grande retração da pluma, no período entre 25 e 32 meses. A concentração máxima de tolueno neste nível ocorreu aos 10 meses ( $8820 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e, aos 32 meses, a concentração máxima de tolueno havia diminuído mais da metade ( $4098 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Os maiores avanços da pluma de tolueno ocorreram nas profundidades de 4,8 e 5,8 metros. No nível 4,8 metros, a pluma avançou 21 metros à jusante da fonte até 25 meses (Figura 4.45). No período entre 25 e 32 metros, a pluma retraiu para 6 metros à jusante da fonte. A concentração máxima foi  $11349 \mu\text{g.L}^{-1}$  (17 meses) e entre 17 e 32 meses diminuiu para  $2112 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Na profundidade de 5,8 metros (Figura 4.45), a pluma de tolueno avançou até 22 metros na área experimental e aos 32 meses esta foi a profundidade onde a pluma de tolueno apresentou o maior avanço e que apresentou aumento em sua concentração máxima ( $6415 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

A retração das plumas de tolueno é um indicativo da ocorrência de biodegradação da pluma em todos os níveis. Como já observado anteriormente para o benzeno, o menor avanço da pluma de tolueno ocorreu nos dois primeiros níveis (2,3 e 2,8 metros) onde a pluma praticamente não evoluiu, indicando a uma maior biodegradação do composto, ainda que as maiores concentrações de tolueno estivessem localizadas exatamente nos níveis mais superficiais.



**Figura 4.44** – Distribuição espacial do tolueno com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 170µg.L<sup>-1</sup>).

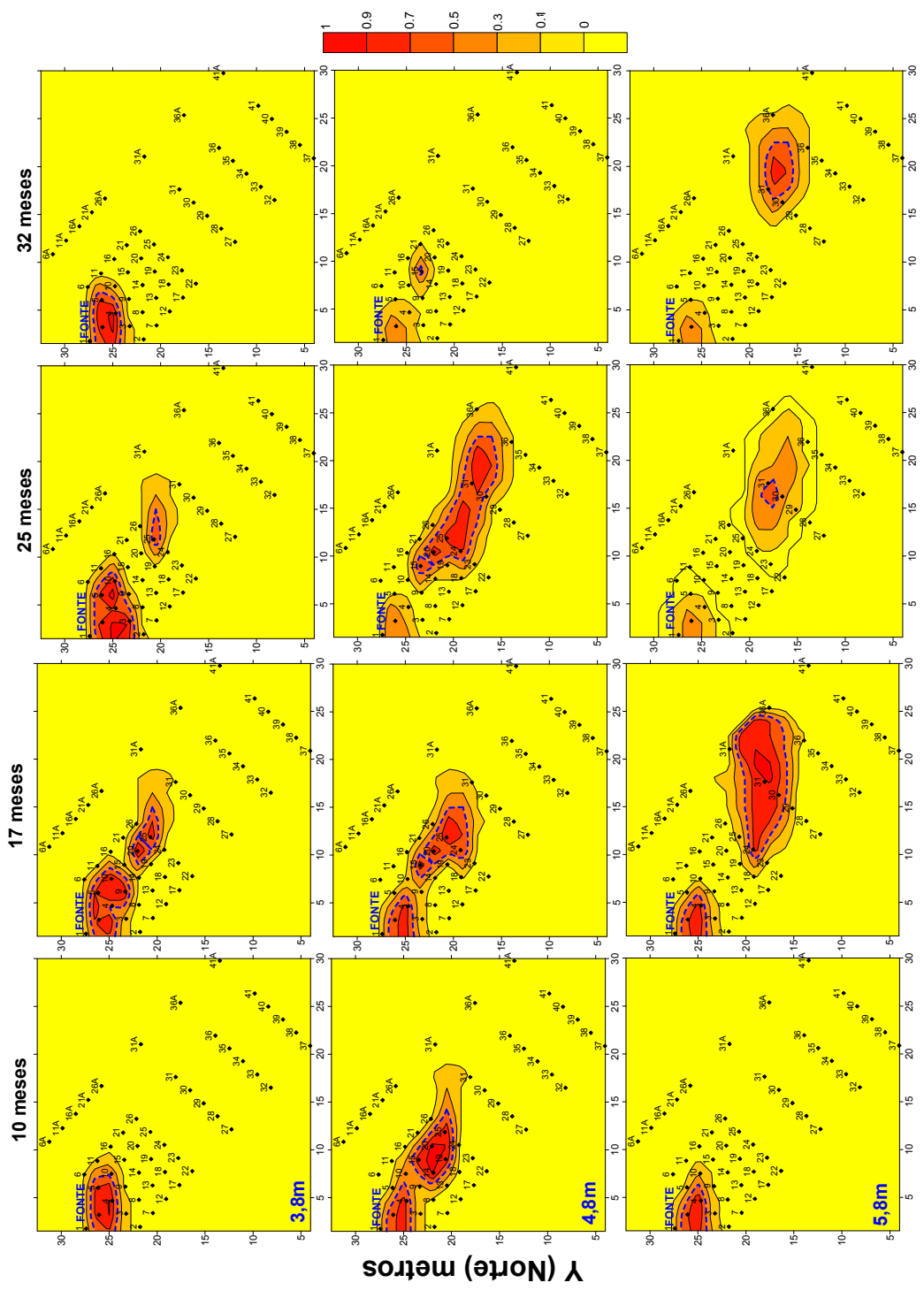


Figura 4.45 – Distribuição espacial do tolueno com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 170µg.L<sup>-1</sup>).



#### 4.5.5 – Etilbenzeno

A avaliação da distribuição espacial do etilbenzeno por meio da comparação das distribuições espaciais por profundidade nos diferentes períodos de tempo (10, 17, 25 e 32 meses). Considerou-se para a análise a área nos mapas relativa à probabilidade superior a 50 % das concentrações, delimitada pela linha tracejada azul, correspondentes às concentrações superiores ao valor de corte ( $180 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), baseado no padrão de potabilidade estabelecidos pela portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004.

Nos mapas, quanto mais próximo de 1 (vermelho) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

No nível 2,3 metros não foi observado avanço da pluma de etilbenzeno, ainda que a concentração máxima tenha aumentado no período, de  $1198 \mu\text{g.L}^{-1}$  (10 meses) para  $1732 \mu\text{g.L}^{-1}$  (32 meses). A pluma retraiu a partir dos 17 meses e se limitou a região da fonte de contaminação (Figura 4.46). Na profundidade 2,8 metros, a pluma avançou 2 metros à jusante da fonte durante todo o período (Figura 4.46). A concentração máxima de etilbenzeno foi de  $1239 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 17 meses e apresentou leve diminuição aos 32 meses ( $1096 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Na profundidade de 3,8 metros, a pluma de etilbenzeno não ultrapassou 4 metros à jusante da fonte (Figura 4.47). A concentração máxima de etilbenzeno ocorreu aos 10 meses ( $1647 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e apresentou diminuição durante o período para  $430 \mu\text{g.L}^{-1}$ , aos 32 meses. As profundidades de 4,8 e 5,8 metros foram os níveis onde a pluma de etilbenzeno apresentou os maiores avanços, no período entre 10 e 32 meses (Figura 4.47). Na profundidade de 4,8 metros a pluma apresentou avanço contínuo até os 25 meses, atingindo 20 metros à jusante da fonte. No entanto, no período entre 25 e 32 meses, a pluma sofreu grande retração e as concentrações superiores a  $180 \mu\text{g.L}^{-1}$  se restringiram a região da fonte (Figura 4.47). A concentração máxima de etilbenzeno diminuiu de  $845 \mu\text{g.L}^{-1}$  (17 meses) para  $213 \mu\text{g.L}^{-1}$  (32 meses). Na profundidade de 5,8 a pluma apresentou grandes avanços e sofreu também grandes retrações durante o período. O avanço máximo da pluma foi de 22 metros à jusante da fonte (17 meses). No período, a concentração máxima de etilbenzeno foi de  $504 \mu\text{g.L}^{-1}$  aos 32 meses. A ausência de avanço da pluma de etilbenzeno, assim como as retrações observadas no comprimento das plumas são indicativos da biodegradação deste composto na água subterrânea, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento.

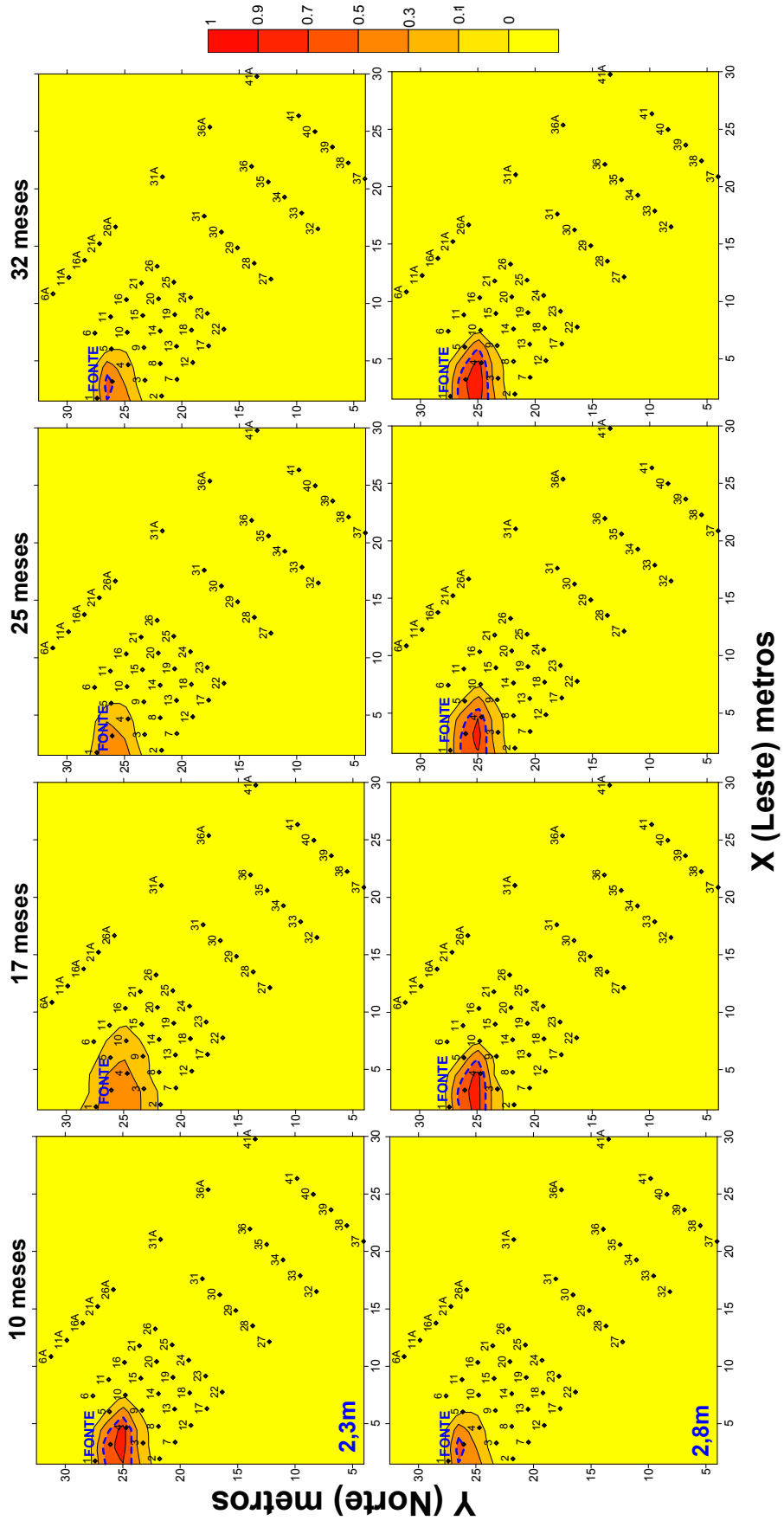
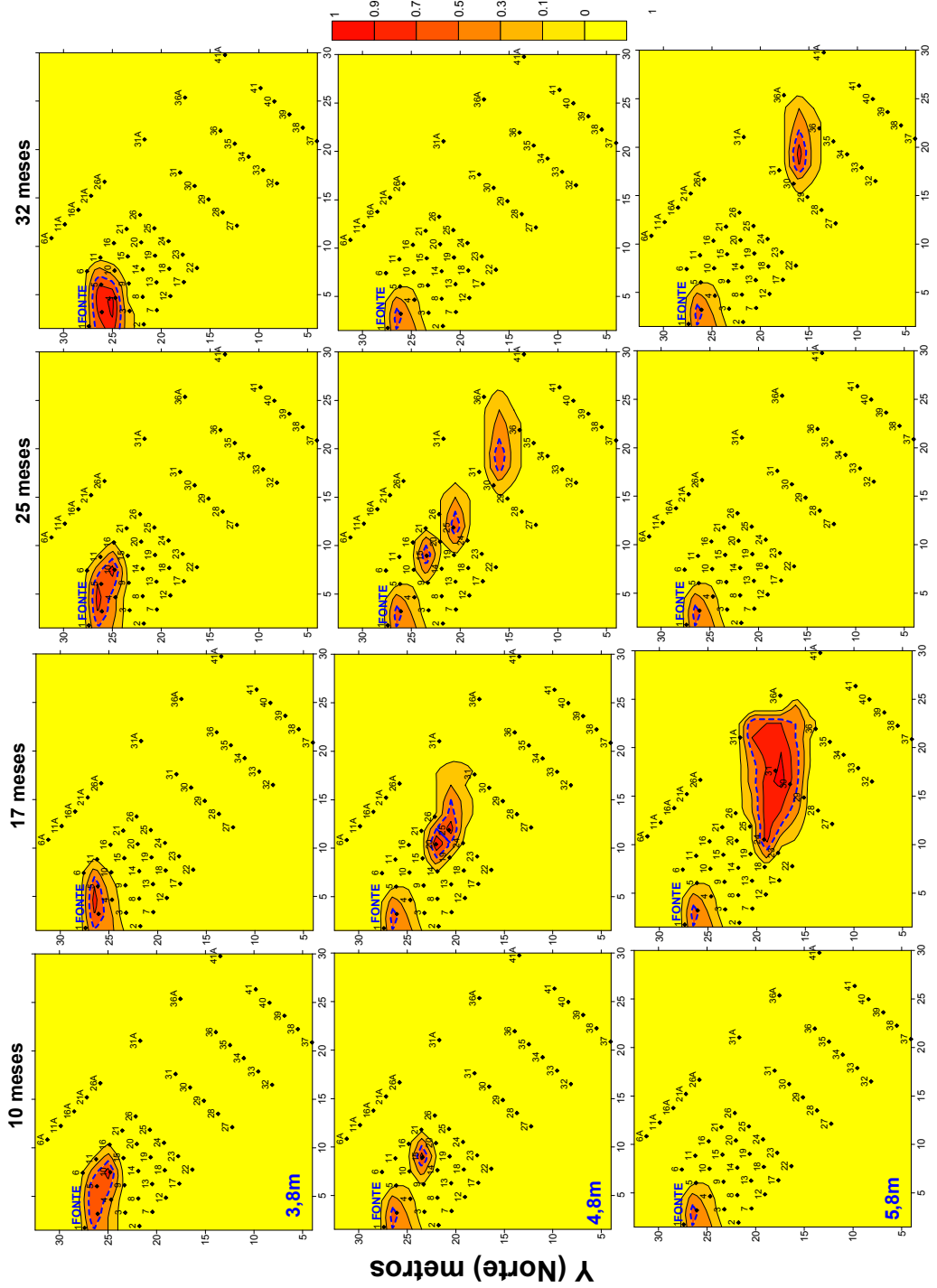


Figura 4.46 – Distribuição espacial do etilbenzeno com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 180µg.L<sup>-1</sup>).



**X (Leste) metros**

**Figura 4.47** – Distribuição espacial do etilbenzeno com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte =  $180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

#### 4.5.6 – Xilenos

A avaliação da distribuição espacial dos xilenos foi realizada por meio da comparação das distribuições espaciais por profundidade nos diferentes períodos de tempo (10, 17, 25 e 32 meses) considerando-se para a análise a área nos mapas relativa à probabilidade superior a 50 % das concentrações, delimitada pela linha tracejada azul, correspondentes às concentrações superiores ao valor de corte ( $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), baseado no padrão de potabilidade estabelecido pela portaria 518 do Ministério da Saúde de 2004. Nos mapas, quanto mais próximo de 1 (vermelho) maior a probabilidade da concentração estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

Semelhante ao observado para o etilbenzeno, os xilenos também apresentaram maior avanço nas profundidades de 4,8 e 5,8 metros relativamente aos níveis superiores. Nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros a pluma avançou no máximo 3 metros à jusante da fonte de contaminação (Figuras 4.48). A concentração máxima de xilenos nestes dois níveis ocorreu aos 17 meses ( $7575 \mu\text{g.L}^{-1}$  – 2,3 metros e  $5431 \mu\text{g.L}^{-1}$  - 2,8 metros) e diminuiu aos 32 meses para  $6811 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $4702 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Na profundidade de 3,8 metros (Figura 4.49) a pluma avançou 8 metros à jusante da fonte de contaminação até 17 meses e no período entre 17 e 32 meses retraiu para 3 metros à jusante da fonte. A concentração máxima dos xilenos nesta profundidade foi aos 25 meses ( $2709 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e apresentou uma pequena diminuição aos 32 meses ( $2070 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). No nível de 4,8 metros, o avanço da pluma de xilenos ocorreu até 25 meses, atingindo 21 metros à jusante da fonte, apresentando grande retração no período seguinte (25 a 32 meses), ficando as concentrações superiores a  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$  restritas a região da fonte (Figura 4.49). Neste nível a concentração máxima de xilenos foi de  $312 \mu\text{g.L}^{-1}$  (17 meses) e no final do período (32 meses) diminuiu para  $1313 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Na profundidade de 5,8 metros (Figura 4.49), a concentração máxima de xilenos aumentou no período entre 10 e 32 meses, atingindo  $2200 \mu\text{g.L}^{-1}$ . A pluma de xilenos avançou 22 metros à jusante da fonte, apresentando pouca retração ao final do período, quando se manteve 21 metros à jusante da fonte.

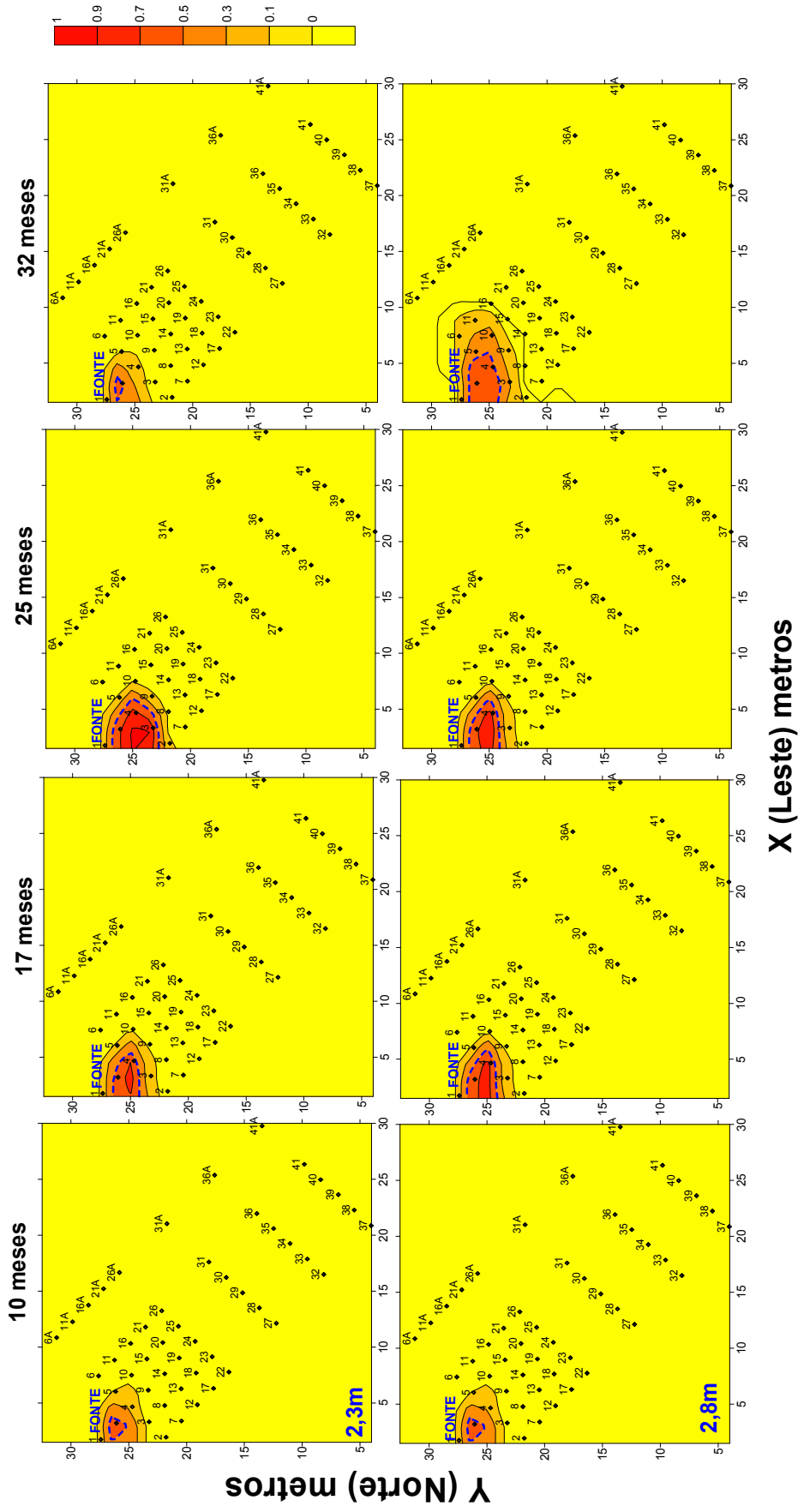
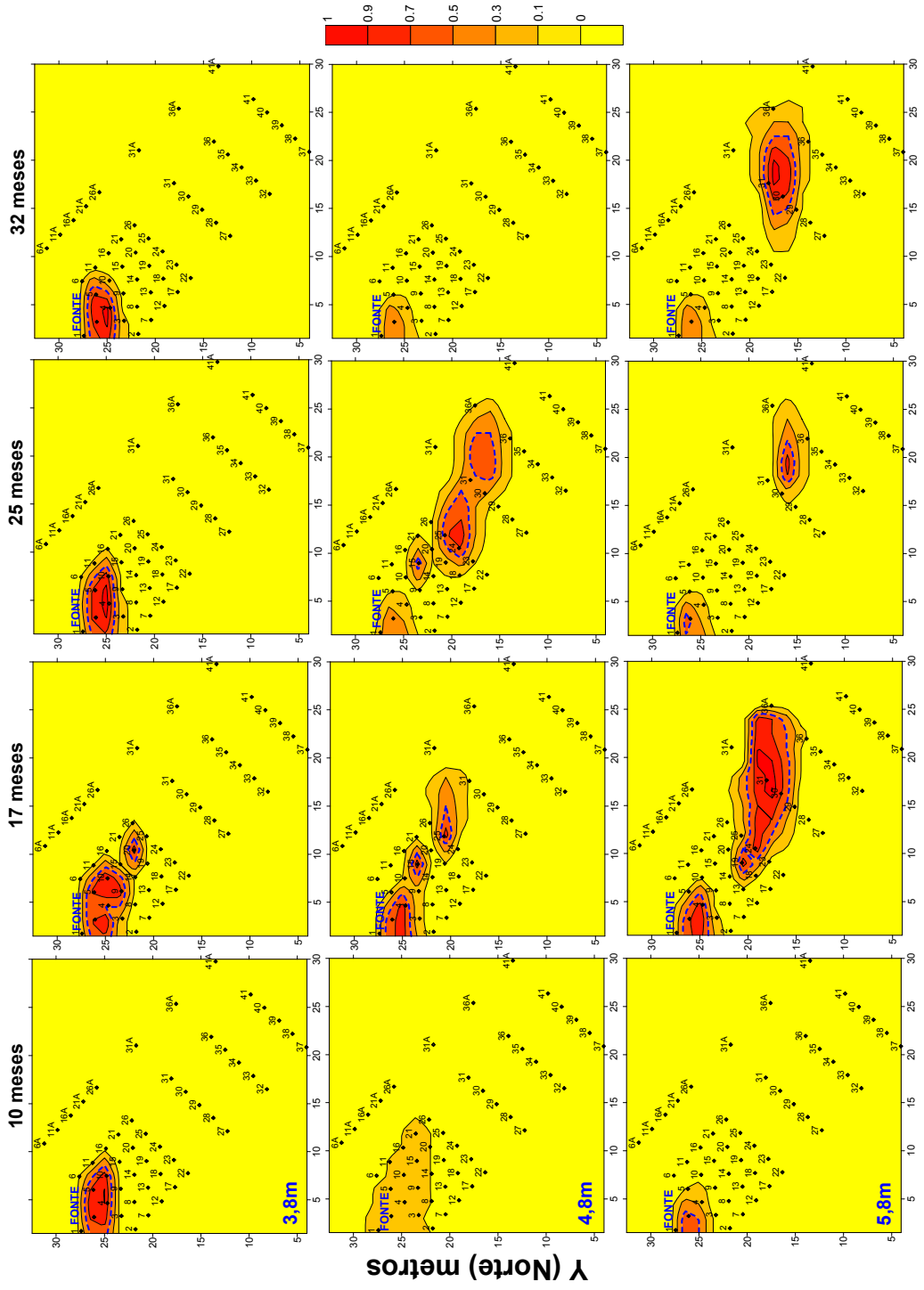


Figura 4.48 – Distribuição espacial dos xilenos com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 300µg.L<sup>-1</sup>).



**X (Leste) metros**

**Figura 4. 49** – Distribuição espacial dos xilenos com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 300µg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.5.7 – Etanol

Os mapas de distribuição espacial do etanol por profundidade e nos diferentes períodos de tempo são mostrados nas Figuras 4.50 e 4.51. A análise da distribuição espacial do etanol foi realizada da mesma maneira que aquela utilizada para os compostos BTEX. O valor de corte para o etanol foi  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , o qual representaria o esgotamento do etanol no meio monitorado. A área relativa à probabilidade superior a 50 % é representada por uma linha tracejada branca, referente às concentrações superiores ao valor de corte ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Quanto mais próximo de 1 (verde) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

Na profundidade de 2,3 metros, a pluma de etanol avançou 6 metros no período entre 10 e 32 meses (Figura 4.50). Aos 25 meses, as concentrações de etanol já eram inferiores a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  nas águas subterrâneas. A concentração máxima de etanol no período diminuiu de  $277 \text{ mg.L}^{-1}$  (10 meses) para  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  (32 meses), concentração inferior ao valor de corte de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Na profundidade de 2,8 metros, a pluma de etanol avançou 7 metros à jusante da fonte no período entre 10 e 17 meses (Figura 4.50). No período de 17 a 32 meses, a pluma retraiu para 2 metros à jusante da fonte. A concentração máxima de etanol também apresentou grande diminuição no período entre 25 e 32 meses, passando de  $174 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $13 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Na profundidade de 3,8 metros, onde foi observada a maior concentração de etanol durante todo o período e níveis ( $3661 \text{ mg.L}^{-1}$ ), observou-se aos 10 meses grande retração na pluma de etanol (Figura 4.51). A pluma que avançou 13 metros à jusante da fonte, entre 10 e 17 meses, retraiu para 4 metros à jusante aos 32 meses e a sua concentração máxima diminuiu para  $53 \text{ mg.L}^{-1}$ . Na profundidade de 4,8 metros, mesmo com uma grande diminuição na concentração máxima no período entre 10 e 32 meses, quando a concentração passou de  $2614 \text{ mg.L}^{-1}$  (10 meses) para  $28 \text{ mg.L}^{-1}$  (32 meses) a pluma de etanol avançou até 16 metros à jusante da fonte (Figura 4.51). Na profundidade de 5,8 metros, a pluma de etanol avançou cerca de 22 metros à jusante da fonte. A concentração máxima de etanol, nesta profundidade, aumentou até os 17 meses ( $514 \text{ mg.L}^{-1}$ ), diminuindo para  $363 \text{ mg.L}^{-1}$  aos 32 meses (Figura 4.51).

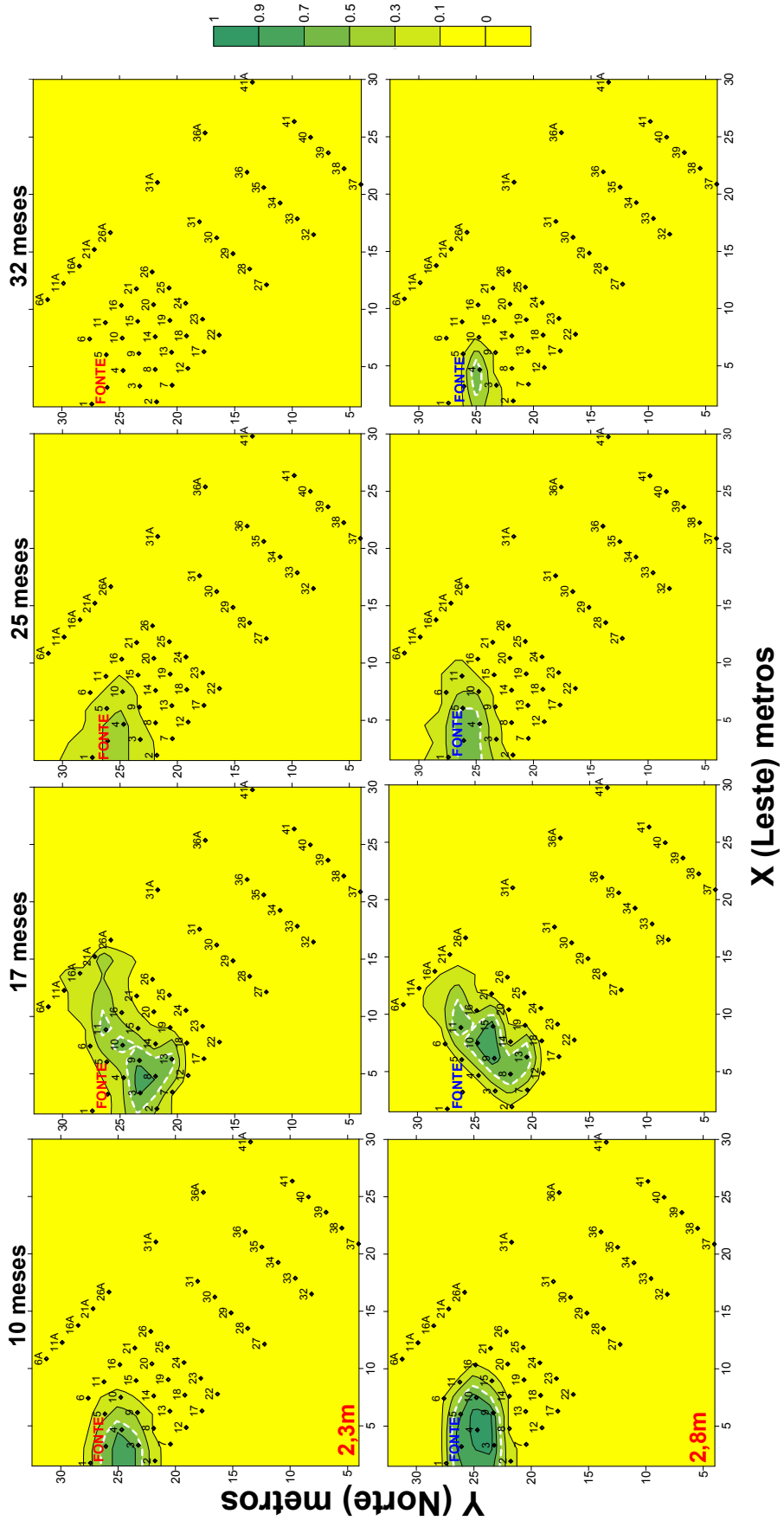


Figura 4.50 – Distribuição espacial do etanol com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 10mg.L<sup>-1</sup>).



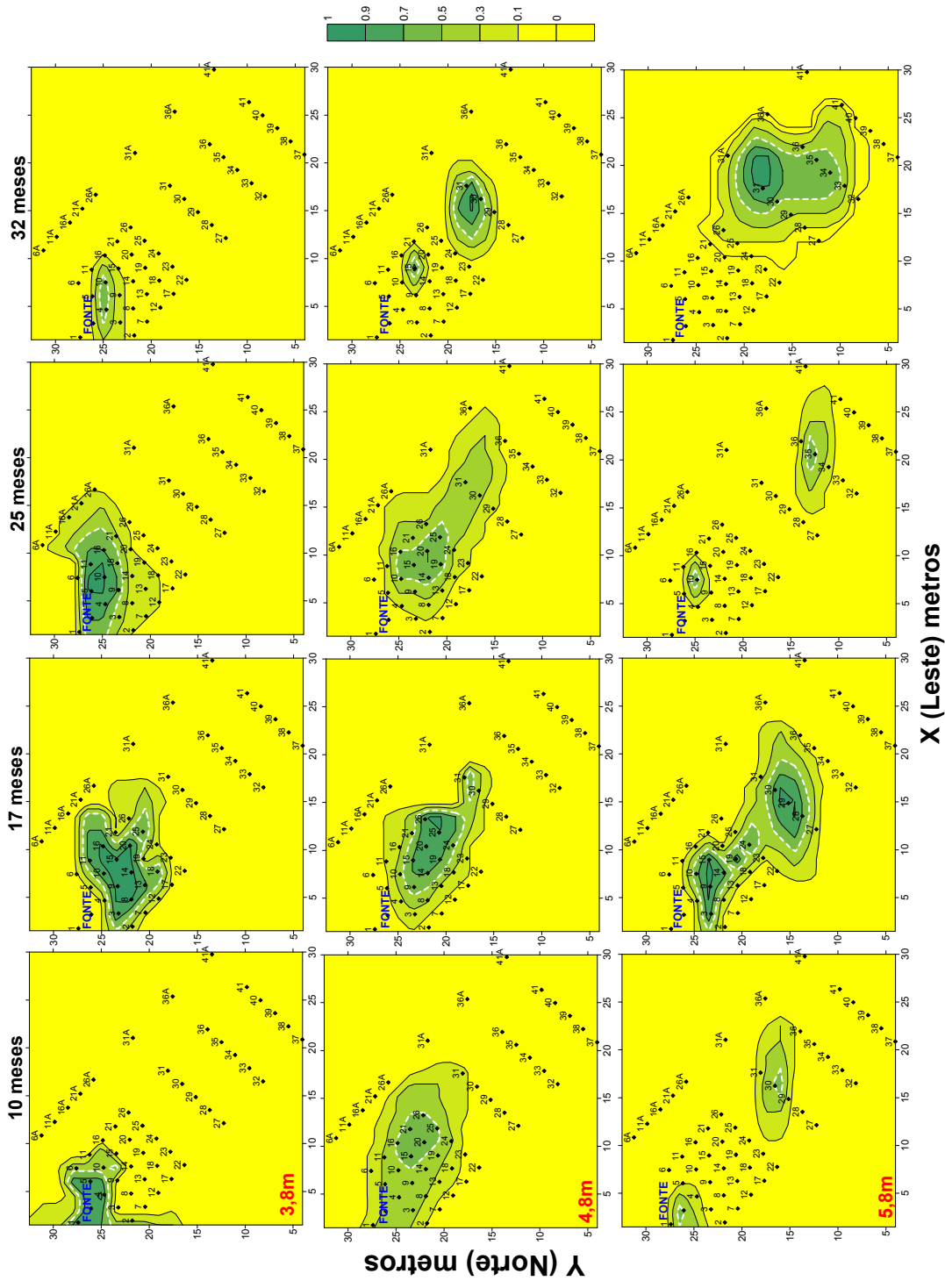


Figura 4.51 – Distribuição espacial do etanol com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 10mg.L<sup>-1</sup>).

A distribuição espacial do etanol nos períodos de 10, 17 e 25 meses para o valor de corte de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  foi analisada, visando comparar o avanço da pluma de etanol em experimento com atenuação natural monitorada (ANM) com a bioestimulação. A Figura 4.52 mostra a distribuição espacial do etanol na profundidade de 2,3 metros. Na bioestimulação, aos 10 meses, considerando a região relativa às concentrações superiores a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de etanol (interior da linha tracejada branca), a pluma de etanol avançou cerca de 3 metros à jusante da fonte de contaminação. Aos 17 meses, na fonte de contaminação a concentração de etanol era inferior a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  e a pluma se deslocou cerca de 5 metros à jusante da fonte. Aos 25 meses, a concentração máxima de etanol na profundidade de 2,3 metros era inferior a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  em toda a área experimental. A concentração máxima de etanol era de somente  $24 \text{ mg.L}^{-1}$ . No experimento de Nunes (2006) utilizando a ANM, o avanço da pluma de etanol foi superior ao da bioestimulação. Em período de tempo e profundidades semelhantes ao da bioestimulação, a pluma de etanol na ANM avançou 9 metros (16 meses) e 6 metros (23 meses) na profundidade de 2 metros. Nesta profundidade, aos 32 meses, a concentração máxima de etanol na ANM era  $49,92 \text{ mg.L}^{-1}$  e na bioestimulação sua concentração máxima era de somente  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  (2,3 metros). A distribuição espacial do etanol evidenciou a sua biodegradação na água subterrânea. A avaliação por profundidade indicou que a biodegradação foi maior na profundidade de 2,3 metros, onde o etanol pode ser considerado como completamente intemperizado já a partir dos 25 meses de monitoramento.

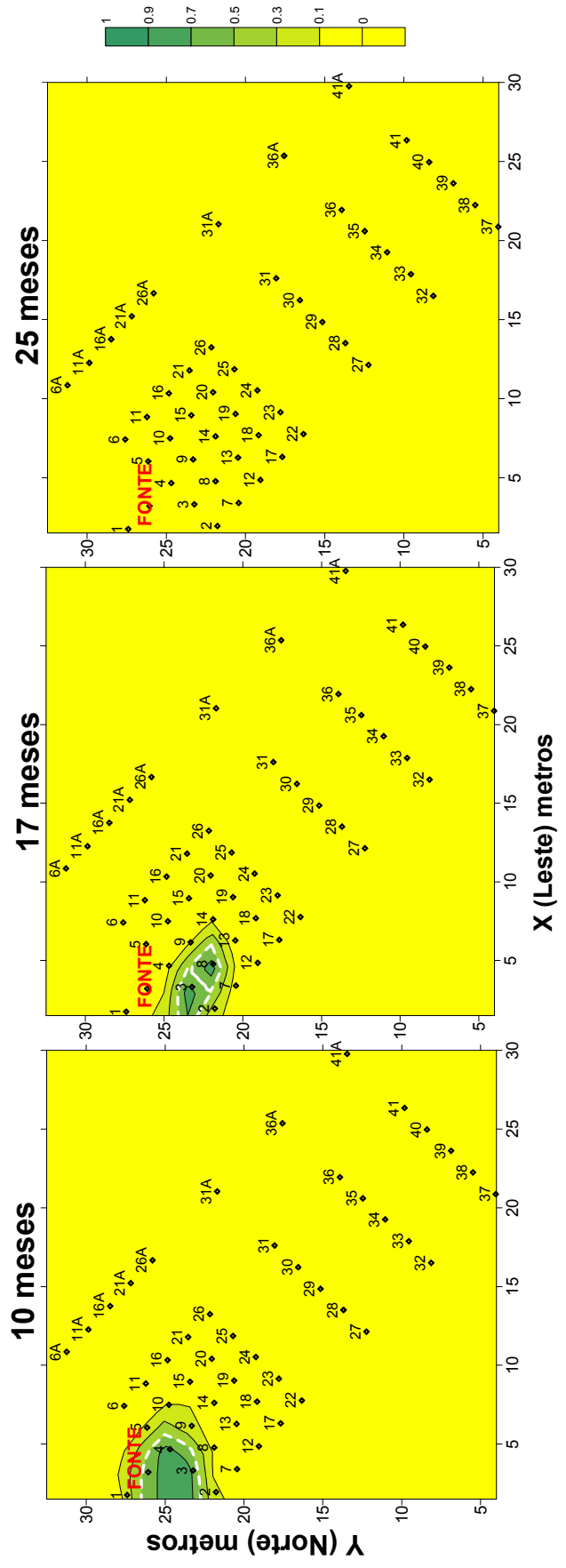
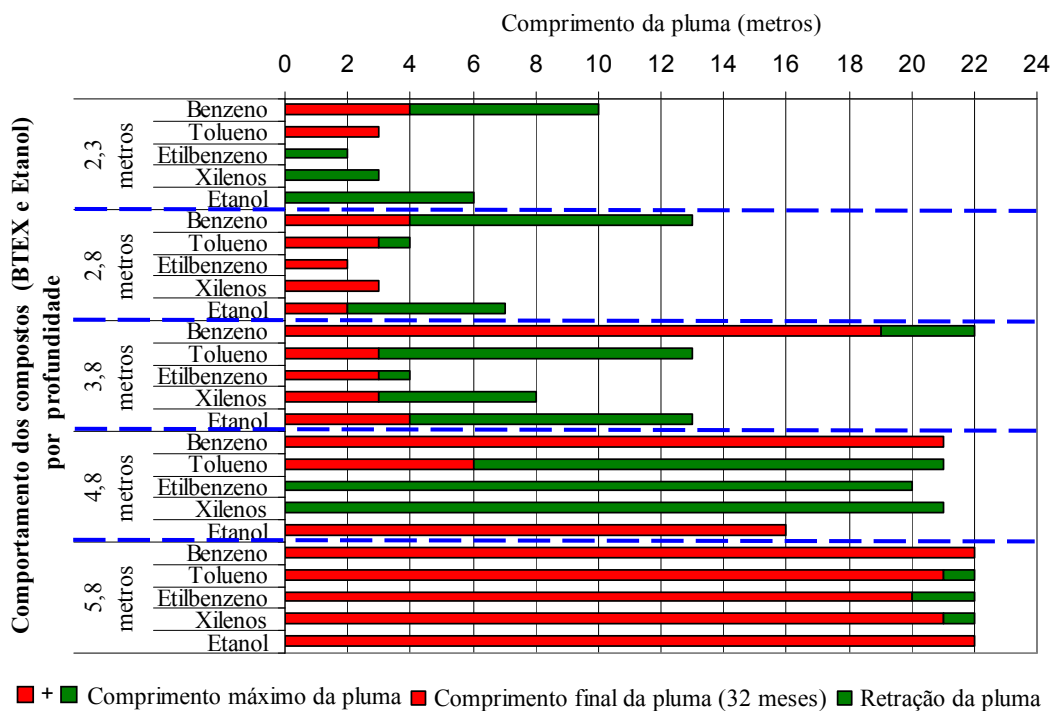


Figura 4.52 – Distribuição espacial do etanol com o tempo na profundidade de 2,3 metros na bioestimulação (Valor de corte = 50mg.L<sup>-1</sup>).

A análise comparativa do comportamento (avanço/retração) das plumas dos compostos BTEX e etanol por profundidade é apresentada na Figura 4.53. O maior avanço das plumas de benzeno relativamente à dos demais hidrocarbonetos monoaromáticos (tolueno, etilbenzeno e xilenos - TEX) e do etanol, entre 10 e 25 meses, evidenciou o caráter recalcitrante do benzeno e a utilização preferencial do etanol durante a bioestimulação, quando o nitrato foi o principal receptor de elétrons. O comportamento do benzeno pode ser justificado pela inibição da sua biodegradação na presença dos TEX e do etanol quando o nitrato é o receptor de elétrons (NALES et al., 1998, CORSEUIL et al., 1998).



**Figura 4.53** - Resumo do avanço e retração das plumas dos compostos BTEX e etanol com a profundidade, no período entre 10 a 32 meses após derramamento controlado de gasolina.

Foi evidente o aumento na migração das plumas com a profundidade, influenciada pela diminuição na massa de nitrato injetada, principalmente no que se referiu às plumas do etanol e dos TEX. O benzeno foi o hidrocarboneto monoaromático que apresentou a maior migração na água subterrânea em todos os níveis. De um modo geral, os menores avanços das plumas ocorreram nos níveis mais superficiais (2,3 e 2,8 metros), enquanto que as maiores retrações de plumas ocorreram na profundidade de 4,8 m para os TEX.

#### 4.5.8 - Oxigênio Dissolvido

Em condições aeróbias, o oxigênio é o principal receptor de elétrons no processo de biodegradação dos contaminantes na subsuperfície. A distribuição espacial do oxigênio dissolvido é importante tanto para se avaliar sua utilização como receptor de elétrons durante a biodegradação dos compostos BTEX e etanol, assim como para avaliar a influência da injeção de nitrato na distribuição das zonas de oxi-redução na área experimental. Para o oxigênio, o nível de corte escolhido na elaboração dos mapas de distribuição foi de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , visando a identificação e distribuição das zonas aeróbias e anaeróbias na área experimental. As zonas com concentrações inferiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  foram consideradas zonas anaeróbias. Os mapas de distribuição espacial do oxigênio dissolvido (OD) por profundidades nos diferentes períodos de tempo são mostrados nas Figuras 4.54 e 4.55. Nos mapas de distribuição do oxigênio dissolvido, a área relativa a probabilidade superior a 50 % é representada por uma linha tracejada vermelha, referente as concentrações superiores ao valor de corte ( $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Quanto mais próximo de 1 (azul) maior a probabilidade de o valor estar acima de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicativo da presença de zonas aeróbias. Por outro lado, quanto mais próximo de zero (bege) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte, indicativo da presença de zonas anaeróbias, com concentrações de OD inferiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  (SCHREIBER & BAHR, 2002).

O rápido consumo do oxigênio quando ocorre a liberação de combustível na subsuperfície e a injeção de nitrato na região da fonte de contaminação favorecem o desenvolvimento de condições anaeróbias naquela região, favorecendo a diminuição da concentração de OD. Na região da fonte de contaminação (destacada em vermelho), em todos os períodos, foram observadas concentrações de OD inferiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , influenciada pelo consumo de OD na biodegradação dos compostos BTEX e etanol, assim como pelo processo de injeção de nitrato, favorecendo o estabelecimento de condições anaeróbias na região.

Em todos os níveis, no período entre 10 e 17 meses, praticamente toda a área experimental apresentou condições anaeróbias, uma vez que a concentração de OD neste período foi inferior a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicando consumo de OD, o qual também foi observado na avaliação da massa dissolvida. No período entre 25 e 32 meses, observou-se também recuperação da concentração de OD para valores superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , comportamento mais evidente nas regiões da área experimental onde as plumas de etanol e BTEX não estavam presentes. Devido ao menor avanço das plumas de etanol e BTEX nas profundidades de 2,3 e

2,8 metros, no período entre 10 e 32 meses, a recuperação do OD foi maior que nos níveis 4,8 e 5,8 metros, onde as plumas atingiram 22 metros à jusante da fonte

Nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros, entre 10 e 17 meses, o OD foi utilizado na biodegradação do etanol, cuja pluma se encontrava entre 6 e 7 metros da fonte de contaminação, e dos compostos BTEX, cuja a pluma avançou até 10 metros à jusante da fonte (Figura 4.54). Na profundidade de 3,8 metros, o consumo de OD também foi maior no período entre 10 e 17 meses (Figura 4.55). No mesmo período, a pluma dos compostos BTEX e etanol atingiram 13 metros à jusante da fonte, mostrando relação com as regiões onde as concentrações de OD eram inferiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Na profundidade de 4,8 metros, a área experimental apresentou concentrações de OD inferiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  até 25 meses (Figura 4.55), o que está diretamente relacionada a maior distribuição dos compostos BTEX e do etanol, quando suas plumas chegaram a atingir, respectivamente, 21 e 16 metros à jusante da fonte. O mesmo comportamento justifica a distribuição do OD na profundidade de 5,8 metros (Figura 4.55), onde as plumas de BTEX e etanol avançaram até 22 metros à jusante da fonte na área experimental.

A avaliação da distribuição espacial de OD permitiu comprovar o aumento observado na massa de OD, a partir de 21 meses, evidenciado pelo aumento das regiões com concentrações de OD superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ . A presença de zonas anaeróbias seguidas de zonas aeróbias pode ser vantajoso especialmente no caso do benzeno. De acordo com Wilson et al. (1997), sob condições microaerofílicas (concentração de  $\text{O}_2$  menor que  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) o oxigênio e o nitrato são utilizados como receptores de elétrons.

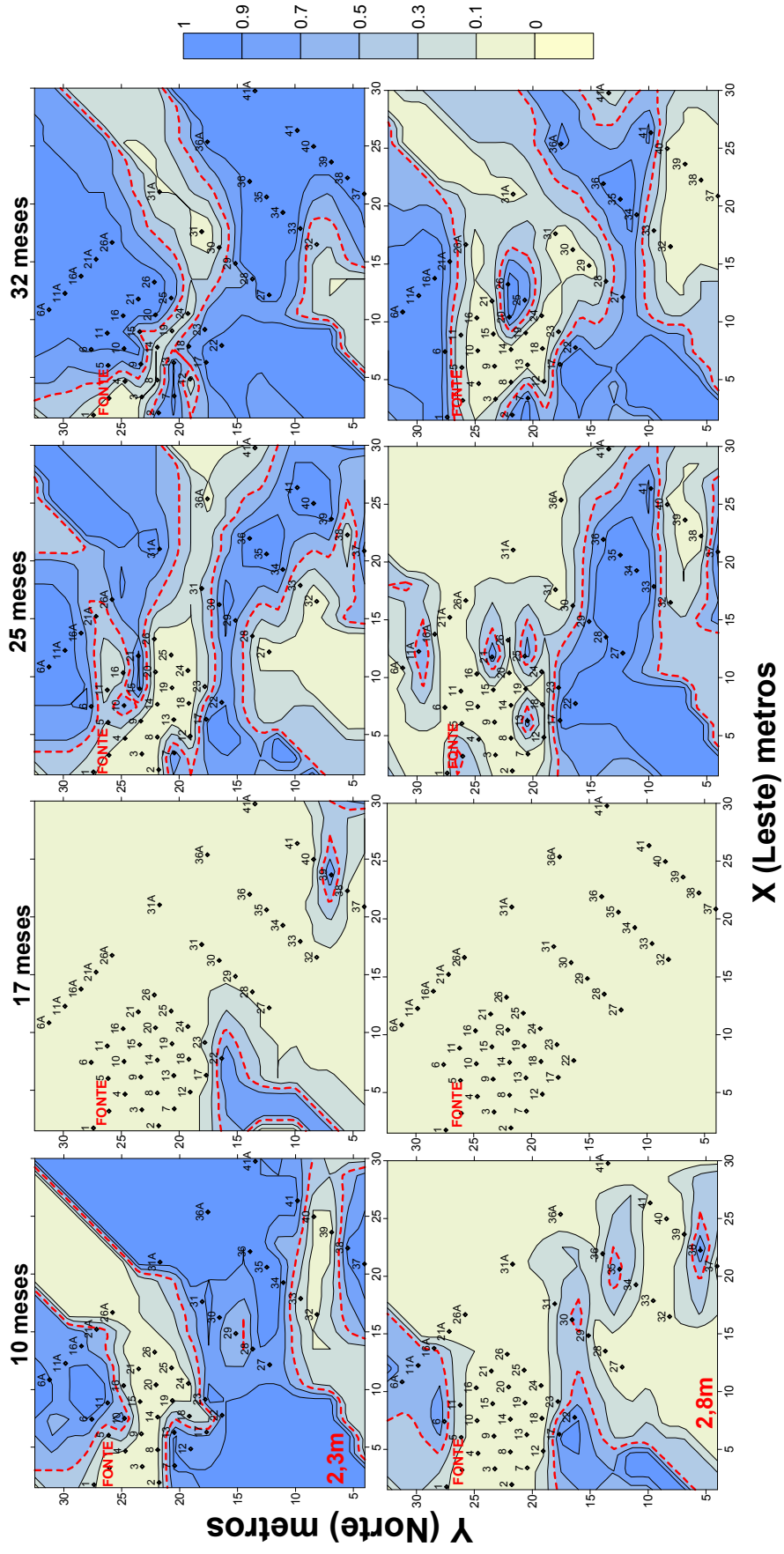


Figura 4.54 – Distribuição espacial do oxigênio com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 3mg.L<sup>-1</sup>).

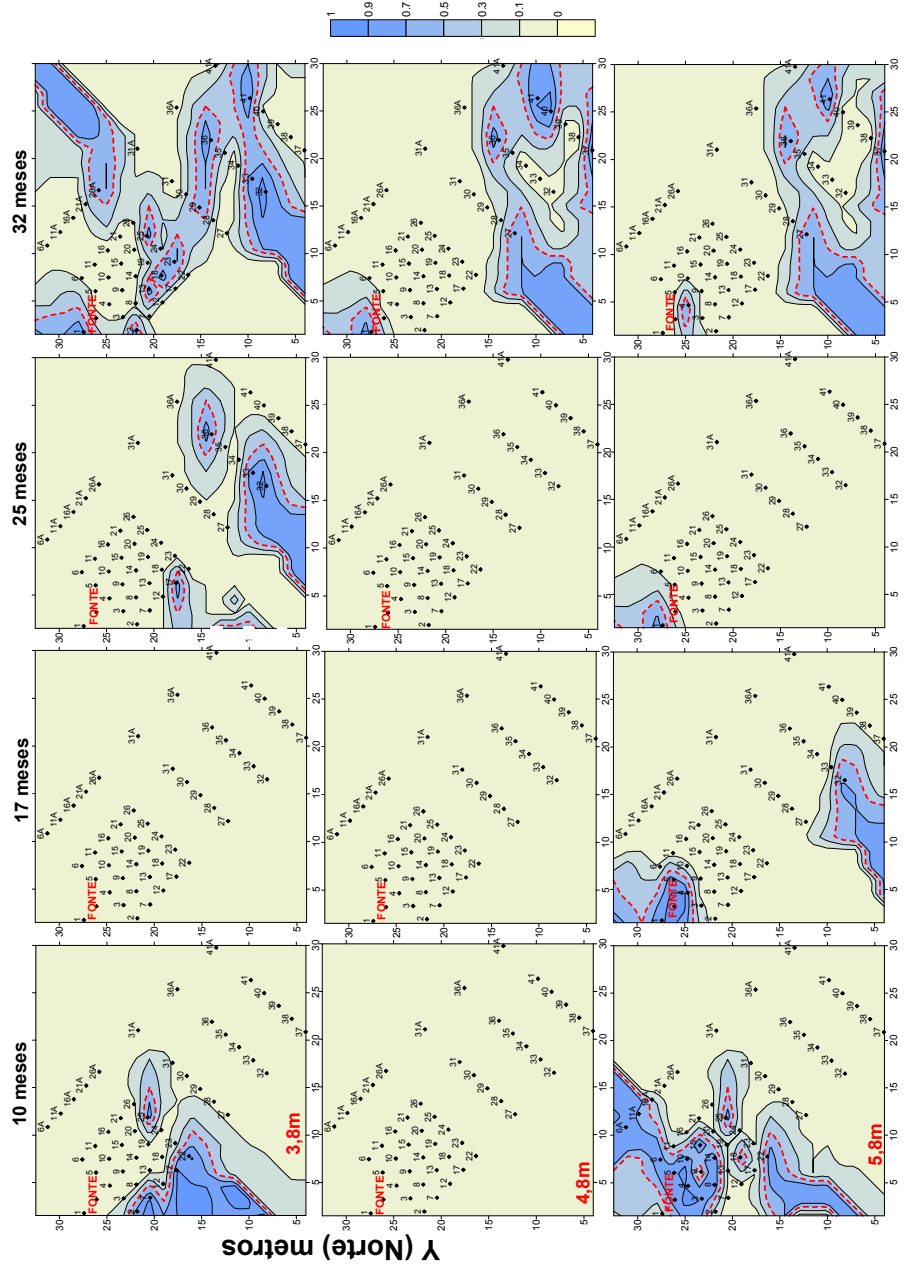


Figura 4.55 – Distribuição espacial do oxigênio com o tempo nas profundidades de 3,8, 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 3mg.L<sup>-1</sup>).



#### 4.5.9 – Nitrato

A avaliação da distribuição espacial do nitrato na área experimental foi realizada também por profundidade, visando avaliar o comportamento da pluma do nitrato injetado na área da fonte de contaminação. Os mapas de distribuição espacial do nitrato por profundidade e nos diferentes períodos de tempo são mostrados nas Figuras 4.56 e 4.57. A escolha do valor de corte do nitrato ( $45\text{mg.L}^{-1} \text{NO}_3^- \cong 10\text{mg.L}^{-1}\text{N}$ ), foi referente a concentração máxima permitida, estabelecida pela portaria federal 518/2004 (BRASIL, 2005). A área relativa à probabilidade superior a 50 % é representada por uma linha tracejada azul, referente às concentrações superiores a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$ . Quanto mais próximo de 1 (amarelo) maior a probabilidade de o valor estar acima de  $45\text{mg.L}^{-1}$ , enquanto que mais próximo de zero (cinza) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

Por meio da análise da distribuição espacial do nitrato por profundidade observou-se que a saída da pluma de nitrato, com concentrações superiores a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$ , do meio monitorado ocorreu a partir do 17 meses para todos os níveis, ou seja, 5 meses após o término do período de injeção, compreendido entre 2,5 e 12 meses após o derramamento controlado de gasolina. A saída do nitrato, já observada por meio da estequiometria (item 4.3.1), indica que a quantidade de nitrato injetada na região da fonte de contaminação não foi completamente consumida naquela região no processo de biodegradação. No período entre 10 e 32 meses, as concentrações máximas de nitrato na água subterrânea diminuíram a partir dos 10 meses para os níveis 2,3 e 2,8 metros (Figura 4.56) e 5,8 metros (Figura 4.57), quando a injeção de nitrato ainda estava ocorrendo. Nos níveis 3,8 e 4,8 metros, a diminuição na concentração máxima de nitrato ocorreu a partir dos 17 meses, após o período de injeção (Figura 4.57).

Aos 32 meses, o nitrato continuava presente em toda a área monitorada até a profundidade de 3,8 metros. Nas profundidades de 4,8 e 5,8 metros, as concentrações de nitrato superiores a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$  se localizavam a partir de 13 metros à jusante da fonte. Concentrações superiores a  $45\text{mg.L}^{-1}$  não foram mais observadas na região da fonte, em todos os níveis, aos 32 meses de monitoramento.

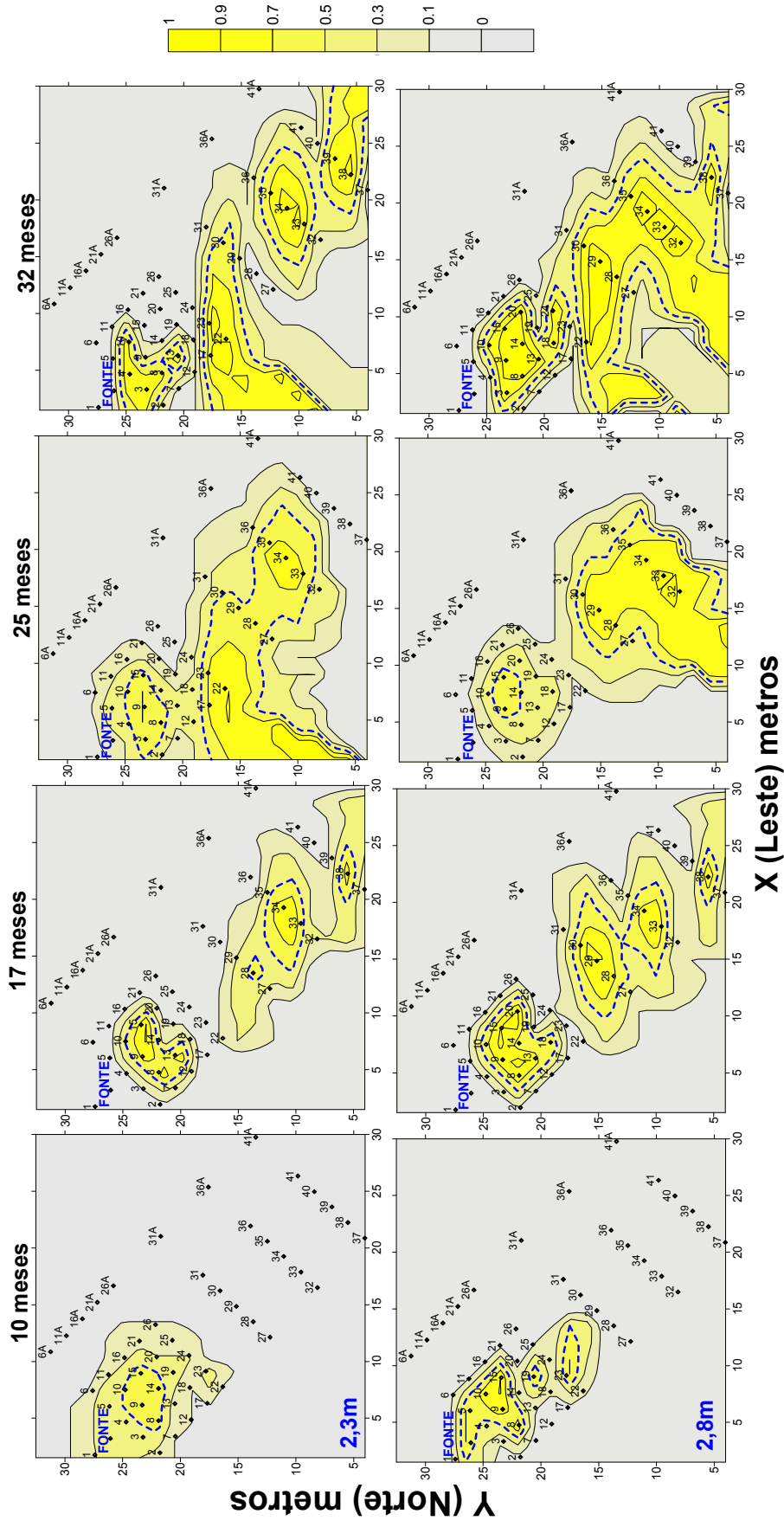
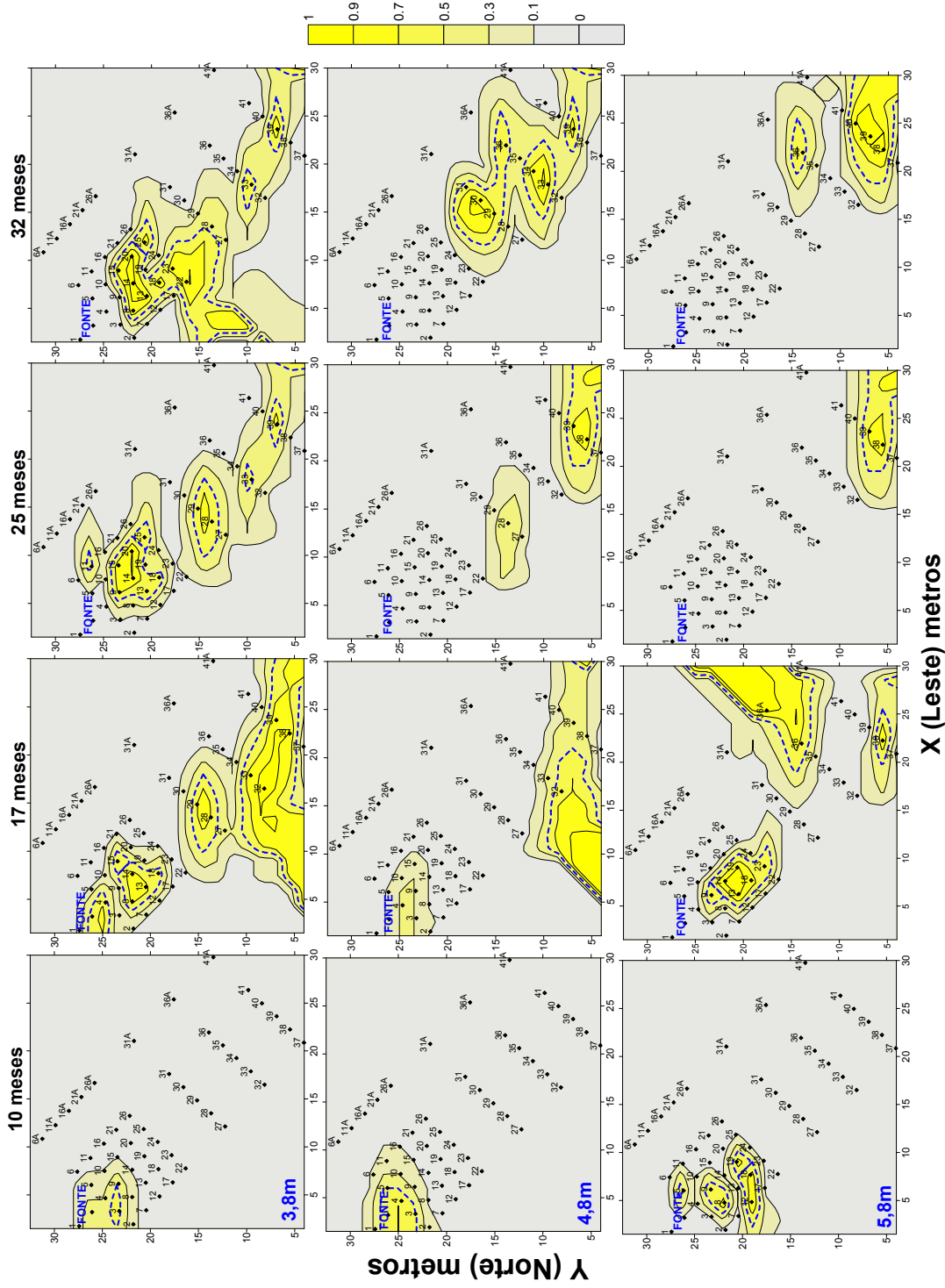


Figura 4. 56 – Distribuição espacial do nitrato com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros(Valor de corte = 45 mg.L<sup>-1</sup>).



**X (Leste) metros**  
 Figura 4.57 – Distribuição espacial do nitrato com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 45 mg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.5.10 - Íon Ferro (II)

A avaliação da distribuição espacial do ferro (II), subproduto do processo de ferro-redução, serviu para dimensionar o papel da ferro-redução na biodegradação dos compostos BTEX e etanol durante o experimento de bioestimulação. Os mapas de distribuição do ferro para os tempos e profundidades considerados são mostrados nas Figuras 4.58 e 4.59. Nos mapas de distribuição espacial do íon ferro(II), quanto mais próximo de 1 (marrom) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte. O valor de corte de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  foi definido como o limite mínimo para a ferro-redução durante o processo de biodegradação, também utilizado por Nunes (2006) na avaliação da atenuação natural monitorada (ANM). Este valor foi mantido para permitir a comparação entre a bioestimulação e a ANM quanto a utilização do ferro no processo de biodegradação.

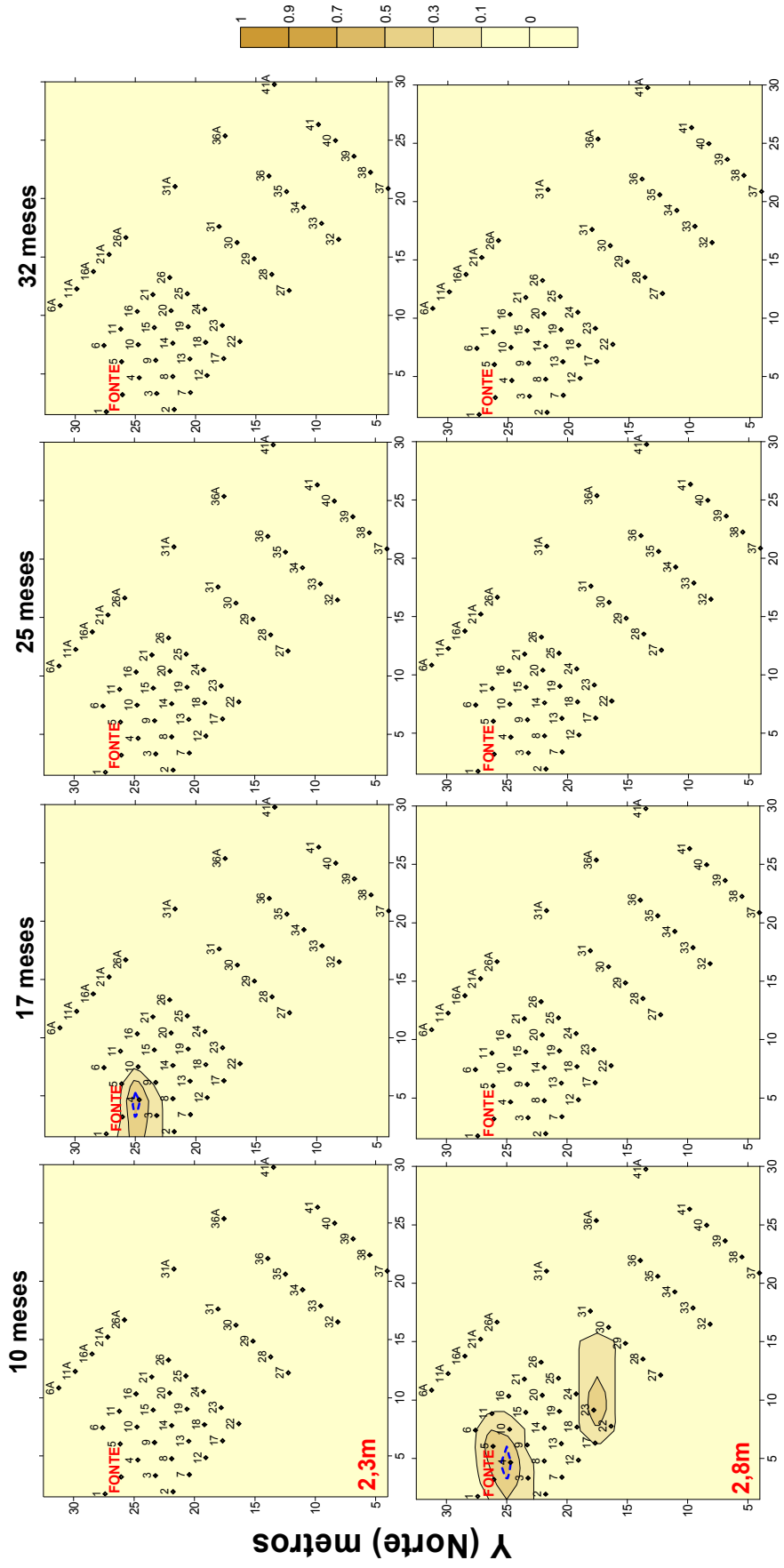
Na profundidade de 2,3 metros, a presença de concentrações de ferro (II) superiores a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  somente foi observada aos 17 meses, alcançando a distância máxima de 2 metros a partir da fonte de contaminação (Figura 4.58). Neste nível, a concentração máxima de ferro foi de  $7,25 \text{ mg.L}^{-1}$ . No nível 2,8 metros, as concentrações superiores a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de ferro (II) também atingiram distância máxima de 2 metros à jusante da fonte de contaminação, somente aos 10 meses, quando a concentração máxima de ferro na água subterrânea foi de  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figura 4.58).

Na profundidade de 3,8 metros, observou-se a ocorrência da ferro-redução no período entre 10 e 17 meses (Figura 4.59). A pluma de ferro se distribuiu até 8 metros à jusante da fonte de contaminação e a concentração máxima de ferro (II) neste período foi de  $25,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (17 meses). A maior produção de ferro (II) ocorreu na profundidade de 4,8 metros ( $108 \text{ mg.L}^{-1}$  – 13 meses). Neste nível, a pluma de ferro (II) avançou cerca de 12 metros à jusante da fonte (Figura 4.49). Na profundidade de 5,8 metros, a produção de ferro (II) se localizou na região central da área experimental (Figura 4.59). A concentração máxima de ferro(II), nesta profundidade, foi de  $17 \text{ mg.L}^{-1}$ , aos 17 meses. Constatou-se que os níveis com maior produção de ferro (II) foram os inferiores (3,8: 4,8 e 5,8 metros), aqueles onde ocorreu a menor injeção de nitrato.

Ainda que a ferro-redução tenha sido observada, a produção de ferro (II) foi inferior ao observado durante a ANM (NUNES, 2006). Na bioestimulação, a concentração máxima do ferro (II) foi de  $108,25 \text{ mg.L}^{-1}$ , aos 13 meses, e o valor máximo da mediana foi de somente

0,09 mg.L<sup>-1</sup>. Durante todo o experimento de bioestimulação, o ferro esteve presente em somente 25 % dos poços e profundidades monitoradas com concentrações superiores a 0,1 mg.L<sup>-1</sup>. Na ANM, a concentração máxima foi de 205 mg.L<sup>-1</sup>, aos 32 meses, a mediana chegou a 14,83 mg.L<sup>-1</sup> e o ferro esteve presente em 90 % dos poços e níveis monitorados (NUNES, 2006). Evidentemente, a injeção do nitrato afetou a utilização do ferro como receptor de elétrons, uma vez que o processo de desnitrificação é termodinamicamente mais favorável que a ferro redução.

O período onde ocorreu a maior produção de ferro (II) coincidiu espacialmente com as profundidades onde foram observadas a maior distribuição do etanol e dos compostos BTEX (4,8 metros), indicando que a produção do íon ferro (II) foi fortemente influenciada pela biodegradação desses compostos, representando, entretanto, um papel secundário frente a desnitrificação.



**X (Leste) metros**

**Figura 4.58** – Distribuição espacial do ferro (II) com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 5mg.L<sup>-1</sup>).

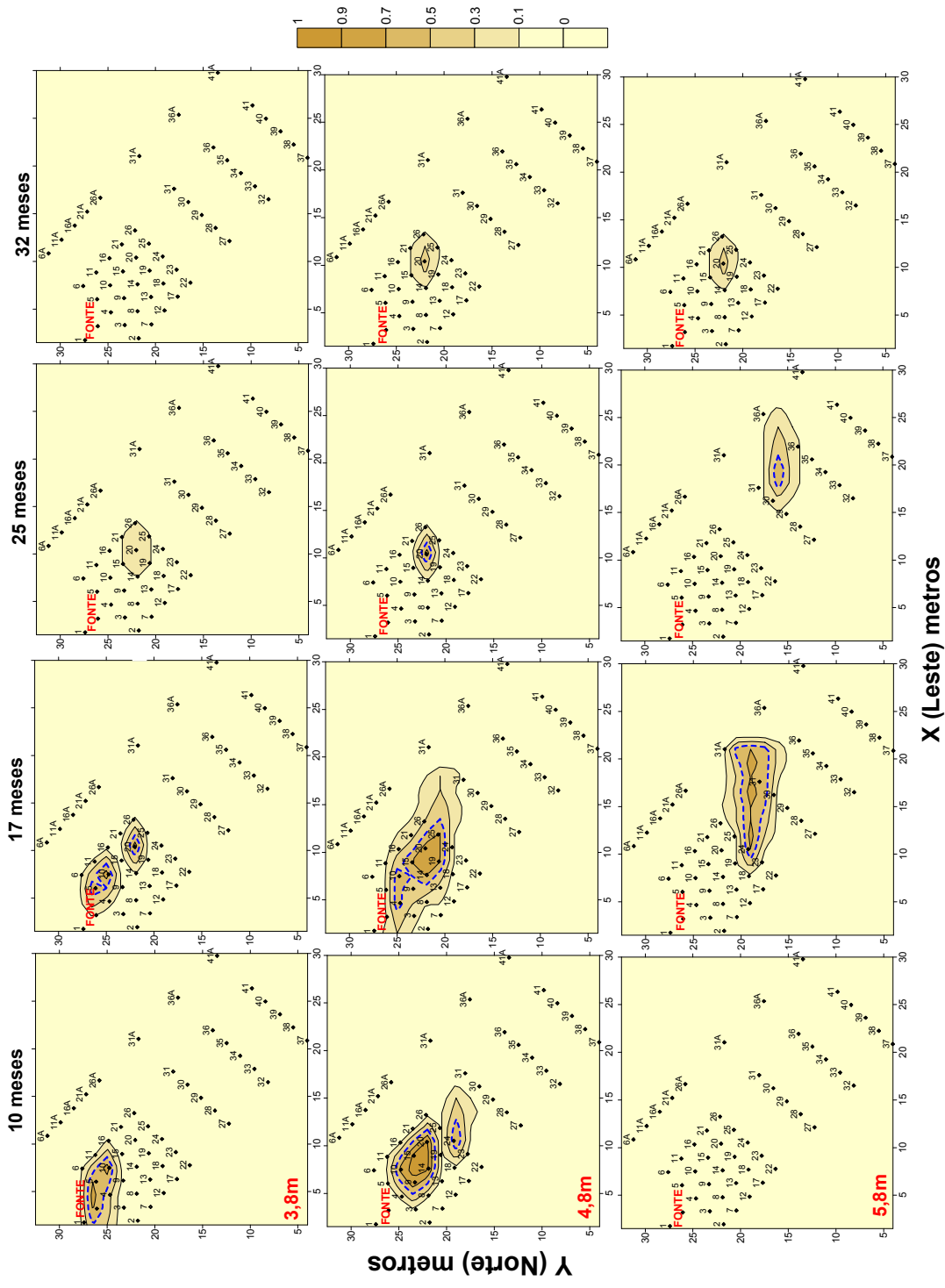


Figura 4.59 – Distribuição espacial do ferro (II) com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 5mg.L<sup>-1</sup>).

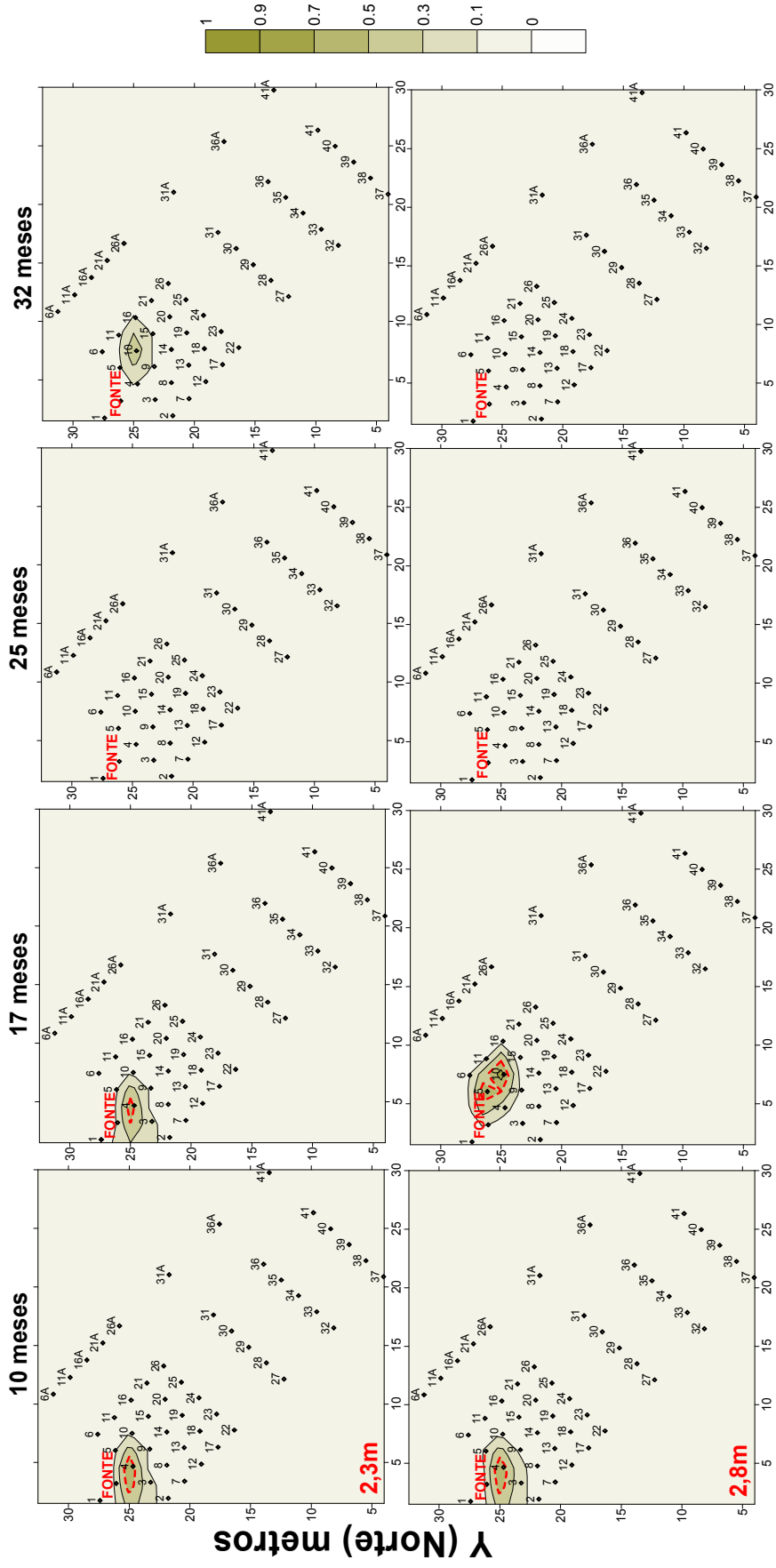
#### 4.5.11 - Metano

Os mapas de distribuição espacial do metano para os tempos e profundidades considerados são mostrados nas Figuras 4.60 e 4.61. Nos mapas de distribuição espacial, quanto mais próximo de 1 (verde oliva) maior a probabilidade da concentração de metano estar acima do valor de corte ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte.

As condições desnitrificantes não favoreceram a produção de metano como ficou evidente na análise dos percentis (item 4.1) e na avaliação da massa dissolvida (item 4.5). No geral, a concentração de metano foi inferior a  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo sua maior produção, no período entre 10 e 32 meses, observada na profundidade de 2,3 metros. Nesta profundidade, sua concentração máxima foi  $42 \text{ mg.L}^{-1}$  e esteve limitada a alguns pontos na área experimental (Figura 4.60). Na profundidade de 2,8 metros, a concentração máxima de metano foi de  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ , aos 10 meses, e durante o período entre 10 e 32 meses sua concentração apresentou tendência de diminuição (Figura 4.60). A profundidade de 3,8 metros (Figura 4.61), apresentou a segunda maior concentração de metano no período em questão ( $34 \text{ mg.L}^{-1}$  – 17 meses), seguida da profundidade de 5,8 metros ( $29 \text{ mg.L}^{-1}$  – 32 meses). Na profundidade de 4,8 metros (Figura 4.61), a concentração máxima de metano foi de somente  $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (aos 25 meses).

Em condições naturais, em um experimento de campo utilizando-se a ANM, a concentração máxima de metano chegou a  $170 \text{ mg.L}^{-1}$  e o maior valor da mediana foi  $16,68 \text{ mg.L}^{-1}$ , ambos aos 32 meses após a liberação da gasolina (NUNES,2006). No entanto, durante a bioestimulação, a maior produção de metano foi observada aos 21 meses, quando sua concentração atingiu  $72 \text{ mg.L}^{-1}$ , e o maior valor da mediana para o metano foi somente de  $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$ , durante os 32 meses de monitoramento do experimento bioestimulação. Enquanto a metanogênese teve papel importante no estudo com atenuação natural dos compostos BTEX e etanol, seu papel na biodegradação destes compostos durante o experimento com biorremediação foi mínimo.





**X (Leste) metros**

**Figura 4.60** – Distribuição espacial do metano com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 2mg.L<sup>-1</sup>).

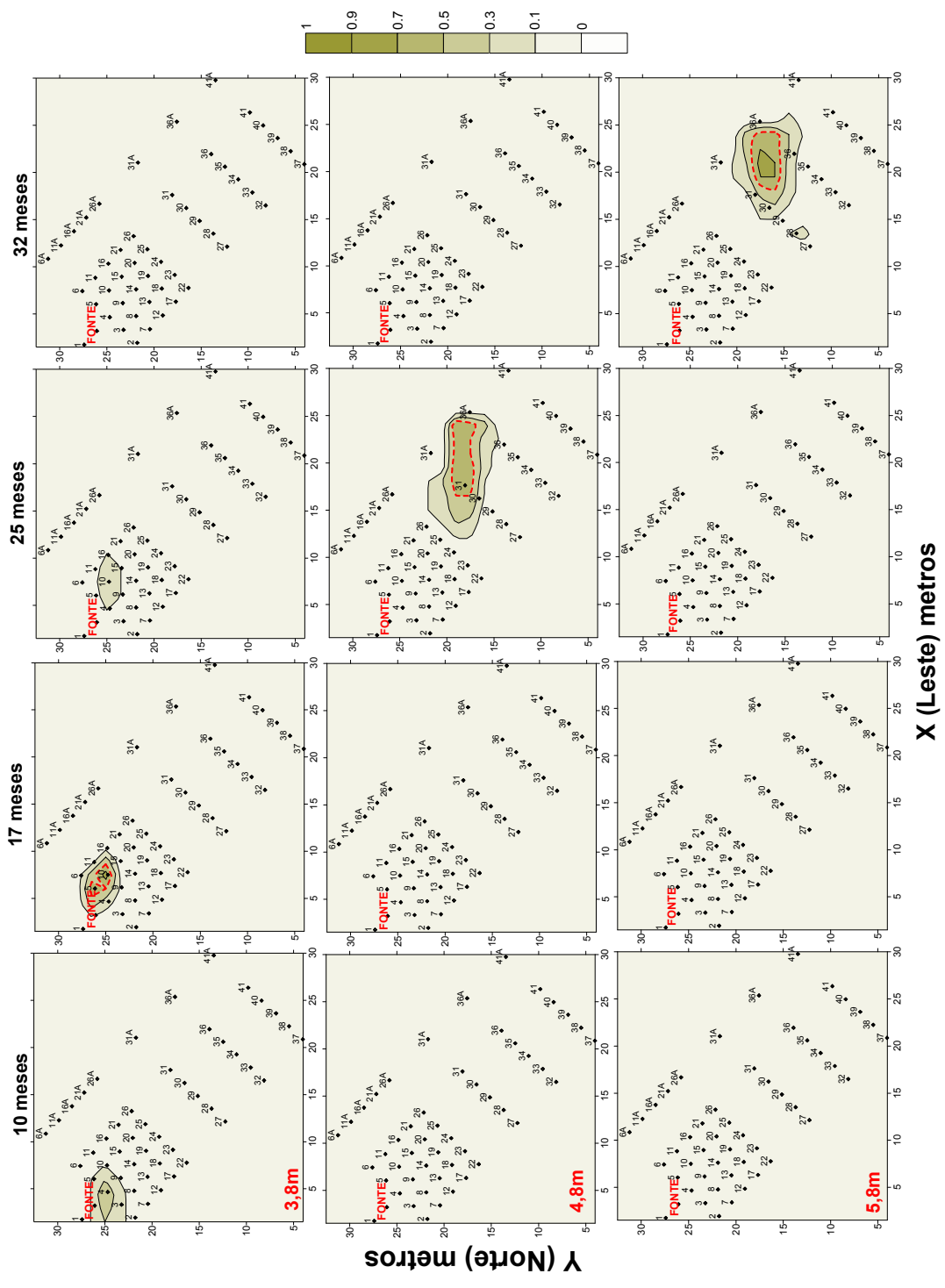


Figura 4.61 – Distribuição espacial do metano com o tempo nas profundidades de 3,8; 4,8 e 5,8 metros (Valor de corte = 2mg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.5.12 - Acetato

O acúmulo de acetato no meio como subproduto da degradação do etanol e dos hidrocarbonetos é um indicativo da ocorrência do processo de biodegradação, especialmente do etanol sob condições anaeróbias, como foi observado neste estudo. Concentrações de acetato de até  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  foram observadas como resultantes da biodegradação dos hidrocarbonetos (BADECKER, 1993). Com a presença de etanol, na ANM as concentrações de acetato no meio são mais elevadas que  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  (NUNES e CORSEUIL, 2007). Desta maneira, visando comparar a magnitude da produção de acetato entre a ANM e a bioestimulação com a biodegradação do etanol, na análise de distribuição espacial da concentração de acetato, o valor de corte utilizado foi  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ . De acordo com a análise estatística dos percentis para o acetato, nos tempos e profundidades considerados, as concentrações se encontravam, em pelo menos 25 % dos valores, abaixo de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela C.10 – Apêndice C). Os mapas de distribuição espacial do acetato para os tempos e profundidades considerados são mostrados nas Figuras 4.62 e 4.63. Nos mapas de distribuição, a área relativa à probabilidade superior a 50 % é delimitada por uma linha tracejada branca, referente às concentrações superiores ao valor de corte ( $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ), desta forma, quanto mais próximo de 1 (roxo) maior a probabilidade de o valor estar acima de  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de Valores superiores ao valor de corte.

Durante todo o período, as variações nas concentrações de acetato sofreram influência, especialmente, da biodegradação do etanol, o qual é o substrato preferencial em condições anaeróbias. Durante a injeção de nitrato (2,5 - 12 meses), a biodegradação do etanol foi a principal responsável pela produção de acetato no meio, sendo a pluma de acetato observada no período entre 10 e 17 meses referente a este período em todas as profundidades. No período entre 25 e 32 meses, a produção de acetato se deveu predominantemente à degradação do etanol, mas também foi influenciada pelo início da biodegradação dos compostos BTEX a partir dos 17 meses. No entanto, as concentrações de acetato superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  são indicativo de que a biodegradação do etanol ainda está ocorrendo neste período.

A saída da pluma de acetato do meio monitorado pode ser observada em todos os níveis. Nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros, ainda que a pluma de etanol tenha avançado até no máximo 7 metros à jusante da fonte, no período considerado, a pluma de acetato avançou distâncias superiores àquelas do etanol devido à influência do transporte deste subproduto na área experimental com o fluxo da água subterrânea (Figura 4.62). Enquanto no

nível de 2,3 metros a produção máxima de acetato foi de  $12 \text{ mg.L}^{-1}$ , na profundidade de 2,8 metros, a concentração de acetato foi de até  $456 \text{ mg.L}^{-1}$ , ambas aos 10 meses. A tendência dos valores foi de diminuição com tempo, indicando a ocorrência de degradação do acetato no mesmo período (CHEN et al., 2008).

Na profundidade de 3,8 metros, enquanto a pluma de etanol avançava cerca de 13 metros à jusante da fonte no período entre 10 e 17 meses, a produção de acetato com concentrações superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$ , se limitou a uma distância máxima de 5 metros da fonte (aos 10 meses). A partir dos 17 meses, observou-se a retração da pluma de etanol na área experimental. Neste nível, a produção de acetato foi observada, no período entre 10 e 32 meses, nos poços à jusante da fonte (Figura 4.63) Ainda assim, a concentração máxima de acetato, no período, ocorreu aos 10 meses ( $268 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que aos 32 meses, a concentração máxima era de apenas  $11 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Nas profundidades de 4,8 e 5,8 metros, as concentrações de acetato maiores que  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  apresentaram maior distribuição na área experimental (Figuras 4.63). Esta maior distribuição do acetato foi relacionada à maior distribuição do etanol nestes níveis, uma vez que a pluma de etanol apresentou avanço máximo de 16 metros (4,8 m) e 22 metros (5,8 m) à jusante da fonte. As concentrações máximas de acetato ocorrem em períodos de tempo diferentes nas diversas profundidades. Enquanto no nível 4,8 metros, a concentração máxima de acetato ocorreu aos 25 meses ( $233 \text{ mg.L}^{-1}$ ), no nível 5,8 metros, a mesma ocorreu aos 17 meses ( $103 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Com base nos resultados podemos afirmar que o acúmulo do acetato no meio ocorreu principalmente até os 10 meses, o que foi observado especialmente até 3,8 metros de profundidade, sendo a biodegradação do etanol, durante o período de injeção de nitrato a principal responsável pela produção de acetato. A concentração máxima de acetato durante o período de 1 a 32 meses foi de  $456 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo este valor superior ao valor máximo observado durante experimento com ANM ( $336 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Na ANM, a produção e o acúmulo de acetato no meio ocorreram até os 32 meses (NUNES, 2006). Na bioestimulação, influenciado pela injeção de nitrato, a biodegradação do etanol e a maior produção de acetato ocorreram em um período de tempo menor, já aos 10 meses.

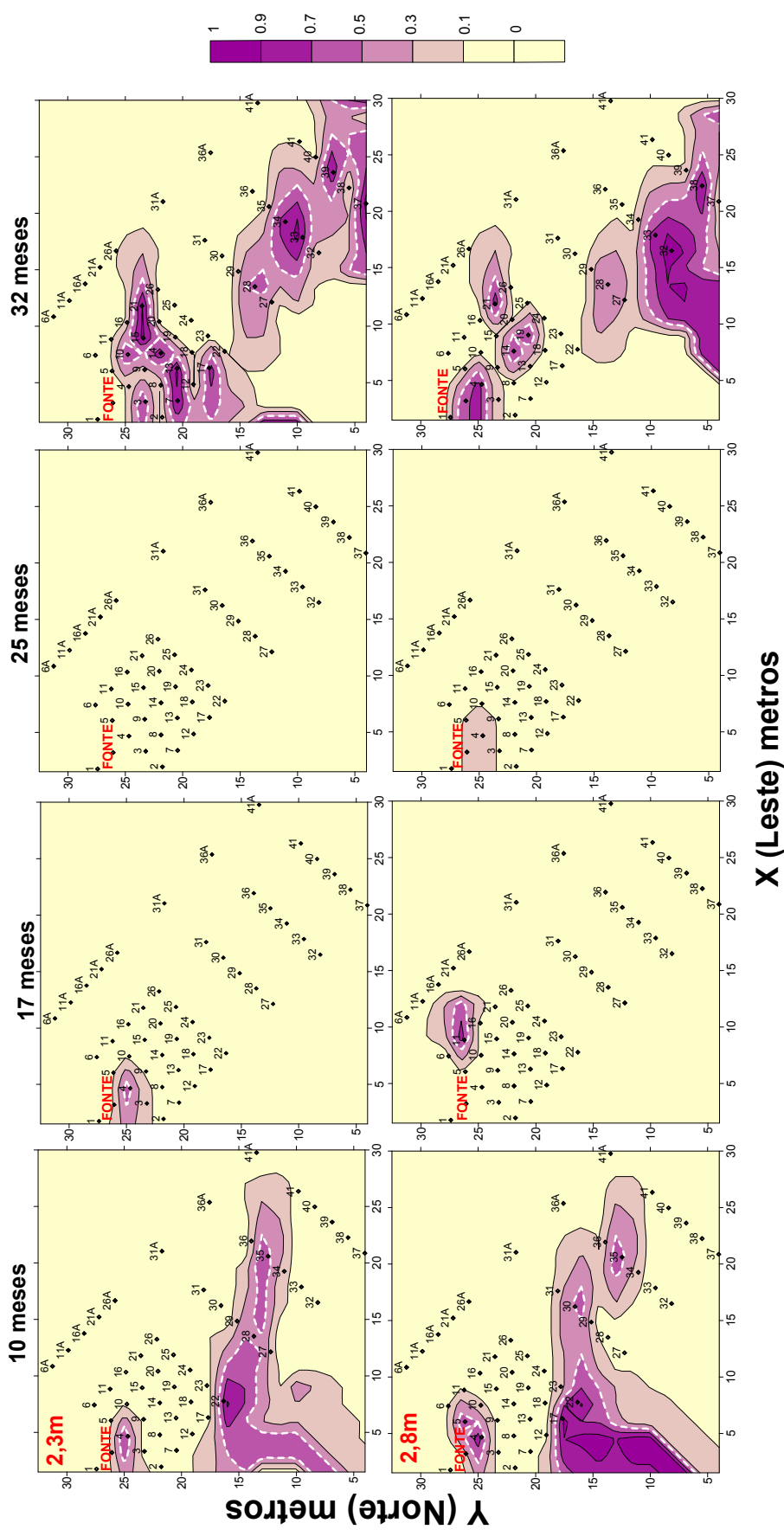


Figura 4.62 – Distribuição espacial do acetato com o tempo nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros (Valor de corte = 3mg.L<sup>-1</sup>).

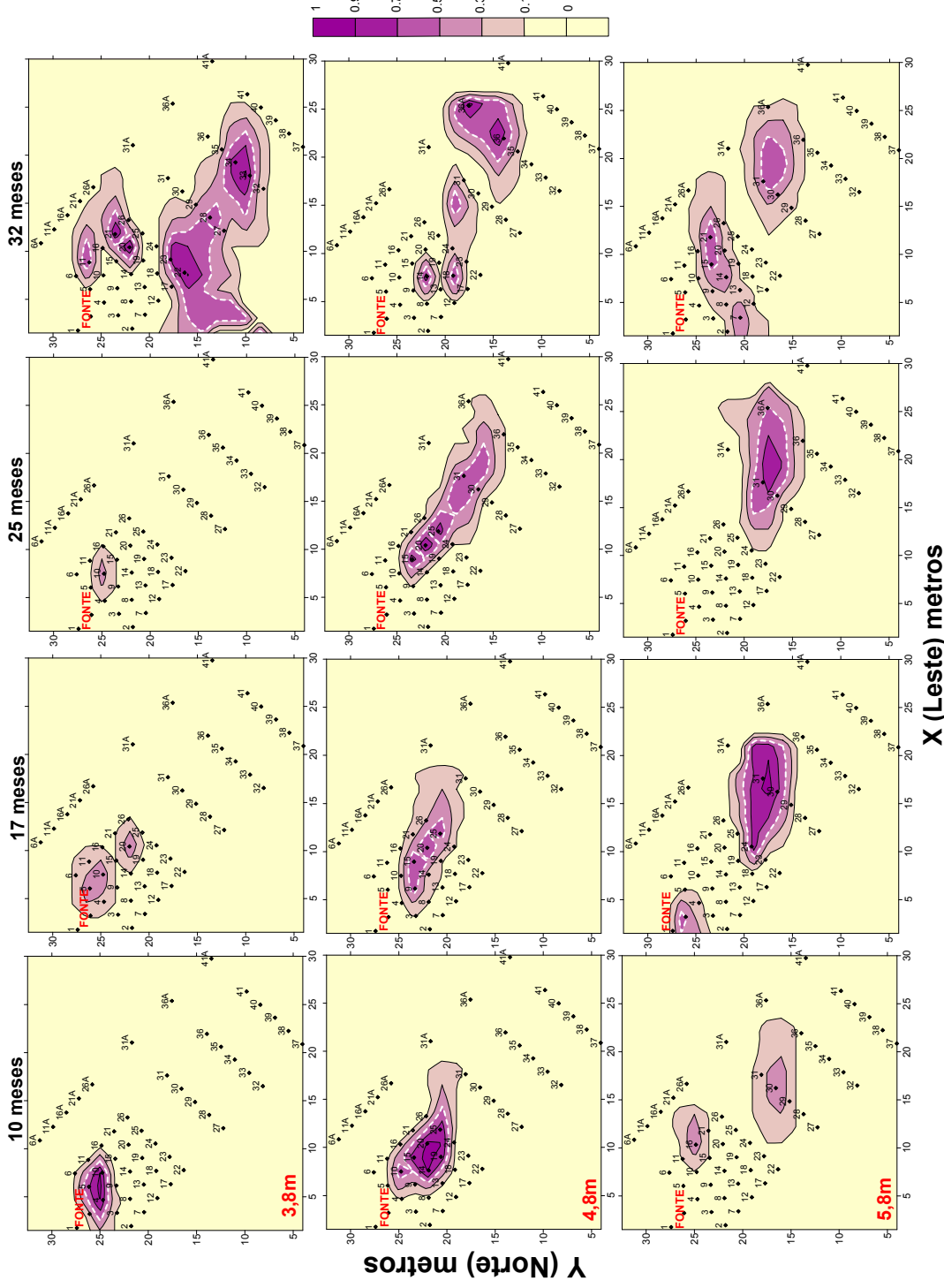


Figura 4.63 - Distribuição espacial do acetato com o tempo nas profundidades de 3,8 e 4,8 metros (Valor de corte = 3mg.L<sup>-1</sup>).

#### **4.5.13 – Avaliação da Injeção de Nitrato e da Disponibilidade do Oxigênio Dissolvido por Profundidade na Biodegradação dos Hidrocarbonetos Monoaromáticos e Etanol**

A bioestimulação com injeção de nitrato foi realizada no período compreendido entre 2,5 e 12 meses após a liberação da gasolina (25 % etanol). A avaliação do efeito da bioestimulação com injeção de nitrato sobre a biodegradação dos compostos BTEX e do etanol foi realizada nos quatro períodos de tempo (10, 17, 25 e 32 meses) para todas as profundidades e, analisados os seguintes parâmetros: benzeno, tolueno, etanol, oxigênio dissolvido e nitrato. Dentre os compostos BTEX, o benzeno é o mais tóxico e móvel na água subterrânea e o tolueno foi o hidrocarboneto monoaromático que apresentou a maior massa na fonte de contaminação (Tabela 3.4). O oxigênio é o principal receptor de elétrons aeróbio e o nitrato foi o principal receptor de elétrons anaeróbio durante o experimento de bioestimulação. A análise por profundidade teve como finalidade, primeiramente, comparar o efeito da injeção de diferentes quantidades de nitrato nos diferentes níveis, uma vez que a quantidade injetada no nível 2,3 e 2,8 m (9,7 kg) foi superior àquela injetada nas profundidades 3,8 m (7,9 kg); 4,8 e 5,8 m (5,7 kg). A avaliação foi realizada de acordo com a quantidade de nitrato injetado, ou seja, foram analisados ao mesmo tempo os níveis 2,3 e 2,8 m e os níveis 4,8 e 5,8 m, e individualmente o nível 3,8m. Em segundo lugar, visou-se também avaliar o efeito da disponibilidade do oxigênio dissolvido (OD) na biodegradação dos compostos BTEX e do etanol dada a diferença na biodisponibilidade de OD nos níveis mais superficiais e mais profundos.

Os mapas de distribuição espacial por profundidade são mostrados em seqüência no período de 10 a 32 meses, conforme pode ser observado nas Figuras 4.64 a 4.65. Os valores de corte foram os mesmos utilizados na análise de distribuição individual, sendo  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  para o benzeno,  $170 \mu\text{g.L}^{-1}$  para o tolueno,  $10 \text{mg.L}^{-1}$  para o etanol,  $3 \text{mg.L}^{-1}$  para o oxigênio e  $45 \text{mg.L}^{-1}$  para o nitrato. Nos mapas de distribuição, a área relativa à probabilidade superior a 50 % foi representada por uma linha tracejada colorida referente as concentrações superiores ao valor de corte para cada variável. Nesta análise comparativa optou-se por utilizar a mesma escala de cores da análise individual. Para o benzeno e tolueno, quanto mais próximo de 1 (vermelho) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte. Para o etanol, quanto mais próximo de 1

(verde) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte. Para o oxigênio, quanto mais próximo de 1 (azul) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte ( $3 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que mais próximo de zero (bege) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte. Finalmente, para o nitrato, quanto mais próximo de 1 (amarelo) maior a probabilidade de o valor estar acima do valor de corte ( $45 \text{ mg.L}^{-1}$ ), enquanto que mais próximo de zero (cinza) menor a probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte

A análise espacial da migração de plumas de contaminação requer a utilização de um traçador, o qual é uma valiosa ferramenta tanto para determinar a direção e a velocidade do fluxo da água subterrânea em um local, como também para avaliação da migração da pluma dos compostos de interesse. Como já discutido na análise da distribuição espacial individual para o brometo (item 4.5.1), a velocidade da água subterrânea nas profundidades foi equivalente nos níveis 2,3; 3,8 e 4,8 m. Nos níveis 2,8 e 5,8 metros, a velocidade da água subterrânea mostrou-se mais lenta comparativamente aos demais. A pluma do brometo apresentou avanço contínuo ao longo do tempo, em todas as profundidades, enquanto as plumas de etanol e dos BTEX sofreram retração. Esta diferença é justificada pelo processo de biodegradação destes compostos na água subterrânea.

Na utilização do nitrato injetado como receptor de elétrons, foram observadas diferenças significativas por profundidades. No nível 2,3m, onde foram injetados 9,7kg de nitrato, o etanol pôde ser considerado biodegradado a partir dos 25 meses, quando concentrações superiores a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  não foram mais observadas (Figura 4.64). No nível 2,8m, a massa de nitrato injetada também foi de 9,7kg, no entanto o avanço da pluma de etanol à jusante da fonte foi um pouco maior (7 metros) que na profundidade de 2,3m (6 metros), ou seja, a biodegradação do etanol foi mais lenta neste nível (Figura 4.65). Enquanto o etanol estava presente na água subterrânea com concentrações superiores a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (10 a 25 meses), a pluma de benzeno apresentou avanço contínuo na área experimental nos dois níveis. A partir dos 25 meses, quando a concentração de etanol tornou-se inferior a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , a pluma de benzeno apresentou retração. A retração da pluma de benzeno, a partir dos 25 meses, se deveu à biodegradação deste, estimulada pela grande diminuição na concentração de etanol na água subterrânea. Diferentemente do observado para o benzeno, a pluma de tolueno não apresentou avanço significativo nos níveis 2,3 e 2,8 metros. O maior avanço da pluma de tolueno foi de 4 metros à jusante da fonte, na profundidade de 2,8 m. O comportamento da pluma de tolueno no período entre 10 e 32 meses, comparativamente ao

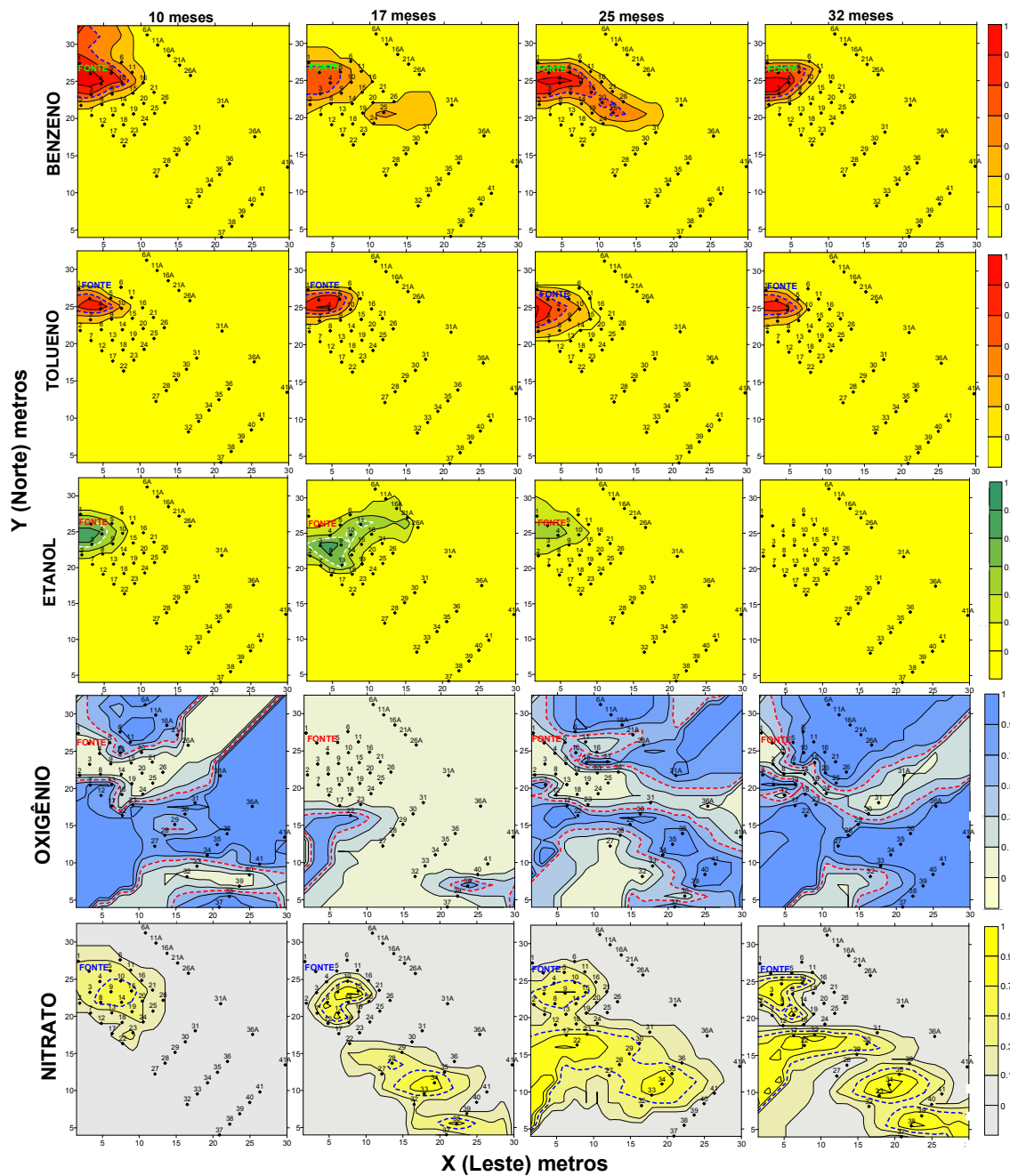


benzeno, evidenciou não somente a maior solubilidade do benzeno, mas também a maior degradabilidade do tolueno e menor influência da presença do etanol na degradação deste composto.

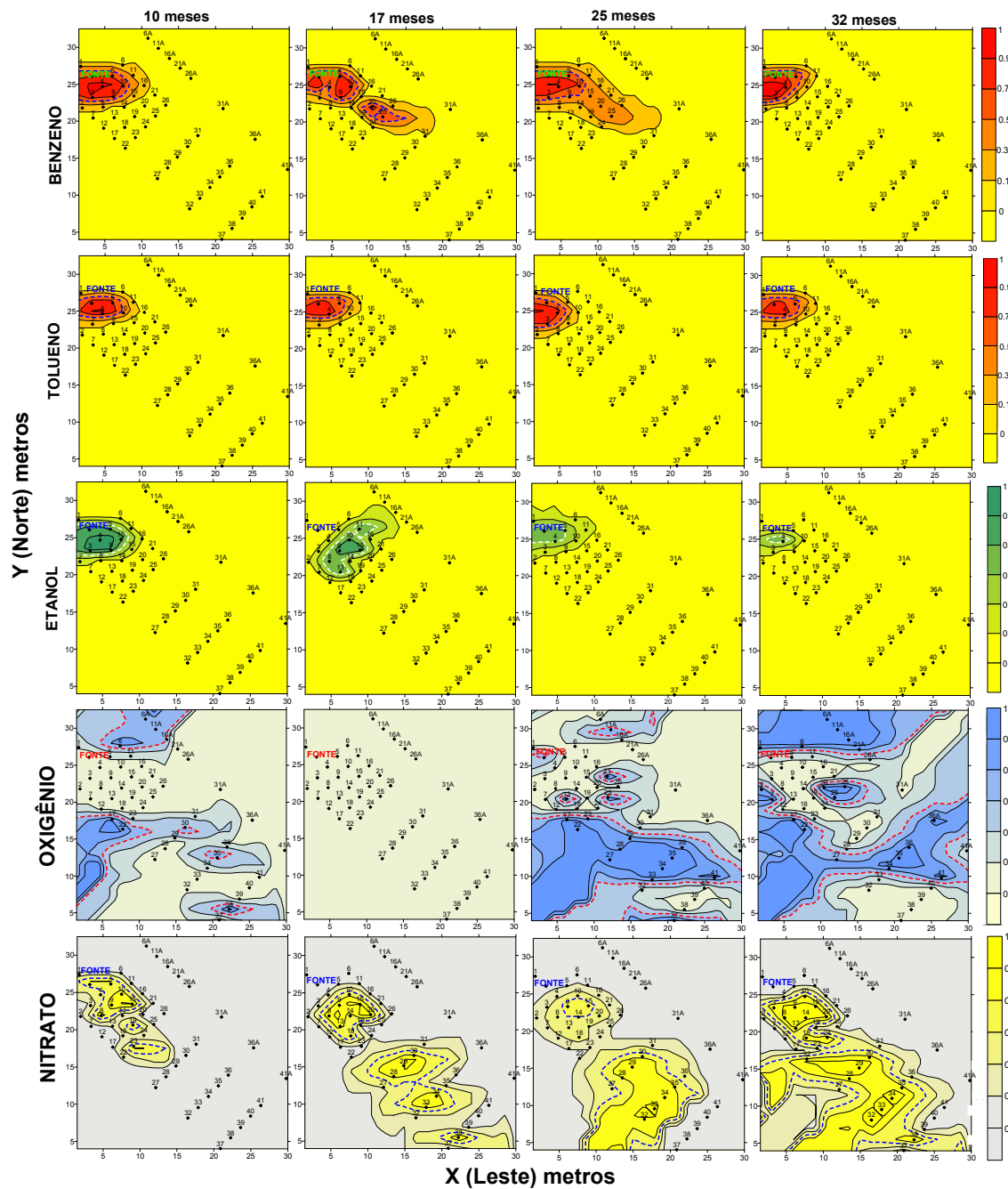
A diferença entre o comportamento das plumas nos níveis 2,3 e 2,8 metros, quando da injeção de uma mesma massa de nitrato, foi influenciada pela presença de oxigênio dissolvido (OD) no nível mais próximo à superfície (2,3 m). Nas águas subterrâneas, a concentração de OD diminui com a profundidade, diminuindo também sua influência no processo de biodegradação, como observado no nível 2,8 m relativamente à profundidade de 2,3 m para todos os compostos (Figuras 4.64 e 4.65). No nível 2,8 m, regiões com concentrações de OD superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  foram menores que no nível 2,3 m, especialmente nas regiões onde as plumas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol se encontravam.

Nos mapas de distribuição espacial do oxigênio dissolvido, a presença de concentrações de OD menores que  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  foram observadas nos locais onde se localizavam as plumas de etanol e dos hidrocarbonetos (benzeno e tolueno) nas duas profundidades, indicando a presença de condições microaerofílicas (concentrações de OD entre 0 e  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ ). De acordo com Wilson et al.(1997), sob condições microaerofílicas o oxigênio e o nitrato podem ser utilizados como receptores de elétrons durante o processo de biodegradação. No período entre 10 e 17 meses, considerando-se as concentrações de OD superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  (em vermelho, delimitada pela linha tracejada azul), observou-se grande consumo de OD, devido a sua utilização na biodegradação dos componentes da gasolina. A partir dos 17 meses, o aumento da concentração de OD no meio foi observado até o último período de monitoramento (32 meses), uma vez que a sua demanda diminuiu sensivelmente com a remoção do etanol.

A maior disponibilidade do OD foi essencial para a posterior degradação do benzeno, observada na distribuição espacial a partir dos 25 meses, quando a pluma de etanol reduziu sensivelmente. A influência da presença de OD é especialmente importante no caso do benzeno, cuja biodegradação em águas subterrâneas é limitada pela presença da respiração aeróbia (HUTCHINS, 1991; BARBARO et al., 1992). A presença de oxigênio e nitrato concomitantemente pode levar ao aumento na habilidade dos microorganismos em atacar o anel aromático do benzeno, facilitando a completa degradação do composto, que poderá ocorrer simultaneamente tanto por meio da respiração aeróbia quanto pelo processo de desnitrificação (WILSON et al., 1997).



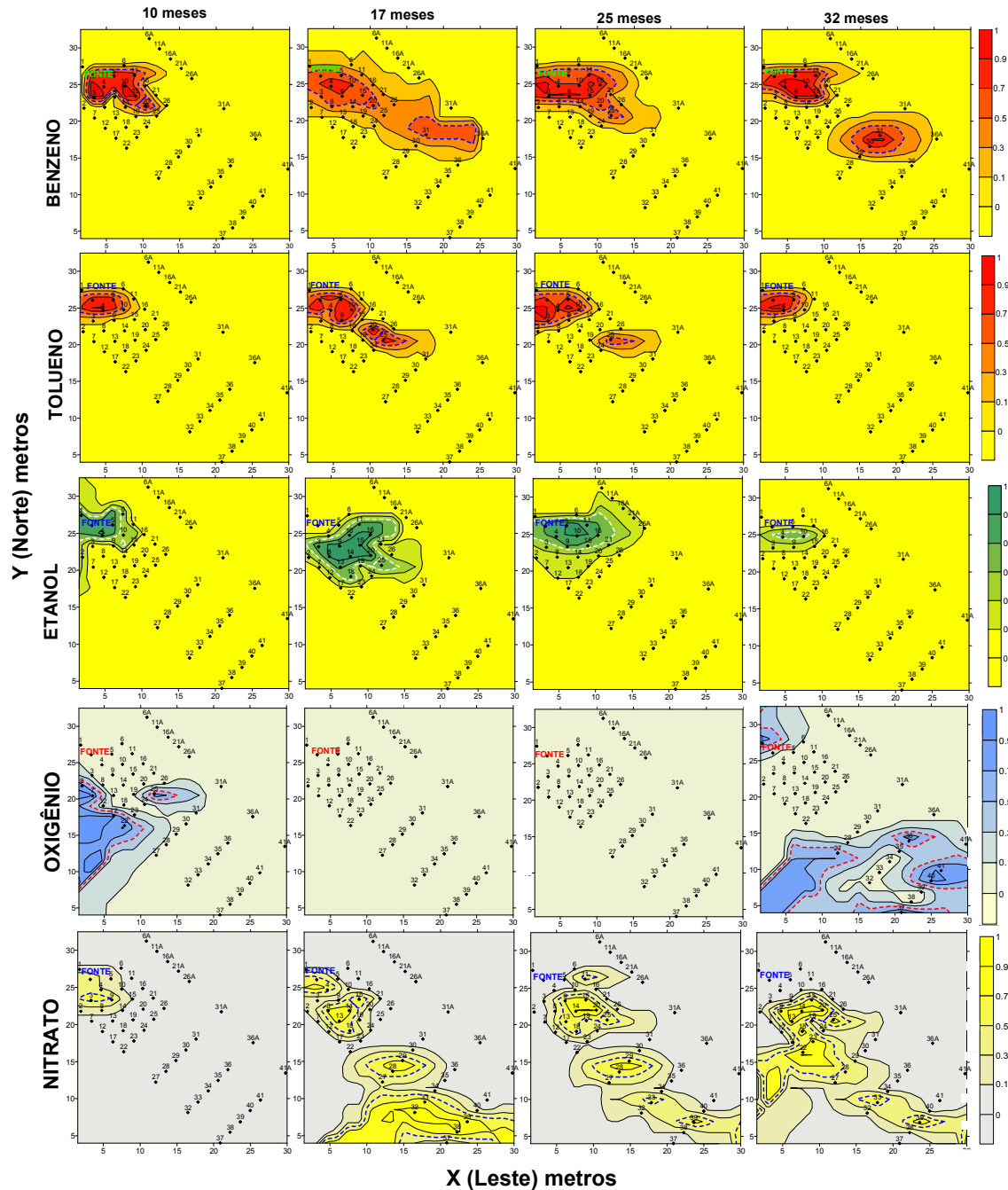
**Figura 4.64** – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 2,3 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.



**Figura 4.65** – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 2,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.

Na profundidade de 3,8 m, a diminuição na massa de nitrato injetada para 7,9 kg e a diminuição da influência do OD, dada a maior distância da superfície, permitiu um maior avanço na pluma de etanol, benzeno e tolueno, no período entre 10 e 17 meses (Figura 4.66). Ainda que a quantidade de nitrato injetada e a disponibilidade de OD tenham diminuído, a ocorrência do processo de biodegradação foi observada para todos os compostos por meio da retração nas plumas no período entre 10 e 32 meses. O processo de biodegradação do benzeno foi evidenciado por meio da retração (25 meses) e divisão da pluma de contaminação (32 meses). Para o tolueno, o processo de biodegradação foi observado a partir dos 17 meses, quando também se observou a divisão e retração da sua pluma de contaminação. A biodegradação do etanol, neste nível, foi mostrada claramente por meio da grande retração da pluma no período entre 25 e 32 meses para 4 m à jusante da fonte.

A comparação entre os mapas de distribuição dos compostos no nível 3,8m evidenciou a menor influência da respiração aeróbia no processo de biodegradação, uma vez que concentrações de OD superiores a  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  não foram observadas na região das plumas de etanol, benzeno e tolueno, indicando a existência de condições microaerofílicas. A análise comparativa indicou que o nitrato foi o principal receptor de elétrons disponível nesta profundidade, estando localizado principalmente à jusante da região da fonte, onde foi realizada a injeção, com possível exceção aos 17 meses, quando sua concentração na fonte era superior a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$ . As regiões apresentando coincidência espacial entre as plumas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol com concentrações superiores aos seus respectivos valores de corte, com as regiões apresentando concentrações de nitrato superiores a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$  foram bastante reduzidas, constituindo-se em mais um indicativo de seu consumo como receptor de elétrons.



**Figura 4.66** – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 3,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.

Na profundidade de 4,8m (Figura 4.67), onde a menor massa de nitrato foi injetada (5,7 kg) o avanço das plumas foi ainda mais evidente que no nível anterior (3,8 m). Embora tenha sido observada a completa degradação do etanol já a partir dos 17 meses na região da fonte de contaminação, a quantidade de nitrato injetada não conseguiu impedir o avanço da pluma de etanol na área experimental (16 metros). A divisão da pluma de etanol, devido ao processo de biodegradação no interior da pluma também foi observada aos 32 meses. O avanço da pluma de benzeno foi constante neste nível estando aos 32 meses a 21m da fonte de contaminação. Isto foi evidenciado por meio das concentrações superiores a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  na região da fonte, no interior da região tracejada azul. Para o benzeno, é possível também afirmar que ocorreu o processo de biodegradação no período entre 10 e 32 meses, evidenciado por meio da diminuição das regiões apresentando concentrações superiores a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , no período entre 25 e 32 meses e devido a grande diminuição na concentração máxima do benzeno entre 10 e 32 meses. O tolueno avançou na área experimental até os 25 meses, quando então sua pluma apresentou grande retração. Nesta profundidade, a ocorrência da respiração aeróbia não foi observada, uma vez que as concentrações de OD estiveram sempre abaixo de  $3 \text{mg.L}^{-1}$  nas regiões das plumas dos compostos, indicando mais uma vez a presença de condições microaerofílicas. A menor quantidade de nitrato injetada diminuiu também sua disponibilidade na região onde foram observadas as plumas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol, estando o nitrato com concentrações superiores a  $45 \text{mg.L}^{-1}$  localizado principalmente à jusante da região da fonte. A comparação entre os mapas de distribuição indicou que a injeção de nitrato influenciou, especialmente, a biodegradação do etanol e do tolueno, cujas plumas apresentaram maior retração.

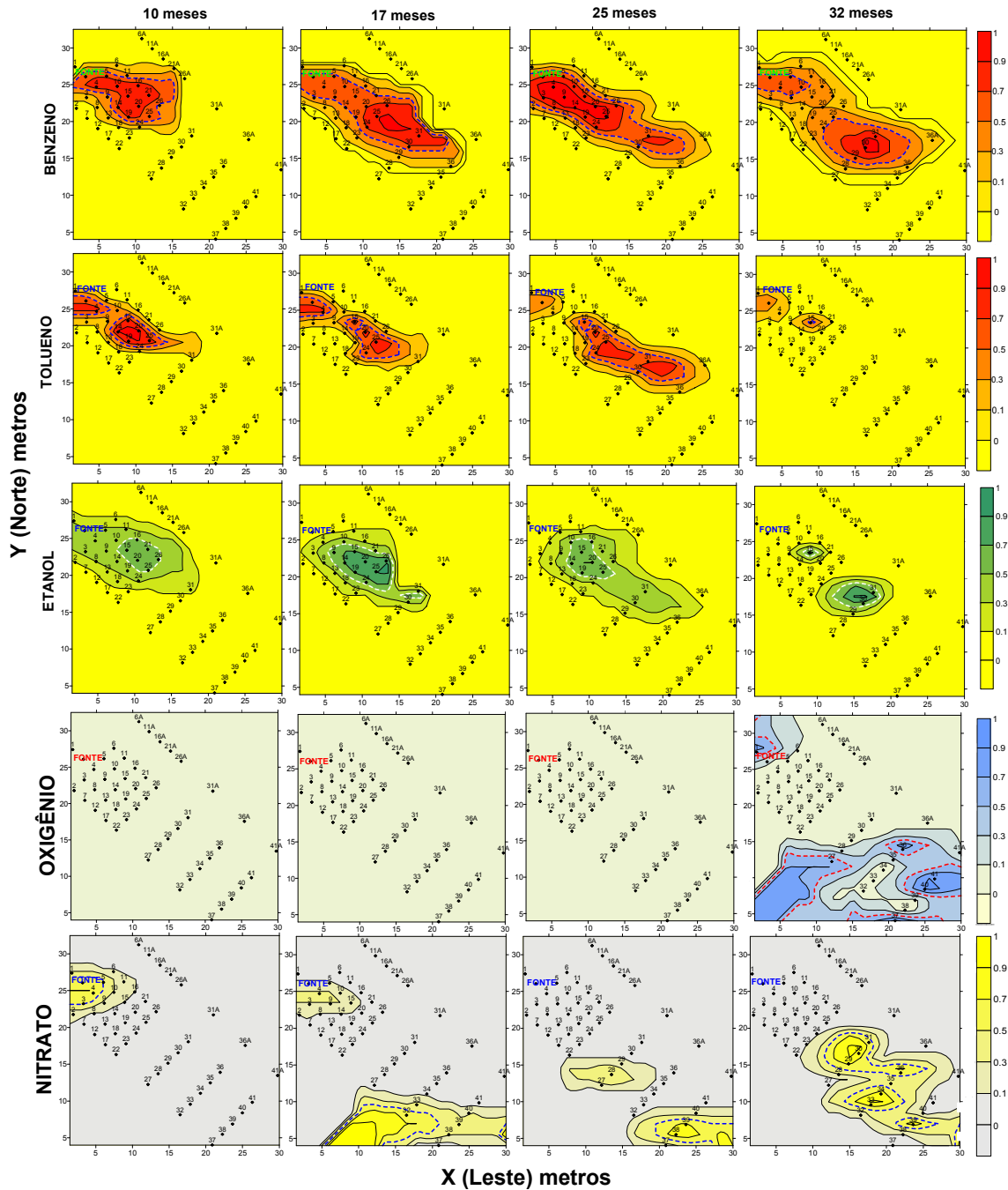


Figura 4.67 – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 4,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.

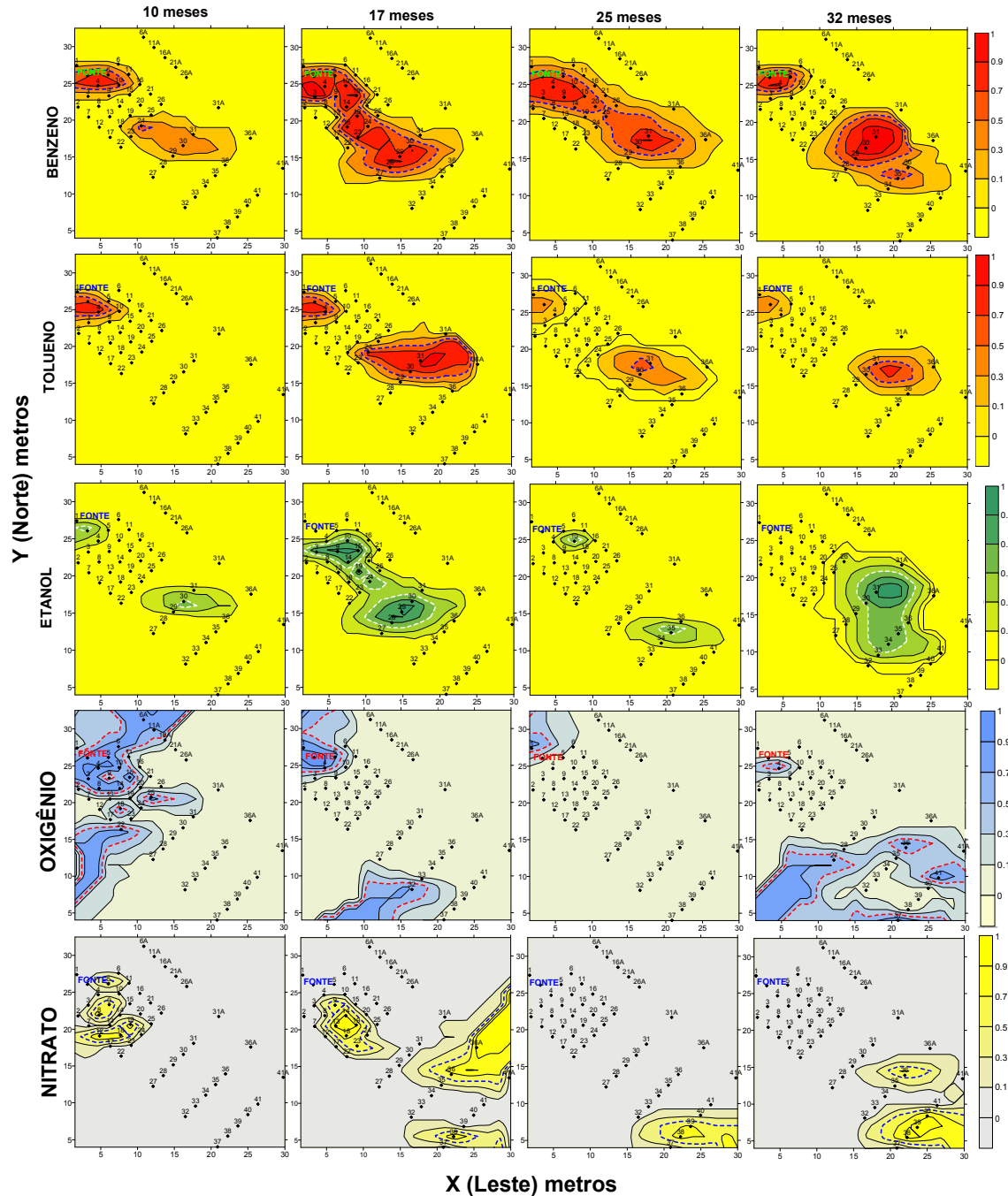
Na profundidade de 5,8m (Figura 4.68), onde a massa de nitrato injetada (5,7 kg) foi a mesma do nível 4,8 m, foram observadas diferenças na migração das plumas dos constituintes da gasolina relativamente ao nível anterior. A biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol na região da fonte devido ao processo de injeção, provocou a divisão das plumas no período entre 10 e 32 meses. Influenciada pelo processo de biodegradação e divisão da pluma, as concentrações de etanol superiores a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  se localizaram 22 metros à jusante da fonte ao final do período (32 meses). De maneira semelhante, as concentrações de tolueno superiores a  $170 \mu\text{g.L}^{-1}$  se encontravam a cerca de 18 metros à jusante da fonte de contaminação aos 32 meses. O processo de biodegradação e divisão da pluma de benzeno também foi evidente no mesmo período, no entanto, aos 32 meses, concentrações de benzeno superiores a  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  ainda foram observadas na região da fonte de contaminação. Comparativamente ao nível 4,8m, a disponibilidade do OD foi maior no nível 5,8 m, no entanto, a coincidência espacial entre as plumas de OD e de etanol, benzeno e tolueno foi muito reduzida. A coincidência entre as plumas dos constituintes da gasolina também foi reduzida neste nível, todavia foi possível observar um grande consumo do nitrato injetado na região da fonte.

As observações acima comprovam que o nitrato injetado na fonte foi utilizado durante o processo de biodegradação, o que fica ainda mais evidente quando se avalia o efeito da injeção de diferentes quantidades de nitrato no avanço da pluma dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno e tolueno) e etanol. Nas profundidades de 2,3 e 2,8 metros, onde a massa de nitrato injetada foi cerca 10 kg, o avanço da pluma do etanol e dos hidrocarbonetos aromáticos foi reduzido, quando comparado com os demais níveis. Na profundidade de 3,8 metros, onde a quantidade de nitrato injetada foi de 8 kg, ainda que tenha sido observado um avanço das plumas maior que nos níveis 2,3 e 2,8 metros, as plumas sofreram grande retração. No mesmo período, nos níveis 4,8 e 5,8 metros, onde a quantidade de nitrato injetada foi, aproximadamente, a metade daquela injetada nos níveis mais superficiais (5 kg), observou-se grande avanço das plumas.

Os principais efeitos da injeção de nitrato foram observados quando uma maior quantidade de nitrato foi injetada na água subterrânea. A injeção de uma massa maior de nitrato impediu o avanço da pluma de etanol e dos hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno e tolueno) na água subterrânea. O nitrato é um composto completamente solúvel em água, e, por isso, de fácil mobilidade. A ocorrência do avanço da pluma de nitrato à jusante da fonte, acompanhando o fluxo de transporte do brometo, significou que a sua utilização no processo de biodegradação do etanol e compostos BTEX não foi completa na área de injeção, isto é, a



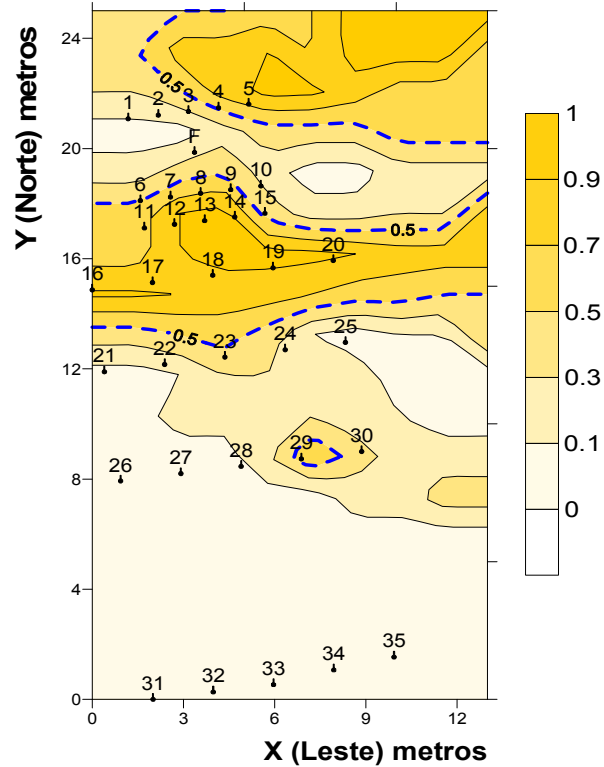
quantidade de nitrato (receptor de elétrons) presente não foi totalmente consumida pelos doadores de elétrons. Uma elevada taxa de transporte do nitrato injetado em experimentos de campo com injeção de nitrato também foi observado por Hutchins et al (1998).



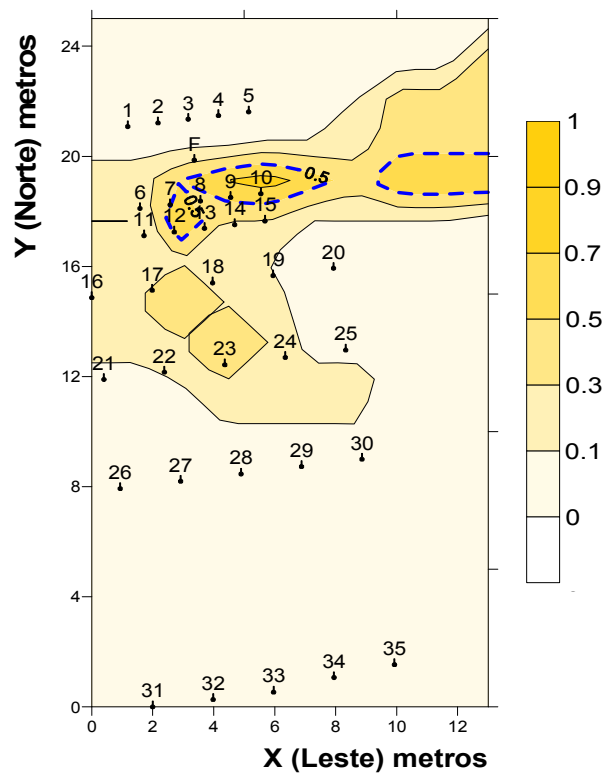
**Figura 4.68** – Distribuição espacial do benzeno, tolueno, etanol, oxigênio e nitrato na profundidade de 5,8 metros, no período entre 10 e 32 meses após o derramamento de gasolina.

#### ***4.6 – VIABILIDADE DA UTILIZAÇÃO DA INJEÇÃO DE NITRATO EM SISTEMAS DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS***

A efetividade da injeção de nitrato na remediação de águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol foi comprovada durante todo este estudo por meio dos resultados obtidos. No entanto, a aplicabilidade desta metodologia esbarra nas limitações da aplicação do nitrato devido ao fato do mesmo apresentar concentração limite ( $45 \text{ mg.L}^{-1}$  como  $\text{NO}_3^-$ ) em água potável de acordo com portaria 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Em sistemas de remediação, a limitação da injeção de nitrato se refere ao risco que o mesmo possa oferecer a pontos receptores à jusante da fonte de contaminação. No último monitoramento, equivalente a 32 meses após o derramamento controlado e 20 meses após o término da injeção na região, a concentração máxima de nitrato na área experimental foi de  $239 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo esta concentração um valor pontual. Por outro lado, de acordo com a análise estatística, a mediana para o nitrato está abaixo de  $45 \text{ mg.L}^{-1}$  e, em 90% de poços e níveis monitorados a concentração de nitrato era inferior à concentração limite aos 32 meses (Figura 4.9). Além disso, a detecção de valores pontuais de concentração de nitrato superiores à concentração limite é naturalmente observada na região da Fazenda da Ressacada, como mostrado nas Figuras 4.69 e 4.70, referentes as variações naturais do nitrato na água subterrânea na área experimental IV. A área experimental IV está localizada nas proximidades da área experimental II, onde foi realizado o experimento com bioestimulação. Os mapas foram confeccionados utilizando-se a krigagem indicativa. As regiões apresentando concentração de nitrato superiores ao limite de potabilidade ( $45 \text{ mg.L}^{-1}$ ) estão representadas em amarelo ouro nos mapas. No nível mais superficial da área experimental IV, na profundidade de 2 metros, a concentração de nitrato atingiu o máximo de  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figura 4.69). Nesta região, concentrações de nitrato superiores ao limite de potabilidade também foram observadas nos níveis mais profundos (Figura 4.70). Na profundidade de 3 m, a concentração de nitrato chegou a  $137 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo também elevada na profundidade de 4m, aonde a concentração de nitrato atingiu  $99 \text{ mg.L}^{-1}$ . A presença de concentrações pontuais elevadas de nitrato na fazenda experimental se deve ao fato da região anteriormente ter sido utilizada em práticas agrícolas e como área de pastagem.



**Figura 4.69** – Mapas de distribuição espacial de probabilidade do nitrato na áreas experimental IV da Fazenda da Ressacada (profundidade = 2 m).

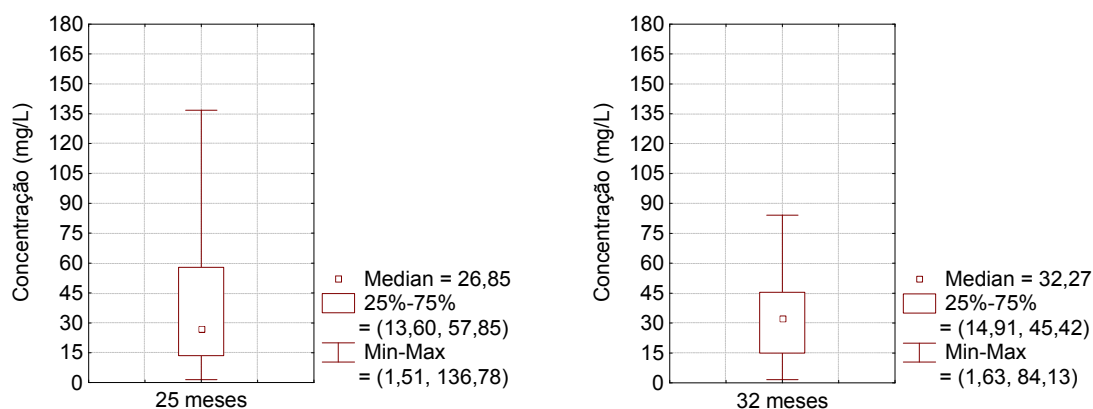


**Figura 4.70** – Mapas de distribuição espacial de probabilidade do nitrato na área experimental IV da Fazenda da Ressacada (profundidade = 3 m).

Embora concentrações pontuais elevadas de nitrato possam ser detectadas naturalmente na água subterrânea da área experimental da Ressacada, e sabendo que o nitrato injetado na região da fonte comporta-se como um pulso, o que provocaria um aumento momentâneo na sua concentração, seguido de uma rápida diminuição, é necessário avaliar o potencial transporte do nitrato à jusante da área monitorada. A avaliação do transporte do nitrato foi realizada por meio da análise comparativa entre a variação da concentração de nitrato na última seção transversal, formada pela última fileira de poços de monitoramento, do experimento de bioestimulação. Essa seção é formada pelos poços de monitoramento P37 a P41, localizada 28 m à jusante da fonte de contaminação (Figura 3.7). A variação na concentração do nitrato na seção ao longo dos dois últimos monitoramentos (25 e 32 meses) permitiu avaliar a saída do nitrato do meio monitorado com concentração superior a  $45 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Nos dois períodos (Figura 4.71) observou-se por meio da análise estatística dos dados de concentração que a concentração máxima de nitrato diminuiu ao longo do tempo, de  $137 \text{ mg.L}^{-1}$  (25 meses) para  $84 \text{ mg.L}^{-1}$  (32 meses), ainda que a mediana tenha apresentado aumento de  $27 \text{ mg.L}^{-1}$  para  $32 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esses resultados indicaram tendência de diminuição na concentração de nitrato, que saiu da área do experimento de bioestimulação com o tempo.

Por meio dos resultados foi possível afirmar que a existência de critério na injeção do nitrato durante o período de bioestimulação, mesmo com a presença de concentrações elevadas de nitrato na água subterrânea por um curto espaço de tempo, poderia ser uma situação mais aceitável comparativamente ao impacto de se ter plumas de BTEX apresentando grandes extensões na subsuperfície, por longos períodos de tempo.



**Figura 4.71** - Avaliação do transporte do nitrato à jusante da área experimental aos 25 e 32 meses de monitoramentos.

## 5.0 CONCLUSÕES

Este estudo avaliou o efeito da bioestimulação com injeção de nitrato em um derramamento controlado de gasolina brasileira na subsuperfície, realizado no campo experimental da Fazenda da Ressacada (Florianópolis - SC). Por meio do monitoramento ao longo de 32 meses, realizando-se 9 coletas, as principais conclusões obtidas foram:

- ◆ O etanol foi utilizado preferencialmente durante o período de injeção de nitrato;
- ◆ A bioestimulação antecipou em 5 meses o início da biodegradação do etanol na água subterrânea, comparativamente ao observado em experimento com atenuação natural monitorada (ANM);
- ◆ A bioestimulação antecipou também o processo de biodegradação dos compostos BTEX em mais de 1 ano, comparativamente a ANM;
- ◆ O final da injeção de nitrato aos 12 meses prejudicou a biodegradação do etanol na região da fonte;
- ◆ A desnitrificação foi predominante, comparativamente aos demais processos anaeróbios, na água subterrânea;
- ◆ A ferro-redução e a metanogênese foram desfavorecidas devido à elevada disponibilidade do nitrato no meio. A produção de metano foi 97% menor durante a bioestimulação que durante a ANM;
- ◆ A bioestimulação influenciou no aumento da condutividade e na predominância de potencial redox positivo nas águas subterrâneas, o que foi determinante para que os processos de ferro-redução e metanogênese não fossem significativos na biodegradação da gasolina;
- ◆ Observou-se uma menor demanda de oxigênio dissolvido devido à injeção de nitrato;
- ◆ Aos 32 meses, mais de 42% da massa máxima dissolvida dos BTEX já havia sido biodegradada;
- ◆ O etanol apresentou redução de 92% em sua massa dissolvida;
- ◆ Mais de 74% do nitrato injetado foi consumido na biodegradação, 20% ainda permanecem na área experimental e 6% saíram do meio monitorado;
- ◆ A produção de metano foi 97% menor durante a bioestimulação comparativamente a ANM;

- ◆ A aplicação da bioestimulação com injeção de nitrato influenciou diretamente no transporte e biodegradação do etanol e dos compostos BTEX;
- ◆ A injeção do nitrato e sua utilização como receptor de elétrons, estimulou o processo de biodegradação na região da fonte de contaminação e, conseqüentemente, diminuiu o avanço da pluma dos constituintes da gasolina na área experimental;
- ◆ A menor demanda de OD devido à bioestimulação influenciou na diminuição da migração da pluma de benzeno;
- ◆ A distribuição espacial indicou que a redução da massa do etanol acelerou o processo de biodegradação do benzeno;
- ◆ A injeção de uma massa maior de nitrato e disponibilidade do OD impediram o avanço da pluma de etanol e dos BTEX na água subterrânea;
- ◆ A pluma dos compostos BTEX apresentou tanto retração quanto inibição de seu avanço na água subterrânea;
- ◆ Observou-se a biodegradação preferencial do tolueno em relação ao benzeno, quando o nitrato foi o principal receptor de elétrons;
- ◆ A bioestimulação com nitrato exige monitoramento constante durante todo o período da biorremediação:
  1. Dimensionamento da quantidade de nitrato injetada em relação ao seu consumo;
  2. Migração à jusante da fonte de contaminação, uma vez que o mesmo é regulado pela legislação (Portaria 518, 2004).
- ◆ A aplicação da tecnologia de biorremediação com nitrato para áreas impactadas com gasolina comercial brasileira representa uma alternativa tecnológica para aceleração da biodegradação dos compostos BTEX e redução da migração de compostos tóxicos.

## 6.0 RECOMENDAÇÕES

- ✓ Dar continuidade ao monitoramento da área experimental da bioestimulação, visando acompanhar as alterações ao longo do tempo na utilização dos receptores de elétrons disponíveis após a utilização do nitrato, até a completa degradação dos constituintes da gasolina;
  
- ✓ Identificar a população de microorganismos do solo e da água subterrânea no local do experimento, visando avaliar a diversidade e a contribuição da desnitrificação no processo de biodegradação da gasolina;
  
- ✓ Estudar novas formas de injeção do nitrato, visando assim contribuir para o aumento na ocorrência de regiões de contato entre receptor e doador de elétrons (coincidência espacial).

## 7.0 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D.G. & DUNCAN, H. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. *The Science of the Total Environment*, v. 286, p.15-25, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETROLEO – ANP. ANUÁRIO ESTATÍSTICO 2007. Disponível em: [www.anp.gov.br/doc/anuario2007/G3\\_9.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/anuario2007/G3_9.pdf). Acesso em 24/02/2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR. Toxicological Profiles. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html> Acesso em Fevereiro de 2006.

AHMED, F.E. Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline: review. *Toxicology Letters*, v.123, p. 89-113, 2001.

ALLEN, J.P., ATEKWANA, E.A., ATEKWANA, E.A., DURIS, J.W., WERKEMA, D.D. & ROSSBACH, S. Microbial community structure in petroleum contaminated sediments corresponds to geophysical signatures. *Applied Environmental Microbiology*, p.1-45. Accepted on 9 march, 2007.

ALVAREZ, P.J.J. & HUNT, C.S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. *Revista Latinoamericana de Microbiologia*, v. 44, n.2, p. 83-104, 2002.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API (2003). Groundwater remediation strategies tool. Regulatory Analysis and Scientific Affairs Department, n.4730, EUA, December 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 18<sup>th</sup> edition, Washington, DC, 1992.

ASSAD, E.D., MACEDO, M.A., ZULLO JR.,J., PINTO, H.S. & BRUNINI, O. Avaliação de métodos geoestatísticos na espacialização de índices agrometeorológicos para definir riscos climáticos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.38,n.2,p. 161-171, 2003.

AZEVEDO, T.S. & VENEZIANI JR., J.C.T. Mapeamento da distribuição espacial da concentração de monóxido de carbono (CO) por krigagem indicativa em áreas urbanas. *Caderno de Geografia*, v.15, p.9-22, 2005.



BAEDECKER, M.J., COZZARELLI, I.M. & EGANHOUSE, R.P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer: III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Applied Geochemistry*, v.8, p.569-586, 1993.

BARBARO, J.R. & BARKER, J.F. Controlled field study on the use of nitrate and oxygen for bioremediation of a gasoline source zone. *Bioremediation Journal*, v.4, n.4, p.259-270, 2000.

BARBARO, J.R.; BARKER, J.F.; LEMON, L.A. & MAYFIELD, C.I. Biotransformation of BTEX under anaerobic, denitrifying conditions: field and laboratory observations. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.11, p. 245-272, 1992.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. Ground Water Contamination. Transport and Remediation. 2<sup>a</sup> ED. New Jersey: Prentice Hall PTR. Saddle River, 1997. 604p.

BOCKELMANN, A. Natural attenuation of organic contaminants: integral mass flux estimation and reactive transport modeling in heterogeneous porous media. Doctor's thesis. 2002. Universidad Tübingen.

BOLL, M., FUCHS, G. & HEIDER, J. Anaerobic oxidation of aromatics compounds and hydrocarbons. *Current Opinion in Chemical Biology*, v. 6, p. 604-611, 2002.

BORDEN, R.C., DANIEL, R.A., LEBRUN IV, L.E. & DAVIS, C.W. Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in gasoline-contaminated aquifer. *Water Resources Research*, v.33, n.5, p. 1105-1115, 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação Geral de Vigilância em Saúde. Portaria ministerial N° 518 de 25 de março de 2004 – Brasília : Editora do Ministério da Saúde, 2005. Disponível em: <[www.uniagua.org.br](http://www.uniagua.org.br)>. Acesso em: 10 de março de 2005.

BURLAND, S.M. & EDWARDS, E.A. Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction. *Applied and Environmental Microbiology*, v.65, n.2, p.529-533, 1999.

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

BOULDING, J.R. & BARCELONA, M.J. Geochemical variability of the natural and contaminated subsurface environment. In EPA Seminar Publication: Site Characterization for Subsurface Remediation, p.103-122, Nov.1991.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria ministerial N° 518 de 25 de março de 2004. **Lex:** DOU 26/03/2004 Seção 1, pág. 266. Disponível em: <[www.uniagua.org.br](http://www.uniagua.org.br)>. Acesso em: 10 de março de 2005.

CATTLE, J.A.; MCBRATNEY, A.B. & MINASNY, B. Kriging method evaluation for assessment the spatial distribution of urban soil lead contamination. *J. Environment Quality*, v.31, p.1576-1588, 2002.

CHAPELLE, F.H., BRADLEY, P.M., LOVLEY, D.R. & VROBLESKY, D.A. Measuring biodegradation in a contaminated aquifer using field and laboratory methods. *Ground Water*, v.34,v.4, p.691-698 , 1996.

CHAPELLE, F.H. & LOVELY, D.R. Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe (III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zone of high-iron ground water. *Ground Water*, v. 30, n.1, p. 29-36, 1992.

CHAPELLE, F.H. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater: The perspectives of history and hydrology. *Ground Water*, v. 37, n.1, p.122-137, 1999.

CHAPELLE, F.H. Ground-water Microbiology and geochemistry. 2 Ed. New York: John Wiley and Sons, 477p., 2001.

CHAKRABORTY, R. & COATES, J.D. Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Applied Microbiology Biotechnology*, v. 64, p.437-446, 2004.

CHIANG, C.Y., SALANITRO, J.P., CHAI, E.Y., COLTHART, J.D. & KLEIN, C.L.1989. 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.

CHIARANDA, H.S. *Volatilização dos compostos BTEX em ambientes de subsuperficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas.* Dissertação em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 119p., 2006.

COATES, J.D., CHAKRABORTY, R. & MCINERNEY, M.J. Anaerobic benzene biodegradation – a new era. Mini Review. *Research in Microbiology*, v. 153, p. 621-628, 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO - CETESB. Gerenciamento de áreas contaminadas no estado de São Paulo. Disponível em: [www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas\\_contaminadas/texto\\_areas\\_cont\\_nov\\_07.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/texto_areas_cont_nov_07.pdf). Acesso em : 24/02/2008. CETESB - 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO - CETESB (2003). *Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas de Estado de São Paulo*. CETESB, 2001-2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. *Série Relatórios Ambientais*. CETESB - 2001.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2002). Resolução n. 319 de 04 de dezembro de 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2000). Resolução n. 273 de 29 de novembro de 2000.

COOPER, R.M.; STOCK, J.D. Geostatistics applied to groundwater contamination II. Application. *Journal of Environmental Engineering*, v.114, n.2, p.287-299, 1988b.

CORSEUIL, H.X.; KAIPPER, B.I.A. & FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, p.1449-1456, 2004a.

CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R. & MALISKA JR.,C. Desenvolvimento do Software SCBR 1.0 de simulação do transporte de hidrocarbonetos de petróleo em águas subterrâneas, 2004b.

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

CORSEUIL, H.X. & MARINS, M.D.M. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminações de águas subterrâneas. *Boletim Técnico Petrobras*, v.41, n.3/4, p. 133-138, 1998.

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

COZZARELLI, I.M.; HERMAN, J.S.; BAEDECKER, M. Jo & FISCHER, J.M. Geochemical heterogeneity of a gasoline-contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 40, p. 261-284, 1999.

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

CUNNINGHAM, J.A.; HOPKINS, G.D.; LEBRON, C. & REINHARD, M. Enhanced anaerobic bioremediation of groundwater contaminated by fuel hydrocarbons at Seal Beach, California. *Biodegradation*, v.11, p.159-170, 2000.

DA SILVA, M.L.B., RUIZ-AGUILAR, G.M.L. & ALVAREZ, P.J.J. Enhanced anaerobic biodegradation of BTEX- ethanol mixtures in aquifer columns amended with sulfate, chelated ferric iron or nitrate. *Biodegradation*, v.16, p.105-114, 2005.

DAVIS, G. B.; BARBER, C.; POWER, T.R; THIERRIN, J.; PATERSON, B. M.; RAYNER, J.L.& WU, K. The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulfate-rich groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.36, p.265-290, 1999.

EDUARDES, E.A. & GRBIC'-GALIC', D. Complete mineralization of benzene by aquifer microorganisms under strictly anaerobic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 58, n.8, p.2663-2666, 1992.

FERNANDES, M. *Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina*. 2002. Tese de Doutorado. Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina.

FERNÍCOLA, N.A. & AZEVEDO, F.A. Níveis de chumbo e atividade de desidratase do ácido delta-aminolevulínico (delta – ALAD) no sangue da população da Grande São Paulo, Brasil. *Revista Saúde Pública*, 15(3): 272:82, 1981.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAUDE – FUNASA. *Manual de Construção de Poços Tubulares Profundos*, 2004.

GORBY, Y.A & LOVLEY, D.R. Electron transport in the dissimilatory iron reducer, GS-15. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 57, n.3, p. 867-870, 1991.

GOVERNORS' ETHANOL COALITION. The fate and transport of ethanol blended gasoline in the environment. A literature review and transport modeling. Prepared by: Glenn Ulrich, Ph.D. Surbec-Art Environmental Inc. Lincoln, Nebraska. October 1999.

HARWOOD, C.S., GIBSON, J. Shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes? *Journal of Bacteriology*, v.179, p. 301-309, 1997.

HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK – HSDB. Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>. Acesso em: 10/07/2007.

HEATH, R.C. United States Geological Survey Water Supply. Paper 2220. Tradução: WREGE, M.; POTTER, P. *Hidrologia Básica de Água Subterrânea*. Ed. U.S. Department of the Interior, 1983.

HEIDER, J., SPORMANN, A.M., BELLER, H.R & WIDDEL, F. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbon. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 22, p. 459-473, 1999.

HOLLIGER, C.; GASPARD, S.; GLOD, G.; HEIJMAN, C.; SCHUMACHER, W.; SCHWARZENBACH, R.P. & VAZQUEZ, F. Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organics contaminants. *FEMS Microbiology Reviews*, v.20, p. 517-523, 1997.

HU, K., HUANG, Y., LI, H., LI, B. CHEN, D. & WHITE, R.E. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in north china plain. *Environment International*, v.31, p.896-903, 2005.

HUNKELER, D.; HÖHENER, P.; BERNASCONI, S. & ZEYER, J. Engineered in situ bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer: assessment of mineralization base don alkalinity, inorganic carbon and stable carbon isotope balances. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 37, p.201-223, 1999.

HUTCHINS, S.R.; MILLER, D.E. & THOMAS, A. Combined laboratory/field study on the use of nitrate for in situ bioremediation of a fuel-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, v.32, p.1832-1840, 1998.

HUTCHINS, S.R. Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms using oxygen, nitrate, or nitrous oxide as the terminal electron acceptor. *Applied and Environmental Microbiology*, v.57, n.8, p.2403-2407, 1991.

HUTCHINS, S.R.; SEWELL, G.W.; KOVACS, D.A. & SMITH, G.A. Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 68-76, 1991.

IQBAL, J. et al. Spatial variability analysis of soil physical properties of alluvial soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.69, p.1338-1350, 2005.

IRWIN, R.J. Environmental contaminants encyclopedia entry for BTEX and BTEX compounds. National Park Service. Water Resources Divisions, p.1-36,1997.

JARAMILLO, I.R. Fundamentos teóricos práticos de temas selectos de la ciência del suelo. Parte 1. Universidade Autónoma Metropolitana México. 1996.

JOURNEL, A.G. Non-parametric estimation of spatial distribution. *Mathematical Geology*, v. 15, n. 2, p. 445-468, 1983.

KAO, C.M. & WANG, C.C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. *Water Research*, v. 34, n. 13, p3413-3423, 2000.

KIMBLE, K.D.; CHIN, Y.P. The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in methanol/water mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 17, n .2 p. 129-143, 1994.

KITANIDIS, P. & SHEN, K.-F. Geostatistical interpolation of chemical concentration. *Advances in Water Resources*, n.6, v.19, p.369-378, 1996.

KULKAMP, M.S. Atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com derramamento simultâneo de óleo diesel e etanol. Dissertação em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 176p., 2003.

KWOK, C. & LOH, K. Effects of Singapore soil type on bioavailability of nutrients in soil bioremediation. *Advances in Environment Research*, 7, p.889-900, 2003.

- LAGE, I.C. Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: a área experimental da Fazenda Ressacada, SC. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 119p. 2005.
- LANDIM, P.M.B. Análise Estatística de Dados Geológicos: São Paulo. Editora UNESP 253p. 2003.
- LANDIM, P.M.B.; USHIZIMA, T.M. GEOEAS: exemplo de aplicação em análise geoestatística. DGA/IGCE/UNESP/Rio Claro. Laboratório de Geoinformática, Texto Didático 11, 42p., 2003, disponível em <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 23 de maio de 2003.
- LEAMER, R.W. & SHAW, B. A simple apparatus for measuring noncapillary porosity an extensive scale. *J. Am. Soc. Agrom.*,33, p.1003-1008, 1941.
- LOVANH, N.; HUNT, C.S. & ALVAREZ, P.J.J. Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. *Water Research*, v. 36, p. 3739-3746, 2002.
- LOVLEY, D.R. Anaerobes to the rescue. *Science*, v. 293, p.1444-1446, 2001.
- LOVLEY, D.R. Potential for anaerobic bioremediation of BTEX in petroleum-contaminated aquifers. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v.18, p.75-81, 1997.
- LOVLEY, D.R. & CHAPELLE, F.H. Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbon using Fe (III) ligands. *Nature*, v. 370, p. 128-131, 1994.
- LUDWIG, R., BARCELONA, M. & PIONTEK, K. Redox process in petroleum hydrocarbon site characterization and remediation. In Workshop on Monitoring Oxidation – Reduction Process for Ground – Water Restoration. Workshop Summary, 148p., 2000.
- MACNAB JR, W.W. Comparisons of geochemical signatures of biotransformation of fuel hydrocarbons in groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment*, 59, p.257-274,1999.
- MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V. & CHERRY, J.A. Transport of organic contaminants in ground-water. E. S & T Critical Review. *Environmental Science and Technology*, v.19, n.5, p. 384-392, 1985.

MAZZUCO, L.M. *Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel*. Dissertação em Química. Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 86p., 2004.

NALES, M., BUTLER, B.J. & EDWARDS, E.A. Anaerobic benzene biodegradation: amicrocosm survey. *Bioremediation Journal*, v.2, n.2, p.125 – 144, 1998.

NELSON, D. Natural variations in the composition of groundwater. *Groundwater Foundation Annual Meeting*, p.1-8, Nov.2002. Disponível em: <http://www.oregon.gov/DHS/ph/dwp/docs/gwater/chem.pdf>. Acesso em 15/03/2007.

NEWELL, C.J.; MCLEOD, R.K.; GONZALEZ, J.R., BIOSCREEN USER'S MANUAL. Natural attenuation decision support system. Version 1.3, National risk management research laboratory, EPA/600/R-96/087, August, 1996.

NOLAN, B.T., BAEHR, A.L. & KAUFFMAN, L.J. Spatial variability of groundwater recharge and its effects on shallow groundwater quality in southern New Jersey. *Vadose Zone Journal*, v.2, p.677-691, 2003.

NUNES, C.C., CORSEUIL, H.X. Importância do Etanol na Atenuação do Etanol na Atenuação Natural de Águas Subterrâneas impactadas por gasolina. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro (RJ). Recebido em 19 de outubro de 2006, aceito em 23 de maio de 2007.

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

OGLIARI, P.J. & ANDRADE, D.F. Estatística básica aplicada às ciências agrônômicas e biológicas: com noções de experimentação. Disponível em: [www.inf.ufsc.br/~ogliari/](http://www.inf.ufsc.br/~ogliari/) Acesso em: 07/05/2007, 351p., 2004.

PALUDO, D. *Intemperização de fontes de óleo diesel em águas subterrâneas na presença e ausência de etanol*. Dissertação em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina. 141p. 2007.

PHELPS, C.D. & YOUNG, L.Y. Anaerobic biodegradation of BTEX and gasoline in various aquatic sediments. *Biodegradation*, v.10, p.15-25, 1999.



POWERS, S.E.; HUNT, C.S.; HEERMANN, S.E.; COURSEUIL, H.X.; RICE, D. & ALVAREZ, P.J.J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *CRC Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 31, n. 1, p. 79-123, 2001(a).

POWERS, S.E.; RICE, D.; DOOHER, B. & ALVAREZ, P.J.J. Will ethanol-blended gasoline affect groundwater quality? *Environmental Science and Technology*, v. 35, n.1, p. 24A-30A, 2001(b).

REINHARD, M.; SHANG, S.; KITANIDS, P.K.; ORWIN, E.; HOPKINS, G.D. & LEBRON, C.A. In situ BTEX biotransformation under enhanced nitrate- and sulfate- reducing conditions. *Environmental Science and Technology*, v.31, p.28-36, 1997.

RECKHORN, S.B.F.; ZUQUETTE, L.V. & GRATHWOHL, P. Experimental investigations of oxygenated gasoline dissolution. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, v.3, n.127, p.208-216, 2001.

RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; GONZALEZ, J.R.; DENDROUS, S.; KENNEDY, L.; WILSON, J.T. Bioplume III Natural Attenuation Decision Support System. National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-98/010, January, 1998.

RITTMANN, B.E. & MCCARTY, P.L. Stoichiometry and bacterial energetics. In *Environmental Biotechnology*. New York: McGraw-Hill, 2001. p.126-161.

ROYCHOUDHURY, A.N. & MERRET, G.L. Redox pathways in a petroleum contaminated shallow sand aquifer: iron and sulfate reduction. *Submitted to Science of Total Environment*. 2005.

SCHNEIDER, M.R., SILVEIRA, O.D. & CORSEUIL, H.X. Intemperismo da gasolina com etanol em sistemas subsuperficiais. ANAIS DO XXIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, p.1 – 7, 2005.

SCHNEIDER, M.R. *Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco a saúde humana*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).179p., 2005.

SCHNEIDER, M. *Avaliação de métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol em ambientes de subsuperfície*. Dissertação em

Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). 95p., 2001.

SCHREIBER, M.E. & BAHR, J.M. Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.55, p.29-56, 2002.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. 2<sup>th</sup> Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.,2003.

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

STUMM, W. & MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1981. 780p.

SURAMPALLI, R.Y., TYAGI, R.D., SCHEIBLE, O.K. & HEIDMAN, J.A. Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential bath reactors. *Bioresource Technology*, v. 61, p.151-157, 1993.

SUTHERSAN, S.S. In Situ Bioremediation. Remediation Engineering: design concepts. Boca raton: CRC Press LLC, 1999.

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

TOR, J.M. & LOVLEY, D.R. Anaerobic degradation of aromatic compounds coupled to Fe (III) reduction by *Ferroglobus placidus*. *Environmental Microbiology*, v.3, n.4, p.281-287, 2001.

TUCCILLO, M.E.; COZZARELLI, I.M. & HERMAN, J.S. Iron reduction in the sediments of a hydrocarbon-contaminated aquifer. *Applied Geochemistry*, v.14, p. 655-667, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA (2007). UST Program Facts. Office of solid waste and emergency response. Washington, D.C.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA (2002). Nitrification. Office of groundwater and drinking water . Washington, D.C.

ULRICH, G.A.; BREIT, G.N.; COZZARELLI, I.M. & SUFLITA, J.M. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environment Science and Technology*, v. 37, p. 1093-1099, 2003.

ULRICH, G. The fate and transport of ethanol-blended gasoline in the environment: a literature review and transport modeling. Governors' Ethanol Coalition, 109p., 1999.

VICENTE, J. *Estudo comparativo de métodos geoestatísticos aplicados em agricultura de precisão*. Dissertação em Ciências Cartográficas – Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP. 163p., 2004.

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

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

WIEDEMEIER, T.H., WILSON, J.T., KAMPBELL, D.H., MILLER, R.N. & HANSEN, J.E. *Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in ground water*. Air Force Center for Environmental Excellence, v.1, 295p.1999a.

WILSON, L.P.; D'ADAMO, P.C. & BOUWER, E.J. Bioremediation of BTEX, Naphthalene, and Phenanthrene in aquifer material using mixed oxygen/nitrate electron acceptor conditions. EPA Project Summary, 1997.

WINEGARDNER, D.L. *An Introduction to Soils for Environmental Professionals*. New York: CRC Press, 1996.270p

YENIGÜL, N.B., HENDSBERGEN, A.T., ELFEKI, A.M.M. & DEKKING, F.M. Detection of contaminant plumes released from landfills. *Hydrology and Earth Systems Sciences Discussions*, v.3, p.819 – 857, 2006.

ZIMBACK, C.R.L. *Apostila de Geoestatística*. GEPAG – FCA – UNESP, 25p., 2003.

## APÊNDICES

### **Apêndice A.** Determinação das Porosidades Total e Efetiva Utilizando Mesa de Tensão.

A determinação da porosidade foi realizada empregando-se o método da *Mesa de Tensão* (LEAMER & SHAW, 1941). A mesa de tensão é um aparelho para trabalhos em série, uma vez que comporta muitas amostras. Na realização deste trabalho, foi utilizada uma mesa de tensão de vidro de propriedade do Laboratório de Irrigação e Drenagem do Centro de Ciências Agrárias da UFSC (Figura A.1).



Figura A.1 – Mesa de tensão.

As amostras de solo indeformado foram coletadas em anéis metálicos de 5 cm de diâmetro por 2 cm de altura, confeccionados com um bisel em uma das extremidades. O método da mesa de tensão consiste, basicamente, na aplicação de uma sucção correspondente a uma coluna de água de 60 cm, extraíndo-se a água contida nos macroporos da amostra previamente saturada. O procedimento de drenagem da amostra é realizado durante 24 horas. Ao final da drenagem, os anéis, contendo as amostras, são pesados e transferidos para uma estufa a 105°C para a posterior determinação do peso seco das amostras.

A porosidade total (%) foi determinada utilizando a seguinte relação:

$$\text{Porosidade Total} = \frac{(a - b)}{a} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

onde a = densidade da partícula e b = densidade aparente. O valor da densidade da partícula é de 2,65g.cm<sup>3</sup>, correspondente a solo mineral. A densidade aparente é obtida pela relação entre a massa de solo seca e o volume do anel.

A porosidade efetiva (%) foi determinada pela diferença entre a porosidade total e a umidade retida (%). A umidade retida (%) é dada pela seguinte equação:

$$\text{Umidade Retida (\%)} = \frac{m_d - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

onde m<sub>d</sub> = massa de solo drenada e m<sub>s</sub> = massa de solo seca.

As amostras de solo foram coletadas em cinco pontos ao redor da área experimental II, próximas aos poços piezométricos PE1, PE2, PM4 e PM5. As amostras foram coletadas em triplicatas e em diferentes profundidades, indicadas na Tabela A.1. Os resultados obtidos para a análise das porosidades total e efetiva para as amostras da área experimental II são mostrados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Resultado da análise das porosidades efetiva e total.

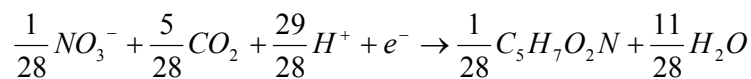
Amostra	Profundidade de Coleta (m)	Porosidade Total Média (%)	Porosidade Efetiva Média (%)
PE1	0,48	41,84	24,50
PE2	1,50	35,60	21,68
PM4A	0,90	39,83	17,17
PM4C	0,77	40,86	18,67
PM5	1,00	37,91	18,58
<b>Média total</b>		<b>39,46</b>	<b>20,01</b>

## Apêndice B. Modelo energético de biodegradação

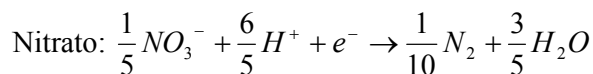
As equações estequiométricas de biodegradação foram construídas utilizando o etanol e os compostos BTEX como os doadores de elétrons e o nitrato atuando como o receptor terminal de elétrons. Através das equações foi possível estimar a massa de nitrato e de nutrientes teoricamente necessárias para a completa degradação do etanol e dos compostos BTEX no ambiente.

### B.2 – Equação Estequiométrica de Biodegradação para o Etanol Quando o Nitrato é o Receptor de Elétrons

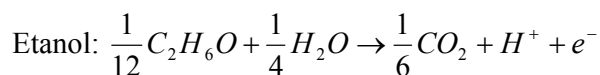
- **Reação de síntese celular bacteriana ( $R_c$ ), utilizando o nitrato como fonte de nitrogênio.**



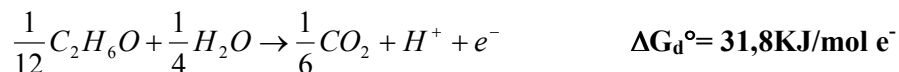
- **Reação para produção de energia utilizando o nitrato como receptor de elétrons ( $R_r$ )**



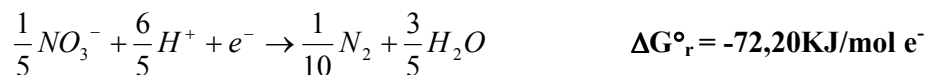
- **Reação para os doadores de elétrons ( $R_d$ )**



**Doador elétrons:**



**Receptor elétron:**



Sabendo que:

$$\Delta G_p = 35,09 - \Delta G_d \therefore \Delta G_p = 35,09 - 31,8$$

$$\Delta G_p = 3,29 \text{ KJ/mol } e^-$$

$$\Delta G_{pc} = 13,5 \text{ KJ/ } e^- \text{ eq}$$

$$\Delta G_{re} = -104 \text{ KJ/ } e^- \text{ eq}$$

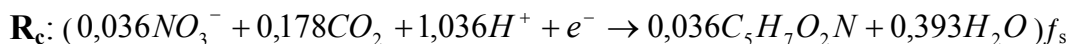
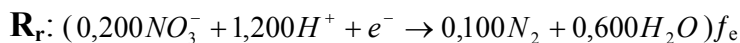
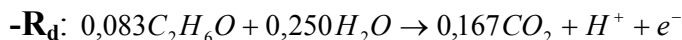
$$\varepsilon = 0,6$$

$n = 1$ , uma vez que o  $\Delta G_p$  é positivo.

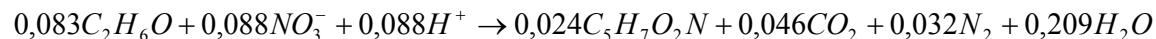
Calculou-se A pela equação  $A = - \frac{\frac{\Delta G_p}{\varepsilon^n} + \frac{\Delta G_{pc}}{\varepsilon}}{\varepsilon \Delta G_{re}}$

$$A = 0,46 \text{ e } f_e = \frac{A}{A+1} \therefore f_e = 0,32, \text{ então como } f_e + f_s = 1, f_s = 0,68$$

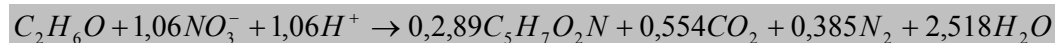
Obteve-se a equação geral:  $R = f_e R_r + f_s R_c - R_d$



**EQUAÇÃO GERAL:**



**EQUAÇÃO SIMPLIFICADA:**



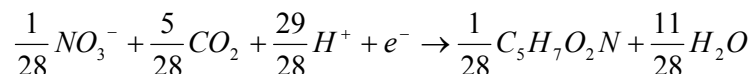
De acordo com a equação acima, para cada mol (46,02g) de etanol é requerido 1,06 mols (65,72g) de  $NO_3^-$ . Em termos de massa seriam necessários 1,56 mg de  $NO_3^-$  para cada 1 mg de etanol.



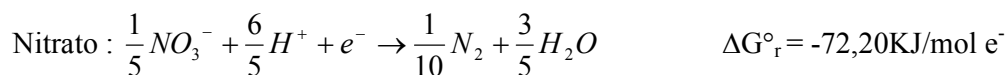
### B.3 - Equação Estequiométrica de Biodegradação para os Compostos BTEX Quando o Nitrato é o Receptor de Elétrons

As equações estequiométricas de biodegradação para os compostos BTEX foram obtidas de maneira análoga a do etanol.

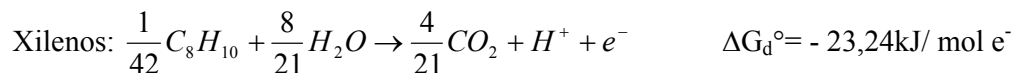
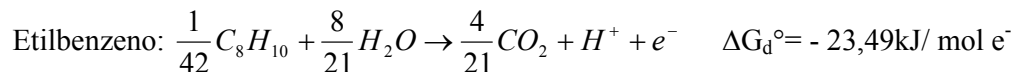
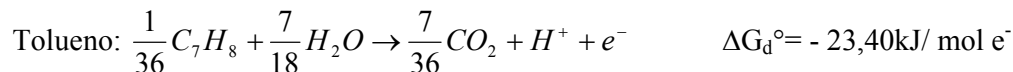
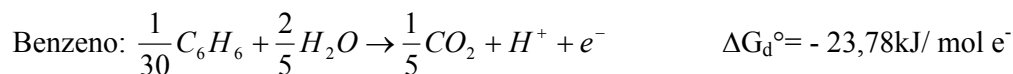
**Reação de síntese celular bacteriana ( $R_c$ ), utilizando o nitrato como fonte de nitrogênio.**



**Reação para a produção de energia utilizando nitrato como receptor de elétrons ( $R_r$ )**



**Reação para os doadores de elétrons ( $R_d$ )**



Sabendo que:

$$\varepsilon = 0,6; \Delta G_{pc} = 13,5\text{kJ/mol } e^-; \Delta G_p \text{ é positivo } n = +1,0$$

Foram calculadas as variáveis de energia para os compostos BTEX e determinados  $A$ ,  $f_e$  e  $f_s$ . Os resultados são mostrados na tabela B.1.

**Tabela B.1** – Variáveis de energia e valores de A,  $f_e$  e  $f_s$  para os BTEX.

Composto	$\Delta G_{re}$	$\Delta G_p$	A	$f_e$	$f_s$
<b>Benzeno</b>	-79,68	58,87	2,52	0,716	0,284
<b>Tolueno</b>	-79,988	58,49	2,50	0,714	0,286
<b>Etilbenzeno</b>	-79,898	58,58	2,50	0,714	0,286
<b>Xilenos</b>	-80,148	58,33	2,49	0,714	0,286

Foram obtidas as equações para cada composto, utilizando a equação:

$$R = f_e R_r + f_s R_c - R_d$$

**BENZENO**

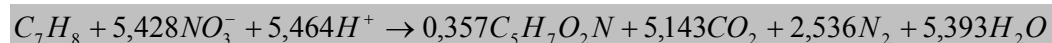
Para um mol de benzeno:



Para cada mol (78,12g) de benzeno são requeridos 4,636 mols (287,43g) de  $NO_3^-$ . Em termos de massa seriam necessários 3,67 mg de  $NO_3^-$  para cada 1 mg de benzeno.

**TOLUENO**

Para um mol de Tolueno:



Para cada mol (92,13g) de tolueno são requeridos 5,428 mols (336,54g) de  $NO_3^-$ . Em termos de massa seriam necessários 3,65 mg de nitrato para cada 1 mg de tolueno.

**ETILBENZENO**

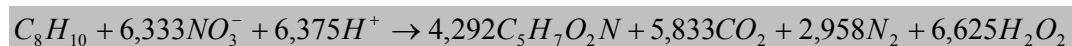
Para um mol de Etilbenzeno:



Para cada mol (106,16g) de etilbenzeno são requeridos 6,333 mols (392,65g) de  $NO_3^-$ . Em termos de massa seriam necessários 3,70 mg de nitrato para cada 1 mg de etilbenzeno.

**XILENOS**

Para um mol de cada isômero de xilenos:



Para cada mol (106,16g) de cada isômero de xilenos são requeridos 6,333 mols (392,65g) de  $NO_3^-$ . Em termos de massa seriam necessários 3,70 mg de nitrato para cada 1 mg de xilenos.

## Apêndice C. Análise de distribuição das concentrações.

**Tabela C.1** – Análise de distribuição da concentração de brometo ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Brometo t1	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	46,98	46,98
4	Brometo t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	2,96
6	Brometo t3	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	1,96
10	Brometo t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,86
13	Brometo t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	0,83
17	Brometo t6	42	0,00	0,00	0,03	0,09	0,19	0,27	1,84
21	Brometo t7	50	0,00	0,00	0,00	0,05	0,17	0,34	1,03
25	Brometo t8	50	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	0,16	0,24
32	Brometo t9	49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,76

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Brometo t1	8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	Brometo t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	2,64	5,17
6	Brometo t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	3,27	5,84
10	Brometo t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	30,26
13	Brometo t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	1,89
17	Brometo t6	42	0,00	0,00	0,00	0,04	0,17	0,34	11,75
21	Brometo t7	50	0,00	0,00	0,03	0,08	0,15	0,34	0,58
25	Brometo t8	50	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	0,13	0,59
32	Brometo t9	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,52	0,85

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Brometo t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,67	15,29
4	Brometo t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,26	12,21
6	Brometo t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	4,01	4,68
10	Brometo t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	24,04
13	Brometo t5	42	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,07	20,26
17	Brometo t6	42	0,00	0,00	0,00	0,05	0,09	0,47	27,35
21	Brometo t7	50	0,00	0,00	0,00	0,07	0,20	0,79	15,35
25	Brometo t8	50	0,00	0,00	0,00	0,05	0,11	0,20	3,62
32	Brometo t9	50	0,00	0,00	0,00	0,11	0,40	0,51	1,06

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Brometo t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	Brometo t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15
6	Brometo t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,15	0,20
10	Brometo t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	9,31
13	Brometo t5	42	0,00	0,00	0,00	0,03	0,07	9,12	39,55
17	Brometo t6	42	0,00	0,00	0,00	0,03	0,07	0,24	33,98
21	Brometo t7	50	0,00	0,00	0,00	0,02	0,07	0,24	3,11
25	Brometo t8	49	0,00	0,00	0,00	0,06	0,14	0,31	24,85
32	Brometo t9	55	0,00	0,00	0,03	0,11	0,23	0,44	1,45

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Brometo t1	8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	Brometo t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	Brometo t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,09
10	Brometo t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,93
13	Brometo t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,08	4,86
17	Brometo t6	42	0,00	0,00	0,00	0,03	0,15	1,06	9,33
21	Brometo t7	50	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05	0,08	3,49
25	Brometo t8	49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	5,53
32	Brometo t9	54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,36	20,41

**Tabela C.2 – Análise de distribuição da concentração dos BTEX ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.**

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	BTEX t1	9	0	0	0	0	3	33491	33491
4	BTEX t2	12	0	0	0	0	4	27	4078
6	BTEX t3	15	0	0	0	0	20	73	4564
10	BTEX t4	32	0	0	0	0	3	60	30042
13	BTEX t5	37	0	0	0	0	0	44	35269
17	BTEX t6	42	0	0	0	0	0	26	45247
21	BTEX t7	49	0	0	0	0	0	67	32299
25	BTEX t8	50	0	0	0	0	0	61	38929
32	BTEX t9	49	0	0	0	0	0	4	31759

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	BTEX t1	8	0	0	0	0	0	13	13
4	BTEX t2	13	0	0	0	0	64	9050	18414
6	BTEX t3	16	0	0	0	0	2	10533	15860
10	BTEX t4	32	0	0	0	0	2	244	17073
13	BTEX t5	37	0	0	0	0	0	437	21214
17	BTEX t6	42	0	0	0	0	0	104	30878
21	BTEX t7	50	0	0	0	0	2	356	15640
25	BTEX t8	50	0	0	0	0	0	137	25223
32	BTEX t9	49	0	0	0	0	0	9	21439

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	BTEX t1	10	0	0	0	0	0	3056	6106
4	BTEX t2	13	0	0	0	0	0	3116	9378
6	BTEX t3	16	0	0	0	0	2	2866	12116
10	BTEX t4	32	0	0	0	0	14	12387	20543
13	BTEX t5	37	0	0	0	0	13	4817	14584
17	BTEX t6	42	0	0	0	0	13	3888	12674
21	BTEX t7	50	0	0	0	0	16	1263	6375
25	BTEX t8	50	0	0	0	0	4	774	14269
32	BTEX t9	49	0	0	0	0	0	259	8183

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	BTEX t1	10	0	0	0	0	0	3093	6186
4	BTEX t2	13	0	0	0	0	0	36	4712
6	BTEX t3	16	0	0	0	0	0	167	5475
10	BTEX t4	32	0	0	0	0	440	2298	9551
13	BTEX t5	39	0	0	0	0	129	8018	21417
17	BTEX t6	42	0	0	0	0	27	1050	25329
21	BTEX t7	50	0	0	0	0	2	137	9969
25	BTEX t8	55	0	0	0	0	37	4057	21835
32	BTEX t9	55	0	0	0	0	14	229	4230

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	BTEX t1	9	0	0	0	0	0	6033	6033
4	BTEX t2	13	0	0	0	0	0	129	4525
6	BTEX t3	16	0	0	0	0	0	72	4851
10	BTEX t4	32	0	0	0	0	8	89	8270
13	BTEX t5	38	0	0	0	0	37	384	9965
17	BTEX t6	42	0	0	0	0	101	3948	11227
21	BTEX t7	50	0	0	0	0	0	180	4952
25	BTEX t8	55	0	0	0	0	16	228	6780
32	BTEX t9	55	0	0	0	0	15	264	15435

**Tabela C.3** – Análise de distribuição da concentração de benzeno ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

## Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Benzeno t1	10	0	0	0	0	3	7727	15427
4	Benzeno t2	12	0	0	0	0	1	27	1607
6	Benzeno t3	16	0	0	0	0	2	73	1520
10	Benzeno t4	32	0	0	0	0	1	20	12093
13	Benzeno t5	36	0	0	0	0	0	14	13376
17	Benzeno t6	42	0	0	0	0	0	9	12972
21	Benzeno t7	49	0	0	0	0	0	30	10566
25	Benzeno t8	50	0	0	0	0	0	16	10593
32	Benzeno t9	48	0	0	0	0	0	0	5884

## Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Benzeno t1	10	0	0	0	0	0	7	13
4	Benzeno t2	12	0	0	0	0	38	3428	6917
6	Benzeno t3	16	0	0	0	0	2	3505	5803
10	Benzeno t4	31	0	0	0	0	0	117	6088
13	Benzeno t5	37	0	0	0	0	0	107	7382
17	Benzeno t6	42	0	0	0	0	0	44	10134
21	Benzeno t7	50	0	0	0	0	2	200	4357
25	Benzeno t8	50	0	0	0	0	0	45	8706
32	Benzeno t9	48	0	0	0	0	0	3	4987

## Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Benzeno t1	10	0	0	0	0	0	1192	2376
4	Benzeno t2	12	0	0	0	0	48	1410	3539
6	Benzeno t3	16	0	0	0	0	2	1920	4405
10	Benzeno t4	31	0	0	0	0	7	3562	7508
13	Benzeno t5	37	0	0	0	0	4	2560	5189
17	Benzeno t6	42	0	0	0	0	0	2001	4202
21	Benzeno t7	50	0	0	0	0	5	411	1845
25	Benzeno t8	50	0	0	0	0	4	306	3975
32	Benzeno t9	48	0	0	0	0	0	202	3542

## Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Benzeno t1	10	0	0	0	0	0	1124	2247
4	Benzeno t2	12	0	0	0	0	0	15	1571
6	Benzeno t3	16	0	0	0	0	0	93	1896
10	Benzeno t4	31	0	0	0	0	98	737	3426
13	Benzeno t5	38	0	0	0	0	129	3115	8546
17	Benzeno t6	42	0	0	0	0	19	382	9953
21	Benzeno t7	50	0	0	0	0	2	40	4153
25	Benzeno t8	55	0	0	0	0	15	1495	9063
32	Benzeno t9	54	0	0	0	0	5	92	593

## Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Benzeno t1	10	0	0	0	0	0	1118	2236
4	Benzeno t2	12	0	0	0	0	0	47	1530
6	Benzeno t3	16	0	0	0	0	0	26	1636
10	Benzeno t4	31	0	0	0	0	2	19	1995
13	Benzeno t5	38	0	0	0	0	16	100	2495
17	Benzeno t6	42	0	0	0	0	27	1036	4141
21	Benzeno t7	50	0	0	0	0	0	92	1088
25	Benzeno t8	55	0	0	0	0	7	68	1376
32	Benzeno t9	53	0	0	0	0	3	101	6316

**Tabela C.4** – Análise de distribuição da concentração de tolueno ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Tolueno t1	10	0	0	0	0	0	6685	13369
4	Tolueno t2	12	0	0	0	0	0	5	1714
6	Tolueno t3	16	0	0	0	0	0	30	2063
10	Tolueno t4	31	0	0	0	0	0	37	12417
13	Tolueno t5	37	0	0	0	0	0	32	15468
17	Tolueno t6	42	0	0	0	0	0	10	22979
21	Tolueno t7	49	0	0	0	0	0	23	14719
25	Tolueno t8	50	0	0	0	0	0	24	20341
32	Tolueno t9	48	0	0	0	0	0	1	17332

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Tolueno t1	10	0	0	0	0	0	0	0
4	Tolueno t2	12	0	0	0	0	29	3872	8184
6	Tolueno t3	16	0	0	0	0	0	4452	7069
10	Tolueno t4	31	0	0	0	0	4	97	7932
13	Tolueno t5	37	0	0	0	0	0	101	9474
17	Tolueno t6	42	0	0	0	0	0	38	15065
21	Tolueno t7	50	0	0	0	0	0	54	7449
25	Tolueno t8	50	0	0	0	0	0	66	12350
32	Tolueno t9	48	0	0	0	0	0	0	10654

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Tolueno t1	10	0	0	0	0	0	1364	2729
4	Tolueno t2	12	0	0	0	0	15	1257	4280
6	Tolueno t3	16	0	0	0	0	0	646	5531
10	Tolueno t4	31	0	0	0	0	13	4754	8820
13	Tolueno t5	37	0	0	0	0	0	393	6639
17	Tolueno t6	42	0	0	0	0	9	889	5974
21	Tolueno t7	50	0	0	0	0	0	253	3052
25	Tolueno t8	50	0	0	0	0	0	281	7221
32	Tolueno t9	48	0	0	0	0	0	10	4098

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Tolueno t1	10	0	0	0	0	0	1435	2869
4	Tolueno t2	12	0	0	0	0	0	21	2239
6	Tolueno t3	16	0	0	0	0	0	54	2610
10	Tolueno t4	31	0	0	0	0	485	821	4541
13	Tolueno t5	38	0	0	0	0	49	1225	9347
17	Tolueno t6	42	0	0	0	0	0	373	11349
21	Tolueno t7	50	0	0	0	0	0	67	4446
25	Tolueno t8	55	0	0	0	0	10	1791	9329
32	Tolueno t9	54	0	0	0	0	6	36	2112

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Tolueno t1	10	0	0	0	0	0	1390	2781
4	Tolueno t2	12	0	0	0	0	0	76	2158
6	Tolueno t3	16	0	0	0	0	0	46	2337
10	Tolueno t4	31	0	0	0	0	8	55	4384
13	Tolueno t5	38	0	0	0	0	11	164	5286
17	Tolueno t6	42	0	0	0	0	63	1709	5260
21	Tolueno t7	50	0	0	0	0	0	63	2521
25	Tolueno t8	55	0	0	0	0	5	89	3671
32	Tolueno t9	53	0	0	0	0	8	99	6415

**Tabela C.5** – Análise de distribuição da concentração de etilbenzeno ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

## Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Etilbenzeno t1	10	0	0	0	0	0	505	1011
4	Etilbenzeno t2	12	0	0	0	0	0	0	221
6	Etilbenzeno t3	16	0	0	0	0	0	0	169
10	Etilbenzeno t4	31	0	0	0	0	0	0	1198
13	Etilbenzeno t5	37	0	0	0	0	0	0	1331
17	Etilbenzeno t6	42	0	0	0	0	0	0	1722
21	Etilbenzeno t7	49	0	0	0	0	0	0	1289
25	Etilbenzeno t8	50	0	0	0	0	0	5	1392
32	Etilbenzeno t9	48	0	0	0	0	0	0	1732

## Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Etilbenzeno t1	10	0	0	0	0	0	0	0
4	Etilbenzeno t2	12	0	0	0	0	0	367	688
6	Etilbenzeno t3	16	0	0	0	0	0	644	1135
10	Etilbenzeno t4	31	0	0	0	0	0	6	828
13	Etilbenzeno t5	37	0	0	0	0	0	6	790
17	Etilbenzeno t6	42	0	0	0	0	0	0	1239
21	Etilbenzeno t7	50	0	0	0	0	0	8	599
25	Etilbenzeno t8	50	0	0	0	0	0	14	860
32	Etilbenzeno t9	48	0	0	0	0	0	0	1096

## Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Etilbenzeno t1	10	0	0	0	0	0	113	227
4	Etilbenzeno t2	12	0	0	0	0	0	102	312
6	Etilbenzeno t3	16	0	0	0	0	0	148	430
10	Etilbenzeno t4	31	0	0	0	0	0	16	1647
13	Etilbenzeno t5	37	0	0	0	0	0	113	582
17	Etilbenzeno t6	41	0	0	0	0	0	61	520
21	Etilbenzeno t7	50	0	0	0	0	0	38	286
25	Etilbenzeno t8	50	0	0	0	0	0	44	521
32	Etilbenzeno t9	48	0	0	0	0	0	0	430

## Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Etilbenzeno t1	10	0	0	0	0	0	117	234
4	Etilbenzeno t2	12	0	0	0	0	0	0	194
6	Etilbenzeno t3	16	0	0	0	0	0	0	201
10	Etilbenzeno t4	31	0	0	0	0	46	118	336
13	Etilbenzeno t5	38	0	0	0	0	0	371	2646
17	Etilbenzeno t6	42	0	0	0	0	0	57	845
21	Etilbenzeno t7	50	0	0	0	0	0	12	295
25	Etilbenzeno t8	55	0	0	0	0	0	128	719
32	Etilbenzeno t9	54	0	0	0	0	0	4	213

## Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Etilbenzeno t1	10	0	0	0	0	0	111	221
4	Etilbenzeno t2	12	0	0	0	0	0	0	179
6	Etilbenzeno t3	16	0	0	0	0	0	0	184
10	Etilbenzeno t4	31	0	0	0	0	0	8	403
13	Etilbenzeno t5	38	0	0	0	0	0	30	445
17	Etilbenzeno t6	42	0	0	0	0	0	128	390
21	Etilbenzeno t7	50	0	0	0	0	0	10	357
25	Etilbenzeno t8	55	0	0	0	0	0	13	288
32	Etilbenzeno t9	53	0	0	0	0	0	11	504

**Tabela C.6 – Análise de distribuição da concentração de xilenos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.**

## Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Xilenos t1	10	0	0	0	0	0	1843	3685
4	Xilenos t2	12	0	0	0	0	0	0	536
6	Xilenos t3	16	0	0	0	0	0	0	812
10	Xilenos t4	31	0	0	0	0	0	3	4335
13	Xilenos t5	37	0	0	0	0	0	0	5094
17	Xilenos t6	42	0	0	0	0	0	1	7575
21	Xilenos t7	49	0	0	0	0	0	8	5725
25	Xilenos t8	50	0	0	0	0	0	7	6602
32	Xilenos t9	48	0	0	0	0	0	0	6811

## Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Xilenos t1	10	0	0	0	0	0	0	0
4	Xilenos t2	12	0	0	0	0	19	1383	2625
6	Xilenos t3	16	0	0	0	0	0	1441	2344
10	Xilenos t4	31	0	0	0	0	0	24	3092
13	Xilenos t5	37	0	0	0	0	0	100	3599
17	Xilenos t6	42	0	0	0	0	0	3	5431
21	Xilenos t7	50	0	0	0	0	0	63	3608
25	Xilenos t8	50	0	0	0	0	0	14	5016
32	Xilenos t9	48	0	0	0	0	0	0	4702

## Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Xilenos t1	10	0	0	0	0	0	387	774
4	Xilenos t2	12	0	0	0	0	20	348	1248
6	Xilenos t3	16	0	0	0	0	0	623	1750
10	Xilenos t4	31	0	0	0	0	0	1510	2568
13	Xilenos t5	37	0	0	0	0	0	766	2435
17	Xilenos t6	42	0	0	0	0	0	589	1978
21	Xilenos t7	50	0	0	0	0	0	375	1628
25	Xilenos t8	50	0	0	0	0	0	209	2709
32	Xilenos t9	48	0	0	0	0	0	49	2070

## Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Xilenos t1	10	0	0	0	0	0	418	836
4	Xilenos t2	12	0	0	0	0	0	0	707
6	Xilenos t3	16	0	0	0	0	0	21	768
10	Xilenos t4	31	0	0	0	0	56	428	1248
13	Xilenos t5	38	0	0	0	0	0	1404	2786
17	Xilenos t6	42	0	0	0	0	5	210	3182
21	Xilenos t7	50	0	0	0	0	0	33	1074
25	Xilenos t8	55	0	0	0	0	13	517	2723
32	Xilenos t9	54	0	0	0	0	1	40	1313

## Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Xilenos t1	10	0	0	0	0	0	398	795
4	Xilenos t2	12	0	0	0	0	0	6	658
6	Xilenos t3	16	0	0	0	0	0	0	694
10	Xilenos t4	31	0	0	0	0	0	12	1488
13	Xilenos t5	38	0	0	0	0	0	108	1739
17	Xilenos t6	42	0	0	0	0	23	710	1437
21	Xilenos t7	50	0	0	0	0	0	57	1322
25	Xilenos t8	55	0	0	0	0	0	43	1572
32	Xilenos t9	53	0	0	0	0	0	52	2200



**Tabela C.7 – Análise de distribuição da concentração de etanol (mg.L<sup>-1</sup>) nas diferentes profundidades.**

**Nível 2.3**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Etanol t1	10	0	0	0	0	0	0	0
4	Etanol t2	42	0	0	0	0	0	0	1549
6	Etanol t3	42	0	0	0	0	0	0	850
10	Etanol t4	42	0	0	0	0	0	2	277
13	Etanol t5	42	0	0	0	0	0	0	29
17	Etanol t6	42	0	0	0	0	0	22	82
21	Etanol t7	49	0	0	0	0	0	5	246
25	Etanol t8	50	0	0	0	0	0	2	24
32	Etanol t9	47	0	0	0	0	0	0	4

**Nível 2.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Etanol t1	10	0	0	0	0	0	0	0
4	Etanol t2	42	0	0	0	0	0	3	5140
6	Etanol t3	42	0	0	0	0	0	22	1605
10	Etanol t4	42	0	0	0	0	0	36	168
13	Etanol t5	42	0	0	0	0	0	18	82
17	Etanol t6	42	0	0	0	0	0	14	158
21	Etanol t7	50	0	0	0	0	5	108	708
25	Etanol t8	50	0	0	0	0	0	7	174
32	Etanol t9	48	0	0	0	0	0	0	13

**Nível 3.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Etanol t1	8	0	0	0	0	0	2902	2902
4	Etanol t2	42	0	0	0	0	0	3	2457
6	Etanol t3	42	0	0	0	0	0	7	1222
10	Etanol t4	42	0	0	0	0	0	19	3661
13	Etanol t5	42	0	0	0	0	0	22	848
17	Etanol t6	42	0	0	0	0	16	57	1250
21	Etanol t7	50	0	0	0	0	38	153	769
25	Etanol t8	50	0	0	0	0	2	65	606
32	Etanol t9	48	0	0	0	0	0	2	53

**Nível 4.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Etanol t1	10	0	0	0	0	0	0	0
4	Etanol t2	42	0	0	0	0	0	0	1105
6	Etanol t3	42	0	0	0	0	0	0	515
10	Etanol t4	42	0	0	0	0	7	60	2614
13	Etanol t5	42	0	0	0	0	0	147	2311
17	Etanol t6	42	0	0	0	0	4	38	1146
21	Etanol t7	50	0	0	0	0	3	12	1851
25	Etanol t8	55	0	0	0	0	5	101	1058
32	Etanol t9	54	0	0	0	0	0	6	28

**Nível 5.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Etanol t1	9	0	0	0	0	0	0	0
4	Etanol t2	42	0	0	0	0	0	0	1103
6	Etanol t3	42	0	0	0	0	0	0	440
10	Etanol t4	42	0	0	0	0	0	4	48
13	Etanol t5	42	0	0	0	0	0	5	160
17	Etanol t6	42	0	0	0	0	8	133	541
21	Etanol t7	50	0	0	0	0	3	18	1093
25	Etanol t8	55	0	0	0	0	0	4	13
32	Etanol t9	54	0	0	0	0	0	29	363

**Tabela C.8** – Análise de distribuição da concentração de oxigênio dissolvido ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	OD t1	9	0,29	0,29	1,02	2,25	2,66	3,62	3,62
4	OD t2	Não Analisado							
6	OD t3	15	0,48	0,51	0,89	2,05	3,73	3,94	4,05
10	OD t4	42	0,29	0,66	1,44	2,66	3,71	4,42	4,56
13	OD t5	42	0,17	0,29	0,37	1,49	2,23	3,16	3,90
17	OD t6	42	0,23	0,26	0,33	0,56	1,80	2,32	4,33
21	OD t7	48	0,10	0,70	2,65	4,59	5,26	5,92	7,46
25	OD t8	49	0,19	0,60	2,23	2,89	3,75	4,33	5,10
32	OD t9	50	0,11	1,42	2,86	4,05	5,32	6,09	7,44

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	OD t1	8	0,25	0,25	0,98	2,02	2,24	3,40	3,40
4	OD t2	Não Analisado							
6	OD t3	16	0,25	0,33	0,39	1,46	2,81	3,86	4,36
10	OD t4	42	0,16	0,40	0,70	1,27	2,63	3,63	4,35
13	OD t5	42	0,15	0,22	0,29	0,55	1,49	2,09	7,90
17	OD t6	42	0,16	0,23	0,26	0,31	0,35	0,54	2,64
21	OD t7	50	0,15	0,23	0,28	0,33	0,40	0,60	5,67
25	OD t8	50	0,24	0,80	1,38	2,37	3,20	3,87	6,90
32	OD t9	50	0,08	0,71	1,64	2,59	3,62	5,04	6,66

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	OD t1	10	0,12	0,22	0,62	1,27	1,99	3,46	3,61
4	OD t2	Não Analisado							
6	OD t3	16	0,27	0,34	0,46	1,15	1,81	2,74	3,53
10	OD t4	42	0,32	0,43	0,50	0,71	1,49	3,28	4,10
13	OD t5	42	0,18	0,21	0,26	0,32	0,71	1,52	2,91
17	OD t6	42	0,20	0,22	0,26	0,31	0,39	0,62	1,80
21	OD t7	50	0,19	0,23	0,29	0,32	0,39	0,50	1,38
25	OD t8	50	0,20	0,23	0,31	0,43	1,34	2,43	4,18
32	OD t9	50	0,11	0,29	0,58	1,66	2,95	3,47	4,30

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	OD t1	10	3,33	3,55	3,91	4,18	4,47	4,86	4,92
4	OD t2	Não Analisado							
6	OD t3	16	0,41	0,99	1,74	2,39	2,88	3,12	3,32
10	OD t4	42	0,35	0,47	0,63	1,12	1,86	2,55	2,78
13	OD t5	42	0,21	0,25	0,31	0,56	1,66	2,38	3,15
17	OD t6	42	0,20	0,26	0,32	0,61	1,43	1,60	2,84
21	OD t7	49	0,21	0,28	0,34	0,74	1,42	2,19	2,72
25	OD t8	55	0,15	0,22	0,29	0,41	0,54	0,76	1,46
32	OD t9	55	0,20	0,35	0,48	0,91	1,43	3,08	3,56

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	OD t1	9	0,40	0,40	0,95	1,75	3,41	5,20	5,20
4	OD t2	Não Analisado							
6	OD t3	16	1,40	1,45	2,01	2,77	3,38	3,65	5,34
10	OD t4	42	0,33	0,53	1,10	2,23	3,06	3,61	4,12
13	OD t5	42	0,22	0,42	0,87	1,89	2,43	2,70	3,84
17	OD t6	42	0,21	0,28	0,40	1,90	2,69	3,05	3,37
21	OD t7	50	0,24	0,32	0,46	1,54	2,21	2,80	3,16
25	OD t8	55	0,24	0,32	0,53	1,26	1,99	2,68	3,08
32	OD t9	54	0,17	0,37	0,71	1,32	2,13	2,67	4,21

**Tabela C.9** – Análise de distribuição da concentração de nitrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Nitrato t1	11	0,00	0,00	0,00	0,15	0,53	0,91	2,09
4	Nitrato t2	12	0,00	0,12	7,24	10,67	24,45	43,01	252,41
6	Nitrato t3	15	0,14	0,96	8,38	34,88	46,61	84,97	108,28
10	Nitrato t4	42	0,00	2,54	6,44	19,36	96,39	198,44	306,65
13	Nitrato t5	42	0,00	1,32	4,44	22,95	70,97	120,82	398,73
17	Nitrato t6	42	0,00	1,40	5,21	16,79	43,11	87,88	143,85
21	Nitrato t7	50	0,03	0,27	1,93	14,85	37,80	75,53	176,79
25	Nitrato t8	50	0,07	0,32	6,99	22,00	56,06	117,09	190,42
32	Nitrato t9	50	0,00	0,38	10,73	18,53	53,31	95,10	239,28

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Nitrato t1	10	0,00	0,00	0,00	0,26	0,49	0,98	1,38
4	Nitrato t2	13	0,07	0,67	4,90	11,42	27,62	462,92	836,96
6	Nitrato t3	16	0,06	1,05	12,49	23,20	38,08	72,25	323,03
10	Nitrato t4	42	0,00	4,90	10,08	26,76	70,36	84,35	251,59
13	Nitrato t5	42	0,00	6,41	12,35	28,27	66,22	110,01	489,98
17	Nitrato t6	42	0,05	1,37	5,95	18,78	58,23	78,72	175,23
21	Nitrato t7	50	0,00	0,03	2,66	15,95	42,88	84,15	163,73
25	Nitrato t8	50	0,10	0,36	4,87	23,60	51,64	102,90	240,05
32	Nitrato t9	50	0,37	0,68	8,43	31,91	66,17	81,91	103,09

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Nitrato t1	12	0,00	0,00	0,03	0,13	0,37	1,18	1,66
4	Nitrato t2	13	0,00	0,26	0,93	2,72	15,88	25,09	614,87
6	Nitrato t3	16	0,06	0,58	2,66	16,13	111,59	392,43	693,03
10	Nitrato t4	42	0,00	0,96	3,82	13,82	28,28	55,62	443,60
13	Nitrato t5	42	0,00	4,28	11,34	25,58	47,62	65,92	957,20
17	Nitrato t6	42	0,00	7,07	11,77	25,93	48,91	71,22	564,43
21	Nitrato t7	50	0,00	0,07	2,47	15,89	34,94	66,51	455,54
25	Nitrato t8	50	0,00	0,12	2,23	20,19	44,54	69,27	137,71
32	Nitrato t9	50	0,00	0,08	0,68	23,51	44,63	68,25	113,65

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Nitrato t1	12	0,00	0,00	0,36	0,84	1,21	1,94	3,83
4	Nitrato t2	13	0,49	0,50	0,54	0,96	7,53	10,70	1299,89
6	Nitrato t3	16	0,47	0,53	0,58	2,12	27,03	71,64	71,77
10	Nitrato t4	42	0,00	0,09	0,62	2,69	16,02	34,18	502,34
13	Nitrato t5	42	0,00	0,29	3,85	15,54	27,44	43,59	1008,80
17	Nitrato t6	42	0,00	0,21	1,37	11,93	23,13	39,54	1128,24
21	Nitrato t7	50	0,00	0,14	0,44	1,61	16,74	38,80	58,55
25	Nitrato t8	54	0,00	0,09	0,70	4,99	16,66	36,69	57,85
32	Nitrato t9	55	0,00	0,17	0,85	1,88	22,21	60,55	84,77

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Nitrato t1	11	0,00	0,00	0,00	0,76	1,23	1,61	2,26
4	Nitrato t2	13	0,56	0,68	0,98	1,29	1,55	58,14	238,92
6	Nitrato t3	16	0,00	0,83	0,95	1,32	2,53	148,20	1230,64
10	Nitrato t4	42	0,00	0,40	0,75	2,13	16,25	83,44	1149,98
13	Nitrato t5	42	0,00	0,38	0,79	1,70	23,61	103,32	649,42
17	Nitrato t6	42	0,00	0,51	0,80	4,92	32,95	298,65	932,05
21	Nitrato t7	50	0,00	0,41	0,61	1,32	21,58	47,18	404,19
25	Nitrato t8	54	0,00	0,33	0,59	1,01	1,67	35,73	68,96
32	Nitrato t9	54	0,00	0,27	0,69	2,02	5,43	35,82	72,89

**Tabela C.10** – Análise de distribuição da concentração de ferro II ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Ferro t1	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,67	26,46	26,46
4	Ferro t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	1,07	6,97	33,56
6	Ferro t3	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	8,37
10	Ferro t4	33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	2,20
13	Ferro t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,45
17	Ferro t6	42	0,00	0,00	0,00	0,06	0,33	0,48	7,25
21	Ferro t7	49	0,00	0,00	0,02	0,05	0,11	0,28	1,77
25	Ferro t8	50	0,00	0,02	0,02	0,08	0,14	0,56	1,28
32	Ferro t9	50	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,10	0,23

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Ferro t1	8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,10	4,10
4	Ferro t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	13,76
6	Ferro t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	3,14
10	Ferro t4	34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,00
13	Ferro t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45
17	Ferro t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,43	0,83
21	Ferro t7	50	0,00	0,01	0,03	0,06	0,17	0,78	2,95
25	Ferro t8	50	0,00	0,02	0,03	0,06	0,17	0,43	2,30
32	Ferro t9	50	0,00	0,00	0,01	0,03	0,05	0,08	0,21

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Ferro t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,63	24,85
4	Ferro t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,36	4,48
6	Ferro t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
10	Ferro t4	34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,60	23,70
13	Ferro t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,95
17	Ferro t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,42	25,50
21	Ferro t7	50	0,00	0,01	0,03	0,07	0,13	1,14	9,98
25	Ferro t8	50	0,00	0,01	0,03	0,09	0,25	0,80	5,06
32	Ferro t9	50	0,00	0,00	0,01	0,03	0,05	0,12	3,24

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Ferro t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	Ferro t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	Ferro t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
10	Ferro t4	34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,60	33,20
13	Ferro t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,00	108,25
17	Ferro t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	10,75	52,00
21	Ferro t7	50	0,00	0,00	0,01	0,04	0,12	5,42	101,00
25	Ferro t8	55	0,00	0,01	0,02	0,04	0,16	5,45	36,45
32	Ferro t9	55	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,26	8,58

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Ferro t1	8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	Ferro t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	Ferro t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12
10	Ferro t4	34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,84
13	Ferro t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	32,90
17	Ferro t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,50	17,00
21	Ferro t7	50	0,00	0,00	0,01	0,01	0,05	1,01	103,00
25	Ferro t8	55	0,00	0,00	0,01	0,02	0,10	0,17	7,21
32	Ferro t9	54	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,08	6,50

**Tabela C.11 – Análise de distribuição da concentração de acetato ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.**

**Nível 2.3**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Acetato t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76	52,60	103,85
4	Acetato t2	12	0,00	0,00	0,00	0,18	2,33	5,23	9,99
6	Acetato t3	15	0,00	0,00	0,00	0,19	0,54	0,68	14,10
10	Acetato t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	1,15	2,82	12,59
13	Acetato t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	5,64
17	Acetato t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,31
21	Acetato t7	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,46	2,74
25	Acetato t8	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	1,04	2,08
32	Acetato t9	49	0,00	0,00	0,00	0,00	4,43	7,78	11,89

**Nível 2.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Acetato t1	8	0,00	0,00	0,06	0,67	0,87	1,16	1,16
4	Acetato t2	13	0,00	0,00	0,00	0,20	0,31	0,77	21,16
6	Acetato t3	16	0,00	0,00	0,17	0,30	0,88	25,11	433,30
10	Acetato t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,86	456,23
13	Acetato t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,62
17	Acetato t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	4,19
21	Acetato t7	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,57	3,14
25	Acetato t8	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,79	3,30
32	Acetato t9	50	0,00	0,00	0,00	0,00	2,28	4,26	6,90

**Nível 3.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Acetato t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	59,47	118,22
4	Acetato t2	13	0,00	0,00	0,00	0,26	0,57	17,25	58,92
6	Acetato t3	16	0,00	0,00	0,09	0,24	0,66	18,22	38,29
10	Acetato t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,17	268,99
13	Acetato t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	15,81
17	Acetato t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	53,10
21	Acetato t7	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	1,51	41,66
25	Acetato t8	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,86	24,87
32	Acetato t9	50	0,00	0,00	0,00	0,00	2,13	4,38	10,93

**Nível 4.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Acetato t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,83	0,91
4	Acetato t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,38	0,78
6	Acetato t3	16	0,00	0,00	0,16	0,22	0,41	0,85	1,12
10	Acetato t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	18,69	130,58
13	Acetato t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	31,43	137,30
17	Acetato t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	92,38
21	Acetato t7	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	1,46	162,43
25	Acetato t8	54	0,00	0,00	0,00	0,07	0,99	4,72	233,30
32	Acetato t9	55	0,00	0,00	0,00	0,00	1,01	2,68	4,92

**Nível 5.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Acetato t1	8	0,00	0,00	0,15	0,39	1,05	2,85	2,85
4	Acetato t2	13	0,00	0,00	0,00	0,19	0,34	0,53	3,10
6	Acetato t3	16	0,00	0,00	0,13	0,18	0,24	0,71	0,79
10	Acetato t4	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	26,68
13	Acetato t5	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	74,43
17	Acetato t6	42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	2,11	103,51
21	Acetato t7	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,83	113,52
25	Acetato t8	54	0,00	0,00	0,00	0,19	0,67	1,25	64,60
32	Acetato t9	54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	3,48	49,66

**Tabela C.12** – Análise de distribuição da concentração de metano ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
	Observações							
Metano t1	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,60	3,60
Metano t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	52,93
Metano t3	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	37,75
Metano t4	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	42,07
Metano t5	22	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,15	3,34
Metano t6	31	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,10	2,53
Metano t7	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22
Metano t8	38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Metano t9	20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,3

Nível 2.8

Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
	Observações							
Metano t1	8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,33	0,33
Metano t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	28,88
Metano t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	39,58
Metano t4	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,40
Metano t5	22	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,12	2,26
Metano t6	31	0,00	0,00	0,06	0,06	0,09	0,14	0,87
Metano t7	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	2,24
Metano t8	39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Metano t9	19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04

Nível 3.8

Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
	Observações							
Metano t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05
Metano t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,87
Metano t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t4	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	34,13
Metano t5	22	0,00	0,00	0,02	0,02	0,05	0,25	8,64
Metano t6	31	0,00	0,06	0,06	0,06	0,09	0,36	10,19
Metano t7	41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	71,93
Metano t8	39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	2,39
Metano t9	20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04

Nível 4.8

Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
	Observações							
Metano t1	10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t2	13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t4	15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t5	22	0,00	0,00	0,02	0,02	0,06	0,58	9,99
Metano t6	31	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,11	0,78
Metano t7	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32
Metano t8	44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	2,50
Metano t9	26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32	1,21

Nível 5.8

Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
	Observações							
Metano t1	9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t2	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t3	16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t4	12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano t5	22	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,18
Metano t6	31	0,00	0,00	0,00	0,06	0,08	0,24	0,84
Metano t7	40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	3,04
Metano t8	44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,77
Metano t9	26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	28,76



**Tabela C.14** – Análise de distribuição da alcalinidade ( $\text{mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Alcalinidade t1	9	0,00	0,00	1,69	2,10	3,18	32,54	32,54
4	Alcalinidade t2	12	0,98	1,17	2,54	5,00	13,13	22,34	45,08
6	Alcalinidade t3	15	0,00	0,29	0,49	4,21	6,66	9,70	10,88
10	Alcalinidade t4	34	0,00	0,00	0,90	2,45	6,00	8,60	16,20
13	Alcalinidade t5	42	0,00	0,00	0,00	1,78	4,06	6,14	22,37
17	Alcalinidade t6	42	0,00	0,00	0,87	2,33	4,17	6,40	18,04
21	Alcalinidade t7	49	0,00	0,00	0,00	1,26	2,52	5,14	17,07
25	Alcalinidade t8	50	0,00	0,00	0,10	1,78	2,77	5,05	15,15
32	Alcalinidade t9	50	0,00	0,00	0,00	0,78	1,96	4,02	41,65

Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Alcalinidade t1	8	0,89	0,89	1,39	1,74	2,19	2,79	2,79
4	Alcalinidade t2	13	0,00	0,98	1,56	2,35	3,92	7,25	19,79
6	Alcalinidade t3	16	0,39	0,49	1,13	3,09	4,46	33,52	38,02
10	Alcalinidade t4	34	0,00	0,00	0,40	1,70	3,80	6,50	65,50
13	Alcalinidade t5	42	0,00	0,00	0,50	1,29	2,18	3,96	41,28
17	Alcalinidade t6	42	0,00	0,00	0,58	1,26	2,33	3,20	120,86
21	Alcalinidade t7	50	0,00	0,00	0,00	0,29	2,23	3,15	89,05
25	Alcalinidade t8	50	0,00	0,00	0,40	0,99	2,28	3,86	66,83
32	Alcalinidade t9	50	0,00	0,00	0,00	0,64	1,47	2,21	49,98

Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Alcalinidade t1	10	0,00	0,45	0,89	1,79	2,29	2,54	2,68
4	Alcalinidade t2	13	0,00	0,00	1,56	1,96	3,13	4,11	7,84
6	Alcalinidade t3	16	0,00	0,00	0,49	0,93	1,77	29,60	31,95
10	Alcalinidade t4	34	0,00	0,00	0,50	1,05	1,50	2,50	124,10
13	Alcalinidade t5	42	0,00	0,00	0,50	0,89	1,19	1,88	52,17
17	Alcalinidade t6	42	0,00	0,00	0,49	0,97	1,65	2,23	58,01
21	Alcalinidade t7	50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	2,23	36,86
25	Alcalinidade t8	50	0,00	0,00	0,50	1,14	2,38	4,50	60,89
32	Alcalinidade t9	50	0,00	0,00	0,00	1,18	1,76	2,74	53,12

Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Alcalinidade t1	10	0,79	0,84	0,89	0,99	1,39	1,64	1,79
4	Alcalinidade t2	13	0,00	1,56	1,96	2,54	2,74	3,52	5,09
6	Alcalinidade t3	16	0,00	0,00	0,44	1,08	1,47	6,86	10,88
10	Alcalinidade t4	34	0,00	0,00	0,60	1,00	1,50	5,50	6,80
13	Alcalinidade t5	42	0,00	0,00	0,50	0,99	1,49	6,73	50,49
17	Alcalinidade t6	42	0,00	0,39	0,49	0,87	1,84	2,81	12,03
21	Alcalinidade t7	49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	1,94	8,25
25	Alcalinidade t8	55	0,00	0,30	0,79	1,49	2,57	3,56	10,59
32	Alcalinidade t9	55	0,00	0,00	0,39	0,98	1,57	2,94	45,08

Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Alcalinidade t1	8	0,89	0,89	1,14	1,24	1,39	1,39	1,39
4	Alcalinidade t2	13	0,00	1,56	2,35	2,74	3,13	3,92	45,08
6	Alcalinidade t3	16	0,00	0,00	0,44	0,88	1,27	7,15	7,64
10	Alcalinidade t4	34	0,00	0,00	0,50	1,00	1,30	1,60	2,00
13	Alcalinidade t5	42	0,00	0,00	0,89	1,34	1,68	1,88	3,17
17	Alcalinidade t6	42	0,00	0,00	0,19	0,97	1,46	2,62	12,22
21	Alcalinidade t7	49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	1,65	4,07
25	Alcalinidade t8	55	0,00	0,40	0,99	1,58	1,98	3,27	15,05
32	Alcalinidade t9	54	0,00	0,00	0,29	0,98	1,57	1,96	44,69



**Tabela C.15 – Análise de distribuição do potencial de oxi-redução (mV) nas diferentes profundidades.**

**Nível 2.3**

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	POR t1	9	33	33	407	471	500	788	788
4	POR t2	Não Analisado							
6	POR t3	15	153	250	441	470	484	495	499
10	POR t4	42	-2	98	152	237	289	334	351
13	POR t5	42	206	306	336	385	426	447	486
17	POR t6	42	233	271	351	395	416	436	485
21	POR t7	48	104	216	283	328	362	397	413
25	POR t8	49	290	358	423	444	461	479	487
32	POR t9	50	238	420	450	461	480	498	523

**Nível 2.8**

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	POR t1	8	389	389	488	499	503	519	519
4	POR t2	Não Analisado							
6	POR t3	16	-51	131	448	465	494	497	497
10	POR t4	42	16	37	143	227	281	330	355
13	POR t5	42	147	278	328	389	428	457	481
17	POR t6	42	60	271	337	398	414	440	480
21	POR t7	50	58	184	241	298	346	386	428
25	POR t8	50	164	318	396	440	459	477	483
32	POR t9	50	178	393	446	459	481	509	517

**Nível 3.8**

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	POR t1	10	14	226	484	495	508	518	522
4	POR t2	Não Analisado							
6	POR t3	16	-72	148	472	479	490	492	493
10	POR t4	42	-207	31	141	212	259	331	359
13	POR t5	42	-215	176	309	384	426	458	482
17	POR t6	42	-277	212	332	400	422	450	484
21	POR t7	50	-18	163	258	307	363	399	434
25	POR t8	50	206	266	355	425	448	472	484
32	POR t9	50	153	369	422	452	475	505	514

**Nível 4.8**

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	POR t1	10	426	450	477	500	513	522	525
4	POR t2	Não Analisado							
6	POR t3	16	396	415	466	480	488	497	508
10	POR t4	42	-111	4	82	236	278	341	361
13	POR t5	42	-408	104	306	402	438	470	478
17	POR t6	42	-365	197	369	406	425	467	486
21	POR t7	49	-289	164	244	309	361	404	437
25	POR t8	55	-454	196	367	427	444	456	470
32	POR t9	55	257	350	420	450	468	491	523

**Nível 5.8**

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	POR t1	9	426	426	488	497	511	525	525
4	POR t2	Não Analisado							
6	POR t3	16	419	424	438	475	489	506	507
10	POR t4	42	-17	44	186	239	295	341	358
13	POR t5	42	146	300	368	407	441	462	481
17	POR t6	42	-352	336	389	405	432	459	489
21	POR t7	50	16	182	253	325	372	392	432
25	POR t8	55	-16	312	388	435	447	462	482
32	POR t9	54	190	372	415	457	469	486	522

**Tabela C.16** – Análise de distribuição do potencial hidrogeniônico nas diferentes profundidades.

**Nível 2.3**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	pH t1	9	4,05	4,05	4,12	4,16	4,29	5,76	5,76
4	pH t2	Não Analisado							
6	pH t3	15	3,98	4,01	4,11	4,79	5,00	5,06	5,17
10	pH t4	42	3,91	4,03	4,09	4,42	4,75	5,01	5,70
13	pH t5	42	3,85	4,12	4,20	4,59	5,08	5,47	5,72
17	pH t6	42	3,98	4,17	4,36	4,56	4,95	5,28	5,65
21	pH t7	48	3,47	4,12	4,37	4,63	4,84	5,25	5,42
25	pH t8	49	3,89	3,97	4,11	4,35	4,62	4,89	5,35
32	pH t9	50	3,96	4,03	4,13	4,43	4,63	4,85	5,30

**Nível 2.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	pH t1	8	4,07	4,07	4,13	4,17	4,19	4,43	4,43
4	pH t2	Não Analisado							
6	pH t3	16	4,08	4,09	4,16	4,58	4,73	5,08	5,66
10	pH t4	42	5,42	4,69	4,50	3,95	4,00	4,69	4,10
13	pH t5	42	4,02	4,15	4,30	4,47	4,69	4,92	5,88
17	pH t6	42	4,06	4,19	4,24	4,42	4,63	4,83	6,41
21	pH t7	50	3,38	4,13	4,22	4,41	4,66	4,82	6,33
25	pH t8	50	3,85	4,04	4,15	4,28	4,48	4,69	6,11
32	pH t9	50	4,00	4,05	4,14	4,30	4,50	4,63	6,03

**Nível 3.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	pH t1	10	3,98	4,02	4,09	4,18	4,24	4,29	4,29
4	pH t2	Não Analisado							
6	pH t3	16	4,04	4,09	4,12	4,21	4,58	5,38	5,90
10	pH t4	42	3,89	3,99	4,01	4,13	4,32	4,55	5,01
13	pH t5	42	4,12	4,22	4,27	4,36	4,44	4,60	5,65
17	pH t6	42	4,07	4,18	4,22	4,31	4,41	4,52	5,81
21	pH t7	50	3,20	4,14	4,22	4,33	4,47	4,64	5,75
25	pH t8	50	3,93	4,05	4,15	4,27	4,40	4,61	5,93
32	pH t9	50	3,95	4,04	4,18	4,25	4,48	4,63	5,96

**Nível 4.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	pH t1	10	4,03	4,04	4,08	4,11	4,15	4,20	4,24
4	pH t2	Não Analisado							
6	pH t3	16	3,90	4,04	4,10	4,25	4,41	5,33	5,35
10	pH t4	42	3,88	3,91	3,97	4,08	4,42	4,62	5,04
13	pH t5	42	3,99	4,22	4,28	4,37	4,47	4,68	5,74
17	pH t6	42	4,02	4,17	4,27	4,36	4,44	4,82	5,77
21	pH t7	49	3,17	4,15	4,28	4,37	4,54	4,82	5,60
25	pH t8	55	4,00	4,09	4,16	4,29	4,43	4,63	4,98
32	pH t9	55	3,99	4,12	4,29	4,35	4,44	4,78	5,41

**Nível 5.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	pH t1	9	4,04	4,04	4,04	4,08	4,15	4,21	4,21
4	pH t2	Não Analisado							
6	pH t3	16	3,79	3,85	4,16	4,33	4,49	5,31	5,37
10	pH t4	42	3,88	3,95	4,02	4,12	4,28	4,57	4,90
13	pH t5	42	3,97	4,26	4,43	4,50	4,57	4,65	4,97
17	pH t6	42	3,97	4,14	4,21	4,42	4,51	4,56	5,12
21	pH t7	50	3,57	4,16	4,27	4,40	4,49	4,65	5,22
25	pH t8	55	4,01	4,10	4,22	4,36	4,44	4,74	5,35
32	pH t9	54	4,00	4,18	4,32	4,38	4,46	4,67	5,52

Tabela C.17 – Análise de distribuição da temperatura (°C) nas diferentes profundidades.

## Nível 2.3

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Temperatura t1	9	25,02	25,02	25,90	25,95	26,97	29,27	29,27
4	Temperatura t2	Não Analisado							
6	Temperatura t3	15	22,88	23,08	23,78	24,07	24,34	24,42	24,51
10	Temperatura t4	42	21,02	21,19	21,35	21,86	22,71	23,63	24,97
13	Temperatura t5	42	25,86	26,28	26,57	26,91	27,56	28,00	28,78
17	Temperatura t6	42	21,51	22,67	23,14	23,73	24,31	24,74	25,98
21	Temperatura t7	48	20,97	21,72	22,03	22,72	23,40	24,71	27,21
25	Temperatura t8	49	25,02	25,66	26,09	26,64	27,01	27,38	27,78
32	Temperatura t9	50	19,76	20,09	20,54	20,98	21,23	21,39	28,20

## Nível 2.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Temperatura t1	8	24,96	24,96	25,23	25,38	26,31	26,98	26,98
4	Temperatura t2	Não Analisado							
6	Temperatura t3	16	23,25	23,28	23,75	24,31	24,49	24,54	24,72
10	Temperatura t4	42	21,08	21,32	21,49	21,97	22,91	23,53	24,04
13	Temperatura t5	42	25,47	25,74	26,17	26,52	27,06	27,27	28,06
17	Temperatura t6	42	22,51	22,91	23,49	23,92	24,40	24,84	25,33
21	Temperatura t7	50	21,23	21,61	22,04	22,40	23,02	23,53	24,00
25	Temperatura t8	50	24,98	25,35	25,68	26,09	26,75	27,03	28,62
32	Temperatura t9	50	20,12	20,55	20,74	21,35	21,56	21,78	28,74

## Nível 3.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Temperatura t1	10	23,92	24,08	24,46	24,79	25,90	27,11	27,29
4	Temperatura t2	Não Analisado							
6	Temperatura t3	16	23,04	23,21	23,91	24,52	24,62	24,73	24,76
10	Temperatura t4	42	21,36	21,59	21,79	22,32	23,09	24,25	25,65
13	Temperatura t5	42	24,99	25,33	25,57	26,21	26,50	26,89	27,55
17	Temperatura t6	42	22,11	23,02	23,59	24,05	24,47	24,81	25,66
21	Temperatura t7	50	21,30	21,67	22,25	22,59	23,18	23,62	24,16
25	Temperatura t8	50	24,64	25,03	25,31	25,68	26,03	26,39	27,27
32	Temperatura t9	50	20,40	20,76	21,20	21,72	21,97	22,32	28,11

## Nível 4.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Temperatura t1	10	23,92	23,98	24,13	24,67	25,05	25,85	26,05
4	Temperatura t2	Não Analisado							
6	Temperatura t3	16	23,38	23,55	23,87	24,51	24,70	24,72	24,73
10	Temperatura t4	42	21,51	21,75	22,03	22,33	23,28	23,90	24,54
13	Temperatura t5	42	24,84	25,13	25,33	25,90	26,50	26,97	27,72
17	Temperatura t6	42	22,89	23,07	23,44	23,93	24,49	25,06	25,69
21	Temperatura t7	49	21,39	21,89	22,23	22,69	23,23	23,87	24,64
25	Temperatura t8	55	24,43	24,63	25,00	25,37	25,96	26,31	27,15
32	Temperatura t9	55	20,39	21,10	21,38	21,95	22,35	22,53	23,37

## Nível 5.8

Tempo (meses)	Variável	Número Observações	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
1	Temperatura t1	9	23,69	23,69	24,05	24,35	25,27	26,49	26,49
4	Temperatura t2	Não Analisado							
6	Temperatura t3	16	23,13	23,37	23,82	24,55	24,82	24,88	25,13
10	Temperatura t4	42	21,55	21,88	22,06	22,53	23,50	24,10	24,62
13	Temperatura t5	42	24,47	25,01	25,28	26,02	26,60	26,93	27,63
17	Temperatura t6	42	22,38	22,94	23,33	23,75	24,35	24,87	25,53
21	Temperatura t7	50	21,48	21,97	22,37	22,80	23,40	23,82	24,36
25	Temperatura t8	55	24,02	24,57	24,96	25,42	26,16	26,54	27,67
32	Temperatura t9	54	20,50	20,79	21,30	21,92	22,54	22,64	23,12

**Tabela C.18** – Análise de distribuição da condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) nas diferentes profundidades.

**Nível 2.3**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Condutividade t1	9	33	33	35	37	44	171	171
4	Condutividade t2	Não Analisado							
6	Condutividade t3	15	24	42	60	85	116	183	298
10	Condutividade t4	42	34	36	45	82	217	372	560
13	Condutividade t5	42	24	32	41	71	161	216	517
17	Condutividade t6	42	34	35	40	66	116	174	264
21	Condutividade t7	48	25	27	38	58	97	168	299
25	Condutividade t8	49	24	26	41	73	134	234	308
32	Condutividade t9	50	25	30	48	67	136	184	373

**Nível 2.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Condutividade t1	8	34	34	35	36	41	59	59
4	Condutividade t2	Não Analisado							
6	Condutividade t3	16	25	41	67	83	127	166	350
10	Condutividade t4	42	32	43	54	95	161	204	633
13	Condutividade t5	42	27	42	52	85	149	212	1085
17	Condutividade t6	42	21	37	52	68	140	177	450
21	Condutividade t7	50	25	32	39	62	114	204	358
25	Condutividade t8	50	21	29	43	73	128	213	363
32	Condutividade t9	50	24	27	48	85	143	172	230

**Nível 3.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Condutividade t1	10	33	34	35	38	45	85	101
4	Condutividade t2	Não Analisado							
6	Condutividade t3	16	32	42	53	71	182	388	436
10	Condutividade t4	42	35	39	54	73	105	217	762
13	Condutividade t5	42	41	47	64	83	117	152	1368
17	Condutividade t6	42	42	50	60	92	124	155	927
21	Condutividade t7	50	29	36	46	67	111	153	827
25	Condutividade t8	50	26	31	50	71	114	161	263
32	Condutividade t9	50	28	33	38	73	116	163	229

**Nível 4.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Condutividade t1	10	32	33	33	37	50	59	64
4	Condutividade t2	Não Analisado							
6	Condutividade t3	16	32	33	35	51	78	116	230
10	Condutividade t4	42	36	38	41	57	79	258	719
13	Condutividade t5	42	33	46	57	80	107	212	1484
17	Condutividade t6	42	32	41	50	66	97	134	1356
21	Condutividade t7	49	33	35	41	45	96	123	146
25	Condutividade t8	55	30	35	37	58	97	115	149
32	Condutividade t9	55	25	34	38	41	71	131	193

**Nível 5.8**

Tempo (meses)	Variável	Número	Mínimo	0,10	0,25	Mediana	0,75	0,90	Máximo
		Observações							
1	Condutividade t1	9	36	36	37	38	39	62	62
4	Condutividade t2	Não Analisado							
6	Condutividade t3	16	36	38	40	46	84	1272	1700
10	Condutividade t4	42	35	38	41	50	69	488	1500
13	Condutividade t5	42	35	39	41	49	88	248	860
17	Condutividade t6	42	39	40	43	57	99	474	1045
21	Condutividade t7	50	34	38	41	46	84	147	580
25	Condutividade t8	55	34	36	41	46	77	104	166
32	Condutividade t9	54	31	38	41	47	59	96	152

### Apêndice D. Resultado da avaliação do método de interpolação para o cálculo da massa.

Composto	Nível (m)	RMSE (4 meses)		RMSE (10 meses)		RMSE (17 meses)		RMSE (25 meses)		RMSE (32 meses)	
		MC	IDP	MC	IDP	MC	IDP	MC	IDP	MC	IDP
Brometo	n = 2.3	0.01	0.12	0.02	0.04	0.01	0.04	0.004	0.01	0.05	0.15
	n = 2.8	0.07	0.23	0.29	0.73	0.09	0.28	0.005	0.01	0.09	0.22
	n = 3.8	0.25	0.71	0.23	1.00	0.82	0.74	0.004	0.10	0.09	0.23
	n = 4.8	0.003	0.009	0.08	0.30	0.39	1.10	1.13	0.77	0.09	0.27
	n = 5.8	ND	ND	0.01	0.03	0.11	0.31	0.33	0.27	0.11	0.45
Benzeno	n = 2.3	26,49	76,87	144,97	334,78	121,14	346,68	80,45	231,06	310,08	893,83
	n = 2.8	122,82	338,00	78,05	198,36	77,47	257,32	60,48	209,41	228,16	787,33
	n = 3.8	86,59	225,39	117,36	334,01	48,78	162,60	52,32	166,23	143,54	550,17
	n = 4.8	38,45	101,54	36,00	137,55	113,80	321,24	113,55	289,53	43,13	113,00
	n = 5.8	37,21	98,44	32,19	75,75	46,76	162,34	14,86	39,65	41,07	177,38
Tolueno	n = 2.3	27,39	78,22	125,41	303,18	220,36	602,64	166,24	447,60	915,60	2649,01
	n = 2.8	141,13	378,58	71,38	238,61	128,86	435,52	89,79	337,08	550,94	1977,87
	n = 3.8	99,28	257,15	90,78	336,65	467,27	1179,01	83,79	229,53	191,08	678,86
	n = 4.8	52,48	137,97	54,63	174,58	139,46	383,49	146,66	318,29	113,05	323,21
	n = 5.8	50,86	132,26	137,94	140,80	52,28	195,28	43,19	110,72	150,43	308,14
Etilbenzeno	n = 2.3	3,51	10,07	11,91	29,16	16,69	44,51	0,17	0,58	91,12	264,31
	n = 2.8	11,64	32,36	19,53	20,00	11,32	35,16	1,54	3,69	54,21	189,05
	n = 3.8	7,30	18,79	19,36	54,26	7,49	19,82	8,29	22,16	21,35	82,01
	n = 4.8	4,55	11,97	5,32	14,72	9,39	28,73	12,31	34,32	11,32	32,41
	n = 5.8	4,20	11,06	5,42	13,19	4,63	15,67	0,20	0,53	17,97	34,99
Xilenos	n = 2.3	8,59	24,49	43,81	107,57	71,28	202,27	52,12	144,50	360,17	1037,32
	n = 2.8	44,19	122,93	103,43	89,07	49,46	153,07	33,29	122,01	219,88	798,40
	n = 3.8	29,11	74,71	33,98	111,90	27,45	81,70	28,84	87,08	101,13	338,35
	n = 4.8	17,20	43,67	17,91	54,87	39,78	109,08	44,49	99,43	68,41	198,85
	n = 5.8	16,02	40,52	43,67	58,63	20,54	66,87	18,15	47,06	117,93	234,52
Etanol	n = 2.3	75,51	59,61	3,29	7,91	1,85	2,33	0,17	0,58	180,52	335,98
	n = 2.8	89,54	232,69	2,11	4,62	1,08	4,60	1,54	3,69	50,84	147,03
	n = 3.8	57,72	148,80	39,31	134,89	37,32	53,94	8,29	22,16	3,31	7,93
	n = 4.8	63,75	67,77	22,58	93,67	12,44	36,65	12,31	34,22	1,91	5,40
	n = 5.8	26,40	67,48	1,92	2,03	4,90	18,22	0,20	0,53	3,63	13,33
Nitrato	n = 2.3	12,25	9,12	4,78	13,22	1,79	5,99	2,71	6,26	17,27	43,51
	n = 2.8	11,76	39,24	2,87	8,32	1,92	6,06	2,47	6,51	12,52	28,00
	n = 3.8	34,64	32,68	15,24	11,26	7,10	21,06	2,70	6,06	12,10	28,33
	n = 4.8	28,61	78,69	6,12	15,99	35,34	31,88	0,74	2,39	5,88	15,70
	n = 5.8	3,67	13,42	12,86	39,75	8,98	39,78	0,91	2,43	4,38	11,86

MC = Mínima Curvatura; IDP = Inverso da Distância Ponderada; ND = Não Detectado; RMSE = Erro Médio Quadrático.

## Apêndice E. Análise variográfica

Tabela E.1 – Parâmetros variográficos do brometo aos 10 meses ( $VC = 0,05\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Brometo	2,3	esférico	0,0015	0,00435	3,25	$4,82 \times 10^{-2}$	26
	2,8	gaussiano	0,004	0,128	2,881	$5,6408 \times 10^{-2}$	3
	3,8	esférico	0,012	0,114	4,02	$7,1760 \times 10^{-2}$	10
	4,8	esférico	0,016	0,156	3,25	$1,02 \times 10^{-1}$	9
	5,8	esférico	0,018	0,05	2,28	$6,0946 \times 10^{-1}$	26

Tabela E.2 – Parâmetros variográficos do brometo aos 17 meses ( $VC = 0,05\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Brometo	2,3	esférico	0,024	0,219	6,3	$1,4075 \times 10^{-2}$	10
	2,8	exponencial	0,042	0,279	19,78	$2,7960 \times 10^{-2}$	13
	3,8	esférico	0,057	0,204	5,6	$8,8691 \times 10^{-3}$	22
	4,8	esférico	0,036	0,21	4,2	$4,9478 \times 10^{-3}$	15
	5,8	esférico	0,003	0,258	4,8	$3,2587 \times 10^{-3}$	1

Tabela E.3 – Parâmetros variográficos do brometo aos 25 meses ( $VC = 0,05\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Brometo	2,3	esférico	0,021	0,231	4,56	$7,8 \times 10^{-3}$	8
	2,8	exponencial	0,05399	0,207	9,12	$1,4984 \times 10^{-2}$	21
	3,8	exponencial	0,006	0,261	6,84	$5,6601 \times 10^{-3}$	2
	4,8	esférico	0,018	0,264	10,8	$1,8 \times 10^{-2}$	6
	5,8	gaussiano	0,003	0,24	2,849	$1,2885 \times 10^{-3}$	1

Tabela E.4 – Parâmetros variográficos do brometo aos 32 meses ( $VC = 0,05\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Brometo	2,3	esférico	0,006	0,112	3,2	$6,8204 \times 10^{-3}$	5
	2,8	esférico	0,006	0,24	3,68	$9,1322 \times 10^{-4}$	2
	3,8	exponencial	0,006	0,237	4,752	$3,4598 \times 10^{-3}$	2
	4,8	gaussiano	0,006	0,222	3,3	$7,2973 \times 10^{-3}$	3
	5,8	exponencial	0,002	0,19	9	$2,8412 \times 10^{-1}$	1

Tabela E.5 – Parâmetros variográficos do benzeno aos 10 meses ( $VC = 5\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Benzeno	2,3	esférico	0,002	0,128	5,6	$3,5799 \times 10^{-2}$	2
	2,8	esférico	0,022	0,12	4,26	$6,17 \times 10^{-2}$	15
	3,8	gaussiano	0,024	0,164	3,3367	$1,5793 \times 10^{-2}$	13
	4,8	esférico	0,016	0,18	4,8	$1,7034 \times 10^{-3}$	8
	5,8	esférico	0,0006	0,118	5,28	$2,511 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.6 – Parâmetros variográficos do benzeno aos 17 meses ( $VC = 5\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Benzeno	2,3	esférico	0,028	0,094	3,264	$4,86 \times 10^{-2}$	23
	2,8	esférico	0,004	0,162	3,36	$5,2409 \times 10^{-2}$	2
	3,8	esférico	0,052	0,14799	3,78	$3,3938 \times 10^{-2}$	26
	4,8	gaussiano	0,021	0,216	3,551	$1,8974 \times 10^{-2}$	9
	5,8	exponencial	0,003	0,288	5,472	$5,6195 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.7 – Parâmetros variográficos do benzeno aos 25 meses ( $VC = 5\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Benzeno	2,3	esférico	0,008	0,142	2,73	$6,72 \times 10^{-2}$	5
	2,8	esférico	0,018	0,134	2,86	$6,72 \times 10^{-2}$	12
	3,8	esférico	0,012	0,172	3,77	$4,05 \times 10^{-2}$	7
	4,8	esférico	0,015	0,2249	4,81	$8,5 \times 10^{-3}$	6
	5,8	esférico	0,045	0,177	3,64	$1,92 \times 10^{-2}$	20

Tabela E.8 – Parâmetros variográficos do benzeno aos 32 meses ( $VC = 5\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Benzeno	2,3	esférico	0,0024	0,0776	2,928	$9,7723 \times 10^{-2}$	3
	2,8	esférico	0,0024	0,08	3,05	$8,7796 \times 10^{-2}$	3
	3,8	exponencial	0,006	0,182	5,795	$4,1722 \times 10^{-2}$	3
	4,8	gaussiano	0,018	0,2	3,392	$4,6245 \times 10^{-3}$	8
	5,8	exponencial	0,006	0,2	11,04	$9,5872 \times 10^{-2}$	3

Tabela E.9 – Parâmetros variográficos do tolueno aos 10 meses ( $VC = 170\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Tolueno	2,3	exponencial	0,0014	0,063	4,071	$2,6492 \times 10^{-2}$	2
	2,8	exponencial	0,0045	0,09	5,782	$6,9745 \times 10^{-2}$	5
	3,8	esférico	0,0036	0,0873	3,036	$5,9883 \times 10^{-3}$	4
	4,8	esférico	0,004	0,194	3,05	$9,0526 \times 10^{-2}$	2
	5,8	esférico	0,0007	0,063	3,35	$9,0388 \times 10^{-3}$	1

Tabela E.10 – Parâmetros variográficos do tolueno aos 17 meses ( $VC = 170\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Tolueno	2,3	esférico	0,0014	0,07	3,944	$1,2765 \times 10^{-1}$	2
	2,8	esférico	0,0021	0,063	2,842	$1,9938 \times 10^{-1}$	3
	3,8	exponencial	0,002	0,176	3,248	$3,2693 \times 10^{-2}$	1
	4,8	esférico	0,004	0,132	2,58	$1,4060 \times 10^{-1}$	3
	5,8	esférico	0,002	0,11	4,424	$2,4182 \times 10^{-3}$	2

Tabela E.11 – Parâmetros variográficos do tolueno aos 25 meses ( $VC = 170\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Tolueno	2,3	gaussiano	0,0018	0,06	2,501	$9,5808 \times 10^{-2}$	3
	2,8	esférico	0,0042	0,063	2,958	$1,8004 \times 10^{-1}$	6
	3,8	esférico	0,004	0,134	3,66	$9,9675 \times 10^{-3}$	3
	4,8	esférico	0,008	0,15	3,712	$8,9562 \times 10^{-3}$	5
	5,8	esférico	0,0077	0,056	2,48	$1,3121 \times 10^{-2}$	12

Tabela E.12 – Parâmetros variográficos do tolueno aos 32 meses ( $VC = 170\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Tolueno	2,3	esférico	0,0008	0,04	2,75	$3,1302 \times 10^{-1}$	2
	2,8	esférico	0,0048	0,06	2,42	$2,7469 \times 10^{-1}$	7
	3,8	esférico	0,0006	0,06	3,66	$9,8719 \times 10^{-2}$	1
	4,8	exponencial	0,006	0,04	1,96	$1,4346 \times 10^{-1}$	13
	5,8	exponencial	0,0091	0,07	7	$3,6198 \times 10^{-2}$	12

Tabela E.13 – Parâmetros variográficos do etilbenzeno aos 10 meses ( $VC = 180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etilbenzeno	2,3	esférico	0,003	0,0582	3,304	$3,3847 \times 10^{-2}$	5
	2,8	exponencial	0,0008	0,028	3,66	$4,0370 \times 10^{-3}$	3
	3,8	exponencial	0,0036	0,0864	2,574	$8,2353 \times 10^{-3}$	4
	4,8	exponencial	0,003	0,06	1,647	$1,0902 \times 10^{-1}$	5
	5,8	esférico	0,0008	0,0288	3,485	$6,2332 \times 10^{-3}$	3

Tabela E.14 – Parâmetros variográficos do etilbenzeno aos 17 meses ( $VC = 180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etilbenzeno	2,3	gaussiano	0,006	0,05	2,95	$9,4170 \times 10^{-2}$	11
	2,8	exponencial	0,0015	0,05	2,95	$1,3309 \times 10^{-1}$	3
	3,8	esférico	0,001	0,05	3,363	$5,8917 \times 10^{-2}$	2
	4,8	exponencial	0,0014	0,0693	1,95	$8,5917 \times 10^{-2}$	2
	5,8	exponencial	0,0009	0,09	6,732	$4,5599 \times 10^{-3}$	1

Tabela E.15 – Parâmetros variográficos do etilbenzeno aos 25 meses ( $VC = 180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etilbenzeno	2,3	esférico	0,0014	0,0188	2,394	$5,8844 \times 10^{-2}$	7
	2,8	esférico	0,0024	0,04	2,805	$2,8685 \times 10^{-1}$	6
	3,8	esférico	0,0012	0,054	2,2	$3,1591 \times 10^{-1}$	2
	4,8	esférico	0,0021	0,07	1,925	$2,8427 \times 10^{-1}$	3
	5,8	esférico	0,0002	0,018	3,1	$2,9254 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.16 – Parâmetros variográficos do etilbenzeno aos 32 meses ( $VC = 180\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etilbenzeno	2,3	esférico	0,0003	0,021	3,1	$2,8914 \times 10^{-2}$	1
	2,8	esférico	0,0008	0,0396	2,64	$1,6453 \times 10^{-1}$	2
	3,8	esférico	0,0006	0,0564	3,4	$9,9876 \times 10^{-2}$	1
	4,8	esférico	0,0002	0,0184	2,752	$3,4023 \times 10^{-2}$	1
	5,8	esférico	0,0004	0,03719	2,9578	$4,3474 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.17 – Parâmetros variográficos do xilenos aos 10 meses ( $VC = 300\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Xilenos	2,3	esférico	0,0008	0,0336	3,111	$9,7281 \times 10^{-2}$	2
	2,8	esférico	0,0008	0,032	3,66	$5,7005 \times 10^{-2}$	2
	3,8	esférico	0,002	0,1	3,05	$1,8231 \times 10^{-2}$	2
	4,8	gaussiano	0,014	0,07	3,54	$9,5118 \times 10^{-2}$	17
	5,8	esférico	0,0004	0,032	3,05	$8,5356 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.18 – Parâmetros variográficos do xilenos aos 17 meses ( $VC = 300\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Xilenos	2,3	esférico	0,0025	0,045	3,05	$1,2357 \times 10^{-1}$	5
	2,8	esférico	0,0015	0,0455	3,05	$1,2716 \times 10^{-1}$	3
	3,8	exponencial	0,004	0,14	3,2	$8,5605 \times 10^{-2}$	3
	4,8	esférico	0,0018	0,09	2,15	$1,9789 \times 10^{-1}$	2
	5,8	esférico	0,002	0,122	3,05	$5,9408 \times 10^{-2}$	2



Tabela E.19 – Parâmetros variográficos do xilenos aos 25 meses ( $VC = 300\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Xilenos	2,3	exponencial	0,0024	0,057	2,604	$1,2206 \times 10^{-1}$	4
	2,8	esférico	0,0012	0,06	3,66	$9,1739 \times 10^{-2}$	2
	3,8	exponencial	0,0048	0,08	3,162	$8,0016 \times 10^{-2}$	6
	4,8	esférico	0,008	0,12	2,95	$1,0138 \times 10^{-1}$	6
	5,8	esférico	0,0004	0,034	2,745	$1,0242 \times 10^{-1}$	1

Tabela E.20 – Parâmetros variográficos do xilenos aos 32 meses ( $VC = 300\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Xilenos	2,3	esférico	0,0006	0,021	4,2	$3,4036 \times 10^{-3}$	3
	2,8	gaussiano	0,0018	0,0582	2,2	$4,9929 \times 10^{-2}$	3
	3,8	esférico	0,0006	0,06	2,97	$4,4353 \times 10^{-2}$	1
	4,8	esférico	0,0004	0,017	4,08	$5,1693 \times 10^{-3}$	2
	5,8	exponencial	0,0081	0,09	7,14	$5,7626 \times 10^{-2}$	8

Tabela E.21 – Parâmetros variográficos dos BTEX aos 10 meses ( $VC = 100\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
BTEX	2,3	esférico	0,009	0,081	3,42	$6,2986 \times 10^{-2}$	10
	2,8	esférico	0,008	0,14	3,42	$8,3491 \times 10^{-2}$	5
	3,8	exponencial	0,004	0,152	3,534	$8,8578 \times 10^{-2}$	3
	4,8	esférico	0,006	0,234	3,172	$3,9804 \times 10^{-2}$	3
	5,8	exponencial	0,025197	0,09	15,639	$1,3376 \times 10^{-2}$	22

Tabela E.22 – Parâmetros variográficos dos BTEX aos 17 meses ( $VC = 100\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
BTEX	2,3	exponencial	0,0112	0,07	4,56	$1,7287 \times 10^{-1}$	14
	2,8	exponencial	0,004	0,138	2,85	$9,8960 \times 10^{-2}$	3
	3,8	exponencial	0,004	0,184	3,876	$5,1211 \times 10^{-2}$	2
	4,8	esférico	0,004	0,166	2,56	$5,7490 \times 10^{-2}$	2
	5,8	esférico	0,004	0,2	2,501	$1,0483 \times 10^{-1}$	0

Tabela E.23 – Parâmetros variográficos dos BTEX aos 25 meses ( $VC = 100\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
BTEX	2,3	exponencial	0,0048	0,06	3,05	$9,7876 \times 10^{-2}$	7
	2,8	esférico	0,004	0,128	3,477	$1,9575 \times 10^{-2}$	3
	3,8	esférico	0,004	0,16	3,968	$1,9948 \times 10^{-2}$	2
	4,8	esférico	0,008	0,19	3,52	$2,9631 \times 10^{-2}$	4
	5,8	esférico	0,002	0,12	3,2	$2,5174 \times 10^{-3}$	2

Tabela E.24 – Parâmetros variográficos dos BTEX aos 32 meses ( $VC = 100\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
BTEX	2,3	exponencial	0,0008	0,04	1,47	$2,6402 \times 10^{-1}$	2
	2,8	exponencial	0,0018	0,06	2,94	$1,8373 \times 10^{-1}$	3
	3,8	exponencial	0,003	0,1	2,842	$2,5963 \times 10^{-1}$	3
	4,8	esférico	0,004	0,14	2,668	$3,5647 \times 10^{-2}$	3
	5,8	gaussiano	0	0,114	3,596	$1,9758 \times 10^{-3}$	0

Tabela E.25 – Parâmetros variográficos do etanol aos 10 meses ( $VC = 10\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etanol	2,3	esférico	0,0091	0,0672	4,221	$2,70 \times 10^{-2}$	12
	2,8	gaussiano	0,006	0,158	3,976	$5,3319 \times 10^{-2}$	4
	3,8	gaussiano	0	0,148	3,479	$4,7106 \times 10^{-2}$	0
	4,8	gaussiano	0,044	0,172	3,481	$6,74 \times 10^{-2}$	20
	5,8	esférico	0,0005	0,05	7,15	$1,1147 \times 10^{-1}$	1

Tabela E.26 – Parâmetros variográficos do etanol aos 17 meses ( $VC = 10\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etanol	2,3	esférico	0,014	0,146	3,648	$9,3190 \times 10^{-2}$	9
	2,8	esférico	0,006	0,17	3,584	$8,3082 \times 10^{-2}$	3
	3,8	exponencial	0,012	0,21	4,02	$1,5816 \times 10^{-2}$	5
	4,8	esférico	0,054	0,166	6,84	$4,07 \times 10^{-2}$	25
	5,8	esférico	0,006	0,2	2,95	$5,6662 \times 10^{-2}$	3

Tabela E.27 – Parâmetros variográficos do etanol aos 25 meses ( $VC = 10\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etanol	2,3	esférico	0,016	0,0224	3,4	$5,4 \times 10^{-2}$	42
	2,8	esférico	0,0108	0,0492	4,29	$1,335 \times 10^{-1}$	18
	3,8	esférico	0,038	0,126	4,42	$4,07 \times 10^{-2}$	23
	4,8	esférico	0,036	0,144	4,16	$3,182 \times 10^{-2}$	20
	5,8	esférico	0,0004	0,0372	2,31	$5,3071 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.28 – Parâmetros variográficos do etanol aos 32 meses ( $VC = 10\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Etanol	2,3	valores abaixo do VC					
	2,8	esférico	0,0003	0,0288	2,6218	$3,9107 \times 10^{-1}$	1
	3,8	esférico	0,0036	0,04	2,15	$8,9648 \times 10^{-1}$	8
	4,8	esférico	0,0007	0,07	2,58	$4,0587 \times 10^{-2}$	1
	5,8	gaussiano	0,002	0,13	8,4	$9,7084 \times 10^{-3}$	2

Tabela E.29 – Parâmetros variográficos do nitrato aos 10 meses ( $VC = 45\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Nitrato	2,3	esférico	0,063	0,183	3,68	$9,47 \times 10^{-3}$	26
	2,8	esférico	0,006	0,234	3,6	$3,0573 \times 10^{-3}$	3
	3,8	gaussiano	0,01	0,114	3,038	$3,4276 \times 10^{-3}$	8
	4,8	esférico	0,0216	0,072	4,95	$7,52 \times 10^{-3}$	23
	5,8	esférico	0,002	0,14	0	$8,0786 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.30 – Parâmetros variográficos do nitrato aos 17 meses ( $VC = 45\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Nitrato	2,3	exponencial	0,01	0,196	3,185	$2,9510 \times 10^{-3}$	5
	2,8	exponencial	0,012	0,285	5,59	$2,9316 \times 10^{-3}$	4
	3,8	esférico	0,009	0,21	2,68	$2,2058 \times 10^{-2}$	4
	4,8	gaussiano	0,0054	0,0819	1,92	$3,7845 \times 10^{-2}$	6
	5,8	esférico	0,002	0,182	3,538	$6,4717 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.31 – Parâmetros variográficos do nitrato aos 25 meses ( $VC = 45\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Nitrato	2,3	esférico	0,039	0,197	5,28	$1,315 \times 10^{-3}$	17
	2,8	esférico	0,042	0,186	5,76	$1,074 \times 10^{-2}$	18
	3,8	esférico	0,01	0,18	2,08	$3,8863 \times 10^{-2}$	5
	4,8	esférico	0,005	0,0546	11,4	$8,8 \times 10^{-2}$	8
	5,8	esférico	0,0036	0,032	18	$2,35 \times 10^{-2}$	10

Tabela E.32 – Parâmetros variográficos do nitrato aos 32 meses ( $VC = 45\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Nitrato	2,3	esférico	0,003	0,201	0	$1,2843 \times 10^{-2}$	1
	2,8	esférico	0,003	0,24	2,88	$2,6171 \times 10^{-4}$	1
	3,8	esférico	0,002	0,192	2,16	$1,7492 \times 10^{-2}$	1
	4,8	esférico	0,002	0,12	9,5	$1,2752 \times 10^{-2}$	2
	5,8	exponencial	0,0007	0,07	14,4	$9,1049 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.33 – Parâmetros variográficos do OD aos 10 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%	
Oxigênio	2,3	esférico	0,003	0,258	4,788	$2,7018 \times 10^{-3}$	1	
	2,8	exponencial	0,002	0,132	7,372	$2,7002 \times 10^{-2}$	1	
	3,8	esférico	0,002	0,11	3,233	$5,3818 \times 10^{-3}$	2	
	4,8	Valores inferiores ao VC						
	5,8	esférico	0,003	0,21	0	$6,8120 \times 10^{-3}$	1	

Tabela E.34 – Parâmetros variográficos do OD aos 17 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%	
Oxigênio	2,3	esférico	0,0005	0,044	6,6	$1,9671 \times 10^{-2}$	1	
	2,8	Valores inferiores ao VC						
	3,8	Valores inferiores ao VC						
	4,8	Valores inferiores ao VC						
	5,8	exponencial	0,002	0,104	5,58	$4,1245 \times 10^{-2}$	2	

Tabela E.35 – Parâmetros variográficos do OD aos 25 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%	
Oxigênio	2,3	exponencial	0,003	0,24	4,4	$8,1600 \times 10^{-3}$	1	
	2,8	exponencial	0,003	0,216	4,8	$3,9564 \times 10^{-3}$	1	
	3,8	exponencial	0,0008	0,0704	8	$1,9582 \times 10^{-2}$	1	
	4,8	Valores inferiores ao VC						
	5,8	exponencial	0,0002	0,018	9,9	$5,5088 \times 10^{-2}$	1	

Tabela E.36 – Parâmetros variográficos do OD aos 32 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
Oxigênio	2,3	esférico	0,002	0,19	3,132	$3,6541 \times 10^{-2}$	1
	2,8	exponencial	0,003	0,24	5,31	$3,2426 \times 10^{-3}$	1
	3,8	esférico	0,002	0,186	2,88	$4,7341 \times 10^{-3}$	1
	4,8	exponencial	0,001	0,09	14,4	$2,1645 \times 10^{-2}$	1
	5,8	exponencial	0,0009	0,072	7,5	$1,0222 \times 10^{-2}$	1

Tabela E.37 – Parâmetros variográficos do ferro (II) aos 10 meses (VC = 5 mg.L<sup>-1</sup>).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3						
	2,8						
	2,3						
	2,8	esférico	0,01229	0,0285	2,32	1,2900x10-1	30
Ferro	3,8	esférico	0,0018	0,0891	2,82	9,2080x10-3	2
	4,8	esférico	0,002	0,16	2,76	1,9973x10-1	1
	5,8						

Tabela E.38 – Parâmetros variográficos do ferro (II) aos 17 meses (VC = 5mg.L<sup>-1</sup>).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3						
	2,8						
	2,3						
	2,8	esférico	0,0006	0,024	2,32	7,2725x10-1	2
Ferro	3,8	esférico	0,0014	0,07	2,15	5,8232x10-1	2
	4,8	esférico	0,02	0,14	2,95	1,8240x10-1	13
	5,8	exponencial	0,001	0,045	4,02	2,2789x10-3	2

Tabela E.39 – Parâmetros variográficos do ferro (II) aos 25 meses (VC = 5mg.L<sup>-1</sup>).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3						
	2,8						
	2,3						
	2,8						
Ferro	3,8	esférico	0,0072	0,018	1,72	1,04	29
	4,8	esférico	0,004	0,178	2,76	1,1430x10-1	2
	5,8	esférico	0,0006	0,02	3,01	1,5290x10-1	3

Tabela E.40 – Parâmetros variográficos do ferro (II) aos 32 meses (VC = 5mg.L<sup>-1</sup>).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3						
	2,8						
	2,3						
	2,8						
Ferro	3,8						
	4,8	esférico	0,004	0,02	1,72	6,6359x10-1	17
	5,8	esférico	0,002	0,016	2,32	1,9877x10-1	11

Tabela E.41 – Parâmetros variográficos do metano aos 10 meses (VC = 2mg.L<sup>-1</sup>).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3						
	2,8						
	2,3						
	2,8	esférico	0,0008	0,08	0	3,3970x10-1	1
Metano	3,8	esférico	0,0016	0,08	1,71	3,2424x10-1	2
	4,8		0,008	0,072	0	3,1373x10-1	10
	5,8						

Tabela E.42 – Parâmetros variográficos do metano aos 17 meses (VC = 2mg.L<sup>-1</sup>).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3						
	2,8						
	2,3						
	2,8	exponencial	0,004	0,04	2,736	6,5930x10-3	9
Oxigênio	3,8	esférico	0,0007	0,063	2,84	7,2051x10-2	1
	4,8						
	5,8						

Tabela E.43 – Parâmetros variográficos do metano aos 25 meses ( $VC = 2\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3		Valores inferiores ao VC				
	2,8		Valores inferiores ao VC				
Metano	3,8	esférico	0,0078	0,03	1,28	$8,6544 \times 10^{-2}$	21
	4,8	exponencial	0,003	0,03	12,6	$4,1707 \times 10^{-1}$	9
	5,8		Valores inferiores ao VC				

Tabela E.44 – Parâmetros variográficos do metano aos 32 meses ( $VC = 2\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3	esférico	0,005	0,0465	1,83	$3,3154 \times 10^{-1}$	10
	2,8		Valores inferiores ao VC				
Metano	3,8		Valores inferiores ao VC				
	4,8		Valores inferiores ao VC				
	5,8	esférico	0,0008	0,072	2,58	$2,9207 \times 10^{-1}$	1

Tabela E.45 – Parâmetros variográficos do acetato aos 10 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3	exponencial	0,0009	0,0873	3,3	$2,6685 \times 10^{-2}$	1
	2,8	esférico	0,002	0,14	4	$4,1565 \times 10^{-3}$	1
Acetato	3,8	esférico	0,0007	0,0679	2,44	$2,4500 \times 10^{-1}$	1
	4,8	esférico	0,004	0,15	3,66	$1,6224 \times 10^{-1}$	3
	5,8	exponencial	0,0115	0,0455	9,8	$4,1971 \times 10^{-2}$	20

Tabela E.46 – Parâmetros variográficos do acetato aos 17 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3	esférico	0,0009	0,027	2,32	$4,9620 \times 10^{-1}$	3
	2,8	esférico	0,0003	0,0264	1,9	$2,0123 \times 10^{-2}$	1
Acetato	3,8	exponencial	0,0161	0,0658	1,95	$7,0792 \times 10^{-2}$	20
	4,8	exponencial	0,0198	0,09	1,95	$1,2108 \times 10^{-1}$	18
	5,8	exponencial	0,0018	0,0873	6,46	$5,2018 \times 10^{-3}$	2

Tabela E.47 – Parâmetros variográficos do acetato aos 25 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3		Valores inferiores ao VC				
	2,8	esférico	0,0104	0,018	2,85	$4,6595 \times 10^{-1}$	18
Acetato	3,8	esférico	0,0044	0,02	1,76	1,3819	18
	4,8	esférico	0,002	0,1	2,2	$1,2031 \times 10^{-1}$	2
	5,8	exponencial	0,007	0,0574	5,8	$1,9606 \times 10^{-2}$	11

Tabela E.48 – Parâmetros variográficos do acetato aos 32 meses ( $VC = 3\text{mg.L}^{-1}$ ).

Variável	Prof. (m)	Modelo	Co	C	Alcance	Ajuste	IDE%
	2,3	esférico	0,002	0,198	1,52	$4,2186 \times 10^{-2}$	1
	2,8	esférico	0,004	0,16	2,679	$3,3123 \times 10^{-2}$	2
Acetato	3,8	exponencial	0,004	0,174	6,391	$1,8657 \times 10^{-2}$	2
	4,8	esférico	0,0009	0,0828	1,891	$5,5369 \times 10^{-2}$	1
	5,8	esférico	0,02	0,12	2,32	$3,8943 \times 10^{-2}$	14

## **ANEXOS**





GOVERNO DO ESTADO DE SANTA CATARINA  
SECRETARIA DE ESTADO DA AGRICULTURA E POLÍTICA RURAL  
COMPANHIA INTEGRADA DE DESENVOLVIMENTO AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA  
Laboratório Físico Químico e Biológico

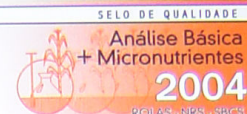


## LAUDO DE ANÁLISE

## SOLO

Nº 1130 / 2005

Interessado.....: UFSC-PROJETO RESSACADA  
Município interessado: Florianópolis  
Remetente.....: O MESMO  
Localidade.....: RESSESACADA  
Município remetente..: Florianópolis  
Endereço remetente ..: EM MÃOS  
Material.....: Solos  
Recebimento.....: 02/03/05



Determinação	1326/01								Unidade
	Res	Ref	Res	Ref	Res	Ref	Res	Ref	
Textura	15.00	Classe 4							%
pH	5.20	Baixo							
Índice SMP	5.30								
Fósforo	1.60	Muito Baixo							ppm
Potássio	9.00								ppm
Mat.Orgânica	0.80	Baixo							%(m/v)
Alumínio	1.10								cmolc/l
Cálcio	0.20	Baixo							cmolc/l
Magnésio	0.20	Baixo							cmolc/l
Sódio	4.00								ppm
H + Al	9.74								cmolc/l
pH CaCl2	4.30	Muito Alta							
Soma Bases-S	0.44	Baixa							cmolc/l
CTC	10.18	Média							cmolc/l
Saturação Bases-V	4.32	Muito Baixa							%

Obs: Interpretação conforme recomendações de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, SBRS - Núcleo Regional Sul / EMBRAPA-CNPT, 2004.

Para as determinações pH, CaCl<sub>2</sub>, S, CTC, V, cfe. Boletim Técnico n. 31 - Emater/Paraná.

Florianópolis, 21 de março de 2005

*Clovis Goyllari de Bem*  
Responsável pela análise  
CRQ-13-1310011