

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

MARILDA FERNANDES

ATENUAÇÃO NATURAL DE AQUIFERO CONTAMINADO
POR DERRAMAMENTO DE GASOLINA

**Tese apresentada à Pós-Graduação
de Química da Universidade
Federal de Santa Catarina, para
obtenção do título de Doutor em
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis, abril de 2002.

AGRADECIMENTO

A Deus pelo seu poder infinito, que deu sabedoria e coragem para superar os momentos difíceis desta jornada.

Aos meus pais e irmãos por terem sido os principais incentivadores para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Dr. Henry X. Corseuil pela amizade, dedicação, apoio, inesgotável paciência, entusiasmo e o privilégio da orientação de um profissional exemplar, responsável e competente.

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

Aos amigos Márcio Schneider e Luciana B. Benetti pelas constantes palavras de estímulo e inesgotável colaboração.

Aos colegas do REMAS: Alexandre, Ana Paula, Beatriz, Carlos, Mário, Viviane e em especial à Fernanda Kellen da Silva pela colaboração na parte laboratorial e pelo apoio e amizade.

Ao CENPES/PETROBRAS pela concessão de bolsa e o apoio financeiro ao projeto “Biorremediação de Aquíferos Contaminados por Derramamentos de Gasolina”, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

A todos que, de maneira direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	VIII
RESUMO	X
ABSTRAT	XII
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XIV
SIMBOLOGIA	XV
GLOSSÁRIO DE TERMOS	XVII
CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 <i>Uso da gasolina com etanol</i>	9
2.2 <i>Liberação da gasolina com etanol no ambiente subterrâneo.....</i>	11
2.3 <i>O efeito do etanol na distribuição dos constituintes da gasolina na água subterrânea.....</i>	11
2.3.1 Co-solvência.....	13
2.3.2 Efeito do etanol na biodegradação dos BTEX.....	17
2.4 <i>Transporte dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol na fase dissolvida</i>	22
2.4.1 Advecção	23
2.4.2 Dispersão hidrodinâmica	24
2.4.3 Sorção.....	25
2.5 <i>Biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol.....</i>	29
2.5.1 Introdução.....	29
2.5.2 Biodegradação aeróbia dos hidrocarbonetos de petróleo.....	32
2.5.3 Biodegradação aeróbia do etanol.....	34
2.5.4 Biodegradação anaeróbia dos hidrocarbonetos de petróleo	36
2.5.4.1 Biodegradação via redução de nitrato.....	37
2.5.4.2 Biodegradação via redução do ferro (III).....	39
2.5.4.3 Biodegradação via redução do sulfato	40
2.5.4.4 Biodegradação via metanogênese.....	41
2.5.4.5 Biodegradação anaeróbia do etanol	42
2.5.5 Condições geoquímicas principais para biodegradação.....	45
2.5.6 Determinação da cinética de biodegradação.....	50
2.5.7 Modelo matemático <i>Bioscreen</i>	52
2.5.8 Modelo energético de biotransformação.....	53
2.6 <i>Tecnologias ativas de remediação.....</i>	62
CAPÍTULO III	64
3 MATERIAS E MÉTODOS.....	64
3.1 <i>Localização da área de estudo</i>	64
3.1.1 Caracterização hidrogeológicas	66
3.1.2 Caracterização do solo e da água subterrânea.....	69
3.2 <i>Fonte da contaminação</i>	70
3.3 <i>Intervalo de amostragem.....</i>	71
3.4 <i>Preparação para a amostragem.....</i>	71
3.4.1 Coleta de amostras.....	73

3.5 <i>Análises químicas</i>	74
3.5.1 BTEX, etanol e metano – solução-padrão	74
3.5.2 Procedimentos analíticos	75
3.6 <i>Modelo matemático Bioscreen</i>	78
CAPÍTULO IV	80
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1 <i>Determinação do fluxo advectivo e dispersivo na área experimental</i>	84
4.2 <i>Determinação da sorção dos compostos BTEX</i>	87
4.3 <i>Taxas de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol</i>	88
4.4 <i>Modelo energético de biotransformação</i>	92
4.5 <i>Distribuição dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol na pluma</i>	103
4.5.1 Distribuição horizontal	104
4.5.2 Distribuição vertical	121
4.6 <i>Distribuição dos indicadores geoquímicos da biodegradação</i>	123
4.6.1 Oxigênio dissolvido	124
4.6.2 Ferro (II)	126
4.6.3 Sulfato	129
4.6.4 Metano	131
4.6.5 Potencial de oxidação-redução	134
4.6.6 pH	136
4.6.7 Alcalinidade.....	137
4.6.9 Metabólitos intermediários da biodegradação dos BTEX e do etanol	139
4.6.10 Variação dos BTEX, etanol, brometo de potássio e dos parâmetros geoquímicos ao longo do tempo no poço 4A	141
4.7 <i>Capacidade assimilativa</i>	146
CAPÍTULO V	151
5 CONCLUSÕES	151
CAPÍTULO VI	157
6 RECOMENDAÇÕES.....	157
CAPÍTULO VII	159
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
ANEXO I	173
ANEXO II	175
APÊNDICE A	178
APÊNDICE B	205

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2. 1– Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos monoaromáticos que formam o grupo BTEX.....	10
FIGURA 2.2 - Processos gerais que conduzem a distribuição da gasolina na subsuperfície.....	13
FIGURA 2.3 - Concentração dos compostos BTX em função da fração de volume de etanol num sistema gasolina-etanol-água. (dados de CORSEUIL e FERNANDES, 1999)	15
FIGURA 2.4 - Predição da concentração aquosa do benzeno no sistema gasolina-etanol-água, usando os modelos log-linear e UNIFAC.....	17
FIGURA 2.5 - Representação da influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em um sistema de fluxo unidimensional	23
FIGURA 2.6 - Processos físicos que causam dispersão mecânica.....	25
FIGURA 2.7 - Biodegradação anaeróbia da matéria orgânica na cadeia alimentar (Modificado de WHITE, 1995)	43
FIGURA 2.8 - Modelo conceitual da evolução geoquímica da água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos de petróleo (Modificado de BOUWER e McCARTY, 1984).....	47
FIGURA 2.9 - Potencial oxidação-redução para vários receptores de elétrons (Modificada de STUMM e MORGAN, 1981).....	48
FIGURA 2.10 - Reações genéricas de respiração e síntese: (d.e.) doador de elétrons e (r.e.) receptor de elétrons	54
FIGURA 2.11 - Esquema do fluxo de energia e material na síntese e na respiração microbiana. O fluxo de energia está em vermelho e o fluxo material está em azul. Os fluxos são quantificados em termos de equivalentes de elétrons (eeq) das células sintetizadas.	60
FIGURA 3.1 – Vista Geral da área experimental (Fazenda Experimental da Ressacada)	65

FIGURA 3.2 - Poços para o monitoramento da pluma de brometo, BTEX e etanol. Cada um desses poços possui de 4 a 5 pontos amostrais. Os poços em azul correspondem a linha central da pluma, o poço em vermelho (poço 4A) foi utilizado como referência no item 4.6.10. ...	66
FIGURA 3.3 - Variações na direção do fluxo da água subterrânea no período de junho/1998 a outubro/1999.....	68
FIGURA 3.4 - Precipitação diária na Região da Ressacada – os picos em vermelho correspondem aos períodos de amostragem (Dados obtidos do Ajardinado Meteorológico do DPV)	68
FIGURA 3.5 - Equipamentos utilizados no campo para a coleta das amostras	72
FIGURA 3.6 – Coleta das amostras no campo.....	73
FIGURA 3.7 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com gasolina. Os compostos analisados foram: etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno e os isômeros 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB (trimetil-benzeno)	76
FIGURA 4.1 - Entrada de dados do modelo Bioscreen	86
FIGURA 4.2 - Curva de decaimento de primeira ordem sem degradação ajustada aos dados do traçador brometo de potássio (KBr).....	86
FIGURA 4.3 - Ajuste das curvas de decaimento de primeira ordem aos dados de campo	91
FIGURA 4.4 - Mapa de concentração de brometo dissolvido na água subterrânea em mgL-1	112
FIGURA 4.5 - Mapa de concentração de etanol dissolvido na água subterrânea em mgL-1	113
FIGURA 4.6 - Mapa de concentração de benzeno dissolvido na água subterrânea em mgL-1	114
FIGURA 4.7 - Mapa de concentração de tolueno dissolvido na água subterrânea em mgL-1	115
FIGURA 4.8 - Mapa de concentração de etilbenzeno dissolvido na água subterrânea em mgL-1	116
FIGURA 4.9 - Mapa de concentração de m,p-xileno dissolvido na água subterrânea em mgL-1	117
FIGURA 4.10 - Mapa de concentração de o-xileno dissolvido na água subterrânea em mgL-1	118

FIGURA 4.11 - Distribuição dos BTEX na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada ao longo do tempo	119
FIGURA 4.12 - Representação esquemática do aumento no comprimento da pluma de BTEX devido à formação da fase lag criada pela presença do etanol (MALCOLM PIRNIE, 1998)	120
FIGURA 4.13 - Distribuição dos BTEX e do etanol perpendicular à direção do fluxo da água subterrânea na linha central da pluma, nos períodos de 497 e 974 dia após a contaminação	123
FIGURA 4.14 - Variação das concentrações de oxigênio dissolvido ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 e 2,5 metros	126
FIGURA 4.15 - Variação da concentração de ferro (II) dissolvido ao longo da linha central da pluma.....	129
FIGURA 4.16 - Variação da concentração de sulfato e sulfeto dissolvidos ao longo da linha central da pluma.....	131
FIGURA 4.17 - Variação da concentração de metano ao longo da linha central da pluma nos níveis de 2,0 e 2,5 metros.....	133
FIGURA 4.18 - Variação do potencial de oxidação-redução ao longo da linha central da pluma nos níveis de 2,0 e 2,5 metros.....	136
FIGURA 4.19 - Variação da alcalinidade medida ao longo da linha central da pluma nos níveis de 2,0 e 2,5 metros.....	139
FIGURA 4.20 - Variação da concentração de acetato medida ao longo da linha central da pluma nos níveis de 2,0 e 2,5 metros.....	141
FIGURA 4.21 - Variação de compostos BTEX, etanol e brometo (A), receptores de elétrons e subprodutos metabólicos (B) e parâmetros indicadores (C), no poço 4A ao longo do tempo nos níveis de 2,0 e 2,5 metros. 145	
FIGURA 4.22 - Percentagem dos processos de biodegradação do etanol na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada. Os dados utilizados nos cálculos foram obtidos 708 dias (Poço 4) e 497 dias (poço 9) após a contaminação	150

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Toxicidade limiar para a <i>Pseudomonas putida</i> (de BRINGMANN e KUHN, 1980)	21
TABELA 2.2 - Valores de solubilidade e Koc para os compostos BTEX.....	29
TABELA 2.3 – Microorganismos observados em vários estudos de degradação dos BTEX.....	31
TABELA 2.4 - Metabólitos e produtos finais da biodegradação do etanol	36
TABELA 2.5 - Meias-reações de oxidação.....	56
TABELA 3.1 - Resultados dos nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada	70
TABELA 3.2 - Caracterização da água subterrânea antes da contaminação	70
TABELA 3.3 - Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol.....	74
TABELA 3.4 - Percentagem de recuperação do “fortificado” obtido para análises dos compostos BTEX e do etanol no CG – HP-5890	77
TABELA 3.5 - Dados dos compostos BTEX e do etanol na gasolina comercial brasileira	79
TABELA 4.1 - Valores dos coeficientes de distribuição e retardo calculados	87
TABELA 4.2 - Dados de entrada do modelo Bioscreen	89
TABELA 4.3 - Coeficiente de biodegradação calculados através do Modelo Bioscreen.	92
TABELA 4.4 - Taxa de crescimento máximo específico e a produção de biomassa prevista para o crescimento no benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e etanol, usando o modelo energético de McCarty.....	97
TABELA 4.5 - Reações de oxidação-redução do benzeno	98
TABELA 4.6 - Reações de oxidação-redução do tolueno.....	99
TABELA 4.7 - Reações de oxidação-redução do etilbenzeno	100
TABELA 4.8 - Reações de oxidação-redução dos xilenos	101
TABELA 4.9 - Reações de oxidação-redução do etanol.....	102
TABELA 4.10 - Produção de células para o benzeno e para o etanol por mol de receptores de elétrons utilizados.....	103
TABELA 4.11 - Concentrações de BTEX calculadas e observadas.....	109

TABELA 4.12 - Concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos.....	147
TABELA 4.13 - Fração de massa de BTEX totais e etanol degradados por receptores de elétrons ou subprodutos metabólicos utilizados.....	147
TABELA 4.14 - Capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada	149

RESUMO

O uso da atenuação natural como tecnologia para recuperar áreas contaminadas com gasolina misturada com etanol foi investigado em um derramamento controlado, na Fazenda Experimental da Ressacada, região da Tapera, em Florianópolis, Santa Catarina.

O derramamento foi feito, em dezembro de 1998, com 100 litros de gasolina comercial brasileira (contendo 24% de etanol), colocados no aquífero a 1,8m de profundidade, correspondendo a 35cm abaixo do lençol freático. Na área em estudo, foram montados 45 poços de monitoramento na direção do fluxo da água subterrânea. A área contendo os poços de monitoramento é de 30m de comprimento com 12m de largura. O local foi monitorado por 32 meses, de janeiro de 1999 a agosto de 2001. A liberação dos compostos BTEX e do etanol, a partir da fonte, formou uma pluma desses contaminantes no aquífero. A concentração máxima verificada de BTEX e etanol dissolvidos na água subterrânea foi de 50,79 e 2.503mg L⁻¹, obtidos para os BTEX e para o etanol, respectivamente, 974 e 497 dias após a contaminação. A concentração de etanol no aquífero foi duas ordens de grandeza maior do que a dos BTEX.

Durante o período em estudo, foram analisados todos os parâmetros geoquímicos na água subterrânea e as concentrações de BTEX e etanol. A medição realizada 974 dias após a contaminação revelou que a pluma de etanol havia desaparecido e, nesse período, a pluma de BTEX, principalmente a de benzeno, ainda estava aumentando.

As análises dos parâmetros geoquímicos indicaram que a metanogênese foi o processo dominante na biodegradação do etanol e dos TEX entre a fonte e o

centro da pluma. Na extremidade da pluma, a redução da concentração dos contaminantes ocorreu pela biodegradação aeróbia e pela redução do ferro (III). Observou-se que o comprimento da pluma de benzeno foi praticamente o dobro daquele verificado para a pluma de TEX.

Com base neste estudo, pode-se dizer que a atenuação natural é uma tecnologia adequada para recuperar locais de baixo risco, onde houver derramamentos de gasolina com etanol. No entanto, é necessário que se tenha uma grande atenção à massa de etanol derramada, porque será o comprimento da pluma de etanol que irá definir o incremento da pluma de benzeno, no local contaminado, e a possibilidade de esse contaminante atingir receptores críticos afastados da fonte de contaminação. Conseqüentemente, o etanol e o benzeno são os principais constituintes da gasolina brasileira que devem ser monitorados em casos de contaminação do lençol freático.

ABSTRACT

The use of natural attenuation as a technology for the recuperation of areas contaminated with gasoline mixed with ethanol was investigated in a controlled spill, at the Experimental Farm at Ressacada, in the region of Tapera, in Florianópolis, Santa Catarina.

The spill was carried out in December 1998, with 100 liters of commercial Brazilian gasoline (containing 24% ethanol), placed in an aquifer of 1.8m depth, corresponding to 35cm below the water table. In the study area, 45 monitoring bore holes were set up in the direction of the groundwater flow. The area containing the monitoring bore holes is 30m in length with 12m in width. The area was monitored for 32 months, from January 1999 to August 2001. The liberation of BTEX compounds and of ethanol, from the source, formed a plume of these contaminants in the aquifer. The maximum concentrations of BTEX and ethanol dissolved in the groundwater were 50.79 and 2,503mg L⁻¹, obtained for the BTEX and for the ethanol, respectively, 974 and 497 days after the contamination. The concentration of ethanol in the aquifer was two orders of magnitude greater than that of BTEX.

During the study period, all of the geochemical parameters of the groundwater were analyzed along with the concentrations of BTEX and ethanol. The monitoring carried out 974 days after the contamination revealed that the plume of ethanol had disappeared and, in this period, the plume of BTEX, principally that of benzene, was still increasing.

The analysis of the geochemical parameters indicated that methanogenesis was the dominant process in the biodegradation of ethanol and of TEX between the source and the center of the plume. At the extremity of the plume, a reduction in the concentration of the contaminants occurred via aerobic biodegradation and through the reduction of iron (III). It was observed that the length of the benzene plume was almost double that verified for the TEX plume.

Based on this study, it can be stated that natural attenuation is an adequate technology for the recuperation of low risk areas, where there have been spills of gasoline with ethanol. However, it is necessary to pay great attention to the amount of ethanol spilled, because it will be the length of the ethanol plume which will

determine the increase in the benzene plume, in the contaminated area, and the possibility for this contaminant to reach critical receptors moving away from the source of contamination. Consequently, ethanol and benzene are the principal constituents of Brazilian gasoline which should be monitored in cases of groundwater contamination.

LISTA DE ABREVIATURAS

ADP =	Difosfato de adenosina.
ATP =	Trifosfato de adenosina.
BRS =	Bactérias redutoras de sulfato
BTEX =	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
BTX =	Benzeno, tolueno e xilenos
COH =	Composto orgânico hidrofóbico
COT =	Carbono orgânico total
EPA =	Agência de Proteção Ambiental
FADH ₂ =	Flavina-adenina-dinucleotídeo na forma reduzida
FID =	Detector por ionização em chama
LNAPL =	Fase líquida não aquosa leve
MTBE =	Éter metil-terc-butílico
NAD =	Nicotinamida-adenina-dinucleotídeo
NAPL =	Fase líquida não aquosa
OD =	Oxigênio dissolvido
QC =	Controle de qualidade
R_c =	Meia-reação para a síntese celular bacteriana
R_d =	Meia-reação para o doador de elétrons
R_r =	Meia-reação para o receptor de elétrons
TEX =	Tolueno, etilbenzeno e xilenos

SIMBOLOGIA

$\varepsilon =$	Eficiência de transferência de energia (-)
$\lambda =$	Coefficiente de biodegradação (T^{-1})
$\mu =$	Taxa de crescimento específico (T^{-1})
$\eta_e =$	Porosidade efetiva (-)
$\Delta Gn =$	Variação de energia necessária para converter a fonte de nitrogênio dentro do material celular (kcal.mol^{-1})
$\Delta G_f^0 =$	Variação da energia livre de Gibb's de formação (kcal.mol^{-1})
$\Delta G_w^0 =$	Variação de energia livre de Gibb's para valor de pH igual a 7. (kcal.mol^{-1})
$\Delta Gp =$	Variação de energia necessária para converter um equivalente de elétrons da fonte de carbono para o intermediário. (kcal.mol^{-1})
$\Delta G_r =$	Energia livre de Gibb's da reação (kcal.mol^{-1})
$\Delta G_s =$	Variação de energia livre transferida para a síntese (kcal.mol^{-1})
$\mu_m =$	Taxa de crescimento máximo específico (T^{-1})
$v_x =$	Velocidade advectiva da água subterrânea (LT^{-1})
$v_c =$	Velocidade de retardo do transporte do contaminante (LT^{-1})
$Y_m =$	Coefficiente de produção celular (MM^{-1})
$\rho_b =$	Densidade aparente do aquífero (ML^{-3})
$b =$	Taxa de manutenção microbiana (-)
$C =$	Concentração do soluto (ML^{-3})
$c =$	Grama de célula formada por mol de elétron de carbono sintetizado (g.eeq^{-1})
$C_a =$	Concentração do contaminante sorvido (ML^{-3})
$C_1 =$	Concentração do contaminante dissolvido (ML^{-3})
$C_o =$	Concentração inicial (ML^{-3})
$D =$	Dispersão hidrodinâmica (L^2T^{-1})
$d =$	Grama de substrato utilizado por equivalente de elétrons da molécula (g.eeq^{-1})
$Eh =$	Potenciais oxidação-redução (mV)

$f_e =$	Fração do doador de elétrons que está acoplado com o receptor de elétrons (-)
$f_{oc} =$	Fração total do carbono orgânico (-)
$f_s =$	Fração do doador de elétrons que está acoplado com a formação da célula (-)
$h =$	Nível da água subterrânea (L)
$K =$	Condutividade hidráulica (LT^{-1})
$k =$	Taxa de utilização máxima de substrato ($ML^{-3}T$)
$K_d =$	Coefficiente de distribuição (L^3M^{-1})
$k_m =$	Taxa de equivalente de elétrons por grama de células formada por dia ($eeq.g^{-1}d^{-1}$)
$K_{oc} =$	Coefficiente de sorção do solo (L^3M^{-1})
$K_{ow} =$	Constante de partição octanol-água (L^3M^{-1})
$k_s =$	Coefficiente de saturação (ML^{-3})
$n =$	Expoente de Freundlich (-)
$R =$	Coefficiente de retardo (-)
$s =$	Concentração do substrato (ML^{-3})
$t =$	tempo de geração (T^{-1})
$t_{1/2} =$	tempo de meia vida (T^{-1})
$V =$	Volume da solução (L)

GLOSSÁRIO DE TERMOS

Acetil coenzima A = (acetil-CoA) Molécula orgânica que facilita a ação das enzimas. Tanto para animais como para plantas, é um importante componente da respiração aeróbia e outras reações bioquímicas.

Aeróbio = Todo organismo que requer a presença de oxigênio na sua respiração; qualidade que caracteriza a maioria dos seres vivos.

Anaeróbio = Termo que designa qualquer organismo que consegue viver na ausência de oxigênio.

Anaeróbias obrigatórias = Microorganismos que desenvolve somente na ausência de oxigênio; a presença do oxigênio molecular pode inibir o crescimento ou até matar os organismos. Por exemplo, as metanogêneses são muito sensíveis a oxigênio e pode somente viver em condições extremamente anóxica. As sulfato redutoras, podem tolerar a exposição de oxigênio, mas não pode desenvolver-se na presença dele (CHAPELLE, 1993).

Anaeróbios facultativos = Microorganismos que usa (e prefere) oxigênio, quando este está disponível, mas pode usar também receptor de elétrons alternativo tais como, nitrato sobre condições anóxica, quando necessário.

Anóxico = Que tem falta de oxigênio, usado para se referir à água cujo fornecimento de oxigênio foi esgotado.

Aqüífero = corpo de rocha porosa ou de material não-confinado permeável, hidraulicamente ativo, capaz de produzir água.

Autotróficas = Organismo que pode fabricar seu próprio alimento a partir de compostos inorgânicos através da fotossíntese ou da quimiossíntese.

Bactérias entéricas = Bactérias intestinais, que incluem as bactérias coliformes como as *Escherichia coli*.

Bactérias fermentativas = Filo de bactérias anaeróbias obrigatórias que produz energia através da fermentação de uma vasta gama de materiais orgânicos.

Bioaugmentação = Sistema de melhoramento do processo de biodegradação, pela introdução de microorganismos específicos na área contaminada.

Biodegradação = Processo onde a quebra de uma substância ou composto é ativada por organismos vivos, tais como bactérias e fungos (autóctones ou alóctones).

Biorremediação = Processo que utiliza microorganismos para restabelecer uma área contaminada.

Biomassa = Quantidade total de todo o material biológico, a massa combinada de todos os animais e plantas que habitam uma área específica, ou de uma determinada população.

Carcinogênico = Substância capaz de causar câncer. Mesmo que cancerígeno.

Ciclo de Krebs = Série repetida de reações químicas no interior das células que converte alimento em energia. É a reação primária da respiração aeróbia nas plantas e animais e produz o ATP. Também chamado de ciclo do ácido cítrico ou ciclo do ácido tricarboxílico.

Condutividade hidráulica = A capacidade que um meio poroso tem de propagar água. O mesmo que coeficiente de permeabilidade, coeficiente de infiltração e permeabilidade efetiva.

Cota = Número que exprime, em metros ou noutra unidade de comprimento, a distância vertical de um ponto a uma superfície horizontal de referência.

Cultura = População de microorganismos mantida em meios nutritivos naturais ou artificiais.

Cultura pura = Cultura que contém apenas uma espécie de microorganismo.

Desnitrificação = É um processo microbiológico que usa o nitrato como um receptor final de elétrons para oxidar um composto orgânico.

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

Dispersão = Tendência de um soluto em espalhar-se, a partir do caminho que seria o esperado, para seguir o transporte advectivo.

Enzima = Catalisador biológico; proteínas complexas produzidas por tecidos vegetais e animais para iniciar ou acelerar reações específicas entre outros produtos químicos sem sofrer mudança estrutural permanente.

Fase lag = É o tempo necessário para a cultura bacteriana se adaptar as novas condições do meio.

Fotossintéticas = Moléculas orgânicas ricas em energia, manufaturadas durante a fotossíntese.

Forças capilares = Forças resultantes de tensões superficiais e de atrações moleculares.

Fortificado = É o nome dado à solução que se verifica a exatidão e a precisão do equipamento. O mesmo que *spike*.

Franja capilar = Zona acima do lençol freático onde espaços porosos do solo ou rocha são completamente preenchidos com água sustentada quer por atração eletrostática entre moléculas minerais e aquáticas, quer por forças osmóticas.

Geoquímica = Estudo das causas e das leis que regem a frequência, a distribuição e a migração dos elementos químicos no globo terrestre, principalmente da crosta, incluindo-se aqui a litosfera, a biosfera, a hidrosfera e a atmosfera.

Gradiente hidráulico = Medida da inclinação de uma superfície aquática entre dois pontos ao longo de um canal de rio.

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

Heterotróficos = Organismo que não pode produzir seu próprio alimento, e retira sua nutrição consumindo as complexas moléculas orgânicas produzidas por plantas, ou presentes em outros organismos vivos ou em decomposição.

Hidrofóbico = Literalmente significa “que tem medo de água”. Uma molécula ou parte de uma molécula que é insolúvel em água.

in situ = Expressão latina que significa em sua posição original, natural ou presente.

Inócuos = Que não faz dano; inofensivo, inóxico.

Inóculos = O material contendo microorganismos e usado para a inoculação.

Mesofílicos = Organismo que necessita de temperaturas moderadas (de 20 a 40°C) para crescer.

Metabolismo = Conjunto de reações químicas organizadas, que se processam no organismo visando o armazenamento e o consumo de energia para as atividades biológicas.

Metabólitos = Produzido por metabolismo ou referente a ele.

Metanogênese = Produção biológica de metano.

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

Nutrientes = São substâncias necessárias para a síntese de novos materiais celulares e geração de energia para a manutenção das células.

Permeabilidade = medida da facilidade de um líquido ou vapor em escoar para dentro do solo.

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

Porosidade = Razão dos volumes de espaços vazios pelo volume total do solo.

Porosidade efetiva = Percentagem de espaço vazio que está disponível para o fluxo fluido.

Pluma = Zona onde os contaminantes estão dissolvidos.

Procarióticos = Célula desprovida de uma membrana nuclear e que geralmente tem uma única molécula de DNA como seu cromossomo.

Recalcitrante = Resistente ao ataque microbiano

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

Respiração anaeróbia = Respiração na qual algumas substâncias como sulfato ou nitrato servem como receptor final de elétrons em substituição do oxigênio.

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

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

Zona saturada = Parte superficial do solo na qual os espaços intersticiais são completamente preenchidos com água. Encontrada abaixo do lençol freático.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas representam mais de 95% das reservas de água doce em estado líquido do planeta, sendo, portanto, um recurso estratégico para o abastecimento público. No Brasil, esse recurso é responsável pelo abastecimento de alguns centros urbanos e comunidades rurais. No estado de São Paulo, por exemplo, 70% dos municípios são abastecidos com água subterrânea (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTA – CETESB, 1997). No entanto, essas águas podem sofrer contaminações de origens diversas, estando, entre as mais comuns, aquelas relacionadas diretamente com atividades industriais, domésticas e agrícolas. Dependendo do tipo de contaminante, a recuperação pode levar anos e, até mesmo, não ser viável economicamente.

Dentre as atividades industriais potencialmente poluidoras, estão as indústrias de petróleo, que geram diariamente derramamentos e acidentes em todo o mundo, devido à extração, refinamento, transporte e armazenamento de petróleo e seus derivados. Nos países industrializados e, sobretudo, nas grandes cidades, existem centenas de milhares de tanques enterrados, armazenando derivados de petróleo em postos automotivos. Caminhões-tanques transportando óleo e gasolina estão permanentemente circulando. Os oleodutos subterrâneos atravessam cidades e até mesmo continentes, transportando produtos de petróleo. Com tantas manipulações desses produtos as falhas ocorrem, a despeito dos cuidados especiais e fiscalizações apropriadas. É comum que tais fontes estejam produzindo vazamentos e/ou derramamentos e ameaçando deteriorar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas.

Os derramamentos de derivados de petróleo a partir de tanques de armazenamento subterrâneos são uma das causas mais comuns de contaminação da água subterrânea. Nos Estados Unidos, até 2001, mais de 415.000 casos de contaminação por vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos foram identificados e mais de 250.000 foram remediados (USEPA, 2001). No Brasil existem mais de 29.000 postos de combustíveis (ANP, 2000). O consumo de gasolina, óleo diesel e etanol hidratado foi, respectivamente, de 19.820, 33.802 e de 2.971 mil m³ em 2000 (ANP, 2001). Os tanques de armazenamento subterrâneos têm um tempo de vida útil de aproximadamente 20 anos. No Brasil, houve um grande aumento no número de postos de combustíveis na década de 1970 e, portanto, grande parte desses estabelecimentos deve estar com a vida útil de seus tanques expirada. Como exemplo, pode ser citado o caso de Joinville (SC), onde a Fundação de Meio Ambiente da cidade (FUNDEMA), ao investigar os 65 postos automotivos, verificou que apenas **um** não apresentava qualquer tipo de contaminação da água subterrânea (CORSEUIL et al., 1996).

São impressionantes os montantes gastos para remediar áreas contaminadas. Os custos para remediar os efeitos danosos do vazamento de tanques de armazenamento subterrâneo variam de 10.000 a 125.000 dólares em locais onde se verificou contaminação de solo e de 100.000 a 1.000.000 de dólares em locais com contaminação da água subterrânea (USEPA apud National Ground Water Association, 1995). Além dos custos, o tempo requerido para recuperar esses locais é muito longo, geralmente maior que cinco anos.

Os padrões de potabilidade exigidos geralmente encarecem os custos de remediação e limitam as tecnologias empregadas. Portanto, alguns países adotaram padrões de remediação baseados no risco, como Holanda, Estados Unidos, Canadá e

Alemanha (CASARINI, 1996). Essa análise de risco é utilizada na caracterização e na avaliação da exposição, na seleção de fatores de exposição e nos estudos toxicológicos dos compostos químicos de interesse, seguidos do uso de modelos matemáticos de transporte e degradação dos contaminantes. A metodologia é chamada de ação corretiva baseada no risco (RBCA). A RBCA descreve uma seqüência lógica de atividades e decisões a serem tomadas desde a suspeita da contaminação até o alcance das metas legais para encerramento das atividades de remediação. São diretrizes básicas com etapas que podem ser personalizadas de forma a se adequarem a cada região (ASTM, 1995).

Com base na metodologia de avaliação de riscos, nos últimos anos houve um avanço no uso da Atenuação Natural Monitorada como tecnologia para recuperação de áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo. Essa tecnologia é também conhecida como remediação passiva ou intrínseca e se refere aos processos físicos, químicos e biológicos que, em condições favoráveis, agem sem a intervenção humana, reduzindo a massa, a toxicidade, a mobilidade, o volume ou a concentração dos contaminantes no solo ou na água subterrânea (USEPA, 1997). Tais processos incluem biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização química ou biológica e transformação ou destruição dos contaminantes (MORESCO et al., 1995; WIEDEMEIER et al., 1999). Os processos de atenuação natural são determinantes no destino e transporte dos contaminantes. A biodegradação é o processo mais importante da atenuação natural, porque reduz a massa dos contaminantes e, geralmente, transforma os contaminantes tóxicos em subprodutos não-tóxicos, minimizando os riscos à saúde pública e ao meio ambiente. Essa tecnologia tem muitas vantagens sobre as demais, destacando-se, sobretudo, a redução de custos. Normalmente, o que encarece o processo na aplicação das demais tecnologias convencionais é a construção do sistema

de tratamento, que na atenuação natural monitorada não é necessária. Na cidade de Houston, por exemplo, uma companhia poupou 12 milhões de dólares na recuperação de uma área contaminada, utilizando a atenuação natural ao invés do uso de tecnologias convencionais (POWERS apud MACDONALD, 2000).

Outro fator responsável pelo aumento do uso da atenuação natural monitorada é a eficiência limitada das tecnologias convencionais. Segundo o Conselho de Recursos Naturais (NRC) dos Estados Unidos, as tecnologias disponíveis para recuperação de águas subterrâneas e solo são relativamente rudimentares. Estudos iniciados por um número de organizações, incluindo a Agência de Proteção Ambiental (EPA) e NRC, têm indicado que as tecnologias convencionais não atingem os padrões exigidos em muitos locais com águas subterrâneas contaminadas. Por exemplo, em 1994, a NRC concluiu que as tecnologias convencionais tinham restaurado águas subterrâneas ao nível dos padrões exigidos apenas em 8 dos 77 locais avaliados em estudos prévios (MACDONALD, 2000).

Nos derramamentos de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação dos aquíferos subterrâneos utilizados como fonte de abastecimento para o consumo humano. Os maiores interesses são voltados aos compostos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros *para*, *meta* e *orto*-xileno), que são os mais solúveis em água, os mais tóxicos e legislados. Dentre os BTEX, o benzeno é o composto mais tóxico e é classificado como carcinogênico. No caso de contaminações com a gasolina brasileira, o etanol é outro composto que adquire extrema importância, apesar de não ser considerado tóxico à saúde humana e ao meio ambiente. Entretanto, a presença do etanol altera o comportamento da gasolina em termos de mobilidade, solubilidade e degradação, tanto no solo como na água

subterrânea (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; CORSEUIL e FERNANDES, 1999; SANTOS et al., 1996).

O uso do etanol na gasolina brasileira iniciou em 1931, em uma proporção de 5% v/v. Essa percentagem variou ao longo dos anos devido às alterações promovidas nas diretrizes políticas energéticas e, também, em função do preço do açúcar e do álcool no mercado externo. Logo após a primeira crise mundial do petróleo, uma das medidas adotadas para diminuir o déficit da balança comercial brasileira foi a substituição da gasolina como combustível em veículos leves, por uma fonte renovável e nacional, o AEHC (álcool etílico hidratado) (GIANNINI, 2000). Em 1975, foi criado o Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL e, em 1979, esse programa foi estimulado com o objetivo de substituir a gasolina (MELO e PELIN, 1984). Em 1985, houve um grande aumento na produção de carros a álcool; cerca de 95% de todos os carros produzidos no Brasil usavam somente AEHC. Apesar do aumento da frota de automóveis a álcool, o álcool produzido não era totalmente consumido e, em decorrência, houve, nessa época, um aumento do teor de etanol na gasolina de 13% para 22% v/v. Mas, no final da década de 1980, com a redução na safra de cana-de-açúcar aliada ao excesso de carros a álcool em circulação, houve uma falta generalizada do produto no país. Naturalmente, as vendas de veículos a álcool foram atingidas, tendo havido, também, uma diminuição do percentual de etanol na gasolina que, em 1990, foi reduzido para 13% v/v. A situação quanto ao percentual de álcool anidro na gasolina se manteve confusa até 1994, quando foi oficializado o teor de 20% a 24% v/v de etanol, conforme demanda dos produtores de veículos. Dessa forma, o Brasil tornou-se, ao mesmo tempo, o maior produtor de etanol do mundo e também o maior importador. O programa criado para diminuir a dependência externa de combustível mostrou-se, depois, dependente de importações para sua manutenção (GIANNINI, 2000).

A mistura do etanol à gasolina proporcionou uma economia de petróleo e também uma diminuição da poluição do ar nos grandes centros urbanos, uma vez que, em primeiro lugar, o etanol aumenta a octanagem da gasolina e o rendimento dos motores e, em segundo lugar, a queima desse combustível alternativo tem como resíduo os aldeídos, diminuindo, assim, o monóxido de carbono (resíduo da queima da gasolina pura) nos grandes centros urbanos.

No entanto, em ambiente subterrâneo, o uso dessa mistura pode trazer alguns problemas: os BTEX são miscíveis em etanol, que é solúvel em água. Quando ocorre um derramamento dos tanques de armazenamento e a gasolina entra em contato com a água, o álcool aí existente formará uma pluma na água subterrânea e transportará os BTEX devido à sua miscibilidade com o álcool. Conseqüentemente, poderá ocorrer um aumento da solubilidade dos compostos BTEX em água, processo este que é denominado efeito co-solvência (CORSEUIL e FERNANDES, 1999). Um outro ponto importante é que a concentração de etanol na água subterrânea contaminada com a mistura gasolina/etanol será muito maior do que as concentrações dos compostos BTEX porque o etanol é completamente miscível em água. O etanol pode, também, ter uma maior mobilidade na água subterrânea do que os compostos BTEX, visto que os compostos solúveis têm um menor potencial de sorção. Concentrações altas de etanol aquoso podem, também, diminuir o retardo dos compostos BTEX devido à sorção, aumentando a mobilidade dos hidrocarbonetos (CORSEUIL e MARINS, 1997). Em relação ao efeito biológico, o etanol, por ser preferencialmente biodegradado (em detrimento dos BTEX), o que limita a disponibilidade de oxigênio e demais receptores de elétrons necessários para os microorganismos degradarem os hidrocarbonetos monoaromáticos (CORSEUIL et al., 1998). O etanol pode, também, ser tóxico ou inibir o crescimento de microorganismos que degradam os compostos BTEX.

Por esses motivos e devido aos grandes impactos ocorridos nas últimas décadas, há um grande interesse em se conhecer os reais impactos da mistura álcool/gasolina em derramamentos subsuperficiais. Tradicionalmente, os países em desenvolvimento, como o Brasil, geralmente têm como base as tecnologias de remediação ambiental longamente empregadas nos Estados Unidos e na Europa. A extrapolação dessa experiência para a remediação dos locais contaminados por derramamentos de gasolina no Brasil tem que levar em conta a especificidade dos nossos combustíveis (CORSEUIL et al., 1996).

Baseado na perspectiva da atenuação natural e como parte integrante da pesquisa “Biorremediação de Aquíferos Contaminados por Derramamento de Gasolina”, realizada em parceria pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobrás (CENPES) e pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), o objetivo geral deste estudo é demonstrar que a atenuação natural é uma solução eficiente para remediar áreas de baixo risco contaminadas com gasolina com etanol.

Os objetivos específicos são:

1. Determinar o avanço do comprimento das plumas de BTEX em presença de etanol, avaliando qual desses contaminantes migrará mais longe da fonte de contaminação.
2. Avaliar o avanço da pluma de etanol e sua interferência na degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX.
3. Avaliar a importância e as alterações dos parâmetros geoquímicos da água subterrânea em derramamentos de gasolina na presença de etanol e a sua importância no aumento do comprimento das plumas dos contaminantes BTEX.
4. Mostrar, através do modelo energético, as reações estequiométricas e cinéticas de degradação dos BTEX e do etanol.

5. Determinar a taxa de biodegradação dos compostos BTEX e do etanol em derramamentos de gasolina com etanol.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Uso da gasolina com etanol

A gasolina é constituída de uma variedade de hidrocarbonetos: parafinas, olefinas, cicloparafinas e aromáticos. Os principais compostos são os de cadeias pequenas, que contêm de cinco a nove átomos de carbono e pontos de ebulição entre 23 e 204°C (PEDCO ENVIRONMENTAL, 1978). Dentre todos os compostos da fração da gasolina, os mais solúveis e mais móveis são os monoaromáticos, tais como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (os isômeros *orto*, *para* e *meta*) (FIGURA 2.1). Esses compostos formam o denominado grupo BTEX (POULSEN et al., 1992). Os compostos BTEX causam efeitos crônicos à saúde humana, atacam o sistema nervoso central, fígado, rins e pulmões e podem causar câncer (NATIONAL PARK SERVICE, 1997). O benzeno é o composto mais tóxico do grupo BTEX e, portanto, é o que apresenta o menor padrão de potabilidade na água. Conforme estabelecido pela portaria 1.469, do Ministério da Saúde, de 29 de dezembro de 2000, a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos é de $5\mu\text{gL}^{-1}$, $170\mu\text{gL}^{-1}$, $200\mu\text{gL}^{-1}$, e $300\mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente.

Em diversos países do mundo, a composição da gasolina varia de acordo com o método de extração, com a composição e com os tipos de aditivos utilizados (CLINE et al., 1991). Os aditivos geralmente são agentes oxidantes, anti-ruídos e compostos oxigenados, como álcoois e éteres; e dentre os oxigenados mais comuns incluem-se metanol, etanol e MTBE (éter metil-terc-butilico). Nos Estados Unidos, até o ano 2000, o oxigenado mais utilizado era o MTBE, mas em alguns estados, o etanol está sendo

utilizado na gasolina na proporção de 6 a 10% v/v. No Brasil, o oxigenado utilizado é o etanol, mas já foram adicionados à gasolina o metanol e o MTBE. O etanol é utilizado como combustível em veículos leves de duas maneiras: como combustível único (hidratado) e em mistura com a gasolina (anidro). A mistura do etanol na gasolina é de 20 a 24% v/v, e esta proporção passou a ser utilizada por volta da década de 1970 com a crise mundial do petróleo. Dos automóveis que circulam no Brasil, aproximadamente 75% utilizam este combustível (ANP, 1999). Esse oxigenado, além de diminuir o consumo da gasolina pura, ainda têm como vantagem um maior rendimento do combustível. Sua queima é mais eficiente devido à existência de uma ligação de oxigênio na molécula de etanol (BRASIL, 1979). A adição deste composto oxigenado à gasolina também teve como vantagem a diminuição na emissão de compostos tóxicos à atmosfera. Nesta proporção de 20 a 24% de etanol, MORAIS (1989) apontou que a redução do lançamento de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos à atmosfera foi de 40% e 30%, respectivamente. Houve uma pequena variação nos lançamentos de óxido de nitrogênio na atmosfera e um acréscimo bastante elevado no de aldeídos.

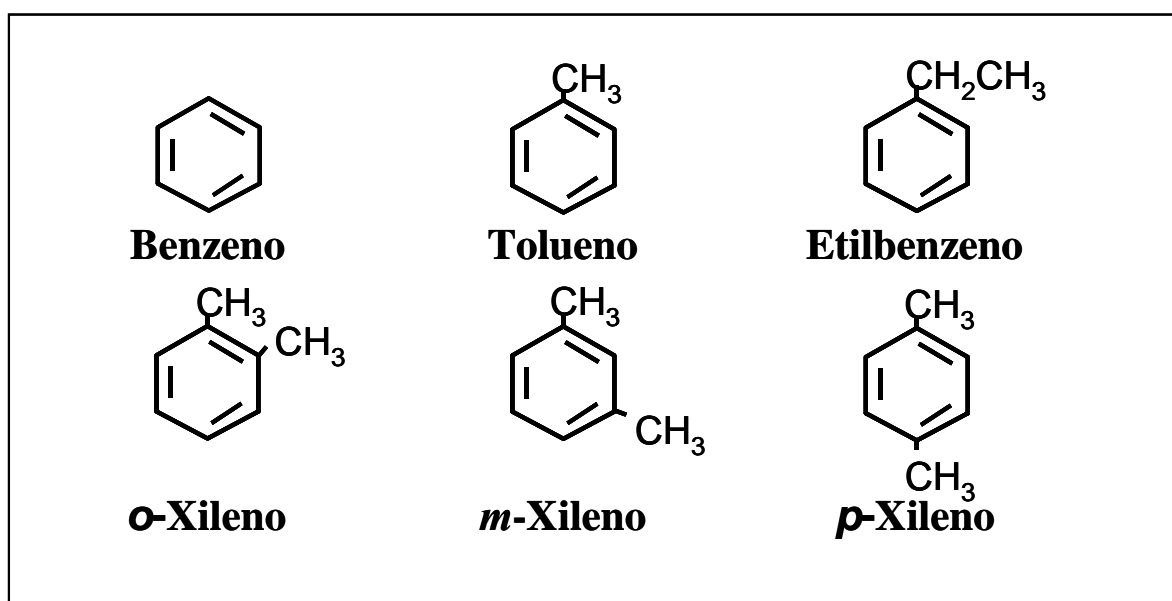


FIGURA 2. 1– Fórmula estrutural dos hidrocarbonetos monoaromáticos que formam o grupo BTEX

2.2 Liberação da gasolina com etanol no ambiente subterrâneo

No manuseio da gasolina, durante os processos de produção, distribuição, estocagem e uso da gasolina oxigenada, há uma liberação de seus compostos tanto para a atmosfera quanto para águas de superfície e subterrânea. Segundo ZORGORSKI (1997), a atmosfera é a maior prejudicada nos casos de liberação dos compostos oxigenados. Entretanto, atualmente, as maiores atenções estão direcionadas à contaminação das águas subterrâneas. Os oleodutos, refinarias, derramamentos superficiais e tanques de armazenamento subterrâneos são as fontes de contaminação mais importantes de ambiente de subsuperfície. Os tanques de armazenamento de combustíveis, por sua vez, têm um tempo de vida útil de aproximadamente 20 anos, e normalmente são localizados nas áreas de maior concentração populacional.

No Brasil, existem mais de 29.000 postos de gasolina (ANP, 2000) e não existem estimativas do número de tanques com vazamento ou prestes a vazar (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996). Sabe-se, porém, que tais vazamentos trazem perigosas conseqüências à população, já que provocam a contaminação de solos e águas subterrâneas por substâncias tóxicas e, convém lembrar, que muitas cidades no Brasil são abastecidas com águas subterrâneas. No estado de São Paulo, por exemplo, 70% dos municípios são abastecidos com água subterrânea, 47% de forma total e 23% parcialmente (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTA – CETESB, 1997).

2.3 O efeito do etanol na distribuição dos constituintes da gasolina na água subterrânea

A distribuição e o transporte dos constituintes da gasolina no aquífero a partir de seu derramamento ou liberação podem sofrer interferências com a presença de

compostos oxigenados como o etanol. Em geral, um dos principais receios quanto a um derramamento de gasolina na subsuperfície é que haja a propagação dos contaminantes até a fonte de abastecimento de água potável. São vários os processos que afetam a concentração dos contaminantes no aquífero; dentre eles incluem-se, normalmente, a infiltração da gasolina na zona não saturada da subsuperfície; o espalhamento da gasolina no lençol freático, que formará uma pluma que migrará seguindo o fluxo da água subterrânea; a dissolução de espécies menos solúveis da gasolina; o transporte desses contaminantes, que pode alcançar um ponto potencial crítico (ex: poço de água subterrâneo); e, também, a perda desses contaminantes pelo processo de sorção ou biodegradação (Figura 2.2). As diferenças na biodegradabilidade e na hidrofobicidade do etanol em relação aos constituintes da gasolina colaboram para o impacto do etanol na distribuição geral dos compostos BTEX na água subterrânea.

Conhecendo-se os processos fundamentais, é esperado que o etanol aumente a concentração aquosa dos compostos BTEX no aquífero quando de um derramamento da mistura de gasolina com etanol no ambiente subterrâneo. A presença do etanol pode também reduzir o fator de retardo e o coeficiente de sorção dos constituintes da gasolina no ambiente subterrâneo e, conseqüentemente, aumentar a migração dos hidrocarbonetos aromáticos na zona saturada (CHEN, 1997). A rápida degradação natural do etanol pode resultar no desaparecimento completo do próprio etanol no aquífero, causando um consumo significativo dos receptores de elétrons e nutrientes necessários para a biodegradação dos BTEX (CORSEUIL, et al., 1998). Em conseqüência disto, o aquífero poderá conter concentrações maiores de BTEX no ambiente subterrâneo. Estudos que comprovam o impacto da presença do etanol em escala real não foram ainda realizados. A falta de pesquisas em escala real dificulta a avaliação da importância do etanol em casos de derramamento de gasolina.

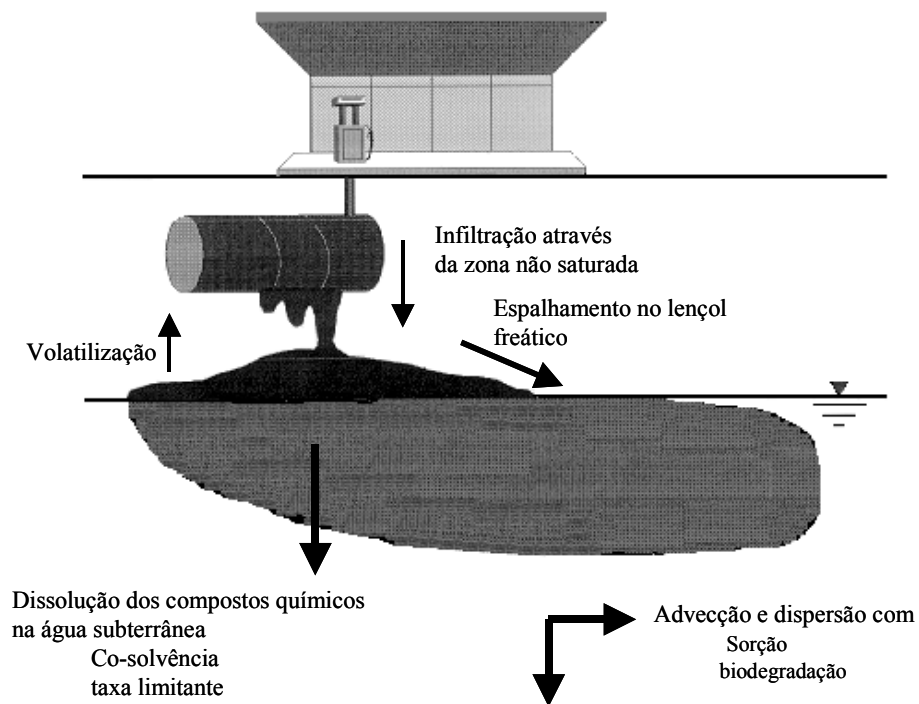


FIGURA 2.2 - Processos gerais que conduzem a distribuição da gasolina na subsuperfície

2.3.1 Co-solvência

A co-solvência refere-se ao aumento da solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos devido à presença de outros compostos em água que servem como um co-solvente (GROVES, 1988; EL-ZOOBI et al., 1990; CLINE et al., 1991; PINAL et al., 1990; CORSEUIL, et al., 1999). Por exemplo, quando ocorre derramamento de gasolina com etanol no ambiente subterrâneo, concentrações muito altas de etanol podem ser encontradas em toda a área próxima da fonte, por ser o etanol completamente solúvel em água. Assim sendo, o etanol pode agir como um co-solvente e aumentar a

concentração dos hidrocarbonetos na água subterrânea, por serem os hidrocarbonetos mais solúveis em etanol do que na água. O maior interesse, nesse efeito, é atribuído aos hidrocarbonetos monoaromáticos, especialmente ao benzeno, que é o composto mais tóxico do grupo BTEX.

Na fase aquosa, o co-solvente reduz a polaridade, causando a redução do coeficiente de atividade e permitindo, assim, aumentar a concentração dos compostos orgânicos hidrofóbicos (COH) (GROVES, 1988). Estudos em laboratórios têm comprovado o efeito co-solvência dos álcoois utilizando um único COH como substituto para a gasolina. POULSEN et al. (1992) obtiveram informações fundamentais da partição dos compostos BTEX a partir de multicomponentes da gasolina. Nesse experimento, os oxigenados, o metanol e o MTBE foram adicionados à gasolina padrão PS-6 (gasolina pura), mostrando que, para um dado volume de gasolina, as concentrações dos compostos BTEX aumentaram devido ao efeito co-solvência, e este aumento foi observado pela redução da massa dos compostos BTEX na gasolina. Ainda nesse estudo, foi notado um aumento significativo na concentração aquosa do benzeno somente quando o volume da gasolina em relação à água foi alto. CORSEUIL e FERNANDES (1999) avaliaram o efeito da solubilidade dos compostos BTX na água em equilíbrio com a gasolina comercial brasileira que continha 22% de etanol. Os resultados desse experimento mostraram um aumento na concentração aquosa dos BTX com o aumento da fração de co-solvente (FIGURA 2.3). Comparados os dados entre a menor e a maior proporção da mistura gasolina-água, foi observado que a solubilidade do benzeno, tolueno e xilenos aumentou 67%, 89% e 90%, respectivamente, e o efeito co-solvência foi maior para o composto mais hidrofóbico, o xileno, seguido pelo tolueno e pelo benzeno. Tais resultados indicam que um percentual alto de etanol pode aumentar potencialmente a solubilidade dos solutos BTEX no aquífero, quando ocorrer

um derramamento de gasolina em tanques de depósitos subterrâneos. No Brasil, os postos automotivos contêm também tanques de armazenamento subterrâneo de etanol hidratado e, portanto, o vazamento desses tanques também pode ocorrer, contribuindo, assim, para um aumento da concentração de etanol aquoso no ambiente subterrâneo.

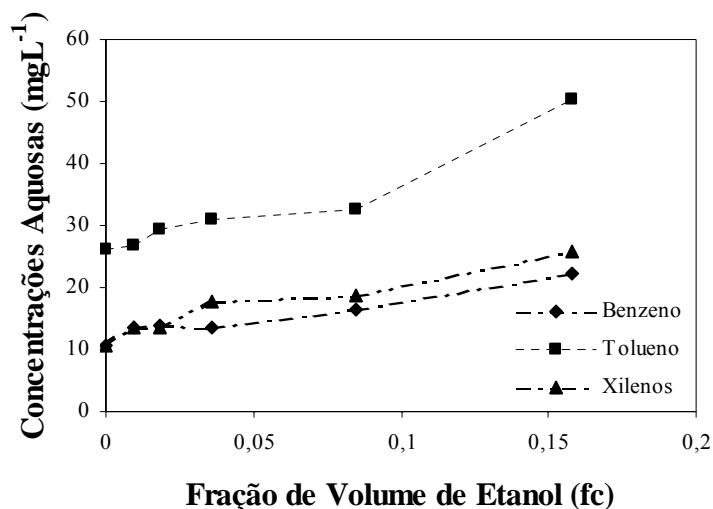


FIGURA 2.3 - Concentração dos compostos BTX em função da fração de volume de etanol num sistema gasolina-etanol-água. (dados de CORSEUIL e FERNANDES, 1999)

A presença de um co-solvente pode mudar a partição de compostos orgânicos pouco solúveis entre a fase aquosa e a orgânica. Para quantificar o efeito co-solvência, é requerida uma relação de equilíbrio mais sofisticada, devido à não-idealidade da solução formada na presença de um composto oxigenado polar. Esta relação pode ser determinada através de dois métodos: (a) por modelos empíricos, para estimar a distribuição dos compostos orgânicos entre as duas fases (orgânica e aquosa) com os dados medidos experimentalmente ou (b) por modelos termodinâmicos, que podem ser empregados para estimar o coeficiente de atividade. O uso desses dois métodos é

bastante complicado, por causa da complexidade e da composição desconhecida da fase orgânica (gasolina).

Os modelos empíricos para a solubilidade do COHs em sistemas não ideais envolvem as equações log-linear e linear. A equação log-linear expressa a relação da solubilidade de COHs em mistura de co-solvente-água (S_m) e água pura (S_w), dada por YALKOWSKY e ROSEMANN, 1981,

$$\log S_m = \log S_w + \beta f_c, \quad (2.1)$$

onde as subscritas m e w denominam-se mistura e água, respectivamente, f_c é a fração de volume de co-solvente e β é a medida da capacidade relativa do co-solvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de co-solvência).

Dos modelos termodinâmicos utilizados para modelar a solubilidade em uma mistura de COHs em um co-solvente, o mais recomendado é o UNIFAC (coeficiente de atividade do grupo funcional UNIQUAC). Através desse modelo, pode-se estimar o coeficiente de atividade para cada componente individual, em cada fase. Esses coeficientes de atividades estimados são então usados em um grupo de equações que identificam a atividade química de uma espécie entre as duas fases. Muitos pesquisadores têm utilizado este modelo para estimar a solubilidade em sistema na fase orgânica e na fase aquosa, com ou sem co-solvente (ARBUCKLE, 1986; BANERJEE, 1985; FU e LUTHY, 1986; GROVES, 1988; PINAL et al., 1990).

FERNANDES (1997) utilizou os dois modelos, log-linear e UNIFAC, aplicados aos dados experimentais. Os modelos foram utilizados para prever a solubilidade dos compostos monoaromáticos em relação à fração de volume do co-solvente no sistema gasolina-etanol-água. Os resultados representativos desses modelos são apresentados na Figura 2.4. O modelo log-linear e o modelo UNIFAC foram capazes de representar o aumento geral na concentração dos hidrocarbonetos aromáticos com o aumento do

conteúdo de etanol na fase aquosa. Mesmo na menor fração de co-solvente testada, que foi de 0,9%, houve um aumento na solubilidade aquosa do benzeno previsto pelo modelo log-linear de 1,5; enquanto que, com 15,8% (fração máxima de volume de etanol aquoso analisado neste estudo), o aumento na solubilidade do benzeno, previsto pelo UNIFAC, foi de 177,9. A predição maior foi obtida pelo modelo UNIFAC em todas as frações de etanol. Nesse estudo foi observado que o modelo log-linear foi superior ao modelo UNIFAC na simulação dos resultados experimentais na faixa de concentração de etanol estudada que foi de 0 a 15,8%. O modelo UNIFAC não foi adequado para frações de etanol superiores a 10%. Os resultados aqui descritos foram comprovados pelas análises de erros utilizadas no estudo.

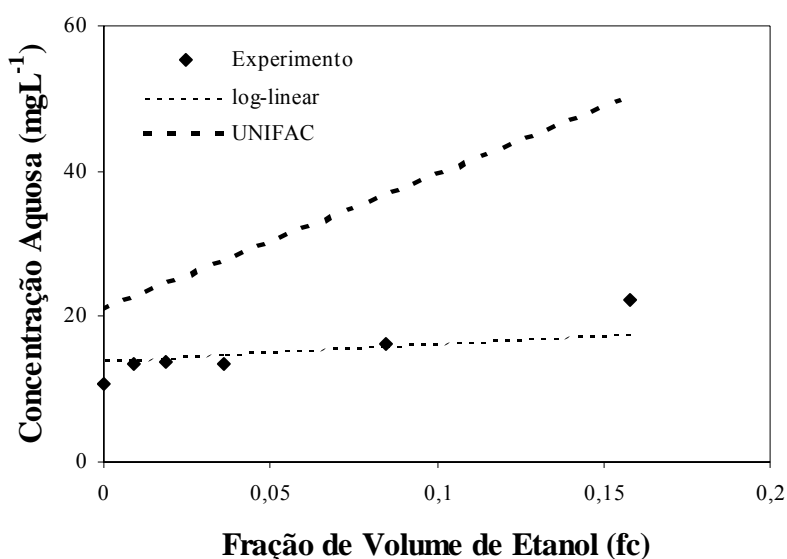


FIGURA 2.4 - Predição da concentração aquosa do benzeno no sistema gasolina-etanol-água, usando os modelos log-linear e UNIFAC

2.3.2 Efeito do etanol na biodegradação dos BTEX

O etanol representa a fonte de carbono e energia para o crescimento de uma variedade de populações microbianas, incluindo espécies que podem degradar os compostos BTEX. A proliferação dessas espécies degradadoras de BTEX aumenta a

taxa de degradação desses compostos, mas, na presença do etanol, a degradação dos compostos BTEX pode ser interrompida pela preferência dos microorganismos em degradarem primeiramente o etanol, pelo consumo dos receptores de elétrons disponíveis e pelos nutrientes necessários para o crescimento microbiano. SILVA (1998) determinou a taxa de degradação para o tolueno e o benzeno em presença do etanol e observou que as taxas de degradação dos substratos tolueno e benzeno foram reduzidas em 75% e 60%, respectivamente, e que a redução nas taxas de utilização máxima do tolueno e do benzeno foi de cerca de 39% e 23%, respectivamente. Seu estudo mostrou que a preferência dos microorganismos ao substrato etanol pode retardar o início da degradação dos compostos BTEX, exaurindo as concentrações de oxigênio, receptores de elétrons e nutrientes necessários para a degradação destes compostos.

O etanol pode ser degradado por uma variedade de microorganismos que podem ser encontrados mais facilmente na natureza do que os microorganismos degradadores dos BTEX. No entanto, muitas espécies que não podem degradar os compostos BTEX proliferam quando o etanol está presente. De fato, o crescimento microbiano é geralmente mais rápido no etanol do que nos BTEX, devido ao favorecimento termodinâmico. HUNT (1999), usando o modelo termodinâmico desenvolvido por McCARTY (1969), mostrou que a taxa de crescimento máximo específico para o etanol foi 45% maior do que a taxa de crescimento máximo específico no benzeno. O efeito do etanol no crescimento dos microorganismos degradadores dos BTEX não foi ainda investigado, mas já foi discutido por alguns pesquisadores que os microorganismos degradadores dos BTEX crescem mais rapidamente no etanol do que nos BTEX em determinadas condições.

CORSEUIL et al. (1998) mostraram que o etanol foi preferencialmente degradado nas condições aeróbia e anaeróbia testadas. Em seu experimento, o benzeno

não foi degradado anaerobiamente, o tolueno foi degradado somente em presença de sulfato, e o etanol aumentou a degradação do tolueno. A razão desse aumento não foi clara, mas há a possibilidade de estar relacionada ao crescimento eventual dos microorganismos degradadores do tolueno durante a degradação do etanol. Até o presente momento, sabe-se que a concentração de alguns microorganismos degradadores de BTEX pode aumentar após o crescimento no etanol, mas pouco se sabe sobre o efeito do etanol nas mudanças da população microbiana. Considerando que a eficiência da biorremediação depende, em parte, da capacidade biodegradativa apropriada, é de extrema importância que se conheçam, detalhadamente, as alterações biogeoquímicas que ocorrem em aquíferos contaminados com misturas de gasolina-álcool.

A toxicidade dos álcoois pode ser um fator limitante na degradação desses compostos. Geralmente, a toxicidade dos álcoois aumenta com o aumento da sua hidrofobicidade. Portanto, os álcoois de cadeias curtas (como o etanol) são menos tóxicos do que os álcoois de cadeias longas, que são mais hidrofóbicos. Há, na literatura, muitas informações sobre a toxicidade dos álcoois para os microorganismos, mas poucos estudos têm sido realizados para avaliar o efeito do etanol na população microbiana na subsuperfície. HUNT et al. (1997) mostraram, em experimentos feitos em microcosmos, que concentrações de etanol maiores do que 40.000mg L⁻¹ foram tóxicas para os microorganismos, comprovados pelo consumo completo de oxigênio no microcosmo. Outros estudos têm mostrado que algumas atividades microbianas do solo podem ocorrer em concentrações de etanol de 100.000mg L⁻¹, mas não em 200.000mg L⁻¹ (ARAUJO et al., 1998).

A toxicidade dos álcoois para os microorganismos é atribuída ao fato de que os álcoois contêm dois grupos funcionais básicos: um grupo formado por hidrocarbonetos

e um grupo hidroxila; quanto maior for a parte de hidrocarbonetos maior é a hidrofobicidade do composto, tornando-se, assim, mais tóxico para os microorganismos. O etanol é muito polar e particiona pouco dentro da membrana celular hidrofóbica. Os álcoois de cadeias maiores contêm uma parte hidrofóbica maior; isso favorece a sua concentração na membrana celular e, portanto, o aumento de sua toxicidade. Assim, para que ocorra um efeito letal no sistema biológico, são necessárias concentrações muito altas de etanol (INGRAM e BUTTKE, 1984).

Geralmente, somente concentrações altas de etanol são tóxicas aos microorganismos procarióticos, mas as resistências das bactérias variam consideravelmente. As bactérias entéricas são sensíveis a concentrações de etanol acima de 6%, mas os outros tipos são mais resistentes. Por exemplo, várias espécies de lactobacilos são muito tolerantes, capazes de crescer na presença de 18% de etanol (INGRAM e BUTTKE, 1984). Este grau de tolerância é incomum para muitos crescimentos bacterianos que são inibidos na presença de etanol nas concentrações entre 1% e 10% (INGRAM e BUTTKE, 1984). GERIKE e GODE (1990) mostraram que concentrações maiores do que 1% não inibiram a biodegradação aeróbia do etanol em lodos ativados. HUNT et al. (1997) comprovaram a biodegradação aeróbia de 1% a 10% de etanol em sedimentos de aquífero arenoso, mas, na mesma amostra, a biodegradação foi completamente inibida na presença de 40% de etanol. BRINGMANN e KUHN (1980) desenvolveram um teste (limiar) de multiplicação de células para caracterizar o efeito inibitório de poluentes comuns em água. Este teste estima a concentração inicial do poluente que inibe a ação dos microorganismos. A toxicidade limiar foi realizada com várias concentrações de poluentes e, neste estudo, foi comprovado que, em uma concentração de biomassa menor do que 3%, essas concentrações não foram consideradas tóxicas, para os testes realizados com a mesma

cultura. O teste foi aplicado para um microorganismo modelo *P. Putida*, que é o degradador mais comum dos compostos BTEX no ambiente subterrâneo. A Tabela 2.1 compara a toxicidade limiar para vários poluentes que são geralmente encontrados em derramamentos de gasolina. Com base nesse estudo, pode-se concluir que os microorganismos nativos são mais resistentes a altas concentrações de etanol do que a altas concentrações dos BTEX e de outros constituintes da gasolina.

TABELA 2.1 - Toxicidade limiar para a *Pseudomonas putida* (de BRINGMANN e KUHN, 1980)

Compostos	Concentração (mg L ⁻¹)
Etanol	6.500
Metanol	6.600
1-propanol	2.700
2-propanol	1.050
1-butanol	650
2-butanol	500
Ácido acético	2.850
Ácido n-butírico	875
Benzeno	92
Tolueno	29
Etilbenzeno	12

Um outro efeito importante do impacto do etanol na biodegradação está associado à exaustão de nutrientes e de receptores de elétrons. O etanol presente em águas subterrâneas aumenta consideravelmente a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em relação aos demais componentes solúveis da gasolina e, portanto, acelera a exaustão do oxigênio dissolvido (CORSEUIL et al., 1998). Por sua vez, a biodegradação aeróbia dos compostos BTEX diminui pela remoção do oxigênio no aquífero. Esse efeito é muito importante em aquíferos contaminados com gasolina, principalmente para o benzeno, que é o composto mais tóxico dos BTEX e degrada-se mais lentamente sob condições anaeróbias ou, às vezes, não chega a ser totalmente

degradado. (ALVAREZ e VOGEL, 1995; ANDERSON et al., 1998; WEINER e LOVLEY, 1998).

Pelo fato de o etanol degradar-se sob qualquer condição aeróbia e anaeróbia, a presença do etanol contribui também para o consumo dos receptores de elétrons (nitrito, ferro (III) e sulfato) dissolvidos, necessários para a degradação anaeróbia dos BTEX. No entanto, dependendo da composição química do aquífero e da taxa de restabelecimento natural dos receptores de elétrons, o etanol pode impedir a atenuação natural dos BTEX e contribuir para a exaustão dos receptores de elétrons.

A influência do etanol como causa provável da exaustão de nutrientes e de receptores de elétrons não tem sido avaliada no campo até o presente momento. No entanto, um estudo de campo foi conduzido com o metanol, o qual possivelmente causa efeitos similares ao etanol. BARKER et al. (1992) em experimentos conduzidos envolvendo a liberação controlada de uma mistura de BTEX e metanol na cidade de Borden, Canadá, observaram que no final do experimento, em 476 dias, a maior massa de BTEX permaneceu na pluma que continha gasolina com metanol e não na pluma que continha somente gasolina. Eles atribuíram esse efeito à exaustão do oxigênio utilizado na biodegradação do metanol e também à inibição microbiana devido à alta concentração de metanol.

2.4 Transporte dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol na fase dissolvida

O transporte dos hidrocarbonetos de petróleo e de etanol na subsuperfície ocorre pelos processos físicos (advecção e dispersão) e pelo processo químico (sorção). No processo advectivo, os contaminantes migram juntos ao fluxo da água subterrânea e, em geral, não causam redução da massa ou concentração dos contaminantes. Na dispersão e na sorção não ocorre a degradação dos contaminantes. Haverá, no entanto, a redução da

concentração dos contaminantes na água subterrânea, mas não a redução da massa total dos contaminantes na subsuperfície. A Figura 2.5 ilustra os efeitos desses processos sobre a concentração dos contaminantes.

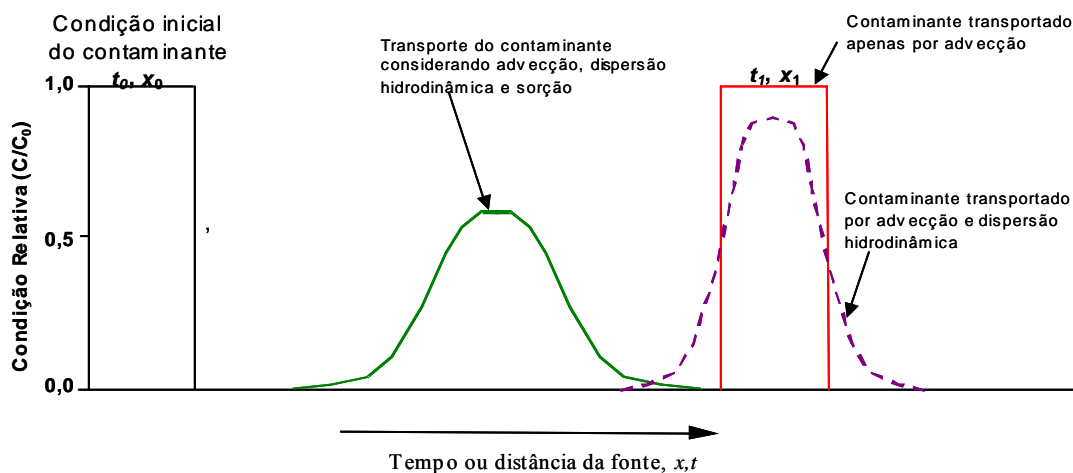


FIGURA 2.5 - Representação da influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em um sistema de fluxo unidimensional

2.4.1 Advecção

A advecção é o processo de transporte de um soluto com o fluxo da água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso definida pela Equação 2.2. Este transporte depende de propriedades do aquífero tais como: porosidade efetiva (η_e); gradiente hidráulico (dh/dL); e, principalmente, condutividade hidráulica (K) (BEDIENT et al., 1994). A advecção é o principal mecanismo que controla a migração de contaminantes na subsuperfície (MACKAY et al., 1985).

$$v_x = \frac{k}{\eta_e} \cdot \frac{dh}{dL} \quad (2.2)$$

Numa pluma de contaminantes, onde o transporte do soluto é somente a advecção, a concentração do soluto é mantida verticalmente e na frente da pluma. Imediatamente na frente da frente, a concentração do soluto é igual à concentração de fundo (geralmente zero, ou seja, não detectável). Atrás do local de avanço da frente, a concentração é igual à concentração inicial do contaminante no ponto de liberação. O local de avanço da frente espalha-se devido aos processos de dispersão e difusão, respectivamente (WEIDEMEIER et al., 1999).

2.4.2 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica, que inclui dispersão mecânica e difusão, é um processo importante na diluição dos contaminantes dissolvidos em água subterrânea. A dispersão hidrodinâmica é o processo pelo qual uma pluma de contaminante espalha-se em direções que são longitudinais e transversais à direção da migração da pluma (MACKAY et al., 1985).

Existem dois componentes de dispersão hidrodinâmica: dispersão mecânica e difusão. A dispersão mecânica é o mecanismo dominante que causa dispersão hidrodinâmica em velocidades normais da água subterrânea. É um processo advectivo e não químico, que é influenciado basicamente por três processos (FETER, 1994). O primeiro é a variação da velocidade do fluxo através dos poros de vários tamanhos e a fricção variável dentro de um poro individual. À medida que a água subterrânea passa através de um meio poroso, flui mais lentamente através de poros grandes do que através de poros pequenos. O segundo é a tortuosidade ou o comprimento do caminho do fluxo. À medida que a água subterrânea flui através de um meio poroso, parte dela flui por rotas menos tortuosas (mais curtas), enquanto outra parte passa por rotas mais tortuosas (mais longas). Quanto mais longa for uma rota de fluxo, mais baixa será a

velocidade linear média da água subterrânea e do contaminante dissolvido. O processo final da dispersão mecânica é a fricção variável dentro de um poro individual (Figura 2.6).

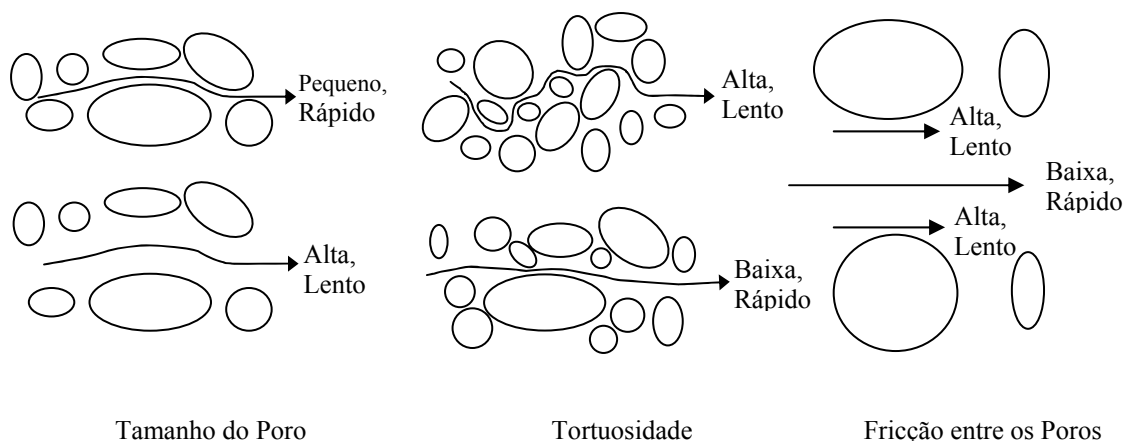


FIGURA 2.6 - Processos físicos que causam dispersão mecânica

A difusão molecular ocorre quando os gradientes de concentração fazem o soluto migrar de zonas de concentração mais altas para zonas de concentração mais baixas, mesmo na ausência do fluxo de água subterrânea. Esse processo resulta do movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido (SCHNOOR, 1996).

2.4.3 Sorção

Muitos contaminantes orgânicos, incluindo os compostos BTEX, são removidos de soluções através da sorção na matriz do aquífero. A sorção é o processo pelo qual os contaminantes dissolvidos particionam-se da água subterrânea e aderem às partículas da matriz do aquífero. A sorção de contaminantes dissolvidos na matriz do aquífero resulta na retardação do contaminante em relação à velocidade média do fluxo advectivo e na

redução das concentrações de BTEX em águas subterrâneas. A sorção pode também influenciar na volatilização e na biodegradação (LYMAN et al., 1992).

A sorção de contaminantes dissolvidos é um fenômeno complexo que sofre influência de vários fatores. Por causa da sua estrutura molecular menos polar, os hidrocarbonetos geralmente apresentam sorção pelo processo de ligações hidrofóbicas, isto é, quando as superfícies da matriz do aquífero são menos polares do que a molécula da água, como na maioria dos casos, há uma forte tendência, por parte das moléculas do contaminante menos polar, em particionarem-se da água subterrânea e sorverem-se na matriz do aquífero. Este fenômeno dá-se através de ligações hidrofóbicas e é um fator importante no controle do destino de muitos poluentes orgânicos em sistemas subsuperficiais. A matéria orgânica e os minerais de argila são os componentes que têm maior influência no processo de sorção dentro de um aquífero. Na maioria dos aquíferos, é a fração orgânica que tende a controlar a sorção de hidrocarbonetos dissolvidos. Dessa forma, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo no deslocamento dos contaminantes. Além disso, quanto mais hidrofóbico for o composto, maior será o efeito da sorção (BEDIENT et al., 1994).

A sorção dos contaminantes orgânicos pode ser reduzida na presença do etanol ou de outros co-solventes na água subterrânea, devido à redução da polaridade da fase aquosa (KIMBLE e CHIN, 1994), em processo similar ao efeito co-solvência (mencionado no item 2.3.1). Assim o retardo da concentração dos compostos BTEX é reduzido na presença do etanol, e o transporte desses compostos com a água subterrânea pode ser aumentado. É possível determinar experimentalmente o valor de sorção a ser esperado quando um determinado contaminante dissolvido interage com os materiais que formam a matriz do aquífero. A relação entre a concentração do composto químico sorvido (C_a) e a concentração que permanece em solução (C_l) (quando esta encontra-se

em equilíbrio) é chamada de isoterma de sorção, pois os experimentos são realizados em temperatura constante. Geralmente, os modelos de isoterma linear e de Freundlich são os mais empregados. O modelo de Freundlich é expresso matematicamente como citado (CARMO et al., 2000):

$$C_a = K_d C_l^n, \quad (2.3)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição e n é o expoente de Freundlich que indica o grau de desvio da linearidade da isoterma. Quando um co-solvente está presente na fase aquosa, o coeficiente de partição, K_p , diminui (FU e LUTHY, 1986; KIMBLE e CHIN, 1994; NKEDDI-KIZZA et al., 1985; RAO et al., 1985; RAO et al., 1990). NKEDDI-KIZZA et al. (1985) demonstraram que a equação de co-solvência log-linear (Equação 2.1) pode ser aplicada à sorção e mostraram que K_p diminui com o aumento da fração de co-solvente na fase aquosa:

$$\log \frac{k_{p_i}^m}{k_{p_i}^w} = -\alpha \beta f_c \quad (2.4)$$

onde $K_{p_i}^m$ e $K_{p_i}^w$ são os coeficientes de partição na sorção para o composto i com as subscritas indicando o equilíbrio com a água pura (w) e com a mistura água-co-solvente (m). RAO et al. (1985) e FU e LUTHY (1986) confirmaram teoricamente o comportamento observado na solubilidade e na sorção de um líquido particionado na fase aquosa e orgânica na presença de um co-solvente. Usando o metanol como um co-solvente, FU e LUTHY (1986) mostraram que o coeficiente de partição na sorção diminuiu de uma maneira log-linear, muitas vezes com o aumento da solubilidade com a fração de co-solvente. Eles compararam o efeito co-solvência na sorção e na solubilidade e verificaram que a inclinação log-linear no gráfico para a sorção foi em torno da metade da obtida para a solubilidade.

O principal efeito da sorção no transporte dos contaminantes com a água

subterrânea é o retardo dos contaminantes em relação à velocidade média do fluxo advectivo e a redução das concentrações dos contaminantes em água. Em um estudo de modelagem unidimensional para comparar a concentração dos BTEX ao longo da pluma num derramamento de gasolina M85 (que contém 85% de metanol e 15% de gasolina), RIXEY (1994) mostrou que quando um co-solvente foi incorporado no modelo, os compostos BTEX moveram-se mais rapidamente através do meio poroso. Nesse estudo, foi assumida a adição instantânea do metanol e dos BTEX na fase aquosa e foram observados picos discretos das concentrações desses compostos ao longo da pluma. O efeito foi mais pronunciado para o benzeno do que para os demais compostos BTEX – porque o benzeno sofre menos retardo em relação aos demais e, então, move-se através do meio poroso com quase a mesma velocidade do metanol. Foi notado também que como o tolueno não se move sincronicamente com o metanol, a concentração e o efeito co-solvência foi menor para o tolueno do que para o benzeno. Esse modelo de simulação sugere que o efeito co-solvência é significativo somente quando a concentração de metanol aquoso for de 10 a 13% (RIXEY, 1994). Por causa da baixa concentração provável de etanol, num derramamento de gasolina, não é esperado que a presença do etanol reduza, significativamente, o retardo dos compostos BTEX.

O coeficiente de retardo (R) é usado para estimar a velocidade de deslocamento do contaminante. Na ausência do co-solvente, o coeficiente de retardo para sorção linear é determinado a partir do coeficiente de distribuição, usando-se a relação:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e}, \quad (2.5)$$

onde ρ_b é a densidade aparente do aquífero, K_d é o coeficiente de distribuição ($K_d = C_d/C_l^n$) e η_e é a porosidade efetiva. O K_d pode ser também determinado pelo produto do coeficiente de sorção (K_{oc}) e pela fração de carbono orgânico (f_{oc}) presente no aquífero.

$$k_d = k_{oc} f_{oc} \quad (2.6)$$

O K_{oc} foi determinado para um grande número de compostos químicos; tais valores são dependentes somente das propriedades do composto (não do tipo de solo). A Tabela 2.2 lista os valores de K_{oc} e respectiva solubilidade em água para os compostos BTEX.

TABELA 2.2 - Valores de solubilidade e K_{oc} para os compostos BTEX

Compostos	Solubilidade (mg L ⁻¹)	K_{oc} (L kg ⁻¹)	Referências
benzeno	1.780	58,88	ASTM, 1995
tolueno	537	110,0	LYMAN et al., 1992
etilbenzeno	167	158,5	KNOX et al., 1993
xilenos	152	128,8	LYMAN et al., 1992

2.5 Biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol

2.5.1 Introdução

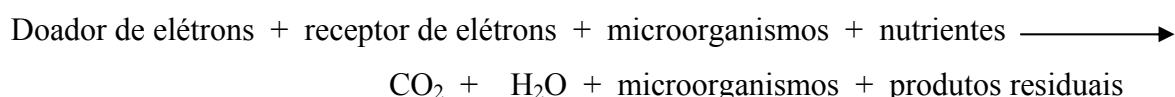
A biodegradação é o principal mecanismo de atenuação natural que irá limitar o transporte dos hidrocarbonetos de petróleo e de etanol dissolvidos na subsuperfície. Durante o processo de biodegradação, os microorganismos existentes no ambiente subterrâneo (microorganismos nativos), que podem ser bactérias e fungos, transformam os hidrocarbonetos de petróleo e o etanol em produtos menos tóxicos, reduzindo a massa desses contaminantes no ambiente subterrâneo.

A capacidade dos microorganismos na degradação dos hidrocarbonetos já é bem conhecida. Vários pesquisadores comprovaram a existência de organismos degradadores de hidrocarbonetos em água do mar, solos e água subterrânea (BORDEN et al., 1995). LITCHFIELD e CLARK (1973) analisaram amostras de água subterrânea de 12 aquíferos nos Estados Unidos, que foram contaminadas com hidrocarbonetos.

Estes pesquisadores encontraram bactérias degradadoras de hidrocarbonetos em todas as amostras numa quantidade de $1,0 \times 10^6$ células por mililitros de água subterrânea. Após um derramamento no sul da Califórnia, MCKEE et al. (1972) encontraram 50.000 bactérias degradadoras de hidrocarbonetos por mililitros de amostras contendo traços de gasolina, enquanto que nas amostras provenientes de águas não contaminadas havia somente 200 microorganismos por mililitro de amostra.

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e de etanol, por microorganismos nativos da subsuperfície, é uma reação de oxidação-redução, em que os hidrocarbonetos de petróleo e de etanol são oxidados, ou seja, doam elétrons a um receptor de elétrons que os recebe. Os compostos, normalmente encontrados na subsuperfície, que podem receber elétrons são: oxigênio, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono. O processo de metabolização de compostos orgânicos que utiliza o oxigênio como receptor final de elétrons é chamado de respiração aeróbia. Os produtos da respiração aeróbia são o dióxido de carbono, a água e a biomassa celular. Quando os microorganismos usam uma substância inorgânica como receptor de elétrons, o processo chama-se respiração anaeróbia. Os subprodutos da respiração anaeróbia são: nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico, ferro ferroso e metano, dependendo do receptor de elétrons utilizado (MORESCO, et al., 1995). A Tabela 2.3 ilustra os microorganismos encontrados nos diferentes processos de metabolização dos compostos BTEX.

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e de etanol pode ser apresentada pela seguinte reação:



A taxa e a extensão da biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e de etanol na subsuperfície dependerá de vários fatores: pH e temperatura, quantidade e qualidade dos

nutrientes e dos receptores de elétrons; número e capacidade metabólica dos microorganismos e quantidade dos doadores de elétrons. Esses fatores determinarão se a biodegradação desses compostos poderá ser mais rápida ou mais lenta no ambiente subterrâneo.

TABELA 2.3 – Microorganismos observados em vários estudos de degradação dos BTEX.

Hidrocarbonetos metabolizados	Organismos	Referências
Degradação aeróbia		
Benzeno	<i>Pseudomonas rhodochrous e Pseudomonas aeruginosa</i>	HOU, 1982
Tolueno	<i>Pseudomonas sp e Achromobacter sp</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Pseudomonas putida</i>	CLAUS e WALKER, 1964 HOU, 1982 GHISALBA, 1983
<i>p</i> -xileno, <i>m</i> -xileno	<i>Pseudomonas putida</i>	HOU, 1982
<i>o</i> -xileno	<i>Nocardia sp</i>	HOU, 1982
Degradação via redução de nitrato		
Tolueno, <i>m</i> -xileno	<i>Azoarcus sp.</i> Linhagem T	DOLFING et al. (1990) HEIDER et al. (1991)
Tolueno	Linhagem K172, Linhagem S100 e Linhagem S2 <i>A. toluolyticus</i> Td-1, <i>A. toluolyticus</i> Td-2, <i>A. toluolyticus</i> Td-3, <i>A. toluolyticus</i> Td-17, <i>A. toluolyticus</i> Td-19, <i>A. toluolyticus</i> Td-21	SCHOCHER et al. (1991) ZHOU et al. (1997)
Tolueno, xilenos	<i>Pseudomonas, maltophilia</i> SU1	SU & KAFKEWITZ (1994)
Etilbenzeno	Linhagem EbN1, Linhagem PbN1 Linhagem EB1	RABUS & WIDDEL (1996) BALL et al. (1996)
Benzeno, Tolueno	<i>Dechloromonas</i>	COATES et al. (2001)
Degradação via redução de Ferro (III)		
Benzeno	<i>Geobacter spp, Geothrix fermentans, Variovorax paradoxus</i>	ROONEY-VARGA et al. (1999)
Tolueno	<i>Geobacter</i> <i>Metallireducens GS-15</i>	LOVLEY & PHILLIPS (1988) LOVLEY & LONERGAN (1990)
Degradação via redução de Sulfato		
BTEX	Consórcio termofílico	CHEN & TAILOR (1997)

TABELA 2.3 – Microorganismos observados em vários estudos de degradação dos BTEX (continuação).

Hidrocarbonetos metabolizados	Organismos	Referências
Degradação via redução de Sulfato		
Tolueno, xileno	Culturas enriquecida	EDWARDS et al. (1992)
Tolueno, <i>p</i> -xileno	<i>Desulfobacula toluolica</i>	RABUS et al. (1993)
	Tol-2	RABUS & WIDDEL (1995)
Tolueno, <i>p</i> -xileno, <i>o</i> -xileno	Linagem PRTOL1	BELLER et al. (1996)
<i>o</i> -xileno, tolueno	Linagem <i>oXyS1</i>	WILKES et al. (2000)
<i>m</i> -xileno, tolueno	Linagem <i>mXyS1</i>	WILKES et al. (2000)
Degradação via metanogênese		
Tolueno, <i>o</i> -xileno	<i>Methanosaeta soehngenii</i>	EDWARDS & GRBIC-GALIC (1994)
Tolueno	<i>Desulfotomaculum sp.</i> , <i>Methanosaeta sp.</i> , <i>Methanospirillum sp.</i>	FICKER et al. (1999)

2.5.2 Biodegradação aeróbia dos hidrocarbonetos de petróleo

A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo ocorre, inicialmente, por processos aeróbios, em que populações nativas de microorganismos, capazes de biodegradar hidrocarbonetos, encontram-se num ambiente com oxigênio e nutrientes necessários para utilizar os hidrocarbonetos de petróleo como fonte de energia. Uma vez que os microorganismos nativos estão em melhores condições adaptativas que as espécies exóticas (processo conhecido como bioaugmentação), quando de um caso de descontaminação de águas subterrâneas, maiores esforços têm sido dedicados ao processo natural de biodegradação do que ao artificial (GOLDSTEIN et al., 1985).

Quase todos os tipos de hidrocarbonetos de petróleo podem ser biodegradados sob condições aeróbias (BORDEN et al., 1994). A facilidade da biodegradação dependerá do tipo de hidrocarboneto. Os hidrocarbonetos com peso molecular de

moderado a baixo (ex.: alcanos C_{24} para C_{10} , aromáticos com um único anel) são mais facilmente biodegradados entre os hidrocarbonetos (ATLAS e BARTHA., 1987). A mineralização desses compostos a dióxido de carbono e água, em condições aeróbias, envolve reações de oxidação-redução; o oxigênio molecular serve como receptor final de elétrons, enquanto os hidrocarbonetos servem como doador de elétrons ou fonte de energia no metabolismo heterotrófico (RISER-ROBERTS, 1992).

A meia-reação O_2-H_2O tem um alto potencial de oxidação e, quando associada com reações endotérmicas envolvendo os compostos BTEX, pode ser usada por microorganismos para liberar uma grande quantidade de energia. Na realidade, a redução do oxigênio molecular é uma das reações de redução energeticamente mais favoráveis envolvidas na biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. A redução da concentração do oxigênio dissolvido numa pluma contendo BTEX é um forte indício de que bactérias nativas já estão transformando os contaminantes hidrocarbonetos de petróleo via respiração aeróbia. Em geral, a concentração de oxigênio dissolvido será mais baixa em ambientes contendo BTEX do que em ambientes naturais.

As oxidações biológicas ocorrem devido à incorporação de moléculas de oxigênio em compostos orgânicos, através de reações de oxidação mediadas por enzimas *oxigenase*. Ambientes subterrâneos podem ficar rapidamente sem oxigênio, principalmente se altas concentrações de contaminantes orgânicos estiverem presentes. Quando este for o caso, a taxa de biodegradação aeróbia será limitada mais pelo fornecimento de oxigênio do que pela concentração de nutrientes (BORDEN E BEDIANT, 1986). Embora nutrientes, como o nitrogênio e o fósforo, sejam essenciais durante o processo de biodegradação de contaminantes orgânicos por bactérias, a influência da quantidade de nutrientes inorgânicos e orgânicos varia substancialmente e, em alguns casos, a adição de nutrientes ao ambiente subsuperficial tem demonstrado ter

pouco ou nenhum efeito nas taxas de biodegradação de hidrocarbonetos (SWINDOLL et al., 1988; MILLER, 1990). Em qualquer caso, a biodegradação de hidrocarbonetos de combustíveis ocorre sem a adição de nutrientes na maioria dos ambientes subsuperficiais, porque os nutrientes são repostos pela recarga do aquífero e porque as concentrações máximas dos hidrocarbonetos dissolvidos na água subterrânea são pequenas (normalmente inferiores a 10mg L^{-1}), e não são consideradas tóxicas aos microorganismos nativos. (Isto é verdade somente para derramamentos sem etanol.).

Todos os hidrocarbonetos que formam o grupo BTEX são biodegradáveis sob condições aeróbias (ALVAREZ e VOGEL, 1991; CORSEUIL e WEBER, 1994; SANTOS, 1996, WIEDEMEIER et al., 1999 e BENETTI, 1999). ALVAREZ e VOGEL (1991) observaram a completa remoção dos compostos benzeno, tolueno e *p*-xileno (em conjunto) em solos de aquíferos com culturas puras, entre 3 e 13 dias de incubação. CHIANG et al. (1989) encontraram uma taxa de remoção de 80 a 100% de BTX em um aquífero de Michigan, utilizando testes em microcosmos. KAMPBELL et al. (1996), observaram a biodegradação aeróbia dos compostos BTEX em aquífero de areia, em estudos feitos num derramamento de combustível na Base da Força Aérea de Patrick, na Flórida.

2.5.3 Biodegradação aeróbia do etanol

O etanol pode ser oxidado a CO_2 e H_2O por microorganismos via ciclo de Krebs. Nesse processo, o etanol é primeiramente catalisado pela enzima *álcool hidrogenase*, formando o acetaldeído. O acetaldeído é oxidado pela enzima *acetaldeído dehidrogenase* a ácido acético, e este ácido, por sua vez, formará a acetil coenzima A. A acetil coenzima A é um intermediário intracelular de curta duração que entra no ciclo dos ácidos tricarbóxicos (ciclo de Krebs), onde é completamente oxidado a CO_2 ,

gerando energia e metabólitos preliminares necessários para o crescimento e biomassa celular.

No processo de biodegradação do etanol, os intermediários formados não são tóxicos (Tabela 2.4). Além disso, esses intermediários são metabolizados rapidamente e raramente são eliminados em quantidades significantes; além disso, não se acumulam na água subterrânea, com exceção do acetato, que é eliminado por bactérias redutoras do ácido acético (*Gluconobacter* e *Acetobacter*). É provável que essas bactérias não contribuam significativamente para a acidez da água subterrânea contaminada com etanol, porque são bactérias aeróbias obrigatórias, que vivem na superfície de plantas e frutos (GOTTSCHALK, 1986). Portanto, tais bactérias provavelmente não se desenvolvem em aquíferos contaminados com gasolina com etanol, onde a demanda bioquímica de oxigênio é alta e o oxigênio dissolvido certamente já tenha sido removido do aquífero.

Os álcoois de cadeias curtas, como o etanol, podem ser facilmente degradados sob condições aeróbias e anaeróbias (CHAPELLE, 1993). Somente concentrações maiores de 100.000mg L^{-1} de álcool são geralmente consideradas tóxicas para muitos microorganismos e, portanto, não são biodegradadas (BRUSSEAU, 1993; HUNT, 1997).

Pesquisas feitas em laboratório comprovam a rápida degradação aeróbia do etanol. CORSEUIL et al. (1998) examinaram a biodegradação aeróbia do etanol em experimentos conduzidos em laboratório com microcosmos e mostraram que o tempo necessário para degradar $80 - 100\text{mg L}^{-1}$ de etanol foi de aproximadamente 5 dias. LU et al. (1999), comparando as taxas de biodegradação do etanol, do benzeno e do MTBE – com dados obtidos em laboratório – e do metanol – com dados de laboratório e de campo – verificaram que o etanol é degradado mais rapidamente do que os outros

substratos presentes. Em um experimento com liberação controlada de BTEX e metanol, foi observada a completa degradação do metanol em 467 dias. Esse estudo foi realizado na CFB Borden, Canadá, com o combustível oxigenado M85, o qual contém 85% de metanol e 15% de gasolina (BARKER, et al., 1992).

TABELA 2.4 - Metabólitos e produtos finais da biodegradação do etanol

Aeróbios	Anaeróbios
Acetaldeído	Acetaldeído
Acetato	Acetato
Acetil-CoA	Ácido butírico
Dióxido de carbono	Ácido propiônico
	Hidrogênio gasoso
	<i>n</i> -propanol
	Acetona
	Dióxido de carbono
	Metano

FONTE: POWERS, et. al. (2001).

2.5.4 Biodegradação anaeróbia dos hidrocarbonetos de petróleo

Em casos de contaminação por hidrocarboneto de petróleo em água subterrânea, o oxigênio dissolvido é exaurido rapidamente, devido à intensa atividade microbiana, resultando, assim, na formação de regiões anaeróbias dentro da pluma de contaminação. Muitos trabalhos já foram realizados sobre a degradação de compostos orgânicos, em águas subterrâneas, via metabolismo anaeróbio: compostos BTEX, alguns compostos aromáticos polinucleares simples e alguns compostos orgânicos heterocíclicos nitrogenados (GIRBIC'-GARLIC' e VOGEL, 1987; LOVLEY et al., 1989; GIRBIC'-GARLIC', 1990; HUTCHINS, 1991; BELLER et al., 1992a e 1992b; EDWARDS et al., 1992; EDWARDS e GIRBIC'-GARLIC', 1992; LOVLEY et al., 1995).

Para que as bactérias anaeróbias degradem os hidrocarbonetos de petróleo, certas exigências devem ser atendidas, como: ausência de oxigênio dissolvido,

disponibilidade de fontes de carbono (BTEX), receptores de elétrons e nutrientes essenciais, bem como condições adequadas de pH, temperatura, salinidade e potencial de oxidação-redução. Quando o oxigênio está ausente, o nitrato, o sulfato, o ferro (III) e o dióxido de carbono podem servir como receptores terminais de elétrons.

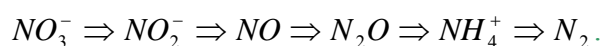
Durante a degradação anaeróbia, os compostos aromáticos são primeiramente oxidados a fenóis ou ácidos orgânicos e depois transformados em ácidos graxos voláteis de cadeia longa, que são, finalmente, metabolizados em dióxido de carbono ou, em alguns casos, em metano. A destruição de compostos mais perigosos, como os compostos BTEX, está associada ao acúmulo de ácidos graxos, produção de metano, solubilização do ferro e redução de nitrato e sulfato (GIRBIC'-GARLIC' e VOGEL, 1987; LOVLEY et al., 1989; GIRBIC'-GARLIC', 1990; HUTCHINS, 1991; BELLER et al., 1992a e 1992b; EDWARDS et al., 1992; EDWARDS e GIRBIC'-GARLIC', 1992; LOVLEY et al., 1995).

Dependendo do tipo de receptor de elétrons presente, das condições de pH e do potencial oxidação-redução, a biodegradação anaeróbia pode ocorrer através de desnitrificação, de redução do ferro (III), de redução de sulfato ou de metanogênese. As condições ambientais e a competição microbiana irão, por fim, determinar qual processo será dominante, mas, num aquífero típico, a desnitrificação ocorre primeiro, seguida pela redução do ferro (III), redução do sulfato e finalmente pela metanogênese (SMITH, 1997).

2.5.4.1 Biodegradação via redução de nitrato

Após a remoção do oxigênio dissolvido, prevalecerá uma condição anaeróbia; neste caso, o nitrato, se presente na água subterrânea, pode ser usado como um receptor de elétrons por microorganismos anaeróbios obrigatórios na mineralização de BTEX,

via desnitrificação. A desnitrificação resulta na formação de dióxido de carbono, água e nitrogênio gasoso (N₂). Em áreas onde a desnitrificação está ocorrendo, há uma forte correlação entre áreas com concentrações elevadas de BTEX dissolvidos e áreas com baixas concentrações de nitrato. A ausência de nitrato em água subterrânea contaminada sugere que este já foi utilizado como um receptor de elétrons. A desnitrificação ocorre na seguinte seqüência:



Cada reação dessa seqüência é catalisada por diferentes microorganismos (CHAPELLE, 1993). A desnitrificação ocorre somente sob condições anóxicas; sob condições aeróbias, o processo que ocorre é a nitrificação (se existirem as condições necessárias). A desnitrificação é favorecida em pH variando entre 6 e 10 e resulta nos potenciais oxidação-redução (*Eh*) de 665mV e -200mV (STOTZKY, 1974).

Conforme STARR e GILLHAM (1993), existem quatro requisitos para que a desnitrificação ocorra: a) nitrato presente no aquífero, b) carbono orgânico, c) bactérias desnitrificantes, e d) condições para redução (i.e., níveis baixos ou ausência de oxigênio dissolvido). Vários estudos têm mostrado que os compostos BTEX podem ser biodegradados por microorganismos redutores de nitrato: em estudos feitos no laboratório com microcosmo (HUTCHINS, et al. 1991; MAJOR, et al., 1988), em enriquecimento (JORGENSEN, et al., 1991) e em culturas puras (EVANS, et al., 1991; SCHOCHER, et al., 1991); esse processo também tem sido avaliado no campo (HUTCHINS, et al. 1991 e 1998; REINHARD, et al., 1997 e CUNNINGHAM, et al., 2001). EVANS, et al. (1991) observaram o completo desaparecimento do tolueno e *o*-xileno, em três meses de incubação, com sete diferentes inóculos, com enriquecimento de culturas de bactérias desnitrificantes. Nesse mesmo estudo, os compostos benzeno, *p*-xileno e *m*-xileno não foram biodegradados em nenhuma dessas culturas. REINHARD,

et al., (1997) observaram a biodegradação acelerada dos BTEX, via redução de nitrato, em um aquífero contaminado com gasolina, na Califórnia. O tolueno, o etilbenzeno e o *m*-xileno foram transformados em menos de 10 dias e o *o*-xileno foi transformado em 72 dias. O benzeno foi recalcitrante no experimento, mas, em estudos recentes, naquele mesmo local, com adição controlada de nitrato e sulfato, foi observado que, após todos os demais hidrocarbonetos terem sido transformados, o benzeno foi biodegradado (REINHARD, et al., 2001).

2.5.4.2 Biodegradação via redução do ferro (III)

A biodegradação via redução de ferro (III) ocorre somente após a utilização do oxigênio dissolvido e do nitrato como receptores de elétrons. A redução de ferro insolúvel (ferro (III)) para a forma solúvel (ferro (II)) ocorre por meio da oxidação de matéria orgânica e/ou de poluentes orgânicos, mediada por microorganismos em água subterrânea. A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo, via redução de ferro (III), é de extrema importância, pois os aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo contêm uma extensa zona anaeróbia, e o ferro (III) é geralmente o receptor de elétrons mais abundante. O ferro (III) é encontrado no sedimento de muitos aquíferos na forma cristalina, como hidróxido, oxi-hidróxido e óxido de ferro (III), e na forma amorfa (LOVLEY, et al., 1991).

Através de análise de ferro (II) na água do aquífero, é possível determinar se a degradação, via redução de ferro (III), está ocorrendo. Se áreas com altas concentrações de BTEX coincidem com áreas de altas concentrações de ferro (II), em relação às concentrações nas áreas não contaminadas, é provável que esteja ocorrendo a biodegradação de BTEX via redução do ferro (III).

A oxidação de BTEX associada à redução do ferro (III) pode resultar em altas concentrações de ferro (II) dissolvido (10 a 100mg L^{-1}), na água subterrânea dentro e perto da pluma do contaminante (BORDEN et al., 1994). LOVLEY et al. (1991), notaram que altas concentrações de ferro (II) são observadas geralmente em aquíferos contaminados com compostos orgânicos. Esta evidência sugere que a redução do ferro (III) a ferro (II) com a oxidação de BTEX é um processo importante de degradação anaeróbia dos BTEX. A maior parte do ferro (III), que é reduzida a ferro (II), é subsequente e reprecipitada quando a água subterrânea contaminada se mistura com água subterrânea (não contaminada) contendo oxigênio a jusante da pluma (LOVLEY et al., 1991).

2.5.4.3 Biodegradação via redução do sulfato

Assim que o oxigênio, o nitrato e o ferro III encontrarem-se em concentrações baixas e/ou inexistentes no interior da pluma, as bactérias redutoras de sulfato (BRS) passam a dominar a degradação dos hidrocarbonetos de petróleo. A diminuição do potencial oxidação-redução a -200mV e o $\text{pH} \cong 7$ (condições resultantes da etapa anterior do processo biodegradativo) favorecem esse domínio (POSTGATE, 1966).

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

THIERRIN et al. (1992) descreveram a biodegradação dos BTEX na pluma de um derramamento de gasolina em Perth, no oeste da Austrália, sob condições redutoras de sulfato. EDWARDS et al. (1992) deram exemplos em que o tolueno e os xilenos são degradados pelos microorganismos nativos sob condições redutoras de sulfato.

BELLER et al. (1992a) descrevem os subprodutos metabólicos da biodegradação do tolueno sob condições redutoras de sulfato. LOVLEY et al. (1995) mostraram que, sob condições redutoras de sulfato, o benzeno foi mineralizado a dióxido de carbono e água, sem a formação de produtos intermediários como: fenol, benzoato, *p*-hidroxibenzoato, ciclohexano e acetato.

2.5.4.4 Biodegradação via metanogênese

Nas últimas décadas, muitos pesquisadores têm mostrado a biodegradação do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos a dióxido de carbono e metano, por arqueas metanogênicas; estes estudos foram conduzidos em laboratórios e também em plumas que continham compostos da gasolina (GRBIC'-GALIC' e VOGEL, 1987; WILSON, et al., 1987 e 1990; EDWARDS e GRBIC'-GALIC', 1994; COZZARELLI et al., 1990; WEINER e LOVLEY, 1998). A oxidação dos hidrocarbonetos de petróleo, via metanogênese, em aquíferos contaminados ocorre em duas etapas e envolve os processos de fermentação e respiração. Durante a primeira etapa da metanogênese, os compostos BTEX são fermentados por bactérias fermentativas a acetato e hidrogênio. Na segunda etapa, outros microorganismos utilizam o acetato e o hidrogênio como substrato metabólico e produzem metano, dióxido de carbono e água.

A metanogênese é a última reação a ocorrer, pois é a reação menos favorecida termodinamicamente em ambientes anaeróbios, por causa das quantidades relativamente baixas de energia livre produzida por esta reação. As arqueas metanogênicas tornam-se dominantes depois que a redução do sulfato acaba e a metanogênese começa. A metanogênese faz com que o potencial oxidação-redução caia abaixo de -200mV, mesmo em pH igual a 7 (ZEHNDER 1978).

Quando o pH da água subterrânea é tamponado pela presença de carbonatos no aquífero, a atividade metabólica dos microorganismos torna-se o fator limitante do processo. A taxa da reação é controlada pela densidade dos microorganismos ativos e pela concentração de compostos que podem ser metabolizados. GRBIC'-GALIC' e VOGEL (1987), em estudos feitos no laboratório, mostraram a degradação completa de benzeno e tolueno a dióxido de carbono e metano por metanogênicas. WILSON et al. (1987 e 1990) descreveram a degradação metanogênica do benzeno, tolueno e xileno em água subterrânea contaminada com gasolina de aviação. COZZARELLI et al. (1990) relataram a biodegradação anaeróbia dos alquilbenzenos em uma pluma contaminada com óleo bruto em Minnesota. WEINER e LOVLEY (1998) mostraram a rápida degradação do benzeno por metanogênicas em sedimentos de um aquífero contaminado com petróleo.

2.5.4.5 Biodegradação anaeróbia do etanol

O etanol é um intermediário comum da fermentação da matéria orgânica na cadeia alimentar e é rapidamente degradado em todos os ambientes com condições favoráveis à atividade microbiana (pH, pressão e temperatura). A Figura 2.7 mostra as etapas da biodegradação anaeróbia da matéria orgânica na cadeia alimentar. A decomposição da matéria orgânica ocorre em três diferentes fases na cadeia alimentar anaeróbia por vários grupos fisiológicos de microorganismos. Na primeira fase, as bactérias fermentativas degradam polissacarídeos, proteínas e lipídios e produzem ácidos orgânicos, álcoois, hidrogênio e dióxido de carbono. Na segunda fase, o hidrogênio gasoso, os álcoois e os ácidos orgânicos (que foram produzidos na primeira fase) são utilizados na respiração anaeróbia juntamente com os microorganismos redutores de sulfato, *acetogênicos* e organismos que usam prótons derivados da água

como único doador de elétrons. Na última fase, a mineralização ocorre quando os microorganismos metanogênicos metabolizam o acetato e formam dióxido de carbono e metano. Algumas bactérias redutoras de sulfato e outros microorganismos anaeróbios podem também mineralizar o acetato e participar da terceira fase (ATLAS e BARTHA, 1987).

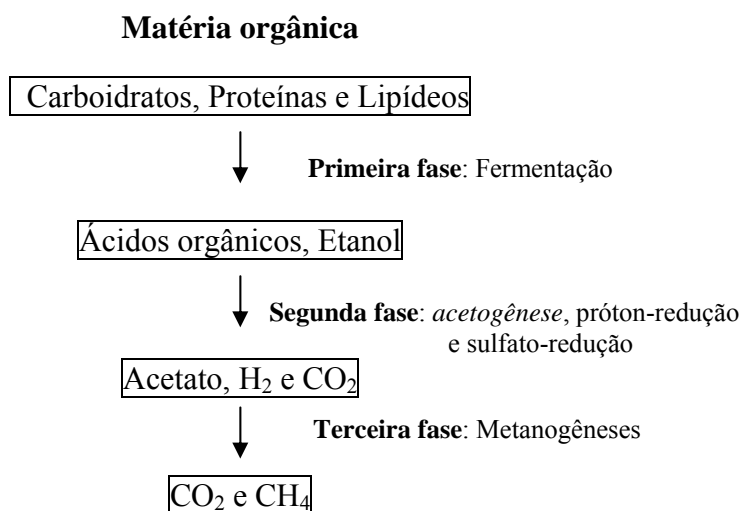
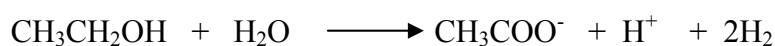


FIGURA 2.7 - Biodegradação anaeróbia da matéria orgânica na cadeia alimentar (Modificado de WHITE, 1995)

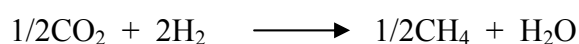
O etanol pode ser biodegradado anaerobicamente por outros receptores de elétrons, tais como nitrato, ferro (III) e sulfato. LOVLEY e PHILLIPS (1988) utilizaram o etanol como doador de elétrons na redução do óxido de ferro amorfo. O etanol é também usado como fonte de carbono e doador de elétrons em alguns processos de desnitrificação de águas residuárias para remoção de nitrato (NYBERG et al. 1996; HASSELBLAD e HALLIN, 1998). WIDDEL (1984) utilizou o etanol como fonte de energia para vários gêneros de bactérias sulfato-redutoras. Algumas bactérias redutoras de sulfato metabolizaram o etanol e tiveram, como produto final, o acetato. Outras espécies têm capacidade de oxidar completamente o etanol (POSTGATE, 1966).

Microorganismos fermentativos podem também transformar o etanol, por reação de condensação, para formar o propionato (WU e HICKEY, 1996) ou o butirato (BORNSTEIN e BARKER, 1948).

BRYANT (1979) mostrou a degradação do etanol e de vários ácidos graxos, via anaerobiose, e observou que a degradação do etanol depende da atividade cooperativa dos grupos fisiológicos múltiplos de bactérias. A etapa inicial da biodegradação do etanol em condições anaeróbias tem como resultado a produção do ácido acético e do hidrogênio.



Essa reação não é termodinamicamente favorecida sob altas concentrações de hidrogênio, pois nessas condições ela somente poderá proceder se o hidrogênio produzido for removido, o que pode ocorrer pela ação de um segundo grupo de microorganismos anaeróbios (SEITZ, 1990), incluindo os metanogênicos em ambientes em que os receptores de elétrons não estejam presentes, ou seja, já foram exauridos.



O acúmulo do hidrogênio pode evitar o metabolismo do ácido acético (McINERNEY e BRYANT, 1981); este ácido, por sua vez, pode inibir a biodegradação do etanol e dos hidrocarbonetos em aquíferos contaminados com gasolina misturada com etanol. MACARIE e GUYOT (1992) mostraram que concentrações altas de ácido acético ($\sim 2000 \text{ mg L}^{-1}$) inibiram a biodegradação de compostos importantes: o ácido *p*-toluico, o ácido benzóico e os metabólicos intermediários que foram produzidos durante o metabolismo anaeróbio dos compostos aromáticos. Mas THOMAS (1990) mostrou que a presença de 64 mg L^{-1} de acetato (ácido acético ionizado) aumentou levemente a

taxa de biodegradação aeróbia do tolueno. Não está claro, até o momento, se o ácido acético inibe, ou não, a biodegradação dos BTEX.

2.5.5 Condições geoquímicas principais para biodegradação

As condições geoquímicas principais para que ocorra a biodegradação dos contaminantes no ambiente subterrâneo são: a disponibilidade dos receptores de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato, ferro e dióxido de carbono) que serão utilizados para oxidar os contaminantes na subsuperfície; o pH numa faixa ideal que não iniba o crescimento dos microorganismos; e a temperatura do ambiente subterrâneo que seja adequada para o desenvolvimento dos microorganismos e, também, para aumentar a solubilidade dos macros e micronutrientes na água subterrânea. A liberação dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol no ambiente subterrâneo causa uma mudança rápida na geoquímica da água subterrânea, que é afetada devido às reações (mediadas por microorganismos) que ocorrem entre os contaminantes e os receptores de elétrons inorgânicos encontrados naturalmente no local.

As mudanças que ocorrem na geoquímica da água subterrânea de um aquífero não contaminado, quando há um derramamento de hidrocarbonetos de petróleo e etanol, são ilustradas na Figura 2.8. Inicialmente este aquífero hipotético contém oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III) biologicamente disponível, sulfato, dióxido de carbono, enfim, todos os nutrientes necessários e com um potencial de oxidação-redução positivo (oxidante). Após um derramamento de gasolina contendo etanol, nesse aquífero, as bactérias aeróbias começam a degradar os compostos orgânicos que forem dissolvidos na água subterrânea. Devido à baixa solubilidade do oxigênio em água e ao crescimento de bactérias aeróbias, o sistema logo se torna anóxico. Quando a concentração do oxigênio dissolvido no aquífero estiver abaixo de $0,5\text{mg L}^{-1}$, se o nitrato estiver presente

em concentrações suficientes, terá início a desnitrificação, durante a qual a concentração do nitrato e o potencial de oxidação diminuem (os valores do potencial de oxidação-redução para cada reação são mostrados na Figura 2.9). Após o nitrato ter sido consumido, os microorganismos redutores de ferro (III) iniciarão a oxidação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol, se quantidades suficientes de ferro (III) disponíveis biologicamente estiverem presentes. Durante este período, a concentração de ferro (II) no aquífero aumentará e o potencial de oxidação-redução da água subterrânea diminuirá. Tendo sido consumida a maioria do ferro (III), os microorganismos redutores de sulfato iniciam a oxidação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol, caso haja sulfato suficiente no local. Durante a redução do sulfato, sua concentração diminuirá, a concentração de H₂S aumentará, e o potencial de oxidação-redução diminuirá ainda mais. Quando todo o sulfato tiver sido consumido, o processo de transformação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol ocorrerá via metanogênese, durante a qual a concentração de metano aumentará e o potencial de oxidação-redução diminuirá na água subterrânea.

Os receptores de elétrons são limitados para todos os processos que envolvem reações com respiração como: respiração aeróbia, desnitrificação, redução de ferro (III) e redução de sulfato. Na metanogênese isso não ocorre, porque o receptor final de elétrons é o dióxido de carbono que está sendo sempre produzido durante as reações de respiração.

Essa seqüência, iniciada com respiração aeróbia, seguida pela desnitrificação, redução de ferro (III), redução de sulfato e finalizada com metanogênese é favorecida pela produção de energia da reação. As reações que produzem mais energia ocorrem primeiro que as reações que produzem menos energia (STUMM e MORGAN, 1981).

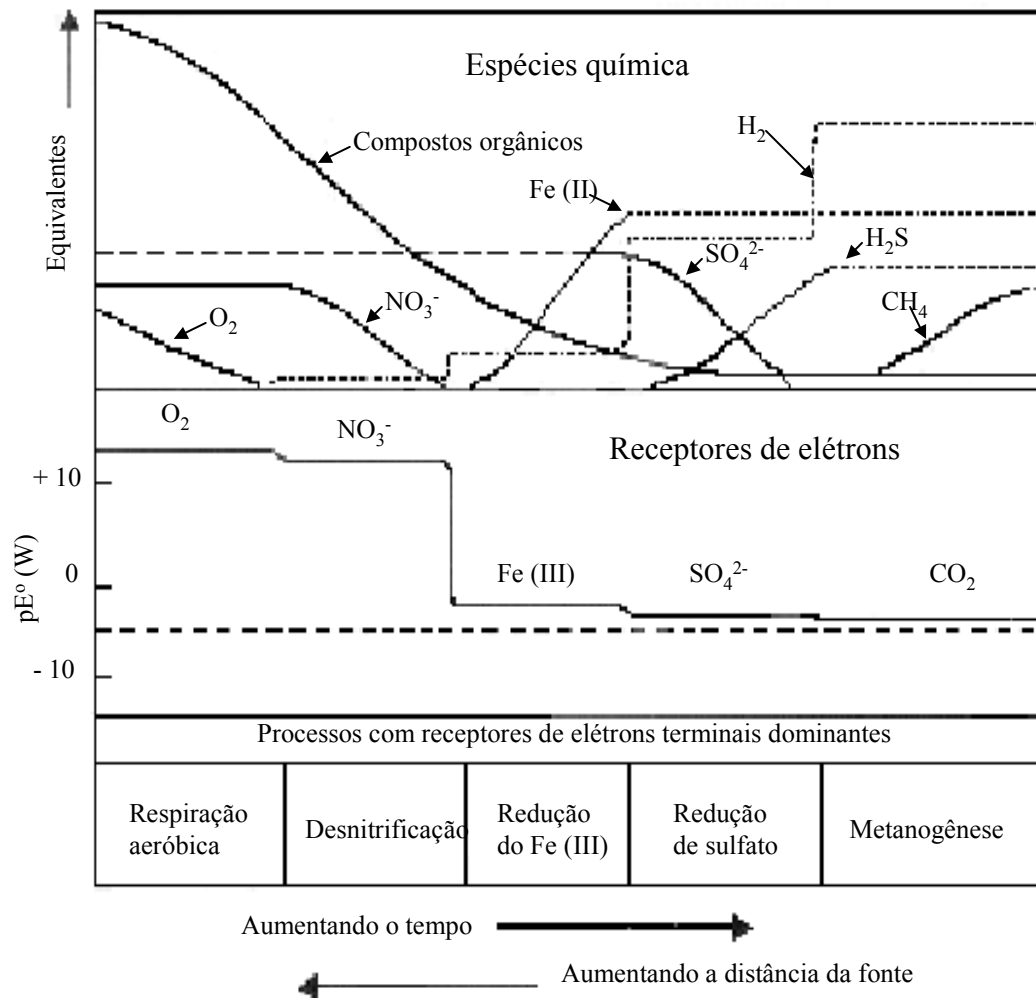


FIGURA 2.8 - Modelo conceitual da evolução geoquímica da água subterrânea contaminada com hidrocarbonetos de petróleo (Modificado de BOUWER e McCARTY, 1984)

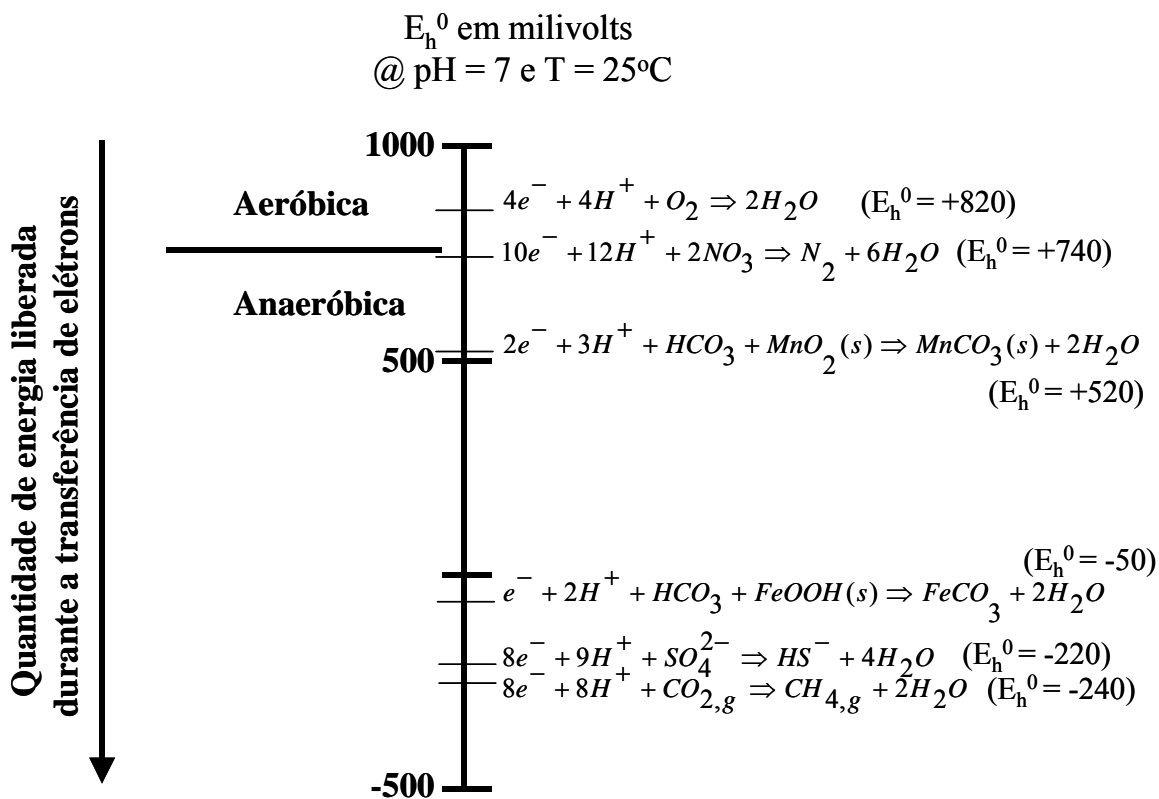


FIGURA 2.9 - Potencial oxidação-redução para vários receptores de elétrons (Modificada de STUMM e MORGAN, 1981)

Embora a desnitrificação armazene um pouco mais de energia que a respiração aeróbia, o oxigênio dissolvido livre é tóxico às bactérias anaeróbias obrigatórias em concentrações maiores que $0,5\text{mg L}^{-1}$ (BOUWER, 1992). Entretanto, para que a desnitrificação ocorra, é necessário que o oxigênio seja removido da água subterrânea. Portanto, em ambientes onde o suprimento de oxigênio não é limitante, o processo de respiração aeróbia é o primeiro a ocorrer (CHAPELLE, 1993).

Outros fatores capazes de interferir na transformação dos contaminantes na subsuperfície são: pH, temperatura e potencial de oxidação-redução. O pH do solo e da água subterrânea interfere nas atividades biológicas. Alguns microorganismos podem sobreviver em uma faixa ampla de pH, enquanto que outros podem tolerar somente pequenas variações. Um pH ótimo para a decomposição de resíduos e esgoto é,

geralmente, o que se encontra na faixa de 6,5 a 8,5 (RISER-ROBERTS, 1992). HAMBRICK, et al. (1980), observaram a completa mineralização dos hidrocarbonetos em sedimento estuarino na faixa de pH entre 5 e 8. Em valores de pH baixo, as atividades biológicas podem ser inibidas, o que pode ocorrer durante a degradação aeróbia dos compostos orgânicos devido ao acúmulo dos ácidos gerados durante os processos de transformação. Nas reações aeróbias, o pH tende a diminuir, enquanto que nos processos de desnitrificação e redução de sulfato o pH aumenta (STUMM e MORGAN, 1981). O pH pode também influenciar na solubilidade e disponibilidade de macro (especialmente o fósforo) e micronutrientes, na mobilidade de materiais potencialmente tóxicos e nas reatividades dos minerais (ex: ferro e cálcio) (PARR, 1983).

A temperatura é um dos fatores mais importantes no controle da atividade microbiana e na taxa de decomposição da matéria orgânica no solo (SIMS e BASS, 1984). Geralmente, um aumento na temperatura aumenta a taxa de degradação dos compostos orgânicos no solo (RISER-ROBERTS, 1992). Essa propriedade é atribuída à diminuição da adsorção dos compostos no solo, a qual deixa mais disponíveis os compostos orgânicos, ou predispõe ao aumento da atividade microbiana (RISER-ROBERTS, 1992). Muitos dos microorganismos do solo são mesofílicos e exibem o crescimento máximo na faixa de temperatura de 20 a 35°C (PARR, 1983). A maioria dos microorganismos degradadores dos hidrocarbonetos é mais atuantes nesta faixa de temperatura. CORSEUIL e WEBER (1994), determinando o efeito da temperatura na taxa de crescimento máxima do substrato, no qual foi utilizado o *o*-xileno, observaram que a taxa de crescimento máximo diminuiu em um fator de três para cada 10°C reduzidos na temperatura.

2.5.6 Determinação da cinética de biodegradação

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

A taxa de biodegradação pode ser determinada pela aplicação dos dados de análise de campo a um modelo cinético de biodegradação. O modelo mais comum usualmente empregado para descrever a cinética de biodegradação de compostos BTEX em aquífero é o modelo cinético com decaimento de primeira ordem (NIELSEN et al., 1996; RASHID et al., 1999; SUAREZ e RIFAI, 1999). Nesse modelo, a velocidade da reação não é geralmente determinada pelo processo biológico, mas, sim, pela limitação de transporte de massa de contaminantes, nutrientes e receptores de elétrons.

No modelo cinético com decaimento de primeira ordem, a velocidade de decaimento do soluto (dC/dt) é proporcional à concentração do soluto (C), sendo representado por:

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C, \quad (2.7)$$

$$\text{tendo como condição inicial: } t = 0 \text{ e } C = C_0 \quad (2.7a)$$

onde λ é o coeficiente de decaimento do soluto devido à biodegradação. Integrando a Equação (2.7), o coeficiente de biodegradação pode ser obtido, como sendo:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\lambda t}, \quad (2.8)$$

onde C_o é a concentração inicial. Através do gráfico $\ln(C)$ versus tempo t obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular corresponde ao coeficiente de biodegradação de primeira ordem (λ) (CHAPRA, 1997).

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do contaminante, definido como o tempo necessário para reduzir a concentração inicial a 50%, pode ser obtido isolando-se t na Equação (2.8) e substituindo C por $C_o/2$, respectivamente (SCHNOOR, 1996):

$$t = \frac{\ln[C_o / C]}{\lambda} . \quad (2.9)$$

A expressão do tempo de meia-vida para a reação de primeira ordem é dada por:

$$t_{1/2} = \frac{\ln[2]}{\lambda} . \quad (2.10)$$

Na literatura, obtêm-se valores do tempo de meia-vida para o benzeno em fase aquosa na faixa de 10 a 730 dias (WEIEDEMEYER, 1999). Essa variação ocorre porque o parâmetro λ não é uma constante, mas, sim, um coeficiente que varia no tempo e no espaço devido à mudança na população microbiana, como resultado das variações químicas do aquífero. ALVAREZ et al. (1991) observaram grandes variações na escala de valores de λ para compostos orgânicos, como o benzeno, em diferentes locais, que atingiam diversas ordens de magnitude.

Existem vários métodos que podem ser utilizados para determinar o coeficiente de biodegradação de primeira ordem (λ). SCHNEIDER (2001) determinou o coeficiente de decaimento de primeira ordem para os compostos BTEX e etanol, através dos métodos: correção com o trimetilbenzeno, Buscheck e Alcantar, fluxo de massa e o modelo matemático *Bioscreen*, e observou que o modelo *Bioscreen* foi o único método que efetivamente conseguiu discernir a biodegradação dos demais processos de atenuação (advecção, dispersão e sorção) e que permitiu a avaliação das plumas

independentemente de estarem ou não em estado estacionário (quando a pluma deixa de avançar). Neste estudo, o coeficiente de decaimento de primeira ordem será determinado somente pelo modelo matemático *Bioscreen*.

2.5.7 Modelo matemático *Bioscreen*.

O sistema de suporte de decisão de atenuação natural – modelo *Bioscreen* – baseia-se no modelo analítico de transporte de solutos de Domenico (EPA, 1996). Esse modelo considera uma fonte de contaminação plana, vertical, que se infiltra totalmente no escoamento subterrâneo, como modo de simular a liberação de compostos orgânicos na água subterrânea em movimento. Adicionalmente, a solução de Domenico leva em consideração os efeitos do transporte por advecção, dispersão, sorção e decaimento de primeira ordem. Trata-se, na realidade, de um modelo simplificado, de fácil aplicação, que simula, através de atenuação natural, a remediação dos efeitos produzidos pela dissolução de hidrocarbonetos em áreas com derramamento de combustível. O modelo é capaz de simular a biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias. O *software*, construído sob forma de planilha e macros do programa Microsoft Excel, foi desenvolvido pela Divisão de Transferência Tecnológica do “Air Force Center for Environmental Excellence – AFCEE” da força aérea dos Estados Unidos da América. Uma versão em português foi desenvolvida no Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) da Universidade Federal de Santa Catarina.

Nesse programa, a solução de Domenico foi adaptada para três modelos de decaimento de soluto que são: o transporte de soluto sem biodegradação, o transporte de soluto com biodegradação modelado como processo de decaimento de primeira ordem e o transporte de soluto com biodegradação modelado como reação de biodegradação instantânea. Através desse modelo, pode-se prever a extensão máxima da migração da

pluma, permitindo, assim, avaliar e prever os efeitos sobre pontos de exposição críticos (por exemplo, poços de captação de água, áreas de recarga de aquíferos ou propriedades de contorno da área) como, também, avaliar a persistência da pluma frente aos processos de atenuação natural. Para isso, o programa utiliza uma representação do balanço simples de massa baseado na massa de hidrocarbonetos dissolvíveis na fonte e a taxa de saída de hidrocarbonetos desta zona para estimar a concentração na fonte ao longo do tempo.

2.5.8 Modelo energético de biotransformação

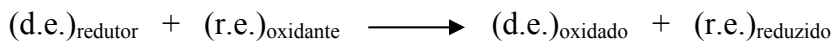
O modelo energético de cinética de crescimento bacteriano foi desenvolvido por McCarty (1969) e é baseado na termodinâmica clássica, em que a energia livre liberada na reação é utilizada para estimar a produção de biomassa e a taxa de utilização máxima da espécie para um determinado substrato e receptor final de elétrons. O modelo pode ser aplicado tanto para bactérias heterotróficas quanto para as autotróficas (McCarty, 1969).

Os microorganismos oxidam matéria orgânica e inorgânica, obtendo energia para o seu crescimento e manutenção das células. Durante o processo de oxidação, os microorganismos heterotróficos metabolizam uma parte da matéria orgânica para gerar energia e, depois, a utilizam para converter a outra parte da matéria orgânica em material celular; os microorganismos autotróficos oxidam a matéria inorgânica para gerar energia e a usam para reduzir o dióxido de carbono, para formar biomassa. Os elétrons que são necessários para reduzir o dióxido de carbono são obtidos pela oxidação do doador de elétrons: o composto inorgânico. Assim, para o crescimento dos microorganismos heterotróficos e autotróficos, uma parte do doador de elétrons é usada para energia e a outra parte é usada para a síntese (biomassa).

No processo de tratamento biológico, todas as transformações que podem ocorrer devem ser conhecidas. Para isso é preciso definir qual a quantidade do doador de elétrons que será convertido em energia, podendo-se, então, determinar a quantidade de receptor de elétrons que será requerida, ou a quantidade de produtos formados, como o metano, na reação. É necessário também saber a quantidade que será convertida em células microbianas, o que poderá ser feito através de um balanço de massa para o sistema. Um dos caminhos mais fácil e direto para iniciar o balanço de massa é escrever a equação estequiométrica balanceada da reação geral que ocorre no sistema.

Todas as reações mediadas por bactérias são reações de oxidação-redução e envolvem a transferência de elétrons. Assim, envolve o doador de elétrons (que é o substrato) e os receptores de elétrons (O_2 , CO_2 , NO_3^- , $Fe(III)$ e SO_4^{2-}). As reações mediadas por bactérias (exceto as fotossintéticas) consistem em duas reações: a reação de síntese e a reação de energia (ou respiração); o doador de elétrons das duas reações é o mesmo. Essas reações são ilustradas genericamente na Figura 2.10.

Respiração:



Síntese:

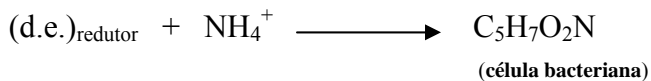


FIGURA 2.10 - Reações genéricas de respiração e síntese: (d.e.) doador de elétrons e (r.e.) receptor de elétrons

Usando esta relação, é possível calcular a energia da reação a partir dos princípios termodinâmicos, balanceando as meias-reações dos produtos e reagentes com base em um equivalente de elétrons. Um equivalente de elétrons corresponde a uma

quantidade de substância que libera um mol de elétrons durante a reação de oxidação. O número de equivalentes de elétrons em unidade de massa de célula pode ser determinado uma vez que se conheça o maior elemento de sua composição, por exemplo, a fórmula empírica típica para as células bacteriana é $C_5H_7O_2N$. Esta é uma representação razoável da proporção de carbono e nitrogênio para uma variedade de bactérias e do equivalente de elétrons por mol de carbono sintetizado.

O equivalente de elétrons é dado pela seguinte meia-reação:



Assim, um equivalente de elétrons de célula é igual a 1/20 de um mol empírico, ou 1/4 de um mol de carbono ou 1/20 de um mol de amônia sintetizada. O uso de um equivalente de elétrons, para McCarty, ajuda na simplificação dos cálculos.

A Tabela 2.5 contém uma lista de meias-reações de oxidação que são úteis para a construção de muitas reações mediadas por bactérias. Para construir uma equação estequiométrica geral, para reações mediadas por bactérias, necessita-se de três meias-reações: a do doador de elétrons (R_d), a do receptor de elétrons (R_r) e a da reação de síntese celular bacteriana (R_c), a qual pode ser a reação 1 ou a 2 da Tabela 2.5, dependendo da disponibilidade de nitrato ou amônia, para suprir a fonte de nitrogênio na célula. A reação geral pode ser obtida pela seguinte equação:

$$R = R_d - f_e R_r - f_s R_c \quad (2.11)$$

Onde a fração f_e representa uma parte do doador de elétrons que está acoplada com o receptor de elétrons (parte usada para a energia) e f_s representa uma parte do doador de elétrons que está acoplada com a formação da célula (parte sintetizada). A soma de f_e e f_s é igual a um.

TABELA 2.5 - Meias-reações de oxidação

MEIAS-REAÇÕES	$\Delta G^{\circ}(W)$ *
	kcal por elétron equivalente
Reação para a síntese celular bacteriana (R_c)^a	
Amônia como fonte de nitrogênio	
1. $1/20 C_3H_7O_2N + 9/20 H_2O = 1/5 CO_2 + 1/20 HCO_3^- + 1/20 NH_4^+ + H^+ + \bar{e}$	
Nitrato como fonte de nitrogênio	
2. $1/28 C_3H_7O_2N + 11/29 H_2O = 5/28 CO_2 + 1/25 NO_3^- + 28/29 H^+ + \bar{e}$	
Reação para os receptores de elétrons (R_r)^a	
Oxigênio	
3. $1/2 H_2O = 1/4 O_2 + H^+ + \bar{e}$	18,675
Nitrato	
4. $1/10 N_2 + 3/5 H_2O = 1/5 NO_3^- + 6/5 H^+ + \bar{e}$	17,128
Sulfato	
5. $1/16 H_2S + 1/16 HS^- + 1/2 H_2O = 1/8 SO_4^{2-} + 19/16 H^+ + \bar{e}$	-5,065
Dióxido de carbono (Fermentação do Metano)	
6. $1/8 CH_4 + 1/4 H_2O = 1/8 CO_2 + H^+ + \bar{e}$	-5,763
Reação para os doadores de elétrons (R_d)	
Doadores orgânicos (Reações heterotróficas) ^b	
Benzeno	
7. $1/30 C_6H_6 + 2/5 H_2O = 1/5 CO_2 + H^+ + \bar{e}$	-5,68
Tolueno	
8. $1/36 C_7H_8 + 7/18 H_2O = 7/36 CO_2 + H^+ + \bar{e}$	-5,59
Etilbenzeno	
9. $1/42 C_8H_{10} + 8/21 H_2O = 4/21 CO_2 + H^+ + \bar{e}$	-5,61
Xileno	
10. $1/42 C_8H_{10} + 8/21 H_2O = 4/21 CO_2 + H^+ + \bar{e}$	-5,55
Etanol ^a	
11. $1/12 C_2H_6O + 1/4 H_2O = 1/6 CO_2 + H^+ + \bar{e}$	-7,592
Piruvato	
12. $1/10 CH_3COCOO^- + 2/5 H_2O = 1/5 CO_2 + 1/10 HCO_3^- + H^+ + \bar{e}$	-8,545
Doador inorgânico (Reações autotróficas) ^a	
13. $Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$	-17,780

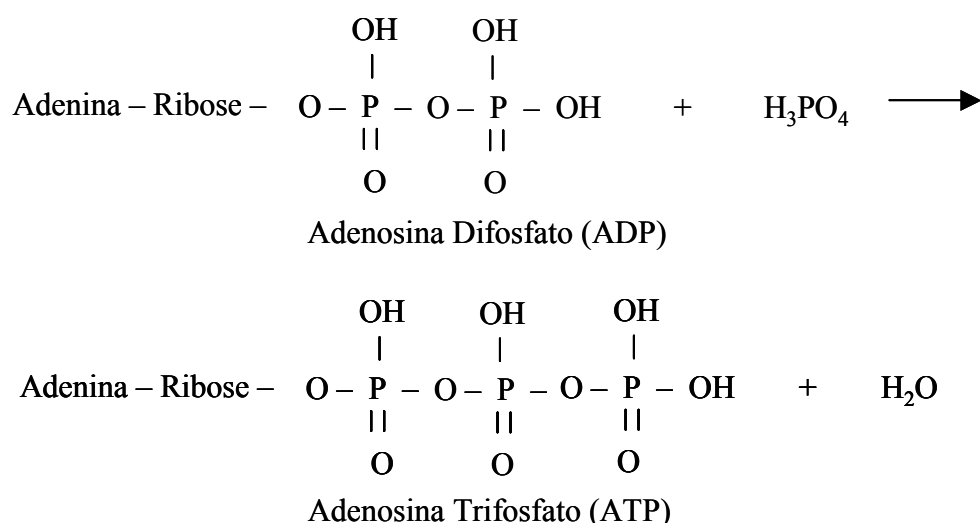
^a Fonte: McCARTY (1975).

^b Os valores de $\Delta G^{\circ}(W)$ para as meias-reações foram calculados a partir dos ΔG°_f de cada composto, os quais foram obtidos de DEAN, J.A (1985).

* Os reagentes e produtos em unidades de atividades exceto para o $[H^+] = 10^{-7}$.

- Energéticos e produção celular

Para relacionar a produção de bactérias com a produção de energia das reações mediadas por bactérias, foram desenvolvidos vários métodos no início do século XX, que, todavia, foram muito restritos e não puderam ser aplicados a todos os grupos de bactérias. McCarty (1975) apresentou uma relação entre a energia livre da reação e a produção máxima de célula, relação que pode ser aplicada tanto a bactérias heterotróficas quanto a autotróficas. A Figura 2.11 ilustra essa relação e mostra que a energia obtida na reação do doador de elétrons com o receptor de elétrons é transferida para a síntese e para a manutenção das células por uma série de reações enzimáticas, iniciadas com as enzimas *desidrogenases*, que retiram os elétrons e íons-hidrogênio do substrato reduzido os quais são transportados pelas coenzimas FADH_2 e NAD^+ para a síntese de adenosina trifosfato (ATP). Na seqüência da reação, o composto chave é o nucleotídeo adenosina difosfato (ADP) que usa a energia liberada da oxidação para formar uma ligação com o fosfato formando o nucleotídeo ATP (CAMPBELL, 1995).



(2.12)

O ATP então formado pode deslocar-se através da célula e doar sua energia para a síntese e a manutenção celular pela inversão da Equação (2.12). Em cada transferência ocorre uma certa perda de energia relacionada a uma transferência ineficiente de energia da reação bioquímica. Esta perda reduz a quantidade de energia disponível tanto para a síntese quanto para a manutenção celular e é definida como eficiência de transferência de energia (ε) cujo valor aproximado é de 0,6 (McCarty, 1969).

Quando o mesmo doador de elétrons é utilizado no processo de síntese (biomassa) e no processo de formação de energia, é possível definir a taxa A como o equivalente de elétrons do doador convertido em energia por equivalente de elétrons de célula sintetizada. Esta definição pode ser feita considerando-se que a energia de manutenção das células seja igual a zero. Para este caso, a perda de energia da síntese de um equivalente de elétrons de célula deve ser igual à mudança de energia da reação geral da síntese,

$$A\Delta Gr + \Delta G_s = \text{energia perdida} \quad (2.13)$$

onde A é o equivalente de elétrons de substrato convertido à energia por equivalente de elétrons de célula sintetizada, ΔGr é a energia livre por equivalente de elétrons do substrato convertido a energia, e ΔG_s é a transferência de energia livre necessária para a síntese de um equivalente de elétrons de célula. A energia perdida é igual à porção $(1 - \varepsilon)$ da energia do substrato que não é transferida pelo transportador de energia. Assim, a energia perdida é igual a $(1 - \varepsilon) A \Delta Gr$. Substituindo-se a Equação 2.13, tem-se que:

$$A = -\frac{\Delta G_s}{\varepsilon \Delta G_r} \quad (2.14)$$

A quantidade de energia necessária para a síntese (ΔG_s) depende do estado de energia da fonte de carbono usada para esta síntese. A energia necessária para converter

uma dada fonte de carbono dentro da célula consiste em três exigências maiores de energia. Primeiramente é necessário um transportador de energia para converter a fonte de carbono da célula para um composto intermediário (ΔG_p). McCarty usou, em seu modelo, o piruvato como o intermediário universal. A segunda exigência para a síntese é a energia necessária para converter a fonte de nitrogênio (amônia ou nitrato) dentro do material celular (ΔG_n), e a terceira é a energia necessária para converter o intermediário da fonte de carbono e amônia dentro do material celular (ΔG_c). Em resumo, a energia da síntese é dada por:

$$\Delta G_s = \frac{\Delta G_p}{\varepsilon^m} + \Delta G_c + \frac{\Delta G_n}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

A razão entre o equivalente de elétrons do substrato usado para a energia e o equivalente de elétrons de célula formada, A , é obtida pela combinação das Equações 2.14 e 2.15:

$$A = -\frac{\frac{\Delta G_p}{\varepsilon^m} + \Delta G_c + \frac{\Delta G_n}{\varepsilon}}{\varepsilon \Delta G_r}, \quad (2.16)$$

onde m é uma constante; para ΔG_p positivo m é igual a +1 e para ΔG_p negativo m é igual a -1.

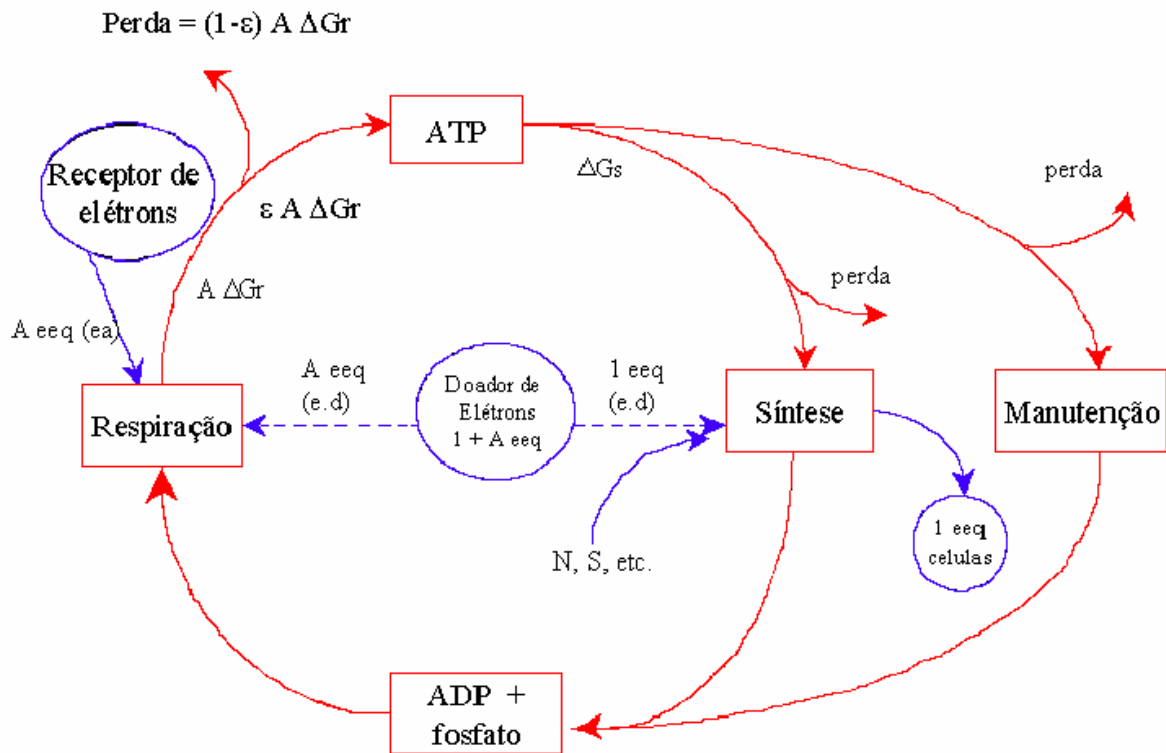


FIGURA 2.11 - Esquema do fluxo de energia e material na síntese e na respiração microbiana. O fluxo de energia está em vermelho e o fluxo material está em azul. Os fluxos são quantificados em termos de equivalentes de elétrons (eeq) das células sintetizadas.

Fonte: Adaptado de McCARTY (1975).

- Produção de biomassa

Para calcular a produção máxima de células, McCarty partiu da equação modificada de Monod:

$$\mu = Y k \frac{s}{k_s + s} - b, \quad (2.17)$$

onde μ é a taxa de crescimento bacteriano, Y é o coeficiente de produção celular, k é a taxa de utilização máxima de substrato, s é a concentração do substrato, b é a taxa de manutenção microbiana e k_s é o coeficiente de saturação que representa a concentração

de substrato para a qual a taxa de crescimento de microorganismo é a metade da taxa de crescimento máximo (McCARTY, 1972). Quando a concentração de substrato s é muito maior que a constante de crescimento do substrato k_s , a taxa de crescimento máximo específico, μ_m , ocorre, e a energia para a manutenção das células é igual a zero (indicando que toda a energia transferida é usada na síntese), então, a equação pode ser escrita como:

$$\mu_m = Y k - b . \quad (2.18)$$

Freqüentemente a grandeza de b é suficientemente pequena, então, na taxa de crescimento máximo específico, a influência de b torna-se insignificante. Neste caso:

$$\mu_m = Y k . \quad (2.19)$$

Na Equação 2.19, o coeficiente de produção celular Y é definido em gramas de bactéria sintetizada por mol de elétrons transferido para a energia; então a taxa máxima de substrato utilizado, k , pode ser definida em mol de elétrons transferidos para energia por gramas de bactérias por dia. Assim, a taxa máxima de substrato utilizado pode ser expressa em equivalentes e o coeficiente de produção celular pode ser calculado pela seguinte equação:

$$Y = \frac{c}{d(1+A)} , \quad (2.20)$$

onde c é o grama de célula formada por mol de elétrons de carbono sintetizado, que na equação 2.14 equivale a 113/20 ou 5,65g por mol de elétrons. O d é o grama de substrato utilizado por equivalente de elétrons da molécula e k é definido por:

$$k = k_m \left(\frac{1+A}{A} \right) d , \quad (2.21)$$

onde k_m é o equivalente elétron por grama de células formada por dia. O tempo de geração pode ser calculado utilizando a equação 2.22:

$$t = \frac{\ln(2)}{\mu_m} . \quad (2.22)$$

2.6 Tecnologias ativas de remediação

Atualmente, são várias as tecnologias existentes para remediar áreas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo, e todas apresentam vantagens e desvantagens. A tecnologia passiva (atenuação natural) age sem a intervenção do homem; nas ativas, há a necessidade de equipamentos e técnicas sofisticadas, e seus custos são, geralmente, muito mais altos.

Algumas tecnologias ativas têm sido usadas para remediar áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo, nas últimas duas décadas, dentre as quais podem ser citadas: biorremediação acelerada *in situ*, aspersão de ar e bioventilação. A biorremediação acelerada *in situ*, por exemplo, usa a água oxigenada distribuída na zona do aquífero afetada para acelerar a biodegradação localizada dos constituintes orgânicos (LEE, et al., 1987). O método empregado consiste na injeção de uma solução diluída de peróxido de hidrogênio, ou de oxigênio puro, ou de compostos que liberam oxigênio, como o óxido de magnésio. A introdução do composto oxigenado ou do oxigênio puro é feita através de poços ou trincheiras na zona saturada. A concentração de oxigênio é limitada, pois concentrações altas de oxigênio podem inibir a atividade dos microorganismos. Como a biorremediação acelerada *in situ* necessita da circulação da água subterrânea através da zona da fonte, a melhor execução é alcançada em aquíferos homogêneos com permeabilidade relativamente alta. Essas condições são encontradas em poucos locais.

Outra tecnologia muito utilizada é a aspersão de ar, que consiste em injetá-lo dentro da zona saturada, formando pequenos e contínuos canais de ar espargido do poço para o lençol freático (JOHNSON, et al., 1993). O oxigênio dissolvido é introduzido na zona contaminada, e os compostos orgânicos são removidos da água subterrânea através da volatilização. Entretanto, quando o ar é injetado abaixo de uma camada impermeável, a volatilização dos contaminantes para a zona saturada é prejudicada, podendo, assim, ocasionar um espalhamento maior dos contaminantes no aquífero (NORRIS et al., 1994). Por isso, a tecnologia de aspersão do ar é mais bem adaptada a aquíferos relativamente homogêneos.

Na bioventilação o ar ou o oxigênio é fornecido ao solo para estimular a biodegradação aeróbia dos contaminantes, com ou sem a adição de nutrientes (HINCHEE et al., 1994). O ar ou o oxigênio é injetado em solos contaminados na zona não saturada. O uso desta tecnologia iniciou em 1980, com ênfase particular na remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos. Seu grande sucesso está no uso do ar como transportador de oxigênio que é 1000 vezes mais eficiente do que a água (NORRIS et al. 1994). Uma das suas limitações é que todos os constituintes precisam estar presentes em concentrações que não sejam tóxicas à microflora. Informações detalhadas sobre diferentes tecnologias ativas de remediação podem ser encontradas no documento *Federal Remediation Technologies Roundtable* (www.frtr.gov/matrixz/section1/toc.html).

CAPÍTULO III

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Localização da área de estudo

A avaliação da atenuação natural de um derramamento de gasolina com etanol foi realizada em escala real. A área em estudo é conhecida como Fazenda Experimental Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. Está localizada no sul da ilha de Santa Catarina, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz, no município de Florianópolis. A área onde foi realizado o experimento possui 5.600m² em região plana com cotas que variam suavemente entre -0,10 e 0,50 metros em relação ao nível do mar (Anexo I).

A vista geral da área experimental é mostrada na Figura 3.1. Nesta área foram instalados quarenta e cinco poços para monitorar o deslocamento da pluma de contaminação de gasolina e do traçador brometo de potássio. Cada um desses poços possui de 4 a 5 pontos de monitoramento (pontos amostrais) em profundidades de 1; 2; 2,5; 3,5 e 4,5m em relação ao nível do terreno. A distribuição e a identificação dos poços são mostradas na Figura 3.2.



FIGURA 3.1 – Vista Geral da área experimental (Fazenda Experimental da Ressacada)

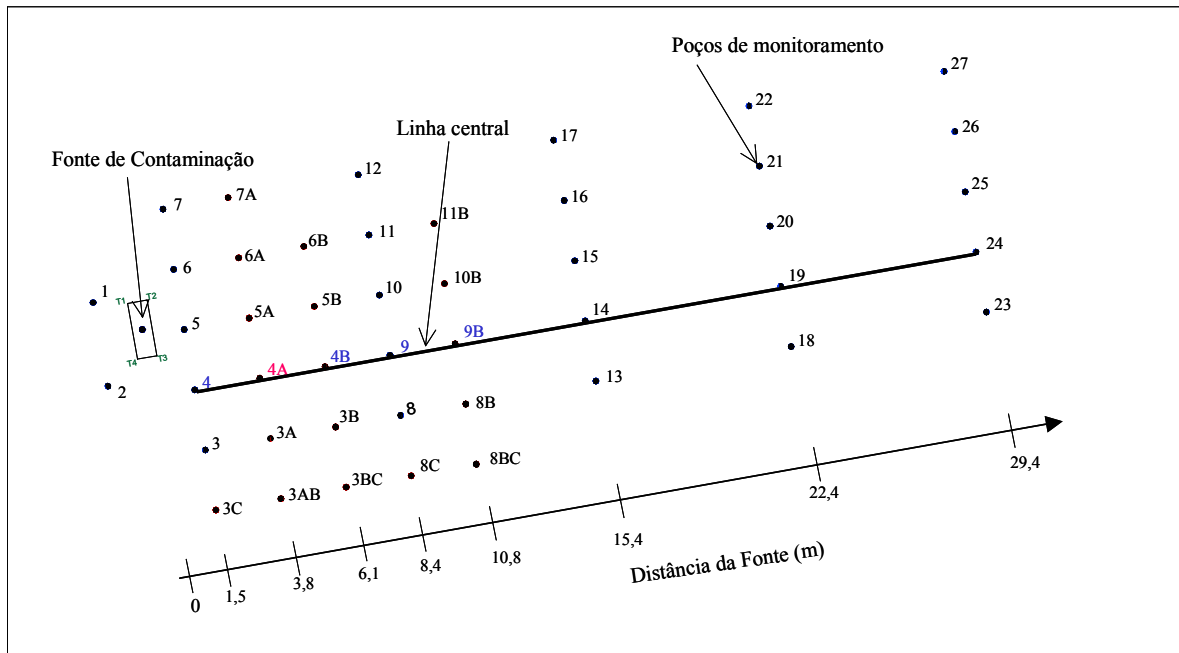


FIGURA 3.2 - Poços para o monitoramento da pluma de brometo, BTEX e etanol. Cada um desses poços possui de 4 a 5 pontos amostrais. Os poços em azul correspondem a linha central da pluma, o poço em vermelho (poço 4A) foi utilizado como referência no item 4.6.10.

3.1.1 Caracterização hidrogeológicas

Para determinação dos parâmetros hidrogeológicos da área experimental, foram realizados: levantamento topográfico planialtimétrico, ensaios de campo e de laboratório para caracterização física do solo e ensaios de permeabilidade *in situ* para determinação da condutividade hidráulica. Através de sondagem a percussão e análise granulométrica, o solo foi caracterizado, na camada da superfície, como areia marrom acinzentada e, na camada da subsuperfície, como areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila. Para a avaliação da condutividade hidráulica, foi realizado o ensaio de carga em níveis variados em três pontos da área de estudo, o que indicou uma condutividade hidráulica média de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s. (Esta avaliação foi realizada pela Geodésia, Estudos, Projetos e Assessoria Ltda.). A

porosidade efetiva (n_e) do solo saturado foi quantificada em 20%, análise realizada no Laboratório de Solos da Universidade Federal de Santa Catarina. SCHNEIDER (2001), através do monitoramento de três piezômetros multiníveis, alocados ao redor da área experimental, no período de junho de 1998 a outubro de 1999, determinou a variação nas direções do fluxo da água subterrânea, como mostra a Figura 3.3. Essas variações são provocadas pelas flutuações do nível piezométrico que alteram o gradiente hidráulico. O gradiente hidráulico médio no local é de 1,8% e a velocidade intersticial é de 2,8m/ano.

Os dados pluviométricos foram obtidos do Ajardinado Meteorológico do DPV (Destacamento e Proteção ao Vôo), localizado na Região do Aeroporto Hercílio Luz. Os dados diários foram coletados de outubro de 1998 a agosto de 2001. A Figura 3.4 mostra a precipitação diária e os períodos de amostragem. Pelos dados obtidos, observou-se que as maiores precipitações ocorridas na região em estudo coincidem com o primeiro, o terceiro e o sexto período de amostragem. A média da precipitação anual obtida nos últimos 10 anos foi de 1.859,5mm/ano, sendo que a precipitação anual obtida nos anos de 1998, 1999 e 2000 foi de: 1.932,3; 1.588,3 e 1.450,9mm/ano, respectivamente.

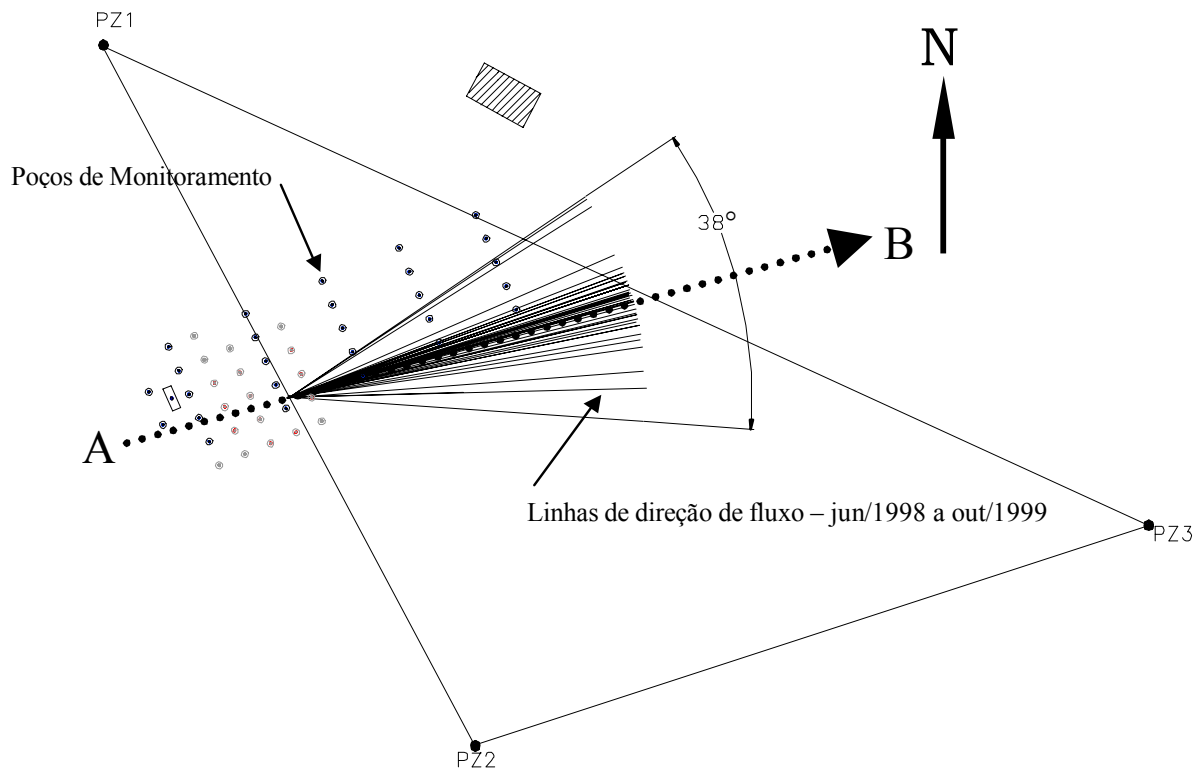


FIGURA 3.3 - Variações na direção do fluxo da água subterrânea no período de junho/1998 a outubro/1999

Fonte: SCHNEIDER, 2001

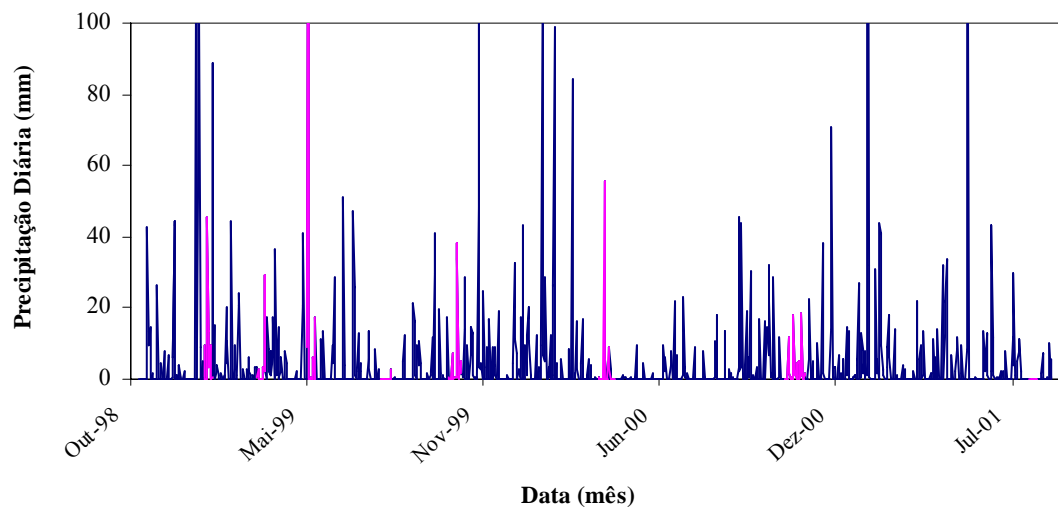


FIGURA 3.4 - Precipitação diária na Região da Ressacada – os picos em vermelho correspondem aos períodos de amostragem (Dados obtidos do Ajardinado Meteorológico do DPV)

3.1.2 Caracterização do solo e da água subterrânea

As caracterizações do solo e da água subterrâneas foram realizadas em diferentes pontos amostrais. No solo, foram determinados o teor de carbono orgânico e os nutrientes. É importante saber a quantidade de carbono orgânico no solo para calcular a sorção e o retardo dos contaminantes no aquífero; o conhecimento das concentrações de nutrientes no aquífero também é de extrema importância, pois os nutrientes são indispensáveis para o crescimento e o desenvolvimento dos microorganismos necessários para a biodegradação dos contaminantes. Na água subterrânea, foram determinados os parâmetros geoquímicos, cujas mudanças são muito importantes para documentar e avaliar quantitativamente a biodegradação na área em estudo. As amostras de solo e água subterrânea foram coletadas antes da contaminação.

As amostras de solo foram coletadas nas seguintes profundidades: 0,82; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 metros, para análise de carbono orgânico total e de nutrientes (cálcio, magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, enxofre, cobre e alumínio). As análises foram realizadas no laboratório físico-químico e biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Os resultados mostraram baixo conteúdo de carbono orgânico de 0,06% nos níveis de 2,5 a 3,5 m, e baixas concentrações de nutrientes. A Tabela 3.1 mostra os resultados das análises de solo para cálcio, magnésio, manganês, alumínio, potássio, ferro, cobre e enxofre. Os resultados completos e as metodologias empregadas nessas análises são mostrados no Anexo II.

As amostras da água subterrânea foram coletadas nas profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 e foram analisados: ferro (II), cloreto, nitrato, sulfato, fosfato, metano, pH, potencial de oxidação-redução e alcalinidade. Os parâmetros foram analisados no campo e no laboratório como mostrados nos itens 3.4 e 3.5.2. As variações iniciais dos parâmetros analisados em todos os pontos amostrais constam da Tabela 3.2.

TABELA 3.1 - Resultados dos nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada

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

TABELA 3.2 - Caracterização da água subterrânea antes da contaminação

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

3.2 Fonte da contaminação

A contaminação da área utilizada para avaliar a atenuação natural foi feita no dia 1º de dezembro de 1998, com 100 litros de gasolina comercial, adquirida em posto automotivo próximo da UFSC, e contendo 24% de etanol. Antes do derramamento da gasolina, foi adicionada, ao ambiente subterrâneo, uma solução contendo 1kg de brometo de potássio. O brometo, que não estava presente em concentração significativa na água subterrânea do local do experimento, foi utilizado como traçador, por ser

recalcitrante (não é biodegradado). O traçador permite indicar a direção do fluxo da água subterrânea e, também, mostrar qualitativamente que o processo principal da atenuação natural, a biorremediação, pode estar ocorrendo com os contaminantes na área em estudo. O derramamento foi feito a 35cm abaixo do nível do lençol freático.

3.3 Intervalo de amostragem

Para o monitoramento dos processos de atenuação natural da pluma de contaminação de gasolina e do traçador (brometo), foram coletadas amostras de água subterrânea de quarenta e cinco poços. Ao todo, foram realizadas oito campanhas de coleta nos meses de janeiro, março, maio, agosto e novembro de 1999; abril e novembro de 2000 e agosto de 2001, ou seja, em 50, 111, 167, 251, 328, 497, 708 e 974 dias após a contaminação.

3.4 Preparação para a amostragem

Todos os equipamentos utilizados na coleta de amostras foram montados, limpos e calibrados previamente em laboratório. São eles: analisador de água *Micropurge® Flow Cell*, modelo FC4000 e bomba peristáltica *Milan*, modelo 601 (FIGURA 3.5). O equipamento analítico foi calibrado de acordo com as especificações do fabricante e usado na determinação dos seguintes parâmetros da água subterrânea: temperatura, pH, condutividade, potencial de oxidação-redução e oxigênio dissolvido. Para a coleta de amostras com a bomba peristáltica, foram usadas diferentes mangueiras *Masterflex® Tygon* para cada poço de monitoramento. Este tipo de mangueira é ideal para a amostragem de água contaminada com gasolina, pois não reage com a mesma. A amostragem foi sempre realizada dos pontos de menor concentração para os de maior, evitando-se, assim, problemas de contaminação cruzada.



FIGURA 3.5 - Equipamentos utilizados no campo para a coleta das amostras

3.4.1 Coleta de amostras

Uma vez iniciado o processo de bombeamento, a água era transferida diretamente para dois tipos de frascos de coleta (2 frascos de 40mL para determinação de BTEX, etanol e metano, e 1 frasco de 200mL para as demais análises físico-químicas). A água era colocada cuidadosamente nos frascos para evitar a aeração das amostras (FIGURA 3.6). Para a preservação das amostras, os frascos eram acondicionados em uma caixa de isopor com temperatura em torno de 5°C, e conservados a pH < 2 (para as amostras de BTEX, etanol e metano).



FIGURA 3.6 – Coleta das amostras no campo

3.5 Análises químicas

3.5.1 BTEX, etanol e metano – solução-padrão

As soluções-padrão para o BTEX e o etanol foram preparadas segundo normas da Environmental Protection Agency (USA) EPA/8015^A – Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography (EPA, 1996). Os padrões utilizados foram: UST Modified Gasoline Range Organics da SUPELCO e o etanol da indústria MERCK, com 99,9% de pureza. As propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e do etanol são apresentadas na Tabela 3.3.

Para o metano, a solução-padrão foi preparada a partir de uma mistura-padrão de 65% de metano e 25% de dióxido de carbono. O gás-padrão foi borbulhado dentro de um recipiente contendo água ultrapura, até a obtenção do equilíbrio entre as duas fases: gasosa e aquosa. Conhecendo a pressão parcial e a constante de Henry, para o metano, foi possível calcular a concentração do metano na fase aquosa, através da lei de Henry, e representada em miligramas por litro de água (STUMM e MORGAN, 1981).

TABELA 3.3 - Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>p</i> -xileno	<i>m</i> -xileno	<i>o</i> -xileno	Etanol
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	136,2	138,0	139,3	144,4	78,5
Densidade a 25°C	0,8765	0,8669	0,867	0,8611	0,861	0,8802	0,79
Peso molecular	78,11	92,13	106,16	106,16	106,16	106,16	46,07
Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	1791	534,8	167 ^c	156	162 ^a	175	∞

Fonte: HOWARD, 1990

^a LYMAN, et al., 1992

3.5.2 Procedimentos analíticos

- Hidrocarbonetos monoaromáticos

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso da HP (modelo 5890 – série II) com Headspace AutoSampler HP – estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador Pentium II com o Software ChemStation, versão A.05.01. A Figura 3.7 apresenta o cromatograma de uma amostra analisada. O gás de arraste empregado foi o nitrogênio, com velocidade de $2,0\text{mL min}^{-1}$ em todas as análises. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida: HP 1 (metil siloxano) nº 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 250°C e 320°C , para o BTEX e o etanol, e a 190°C , para o metano. Para os BTEX foi usada temperatura programada de 70°C a 120°C a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e para o etanol e o metano as análises foram feitas em isoterma, à temperatura de 70°C e 40°C , respectivamente. O limite de detecção do CG utilizado nas condições de análise para os compostos BTEX, o etanol e o metano foram, respectivamente: $10\mu\text{g L}^{-1}$, 1mg L^{-1} e $1\mu\text{g L}^{-1}$.

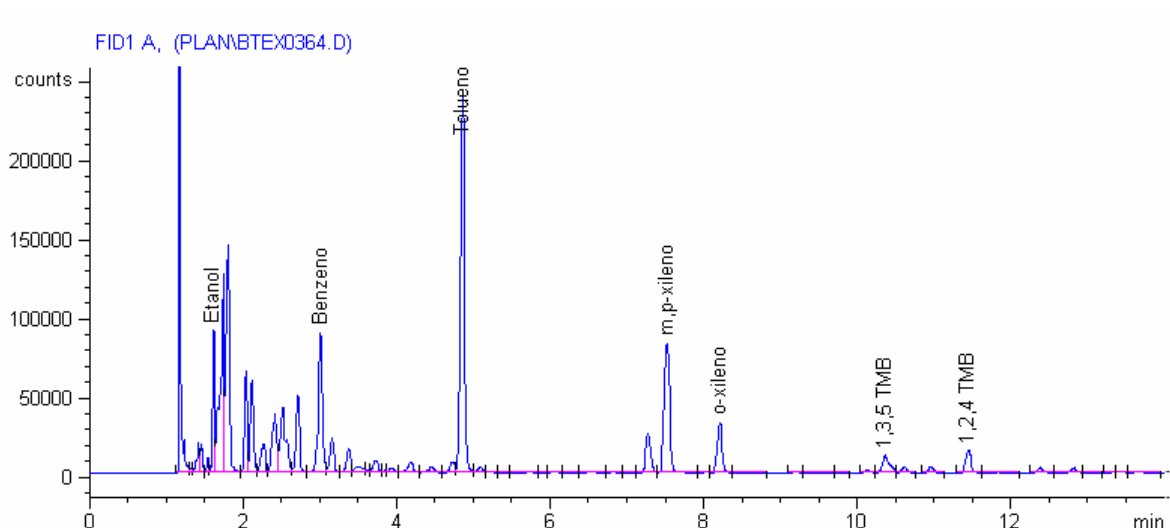


FIGURA 3.7 - Cromatograma da amostra de água subterrânea contaminada com gasolina. Os compostos analisados foram: etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno, o-xileno e os isômeros 1,3,5-TMB e 1,2,4-TMB (trimetil-benzeno)

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

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

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

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

Os resultados são apresentados na Tabela 3.4.

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

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

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

Os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-) foram analisados por cromatografia líquida, em cromatógrafo Dionex (modelo DX -120), equipado com detector de condutividade iônica, e coluna utilizada AS4A-SC. Os padrões utilizados foram todos da marca VETEC e o método empregado foi *chromatography with chemical suppression of eluent conductivity* – do Standard Methods (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). O limite mínimo de detecção foi de $8\mu\text{g L}^{-1}$ para o brometo e $1\mu\text{g L}^{-1}$ para os demais ânions. Como fases móveis foram utilizados o tetraborato de sódio e o carbonato e bicarbonato de sódio. As amostras foram avaliadas logo após a coleta, uma vez que o período de conservação do nitrato é inferior a 24 horas.

- Ferro (II) e sulfeto

As análises de ferro (II) e sulfeto foram conduzidas em espectrofotômetro HACH – DR/4000; seguindo método 3500-Fe D – método 1,10 fenantrolina para o ferro (II) e o 4500-S²-D – método colorimétrico azul de metileno para o sulfeto do Standard Method (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Os reagentes utilizados foram da HACH: para o ferro (II) (1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio, na proporção para

analisar 25mL de amostra) e para o sulfeto (reagente 1, que contém ácido sulfúrico, oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenodiamina e o reagente 2, uma solução de azul de metileno, todos na proporção correta para analisar 25mL da amostra). O limite mínimo de detecção foi de $8\mu\text{g L}^{-1}$ para o ferro (II) e $2\mu\text{g L}^{-1}$ para o sulfeto.

- Alcalinidade e acidez

O método titulométrico de acordo com o Standard Methods (APHA, 1992) foi utilizado na determinação da acidez e da alcalinidade – Métodos 2310B e 2320B. Os reagentes utilizados foram: NaOH 0,02M, padronizado com ácido sulfúrico 0,04M e, para a alcalinidade, o ácido sulfúrico 0,04M, padronizado com Na_2CO_3 0,05M. O NaOH e o Na_2CO_3 utilizados foram da empresa VETEC e o ácido sulfúrico da MERCK, todos com pureza acima de 99%. O pH-metro utilizado é da ORION, modelo – 9107BN, e a bureta digital é da Brinkmann. Os resultados foram apresentados em $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$.

3.6 Modelo matemático *Bioscreen*

A determinação do coeficiente de biodegradação do benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno, *o*-xileno e etanol dissolvidos na água subterrânea foi realizada através do modelo *Bioscreen*, versão 1.4, em português, adaptado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Os dados de entrada utilizados para cada simulação foram: hidrogeologia do aquífero, extensão da pluma para o cálculo da dispersividade, adsorção, coeficiente de biodegradação, dimensões da área modelada, tempo de simulação, dimensão da fonte, massa dos contaminantes na fonte e dados de campo para comparação. As massas solúveis de BTEX e de etanol na fonte foram calculadas com base na composição da gasolina pura, considerando a presença de 24% de etanol

(Tabela 3.5). A massa foi determinada multiplicando-se a densidade do composto pelo seu volume na gasolina, o que resultou na massa de cada composto adicionada à fonte. Os dados de concentrações dos compostos na fonte, utilizados como dados de entrada no modelo, foram as concentrações máximas dissolvidas de cada composto individual e obtidas nas análises realizadas desde a contaminação (dezembro de 1998) até o período da última amostragem (agosto de 2001) no poço mais próximo da fonte de contaminação (poço 4).

Antes das simulações serem efetuadas, foi necessário realizar a calibração do modelo para os seguintes parâmetros: velocidade do escoamento intersticial, dispersão tridimensional e fator de retardo. A calibração para o fluxo advectivo e dispersivo foi concluída quando a curva de concentração calculada pelo modelo foi ajustada com os dados de campo da concentração do traçador (brometo). O ajuste foi feito variando-se os dados da condutividade hidráulica e do comprimento da pluma. Como o etanol, o brometo e os BTEX não sofreram retardo, o fator de retardo utilizado foi igual a um. Depois de concluída a calibração do modelo, a biodegradação dos compostos BTEX e a do etanol foram simuladas, no período correspondente ao dia da contaminação até a última coleta de dados de campo. O coeficiente de biodegradação foi obtido variando-se o parâmetro de meia-vida do soluto até que a curva de decaimento gerada pelo modelo ficasse ajustada aos dados de campo.

TABELA 3.5 - Dados dos compostos BTEX e do etanol na gasolina comercial brasileira

Composto	^a Densidade (kg.m ⁻³)	*% na gasolina	*Volume do composto na gasolina (L)	Massa na fonte (kg)
Benzeno	876,5	0,590	0,4484	0,39
Tolueno	866,9	3,280	2,4928	2,16
Etilbenzeno	866,9	1,147	0,8717	0,76
<i>m,p</i> -xileno	861,1	4,576	3,4778	3,00
<i>o</i> -xileno	880,2	1,800	1,368	1,20
Etanol	792	24,000	24	19,01

* Fonte: FERNANDES (1997)

^a HOWARD, 1990.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos períodos de amostragem, para demonstrar a ocorrência da atenuação natural da gasolina comercial brasileira na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada. Os resultados das análises laboratoriais dos dados obtidos no campo são apresentados no Apêndice A (Tabelas I e II).

Para que se avalie a atenuação natural como uma tecnologia viável para recuperar a área contaminada com gasolina na Fazenda Experimental da Ressacada é necessário que se quantifique os processos que afetam a distribuição e o transporte de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno, *o*-xileno e etanol dissolvidos na água subterrânea. Esses processos incluem a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação. No processo advectivo, os contaminantes migram com o fluxo da água subterrânea, não causando a redução da massa ou a concentração dos BTEX e do etanol. Nos processos de dispersão e sorção, as concentrações dos BTEX e do etanol são reduzidas na água subterrânea, mas a massa total dos BTEX e do etanol não o é. No processo de biodegradação, os BTEX e o etanol são transformados na subsuperfície por populações microbianas nativas que fazem com que a massa e a concentração dos contaminantes sejam reduzidas. A biodegradação é o principal processo da atenuação natural porque é o único mecanismo que transforma os contaminantes em produtos inócuos à saúde humana.

As mudanças nas concentrações dos BTEX e do etanol durante a distribuição e o transporte na zona saturada podem ser representadas em balanços de massa que incluem

todos os processos acima citados (advecção, dispersão, sorção e biodegradação) em função do tempo e/ou do espaço. Esse balanço é re-apresentado matematicamente pela equação de DOMENICO e SCHWARTZ (1998), considerando que o fluxo no aquífero é unidimensional:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{R} \left[D \nabla^2 C - u \nabla C - \lambda C \right] \quad (4.1)$$

Aqui, C é a concentração de um contaminante dissolvido, t é o tempo, D é o tensor coeficiente de dispersão, u é a velocidade da água subterrânea, λ é o coeficiente de biodegradação, R fator de retardo, e ∇ é o operador derivativo $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ em um sistema cartesiano tridimensional.

A variação na concentração do contaminante com o tempo é uma função da propagação do montante em todas as direções (primeiro termo do lado direito da Equação 4.1 - dispersão), do montante que migra com o fluxo de massa (segundo termo - advecção), e do montante que é degradado (último termo no lado direito - termo declinante). O valor do coeficiente de dispersão é dependente escalar, e a variação em D que é associado com a escala dos experimentos ou distância percorrida de um contaminante são difíceis de determinar. Advecção é principalmente devido ao fluxo de massa do contaminante dissolvido. Sob condições naturais, especialmente em escala local, a água subterrânea flui em uma direção, que pode ser tomada como a direção x . Para o termo declinante, o coeficiente de decaimento (λ) consiste de processos tais como reações de oxidação-redução, adsorção, volatilização e biodegradação (Domenico and Schwartz., 1998).

A equação 4.1 assume que a degradação ocorre primeiramente na fase aquosa. Se a degradação também ocorrer da fase sorvida, o termo “ $-\lambda C$ ” deve aparecer fora dos

colchetes (ASTM, 1998). Muitos modelos são baseados em soluções para Equação 4.1 que incorpora diferentes condições iniciais e limites. Estas soluções comumente assumem que:

1. A concentração do contaminante no tempo zero é zero (isto é, $C(x,y,z,0) = 0$).
2. O aquífero é homogêneo e isotrópico, ou seja, K é constante.
3. O fluxo de água subterrânea no campo é uniforme, portanto, v_x é constante e $v_y = v_z = 0$.
4. A dispersão é Fickiana e a dispersividade longitudinal pode ser aproximada com uma dispersividade aparente constante ($D_x = \alpha_x v_x$).
5. Adsorção é um processo reversível no equilíbrio, representado por uma isoterma linear.
6. As cinéticas de biodegradação são de primeira ordem com respeito à concentração do contaminante.
7. O coeficiente da taxa de biodegradação, λ , é constante, que é uma hipótese muito influente.

A partir destas hipóteses, a solução analítica da equação diferencial (Equação 4.1) é dada por:

$$C = \left(\frac{C_o}{8} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt(1 + 4\lambda\alpha_x/v)^{1/2}}{2(\alpha_x vt)^{1/2}} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(y+Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(y-Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(z+Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(z-Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] \right\} \exp \left\{ \left(\frac{x}{2\alpha_x} \right) \left[1 - \left(1 + \frac{4\lambda\alpha_x}{v} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (4.2)$$

A solução para equação 4.1 é para um domínio infinito (não existe nenhum limite externo) com uma fonte retangular de dimensão $(0, Y, Z)$ (Domenico and Schwartz,

1998). Sob as mesmas hipóteses e mesma geometria da fonte, a solução em estado estacionário para Equação 4.1 é:

$$C = \left(\frac{C_o}{4} \right) \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(y+S_w/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(y-S_w/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{(z+S_d)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{(z-S_d)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] \right\} \exp \left\{ \left(\frac{x}{2\alpha_x} \right) \left[1 - \left(1 + \frac{4\lambda\alpha_x}{v_c} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (4.3)$$

Onde:

C = Concentração do contaminante

C_o = Concentração inicial do contaminante na origem

x = Distância da fonte

y = Afastamento transversal da linha central da fonte

z = Distância vertical da superfície da água subterrânea ao ponto de medida

S_w = Largura da fonte

S_d = Profundidade da fonte

α_x = Dispersividade longitudinal

α_y = Dispersividade transversal horizontal

α_z = Dispersividade transversal vertical

λ = Coeficiente de decaimento de primeira ordem específico do local

t = Tempo

v_c = Velocidade do contaminante na água subterrânea = u/R

u = velocidade da água subterrânea = $K i / \theta_e$

(K = condutividade hidráulica, i = gradiente hidráulico, θ_e = porosidade efetiva)

R = Fator de retardo = $1 + \rho_b K_d / \theta_T$

(ρ_b = densidade do aquífero, K_d = coeficiente de distribuição, θ_T = porosidade total)

erf = função erro

erfc = função erro complementar = $1 - \text{erf}$

Fazendo uma análise de sensibilidade da Equação 4.3 observa-se que os parâmetros que tem uma maior influência nas simulações são a taxa de biodegradação e a velocidade do contaminante. A taxa de biodegradação (λ) está sujeita a grandes variações no tempo e no espaço, podendo limitar a capacidade de simulação dos modelos que usam equações similares. Portanto, a equação 4.1 é utilizada para quantificar os processos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação que os contaminantes podem vir a sofrer durante a atenuação natural. Nas seções seguintes serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em relação aos processos que afetam a distribuição e o transporte dos compostos BTEX e do etanol na água subterrânea em estudo.

4.1 Determinação do fluxo advectivo e dispersivo na área experimental

A determinação dos fluxos advectivo e dispersivo foi realizada através de simulações feitas com o modelo de transporte e transformação *Bioscreen*. Foram usados, como dados de entrada no modelo (Figura 4.1), os dados hidrogeológicos (gradiente hidráulico, $i = 0,018\text{m/m}$ e a porosidade efetiva do solo, $n_e = 0,2$) e as concentrações do traçador brometo de potássio obtidos nos pontos amostrais da linha central da pluma. O brometo de potássio foi utilizado como traçador, para este estudo, por não estar presente neste aquífero antes da contaminação e por não sofrer processo de sorção ou biodegradação. O uso de um traçador conservativo é o melhor método para determinar a dispersão. Para obter a melhor curva no modelo, os dados da concentração de brometo foram ajustados variando-se a condutividade hidráulica e o comprimento da pluma (Figura 4.2). Os resultados obtidos a partir das simulações foram: velocidade

intersticial (v_x) de 2,8m/ano, condutividade hidráulica (k) igual a $1,0 \times 10^{-4}$ cm/s, dispersividade longitudinal (α_x) igual a 0,6m, dispersividade transversal (α_y) igual a 0,1m e dispersividade vertical (α_z) nula.

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

Brometo
 Ressaçada
 Run Name

Instruções para Entrada de Dados:
 1. Entre com o valor diretamente... ou
 2. Calcule pelo preenchimento das células cinzas abaixo. (Para restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* → Dado usado diretamente no modelo.
 Valor calculado pelo modelo.
 (Não entre com nenhum dado).

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 8 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 1,0 (-)
 ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 0 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 6,0E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 0,0E+0 (por ano)
 ou
 Meia-Vida do Sóluto t-1/2 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 30 (m)
 Largura de Área Modelada* 10,75 (m) W
 Tempo de Simulação* 3 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.* 1,5 (m)
 Regiões da Fonte:
 Largura* (m) Conc. (mg/L)*
 2 58,04
 0 0
 0 0
 0 0

Meia Vida da Fonte (ver Help):
 Reação Inst. 1a. Ordem 7 (ano)
 Massa Solúvel na fonte NAPL Solo 1 (Kg)

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO
 Concentração (mg/L) 44,0 26,3 15,0 2,6 1,7 1,5
 Distância da fonte (m) 0 3 6 9 12 15 18 21 24 27 30

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:
 CALCULAR LINHA CENTRAL Ver Saída de Dados
 CALCULAR PLUMA 2D Ver Saída de Dados

Ajuda
 Recalcular esta página
 Entrar com Exemplo de Entrada de Dados
 Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Fonte Plana Vertical: Observe a Pluma da seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Regiões 1, 2, e 3

A pluma vista por cima

Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

FIGURA 4.1 - Entrada de dados do modelo Bioscreen

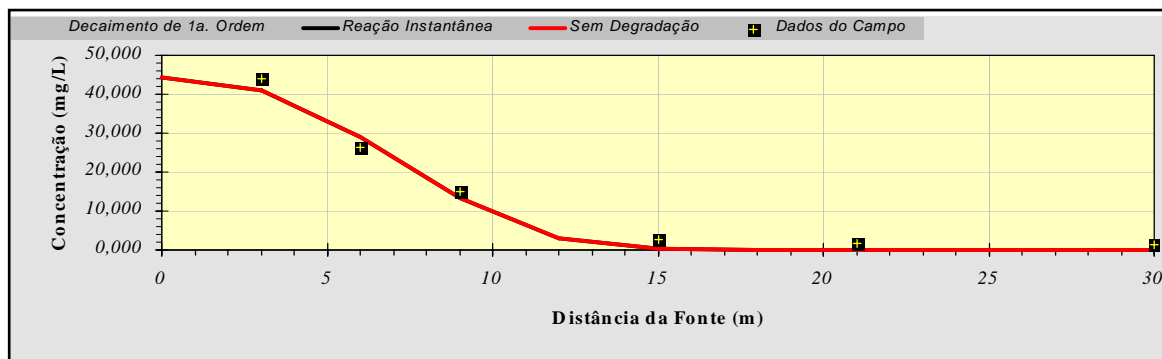


FIGURA 4.2 - Curva de decaimento de primeira ordem sem degradação ajustada aos dados do traçador brometo de potássio (KBr)

4.2 Determinação da sorção dos compostos BTEX

A sorção dos compostos BTEX no solo da Fazenda Experimental da Ressacada foi determinada através do coeficiente de retardo (R) pela Equação 2.5 em função dos seguintes dados: densidade do aquífero (ρ_b), porosidade efetiva (η_e) e coeficiente de distribuição (K_d), que é o produto da fração da matéria orgânica do solo (f_{oc}) pelo coeficiente de sorção (K_{oc}) (Equação 2.6). A fração de carbono orgânico no solo da Fazenda Experimental da Ressacada, determinada experimentalmente, foi de 0,06%, nas profundidades de 2,0 e 2,5 metros (Anexo II) e os K_{oc} utilizados foram os valores da Tabela 2.2. Os valores dos coeficientes de retardo calculados para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram de 1,3; 1,6; 1,8 e 1,7, respectivamente (Tabela 4.1). Com o baixo teor de carbono orgânico no solo da área experimental, obtiveram-se valores baixos para o retardo (R) dos compostos BTEX. Estes valores podem ser ainda menores na água subterrânea da área experimental, devido à presença do etanol, pois o etanol na água subterrânea pode reduzir a sorção dos hidrocarbonetos devido à redução da polaridade da fase aquosa (KIMBLE e CHIN, 1994). Os coeficientes de retardo dos hidrocarbonetos de petróleo em presença do etanol não foram determinados experimentalmente. Discussões mais detalhadas sobre a influência do etanol no retardo dos compostos BTEX estão além dos objetivos deste trabalho.

TABELA 4.1 - Valores dos coeficientes de distribuição e retardo calculados

Composto	Coeficiente de distribuição K_d (L/kg)	Coeficiente de retardo R
Benzeno	0,0353	1,3
Tolueno	0,0660	1,6
Etilbenzeno	0,0951	1,8
Xilenos	0,0774	1,7

4.3 Taxas de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol

A taxa de biodegradação dos compostos BTEX e do etanol foi simulada no modelo *Bioscreen*, após a calibração do modelo efetuada com o traçador (como descrito no item 4.1). O fator de retardo utilizado para o etanol foi $R = 1$, e para os BTEX foram os calculados a partir da fração de carbono orgânico (Tabela 4.1). As massas solúveis de cada composto BTEX e do etanol na fonte encontram-se na Tabela 3.5. Os demais dados de entrada do modelo são apresentados na Tabela 4.2.

A simulação da degradação dos compostos BTEX e do etanol foi realizada com o ajuste da curva de decaimento de primeira ordem, gerada pelo modelo, aos dados de campo, como mostra a Figura 4.3. Os coeficientes de biodegradação de campo λ , calculados pelo modelo, indicam que o tempo de meia-vida para o etanol, o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos foi de 0,25; 1,3; 1,2; 1,3 e 1,2ano, respectivamente (Tabela 4.3). Constatou-se, portanto, que o etanol é o composto que biodegradou mais rapidamente, seguido do tolueno e dos xilenos; e que o benzeno e etilbenzeno, cujo coeficiente de biodegradação obtido foi o mesmo, biodegradaram mais lentamente.

TABELA 4.2 - Dados de entrada do modelo *Bioscreen*

HIDROGEOLOGIA					
Velocidade intersticial v_x 2,8m/ano	Condutividade hidráulica K 1 x 10 ⁻⁴ cm/s		Gradiente hidráulica i 0,018m/m	Porosidade η 20%	
DISPERSÃO					
Dispersividade longitudinal α_x 0,6m		Dispersividade transversal α_y 0,1m		Dispersividade vertical α_z 0,0m	
GERAL					
Comprimento da área modelada 30,0m		Largura da área modelada 10,75m		Tempo de simulação 2,75 anos	
DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO^a					
Distância da fonte (m)	Benzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tolueno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etilbenzeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Xilenos Totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Etanol (mg L^{-1})
1,5	6.580	20.340	2.540	10.320	2.193,2
3,8	8.110	26.694	3.320	12.950	2.503,2
6,11	3.840	15.550	2.340	9.260	353,8
8,4	1.100	2.790	480	1.910	37,5
10,8	610	1.710	240	970	14,8
15,4	40	-	-	-	-
22,4	24	-	-	-	-
29,4	22	-	-	-	-

^a Os dados de campo foram medidos quando a pluma atingiu sua extensão máxima no aquífero, para os BTEX, 974 dias após a contaminação e para o etanol, 497 dias após a contaminação.

Comparando-se os resultados obtidos neste estudo com os de BORDEN et al. (1997), notaram-se algumas semelhanças. O estudo de Borden foi realizado num aquífero contaminado com gasolina e MTBE, em Sampson County, na Carolina do Norte, EUA. Pelas taxas de biodegradação determinadas para os BTEX, observou-se que o tolueno e o etilbenzeno degradaram mais rapidamente, seguidos dos xilenos e do benzeno. Os coeficientes de biodegradação foram determinados em três diferentes pontos da pluma: próximo à fonte, no meio da pluma e na extremidade oposta à fonte. A degradação maior foi próxima à fonte de contaminação, e a menor foi na extremidade oposta à fonte. O coeficiente de decaimento de 1ª ordem variou de 0,18 a 2,27ano⁻¹ para o tolueno, de 0,29 a 2,09ano⁻¹ para o etilbenzeno, de 0,432 a 1,26ano⁻¹ para o *m,p*-xileno, de 0,25 a 0,61ano⁻¹ para o *o*-xileno e de 0,22 a 0,50ano⁻¹ para o benzeno. Naquele aquífero, a velocidade do fluxo da água subterrânea foi de 12 m/ano.

Em um outro estudo de atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo, na Air Force Base em Utah, EUA, WIEDEMEIER et al. (1999), determinando as taxas de biodegradação, calculadas através do método do traçador conservativo (o trimetilbenzeno), obtiveram os seguintes resultados 10,22ano⁻¹ para o benzeno, 8,40ano⁻¹ para o tolueno, 3,29ano⁻¹ para o etilbenzeno e 2,19ano⁻¹ para os xilenos, com um fluxo da água subterrânea de aproximadamente 488m/ano.

A comparação das taxas de biodegradação não tem uma correlação evidente porque vários fatores influenciam essas taxas, como, por exemplo: a concentração dos contaminantes, o tipo de solo, a velocidade do fluxo da água subterrânea e também as condições geoquímicas. Portanto, as taxas de biodegradação dos BTEX são específicas para cada local. No entanto, os resultados aqui apresentados são inéditos para mistura de gasolina com etanol.

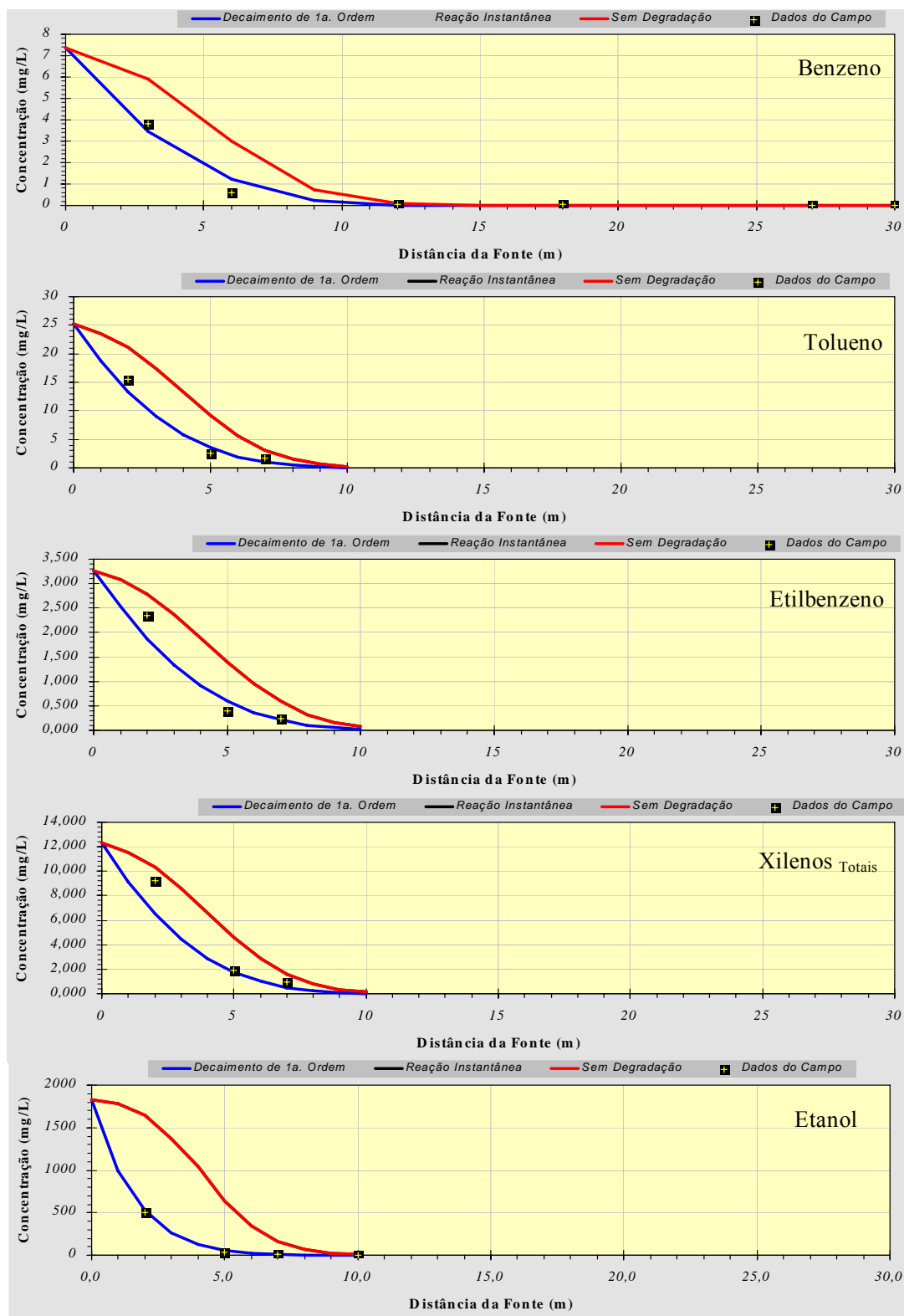


FIGURA 4.3 - Ajuste das curvas de decaimento de primeira ordem aos dados de campo.

A curva em azul corresponde o decaimento de primeira ordem com a biodegradação e em vermelho a curva de decaimento de primeira ordem sem a biodegradação

TABELA 4.3 - Coeficiente de biodegradação calculados através do Modelo *Bioscreen*.

Composto	Coef. de Biodegradação λ (ano ⁻¹)	Tempo de meia-vida (ano)
Etanol	2,77	0,25
Tolueno	0,58	1,2
Etilbenzeno	0,53	1,3
Benzeno	0,53	1,3
Xilenos totais	0,58	1,2

4.4 Modelo energético de biotransformação

Reações mediadas por microorganismos produzem energia para o crescimento celular e para a reprodução. A energia dessas reações pode ser quantificada através de considerações termodinâmicas. O modelo energético foi utilizado neste estudo com o intuito de mostrar a relação entre a energia livre das reações de oxidação dos BTEX e do etanol e a produção máxima de células obtida em cada processo de biodegradação. O Apêndice B mostra como foram realizados os cálculos de todos os parâmetros utilizando o benzeno como o doador de elétrons. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para todos os compostos BTEX e para o etanol, considerando-se cada receptor de elétrons utilizados.

No processo de oxidação dos BTEX e do etanol, pela redução dos receptores de elétrons (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} e CO_2), a energia produzida é transferida em duas etapas: na primeira etapa a energia liberada da reação de respiração é transferida para o transportador e, na segunda etapa, a energia é transferida do transportador para a reação da síntese ou manutenção das células. Na primeira etapa, a variação da energia livre da reação (ΔG_r) foi determinada para todas as reações de oxidação-redução dos BTEX e do etanol. As reações que liberam maior quantidade de energia livre (ΔG_r) são as reações de degradação aeróbia, de desnitrificação e de redução de ferro (III). No entanto, para as reações de redução de sulfato e dióxido de carbono, a energia livre liberada é muito

menor. Por isso a produção de células é maior quando os receptores de elétrons utilizados são o oxigênio, o nitrato e o ferro (III) (Tabela 4.4).

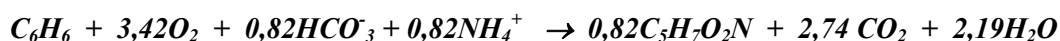
Para todos os receptores de elétrons utilizados, a taxa de crescimento máximo específico é maior para o etanol, o que explica a razão da preferência dos microorganismos em degradarem primeiro o etanol do que os BTEX. A estrutura molecular do etanol é uma cadeia aberta e pequena, e as reações de oxidação do etanol produzem uma liberação maior de energia livre; e por esse motivo é que há a preferência dos microorganismos em degradarem primeiramente o etanol. Como todos os seres vivos, os microorganismos não investem mais energia no sistema do que podem liberar. Por esta razão, os microorganismos facilitam a ocorrência das reações que liberam maior quantidade de energia. As maiores taxas de crescimento máximo específico são obtidas quando o oxigênio é utilizado como receptor de elétrons para oxidar os BTEX e o etanol. Para os BTEX, os valores obtidos para as taxas de crescimento são muito semelhantes. No entanto, para o etanol, o valor é muito maior, aproximadamente 45% maior do que o do benzeno, que foi o composto, dentre os BTEX, que teve a maior taxa de crescimento máximo específico na presença do oxigênio (Tabela 4.4).

As menores taxas de crescimento máximo específico (μ_m), calculadas para os BTEX e para o etanol, são obtidas quando o sulfato ou o dióxido de carbono são utilizados como receptores de elétrons. As taxas de crescimento máximo específico são menores devido à baixa transferência de energia que ocorre durante as reações. Como as taxas de crescimento são baixas, as produções de células são também menores quando o receptor de elétrons utilizado for o sulfato ou o dióxido de carbono. Mesmo assim, a taxa de crescimento máximo específico do etanol é muito maior (em torno de 1.300%) que a do tolueno, por exemplo, quando o dióxido de carbono é utilizado como receptor.

Analisando-se os resultados obtidos com o modelo energético, observou-se que tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias, a taxa de crescimento máximo específico é maior para o etanol do que para os BTEX. Dentre os BTEX, a taxa de crescimento máximo específico é maior para o benzeno quando os receptores de elétrons utilizados são respectivamente, O_2 , NO_3^- , Fe (III) e SO_4^{2-} . No entanto, as diferenças em relação aos TEX não são tão significantes quanto a obtida para o etanol em relação ao benzeno. Como, por exemplo, a taxa de crescimento máximo específico obtida através do modelo energético para o benzeno é de $0,281h^{-1}$ e para o tolueno foi $0,276h^{-1}$, quando o oxigênio é utilizado como receptor de elétrons da reação. Neste caso, a diferença na taxa de crescimento do benzeno para o tolueno é inferior a 2%. No entanto, quando o receptor de elétrons utilizado é o dióxido de carbono (condições metanogênicas), esta diferença é de 100% menor para o benzeno. Estes cálculos indicam que a biodegradação anaeróbia do benzeno é semelhante ou levemente mais rápida do que a dos compostos TEX nos processos de desnitrificação, redução de sulfato e redução de ferro (III), mas, em condições metanogênicas os TEX são degradados mais rapidamente do que o benzeno.

O tempo de geração celular necessário para os BTEX e o etanol refere-se ao tempo em que a metade da concentração desses compostos utilizados é convertida na produção de células. Nota-se que o tempo de geração é bem menor para o etanol do que para os compostos BTEX. Em condição aeróbia, são necessárias 2,14h para o etanol produzir a mesma quantidade de células que é produzida pelo benzeno em 2,5h. O tempo de geração foi calculado para mostrar que, na metanogênese, o benzeno levou o dobro do tempo para produzir a metade da quantidade de células que foram produzidas nos TEX.

Esse modelo sugere, termodinamicamente, que os processos de biodegradação do etanol ocorrem primeiro do que os dos compostos BTEX. Através desse modelo pode-se, também, quantificar a massa de composto degradado por unidade de massa de receptor de elétrons consumido nas reações metabolizadas por microorganismos. As reações de oxidação-redução dos compostos BTEX e do etanol com a produção de massa, construídas pelo modelo energético de McCarty, são mostradas na Tabela 4.5 a 4.9. A partir da estequiometria das reações, foram calculadas as frações de massa para cada composto e receptor de elétrons utilizados. Exemplificando, para o benzeno, o cálculo estequiométrico da biodegradação via respiração aeróbia é dado por:



Portanto, 3,42mols de oxigênio são requeridos para metabolizar 1mol de benzeno.

Baseando-se na massa, a razão entre o oxigênio e o benzeno é expressa por:

$$\begin{array}{l} \text{Pesos moleculares: Benzeno} \quad 6(12) + 6(1) = 78g \text{ mol}^{-1} \\ \text{Oxigênio} \quad 3,42(32) = 109,44g \text{ mol}^{-1} \end{array}$$

$$\text{Razão de massa entre o oxigênio e benzeno } 109,44:78 = 1,40:1$$

Desse modo, 1,40mg de oxigênio são requeridos para metabolizar por completo 1mg de benzeno. Os cálculos feitos para os demais compostos e receptores de elétrons são semelhantes.

A fração de massa obtida nos cálculos acima pode ser usada para determinar a produção de células para um dado substrato e receptor de elétrons. Por exemplo, para o benzeno e para o etanol, as frações de massa desses compostos degradados por mol de oxigênio consumido foram de 0,71mg (Tabela 4.5) e 1,34mg (Tabela 4.9), respectivamente. Essa fração de massa produz para o benzeno 0,84mg de células e para o etanol 1,23mg de células (Tabela 4.10), o que comprova que a produção de células é

muito maior para o etanol do que para os compostos BTEX em todos os processos de respiração aeróbia e anaeróbia. Tais resultados são mais um indicativo de que o etanol pode ser biodegradado mais rapidamente do que os compostos BTEX no ambiente subterrâneo, devido ao favorecimento termodinâmico, gerando um crescimento maior dos microorganismos.

TABELA 4.4 - Taxa de crescimento máximo específico e a produção de biomassa prevista para o crescimento no benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e etanol, usando o modelo energético de McCarty

Receptor de elétrons	Substrato	Peso equivalente (g/eq)	ΔG_r (Kcal/eq)	A	Y (g-célula/g-substrato)	μ_{max} (h^{-1})	Tempo de geração (h)
oxigênio	Benzeno	2,60	- 24,36	0,839	1,180	0,281	2,5
	Tolueno	2,56	- 24,27	0,853	1,191	0,276	2,5
	Etilbenzeno	2,53	- 24,29	0,850	1,208	0,277	2,5
	Xilenos	2,53	- 24,23	0,859	1,202	0,274	2,5
	Etanol	3,84	- 26,27	0,576	0,934	0,407	1,7
Sulfato	Benzeno	2,60	- 0,595	34,36	0,0614	0,0069	100
	Tolueno	2,56	- 0,505	40,979	0,0529	0,006	116
	Etilbenzeno	2,53	- 0,525	39,312	0,055	0,006	116
	Xilenos	2,53	- 0,465	44,743	0,049	0,005	139
	Etanol	3,84	- 2,507	6,036	0,209	0,039	18
Nitrato	Benzeno	2,60	- 22,808	0,896	1,145	0,263	2,6
	Tolueno	2,56	- 22,718	0,911	1,155	0,259	2,7
	Etilbenzeno	2,53	- 22,738	0,908	1,172	0,259	2,7
	Xilenos	2,53	- 22,678	0,917	1,166	0,257	2,7
	Etanol	3,84	- 24,72	0,612	0,913	0,384	1,8
Ferro III	Benzeno	2,60	- 23,46	0,871	1,160	0,27	2,6
	Tolueno	2,56	- 23,37	0,886	1,171	0,266	2,6
	Etilbenzeno	2,53	- 23,39	0,882	1,188	0,267	2,6
	Xilenos	2,53	- 23,33	0,892	1,181	0,267	2,6
	Etanol	3,84	- 25,372	0,596	0,922	0,395	1,8
Dióxido de carbono	Benzeno	2,60	0,083	246,32	0,009	0,001	693
	Tolueno	2,56	0,173	119,62	0,018	0,002	347
	Etilbenzeno	2,53	0,153	134,895	0,016	0,002	347
	Xilenos	2,53	0,153	97,68	0,023	0,002	347
	Etanol	3,84	-1,829	8,274	0,159	0,028	25

TABELA 4.5 - Reações de oxidação-redução do benzeno

Reações de oxidação-redução do benzeno com a produção de massa celular	ΔG_r° (kcal/ēeq)	Razão de massa entre os receptores de elétrons e o benzeno	Razão de massa entre os subprodutos metabólicos e o benzeno	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de receptores de elétrons utilizados	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de subprodutos metabólicos produzidos
$C_6H_6 + 3,42O_2 + 0,82HCO_3^- + 0,82NH_4^+ \rightarrow 0,82C_5H_7O_2N + 2,74CO_2 + 2,19H_2O$ Oxidação do benzeno / respiração aeróbia	-24,36	1,40:1	--	0,71	--
$C_6H_6 + 2,84NO_3^- + 0,79HCO_3^- + 0,79NH_4^+ + 2,84H^+ \rightarrow 0,79C_5H_7O_2N + 1,42N_2 + 2,84CO_2 + 16,42H_2O$ Oxidação do benzeno / desnitrificação	-22,808	2,25:1	--	0,44	--
$C_6H_6 + 13,99Fe^{3+} + 0,81HCO_3^- + 0,81NH_4^+ + 4,74H_2O \rightarrow 0,81C_5H_7O_2N + 13,99H^+ + 13,99Fe^{2+} + 2,77CO_2$ Oxidação do benzeno / redução de ferro	-23,46	-	10,17:1	-	0,10
$C_6H_6 + 3,65SO_4^{2-} + 0,04HCO_3^- + 0,04NH_4^+ + 5,47H^+ \rightarrow 0,04C_5H_7O_2N + 1,82H_2S + 1,82HS^- + 5,84CO_2 + 2,96H_2O$ Oxidação do benzeno / redução de sulfato	-0,595	4,49:1	--	0,22	--
$C_6H_6 + 0,01HCO_3^- + 0,01NH_4^+ + 3,99H_2O \rightarrow 0,01C_5H_7O_2N + 3,74CH_4 + 5,98CO_2$ Oxidação do benzeno / metanogênese	0,083	--	0,77:1	--	1,30

TABELA 4.6 - Reações de oxidação-redução do tolueno

Reações de oxidação-redução do tolueno com a produção de massa celular	ΔG_r° (kcal/ēeq)	Razão de massa entre os receptores de elétrons e o tolueno	Razão de massa entre os subprodutos metabólicos e o tolueno	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de receptores de elétrons utilizados	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de subprodutos metabólicos produzidos
$C_7H_8 + 4,15O_2 + 0,97HCO_3^- + 0,97NH_4^+ \rightarrow 0,97C_5H_7O_2N + 3,12CO_2 + 3,04H_2O$ Oxidação do tolueno / respiração aeróbia	-24,27	1,44:1	--	0,69	--
$C_7H_8 + 3,49NO_3^- + 0,96HCO_3^- + 0,96NH_4^+ + 3,49H^+ \rightarrow 0,96C_5H_7O_2N + 1,75N_2 + 3,29CO_2 + 20,59H_2O$ Oxidação do tolueno / desnitrificação	-22,718	2,35:1	--	0,43	--
$C_7H_8 + 17,22Fe^{3+} + 0,97HCO_3^- + 0,97NH_4^+ + 5,51H_2O \rightarrow 0,97C_5H_7O_2N + 17,22H^+ + 17,22Fe^{2+} + 3,24CO_2$ Oxidação do tolueno / redução de ferro	-23,37	-	10,61:1	-	0,10
$C_7H_8 + 4,47SO_4^{2-} + 0,04HCO_3^- + 0,04NH_4^+ + 6,70H^+ \rightarrow 0,04C_5H_7O_2N + 2,23H_2S + 2,23HS^- + 6,95CO_2 + 4,03H_2O$ Oxidação do tolueno / redução de sulfato	- 0,505	4,66:1	--	0,21	--
$C_7H_8 + 0,01HCO_3^- + 0,01NH_4^+ + 5,03H_2O \rightarrow 0,01C_5H_7O_2N + 4,54CH_4 + 7,06CO_2$ Oxidação do tolueno / metanogênese	0,173	--	0,79:1	--	1,27

TABELA 4.7 - Reações de oxidação-redução do etilbenzeno

Reações de oxidação-redução do etilbenzeno com a produção de massa celular	ΔG_r° (kcal/ēeq)	Razão de massa entre os receptores de elétrons e o etilbenzeno	Razão de massa entre os subprodutos metabólicos e o etilbenzeno	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de receptores de elétrons utilizados	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de subprodutos metabólicos produzidos
$C_8H_{10} + 4,82O_2 + 1,34HCO_3^- + 1,34NH_4^+ \rightarrow 1,34 C_5H_7O_2N + 3,46 CO_2 + 3,87H_2O$ Oxidação do etilbenzeno / respiração aeróbia	-24,29	1,45:1	--	0,69	--
$C_8H_{10} + 4,00NO_3^- + 1,10HCO_3^- + 1,10NH_4^+ + 4,00H^+ \rightarrow 1,10C_5H_7O_2N + 2,00N_2 + 3,60CO_2 + 23,89H_2O$ Oxidação do etilbenzeno / desnitrificação	-22,738	2,34:1	--	0,43	--
$C_8H_{10} + 19,70Fe^{3+} + 1,12HCO_3^- + 1,12NH_4^+ + 5,96H_2O \rightarrow 1,12C_5H_7O_2N + 19,70H^+ + 19,70Fe^{2+} + 3,54CO_2$ Oxidação do etilbenzeno / redução de ferro	-23,39	-	10,55:1	-	0,09
$C_8H_{10} + 5,12SO_4^{2-} + 0,05HCO_3^- + 0,05NH_4^+ + 10,20H^+ \rightarrow 0,05C_5H_7O_2N + 2,56H_2S + 2,56HS^- + 7,79CO_2 + 4,95H_2O$ Oxidação do etilbenzeno / redução de sulfato	- 0,525	4,63:1	--	0,22	--
$C_8H_{10} + 0,01HCO_3^- + 0,01NH_4^+ + 5,44H_2O \rightarrow 0,01C_5H_7O_2N + 5,21CH_4 + 7,94CO_2$ Oxidação do etilbenzeno / metanogênese	0,153	--	0,79:1	--	1,27

TABELA 4.8 - Reações de oxidação-redução dos xilenos

Reações de oxidação-redução dos xilenos com a produção de massa celular	ΔG_r° (kcal/ēeq)	Razão de massa entre os receptores de elétrons e os xilenos	Razão de massa entre os subprodutos metabólicos e os xilenos	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de receptores de elétrons utilizados	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de subprodutos metabólicos produzidos
$C_8H_{10} + 4,85O_2 + 1,13HCO_3^- + 1,13NH_4^+ \rightarrow 1,13 C_5H_7O_2N + 3,48CO_2 + 3,93H_2O$ Oxidação dos xilenos / respiração aeróbia	-24,23	1,46:1	--	0,68	--
$C_8H_{10} + 4,02NO_3^- + 1,10HCO_3^- + 1,10NH_4^+ + 4,02H^+ \rightarrow 1,10C_5H_7O_2N + 2,01N_2 + 3,62CO_2 + 23,98H_2O$ Oxidação dos xilenos / desnitrificação	-22,678	2,35:1	--	0,43	--
$C_8H_{10} + 19,91Fe^{3+} + 1,10HCO_3^- + 1,10NH_4^+ + 6,06H_2O \rightarrow 1,10C_5H_7O_2N + 19,91H^+ + 19,91Fe^{2+} + 3,58CO_2$ Oxidação dos xilenos / redução de ferro	-23,33	-	10,65:1	-	0,09
$C_8H_{10} + 5,13SO_4^{2-} + 0,05HCO_3^- + 0,05NH_4^+ + 7,70H^+ \rightarrow 0,05C_5H_7O_2N + 2,57H_2S + 2,57HS^- + 7,82CO_2 + 4,97H_2O$ Oxidação dos xilenos / redução de sulfato	-0,465	4,63:1	--	0,22	--
$C_8H_{10} + 0,02HCO_3^- + 0,02NH_4^+ + 5,42H_2O \rightarrow 0,02C_5H_7O_2N + 5,20CH_4 + 7,92CO_2$ Oxidação dos xilenos / metanogênese	0,153	--	0,78:1	--	1,28

TABELA 4.9 - Reações de oxidação-redução do etanol

Reações de oxidação-redução do etanol com a produção de massa celular	ΔG_r° (kcal/ēeq)	Razão de massa entre os receptores de elétrons e o etanol	Razão de massa entre os subprodutos metabólicos e o etanol	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de receptores de elétrons utilizados	(Fração de massa) Massa do composto degradado por unidade de massa de subprodutos metabólicos produzidos
$C_2H_6O + 1,10O_2 + 0,38HCO_3^- + 0,38NH_4^+ \rightarrow 0,38C_5H_7O_2N + 0,48CO_2 + 2,62H_2O$ Oxidação do etanol / respiração aeróbia	-26,27	0,76:1	--	1,32	--
$C_2H_6O + 0,91NO_3^- + 0,37HCO_3^- + 0,37NH_4^+ + 0,91H^+ \rightarrow 0,37C_5H_7O_2N + 0,46N_2 + 0,51CO_2 + 7,19H_2O$ Oxidação do etanol / desnitrificação	-24,72	1,22:1	--	0,82	--
$C_2H_6O + 4,48Fe^{3+} + 0,38HCO_3^- + 0,38NH_4^+ \rightarrow 0,38C_5H_7O_2N + 4,48H^+ + 0,39H_2O + 4,48Fe^{2+} + 0,50CO_2$ Oxidação do etanol / redução de ferro	-25,372	-	5,53:1	-	0,18
$C_2H_6O + 1,29SO_4^{2-} + 0,09HCO_3^- + 0,09NH_4^+ + 1,93H^+ \rightarrow 0,09C_5H_7O_2N + 0,06H_2S + 0,06HS^- + 1,66CO_2 + 2,92H_2O$ Oxidação do etanol / redução de sulfato	-2,507	2,69:1	--	0,37	--
$C_2H_6O + 0,06HCO_3^- + 0,06NH_4^+ \rightarrow 0,06C_5H_7O_2N + 1,34CH_4 + 1,74CO_2 + 0,26H_2O$ Oxidação do etanol / metanogênese	-1,829	--	0,47:1	--	2,13

TABELA 4.10 - Produção de células para o benzeno e para o etanol por mol de receptores de elétrons utilizados

Receptores de elétrons	Produção de células (Y) para o Benzeno (mg)	Produção de células (Y) para o Etanol (mg)
Oxigênio	0,838	1,233
Nitrato	0,504	0,749
Sulfato	0,014	0,077
Ferro (III)	0,116	0,166
Dióxido de carbono	0,012	0,339

4.5 Distribuição dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol na pluma

Para apresentar a distribuição dos hidrocarbonetos de petróleo e etanol foram construídos mapas das concentrações dos contaminantes em função do tempo. Os dados de concentração dos contaminantes foram obtidos em cada um dos 8 monitoramentos realizados. As linhas apresentadas nos mapas caracterizam contornos de mesma concentração, mostrando a variação da concentração dos contaminantes no tempo e no espaço. Esses mapas representam graficamente o desaparecimento dos contaminantes principais, que é o primeiro indicador do processo de atenuação natural. Além disso, permitem a interpretação dos dados na distribuição, no transporte relativo e na degradação dos BTEX e do etanol na subsuperfície. Os mapas de distribuição longitudinal e transversal dos compostos BTEX e do etanol foram elaborados com os dados de maior concentração, obtidos em cada poço nos níveis de 2,0 a 2,5 metros de profundidade, em relação aos oito monitoramentos (janeiro, março, maio, agosto, novembro de 1999; abril, novembro de 2000 e agosto de 2001). Os gráficos de migrações verticais foram feitos com os dados obtidos dos poços que formam a linha central da pluma (poços 4, 4A, 4B, 9 e 9B) (Figura 3.2), nos períodos em que a pluma

atingiu sua máxima extensão, para os BTEX em agosto de 2001 e para o etanol em abril de 2000.

4.5.1 Distribuição horizontal

A distribuição do brometo, do etanol e dos BTEX na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada foi medida em todos os monitoramentos e é mostrada nas Figuras 4.4 a 4.10. A distribuição dos BTEX e do brometo aumentou ao longo do tempo. O comprimento máximo das plumas foi obtido no último monitoramento, em agosto de 2001, ou seja, 974 dias após a contaminação. Para o etanol, o comprimento máximo da pluma foi observado em abril de 2000, ou seja, 497 dias após a contaminação. A extensão máxima da pluma de brometo, BTEX e etanol dissolvidos na água subterrânea, na direção longitudinal e transversal à fonte de contaminação, foi de aproximadamente 30,0 e 10,0 metros para o brometo e para os BTEX; e de aproximadamente 13,0 e 10,0 metros para o etanol.

A distribuição do traçador brometo na água subterrânea da Ressacada, em todos os períodos de amostragem, revela um deslocamento contínuo da pluma (Figura 4.4). Isso já era esperado, pois o brometo não é biodegradável e não adsorve na matriz do solo. A distribuição do traçador, neste estudo, é utilizada para se comparar a extensão da migração dos BTEX e do etanol, compostos que sofrem os efeitos de biodegradação e sorção.

As concentrações de etanol nos poços próximos à fonte de contaminação foram aumentando ao longo do tempo, como mostra a Figura 4.5. Em agosto de 1999, 251 dias após a contaminação, o etanol foi encontrado apenas nos poços próximos à fonte de contaminação, e a concentração medida foi muito alta em relação aos períodos anteriores de amostragem. É importante salientar que, nesse mesmo período, foi constatado que a precipitação na área em estudo foi a menor de todos os períodos de

amostragem (Figura 3.4). Como a velocidade intersticial da água subterrânea é muito baixa (2,8m/ano) e não havendo a recarga do aquífero, conseqüentemente a dissolução do etanol na fonte foi muito lenta atingindo somente os poços próximos da fonte de contaminação.

Após 497 dias do início da contaminação, a pluma de etanol atingiu sua máxima extensão, aproximadamente 13 metros, e a maior concentração de etanol medida foi de 2.503mg L⁻¹ no poço 4A, aproximadamente a 4,0 metros da fonte de contaminação. Nesse mesmo período, as concentrações de etanol medidas nos poços próximos da fonte foram menores, o que indicava que a massa de etanol já estava se esgotando na fonte. Após 708 dias da contaminação, a maior concentração de etanol medida foi de 1.336mg L⁻¹ no poço 3A, e as concentrações medidas em todos os demais pontos amostrais revelaram que a pluma estava diminuindo. Após 974 dias da contaminação, o etanol não foi mais detectado em nenhum ponto de amostragem. Dessa forma, todo o etanol existente na área foi completamente degradado no período de 33 meses após a contaminação.

A degradação completa do etanol nesse período comprova a preferência dos microorganismos na degradação do etanol em relação aos compostos BTEX e também confirma os resultados obtidos através do modelo energético, onde a maior taxa de crescimento máximo específico dos microorganismos e a maior produção de células ocorreu em presença do etanol. Ressalte-se, entretanto, que a degradação do etanol no aquífero pode ser um fator negativo para as áreas contaminadas com gasolina misturada com etanol, ainda que os compostos BTEX sejam mais tóxicos do que o etanol. Ocorre que, com o favorecimento da biodegradação do etanol, é bem provável que os BTEX não estão sendo biodegradados, ou o estão sendo mais lentamente. Na biodegradação do etanol há um consumo maior dos receptores de elétrons e dos nutrientes do aquífero e

também uma proliferação muito maior de microorganismos. Portanto, tais fatores implicam, portanto, uma distribuição maior dos compostos BTEX no aquífero e um aumento do comprimento das plumas dos hidrocarbonetos monoaromáticos, principalmente do benzeno.

As Figuras 4.6 a 4.10 mostram os mapas de iguais concentrações para os compostos BTEX individuais nos oito monitoramentos feitos. Durante todas as avaliações, a pluma de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno aumentaram ao longo do tempo. Nas duas primeiras avaliações feitas, 50 e 111 dias após a contaminação, respectivamente, observou-se que as concentrações medidas dos compostos BTEX aumentaram nos poços próximos à fonte de contaminação. Na terceira avaliação, após 167 dias, as concentrações medidas de BTEX nos mesmos pontos de amostragem diminuíram. Essa diminuição na concentração é decorrente da maior diluição dos compostos BTEX, causada provavelmente pelo aumento na precipitação, em relação aos períodos anteriores de amostragem. O mesmo efeito ocorreu na sexta avaliação feita 497 dias após a contaminação. No terceiro e no sexto período de amostragem, a precipitação foi maior e, em consequência, os valores medidos de BTEX também foram menores. A Figura 3.4 mostra os dados de precipitação diária medidos na Fazenda Experimental da Ressacada.

As maiores concentrações de BTEX totais medidas na área experimental da Ressacada foram de 43,4mg L⁻¹ no poço 5 próximo à fonte, 708 dias após a contaminação, e de 50,98mg L⁻¹ no poço 4A, 974 dias após a contaminação. Esses resultados são similares aos obtidos em outros estudos. WIEDEMEIER et al. (1999), em um estudo realizado na área de estocagem de combustível, na Base da Força Aérea, no Arizona, observaram que a concentração máxima de BTEX dissolvido medida foi de 63,1mg L⁻¹, na região próxima ao derramamento de combustível. BORDEN et al.,

(1995) detectaram a concentração máxima de 25,6mg L⁻¹ de BTEX dissolvido na região próxima da fonte de contaminação. Este dado foi obtido quatro anos após a identificação do derramamento de dois tanques de armazenamento subterrâneo de combustível, na Carolina do Norte. KAO et al., (2001), em uma pesquisa de biorremediação natural realizada em uma área contaminada com gasolina, observaram que a concentração máxima de BTEX dissolvido na água subterrânea foi de 33,6mg L⁻¹, em Wangran, na Carolina do Norte. CLINE et al. (1991) mostraram em seus estudos que a concentração dos compostos aromáticos da gasolina dissolvidos na fase aquosa pode variar mais do que uma ordem de grandeza, e que esta variação ocorre devido às diferenças na composição da gasolina. No referido estudo, os pesquisadores analisaram a concentração aquosa dos compostos BTEX em 31 amostras de diferentes gasolinas e observaram que as concentrações aquosas dos BTEX variaram de 41,8 a 353,3mg L⁻¹, resultados que refletem a faixa de concentração saturada e em equilíbrio que pode ser encontrada em águas subterrâneas contaminadas com gasolina.

Conhecendo-se a composição da gasolina, num derramamento no ambiente subterrâneo, é possível calcular a concentração em equilíbrio dos compostos BTEX na água subterrânea através da 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). Aplicando-se a Lei de Raoult aos dados da gasolina utilizada no presente estudo, verifica-se que a concentração máxima aquosa dos compostos BTEX que pode ser encontrada na água subterrânea da área experimental é de 41,83mg L⁻¹ (Tabela 4.11). Esse valor é igual à máxima concentração de BTEX total medida no poço 4, 708 dias após a contaminação. Maiores concentrações do que essa calculada pela Lei de Raoult foram obtidas 974 dias após a contaminação nos poços 4A e 5, nos quais as concentrações medidas foram de

50,98 e 47,76mg L⁻¹. Essas concentrações podem ter sido decorrentes da emulsificação do LNAPL (líquido de fase não aquosa leve), pois com o tempo de exposição da fonte e a velocidade do fluxo da água subterrânea, o LNAPL já pode ter se deslocado os 4 metros de distância da fonte, onde se encontra o poço 4A.

A massa percentual de BTEX na gasolina brasileira é de aproximadamente 11,4% (FERNANDES, 1997), cujas frações são de: 4,58; 3,28; 1,8; 1,15 e 0,59% para o *m,p*-xileno, tolueno, *o*-xileno, etilbenzeno e benzeno, respectivamente. Como a concentração aquosa desses compostos é proporcional à fração molar de cada composto na gasolina e da solubilidade do composto em água, as maiores concentrações aquosas na água subterrânea seriam, portanto, para o tolueno seguido do benzeno, *m,p*-xileno, *o*-xileno e etilbenzeno. Esses resultados condizem com os dados analisados no poço 4, 708 dias após a contaminação (Tabela 4.11).

O benzeno foi o composto que atingiu a extensão máxima de migração em relação aos demais compostos BTEX e isso ocorreu por várias razões: a) o benzeno biodegrada mais lentamente (mais recalcitrante) em condições metanogênicas (ver Tabela 4.4) do que os demais compostos do grupo BTEX; b) o benzeno sofre menor sorção na matriz do solo; e c) a falta de receptores de elétrons disponíveis no aquífero para a biodegradação do benzeno devido à exaustão dos receptores de elétrons ocorrida durante os processos de biodegradação do etanol.

A extensão máxima da pluma de benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno e *o*-xileno foi obtida durante o período analisado, 974 dias após a contaminação, como mostradas nas Figuras 4.6 a 4.10. Para os TEX, a extensão foi de aproximadamente 13 metros e para o benzeno foi de aproximadamente 30 metros de comprimento na direção longitudinal da fonte de contaminação.

TABELA 4.11 - Concentrações de BTEX calculadas e observadas

Composto	Fração molar X_i (%)	Solubilidade em água S_i^w (mg L^{-1})	Concentrações calculadas a partir da Lei de Raoult ^(a) (mg L^{-1})	Concentrações medidas na água subterrânea ^(b) (mg L^{-1})
Benzeno	0,59	1780	10,50	11,4
Tolueno	3,28	537	17,61	21,7
etilbenzeno	1,147	167	1,92	1,6
<i>m,p</i> -xileno	4,576	198	9,06	3,4
<i>o</i> -xileno	1,8	152	2,74	3,3
BTEX Total	11,393	-	41,83	41,4

^(a) $C_w^i = S^i X_g^i$, onde C_w^i é a concentração em equilíbrio do componente *i* na fase aquosa, S^i é a solubilidade do componente puro *i* na água e x_g^i é a fração molar do componente *i* na gasolina (SIENKO, et al., 1961). Os valores de x_g^i foram obtidos de FERNANDES, 1997.

^(b) Concentrações máximas de BTEX medidas. Estes dados foram obtidos no poço 4, 708 dias após a contaminação.

Durante o transporte dos contaminantes, a partir da fonte até a extremidade da pluma oposta a fonte de contaminação, a concentração de tolueno, *o*-xileno, *m,p*-xileno e etilbenzeno diminuíram rapidamente. Essa diminuição ocorreu devido aos processos de advecção, de dispersão e de biodegradação. A concentração de benzeno também diminuiu ao longo da pluma, mas essa diminuição ocorreu a uma distância muito maior do que a observada para os compostos TEX. Uma explicação para isso é a preferência dos microorganismos da subsuperfície por biodegradar o tolueno, os isômeros xilenos e o etilbenzeno sobre o benzeno, fato que foi também observado em alguns estudos feitos em áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo (CHAPELLE et al., 1996; BORDEN, et al. 1997; REINHARD et al., 1997; KAO, et al., 2000).

A presença do etanol contribuiu muito para o aumento da pluma dos BTEX, principalmente para a pluma do benzeno. Conforme mencionado anteriormente, em todas as avaliações feitas na área em estudo observou-se que a pluma de benzeno foi maior e, na última avaliação, a pluma de benzeno praticamente dobrou de tamanho em relação aos TEX (Figura 4.11). Como o etanol não adsorve no solo, a pluma de benzeno estará sempre atrás da pluma de etanol (até a pluma do etanol se estabilizar) e, assim, o consumo dos receptores de elétrons é maior devido ao fato do etanol estar sempre à frente da pluma de benzeno.

Os principais parâmetros que afetaram o aumento da pluma de benzeno foram o consumo dos receptores de elétrons durante os processos de biodegradação do etanol; a formação de condições anaeróbias devido à alta concentração de etanol no aquífero, com a conseqüente redução do coeficiente de biodegradação (mostrado no item 4.3); e o menor retardo do benzeno no ambiente subterrâneo, que é o composto dos BTEX que sofre menor sorção no solo (ver item 4.2).

Em estudos realizados no laboratório, em microcosmo com etanol e BTEX, constatou-se que, quando a concentração de etanol estava acima de 360mg L^{-1} , foi observada uma fase *lag*, em que os compostos BTEX estavam sendo degradados lentamente, e que a preferência na degradação ocorreu para os xilenos e o tolueno em detrimento ao benzeno. Nesse mesmo estudo, foi constatado que, após a diminuição da degradação do etanol, o benzeno teve sua taxa de degradação aumentada (BENETTI, 1999). Se esta fase *lag* observada no estudo em microcosmo ocorresse no ambiente subterrâneo, causaria um aumento no comprimento da pluma de BTEX.

A taxa de degradação dos compostos BTEX na presença e na ausência do etanol é explicada na Figura 4.12. Sem a presença de etanol, os compostos BTEX são degradados de acordo com uma determinada taxa (λ) que depende das características do local contaminado. Na presença de etanol, em função da sua degradação preferencial, os compostos BTEX não degradam enquanto o etanol não desaparecer completamente. Dessa forma, a diminuição da concentração dos compostos BTEX ocorrerá somente por diluição e dispersão até o completo desaparecimento do etanol. Após o que, então, é ativada a degradação dos compostos BTEX. Assim, o aumento do comprimento da pluma de BTEX pela presença do etanol será acrescido da pluma de etanol.

Comparando-se o comprimento das plumas de benzeno e dos TEX na área experimental, observou-se que o comprimento máximo da pluma de benzeno foi de

aproximadamente 30 metros e o comprimento máximo da pluma de TEX foi de aproximadamente 13 metros (valores foram medidos 974 dias após a contaminação). A diferença no comprimento dessas plumas é aproximadamente igual ao comprimento máximo da pluma de etanol, que foi de 13 metros, medida 497 dias após a contaminação. A partir desses resultados, pode-se concluir que a presença do etanol no aquífero interferiu no comprimento da pluma de BTEX, e esta interferência foi muito mais pronunciada para o benzeno, cujo aumento no comprimento da pluma foi proporcional ao comprimento da pluma de etanol.

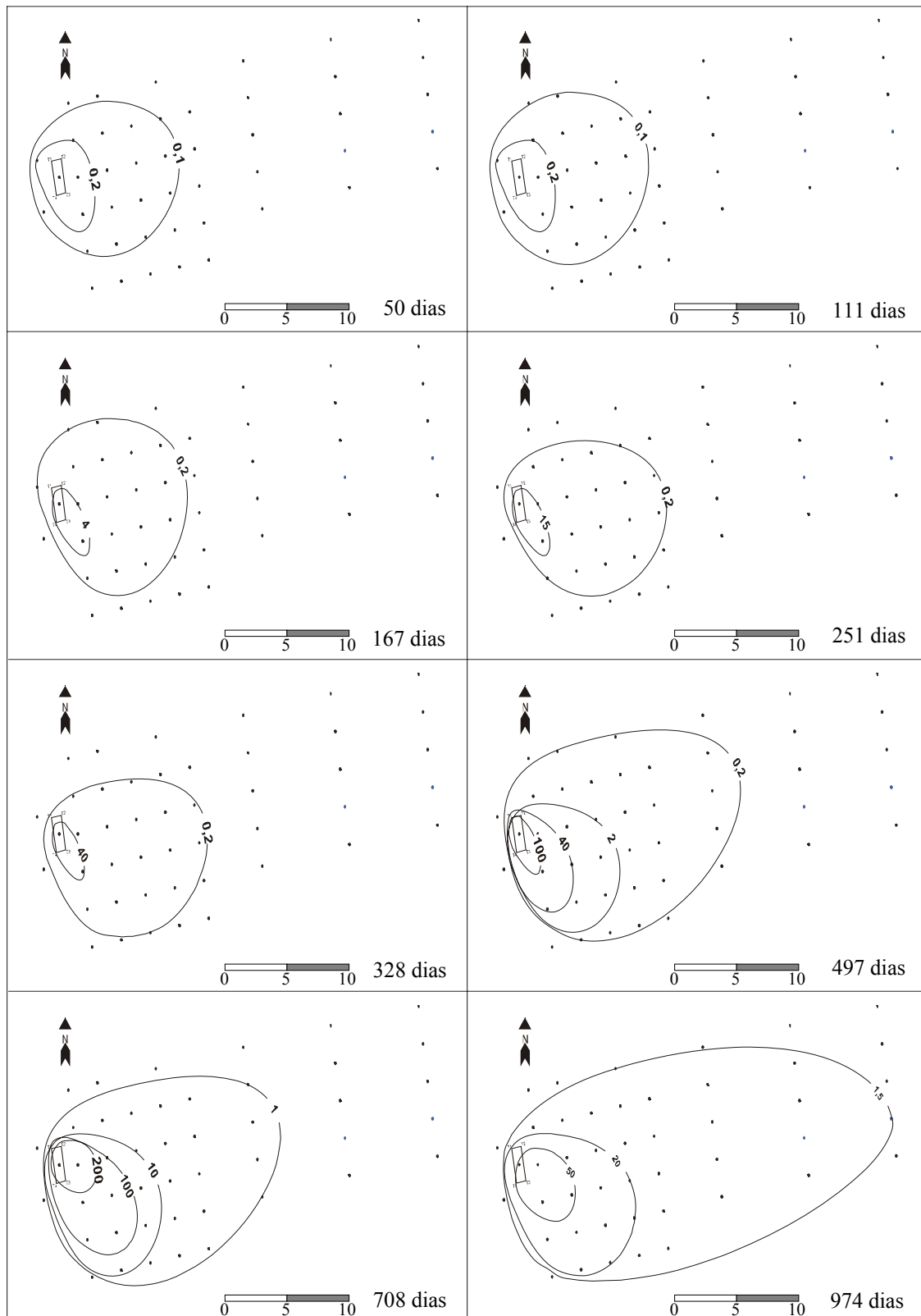


FIGURA 4.4 - Mapa de concentração de brometo de potássio dissolvido na água subterrânea em mg L^{-1}

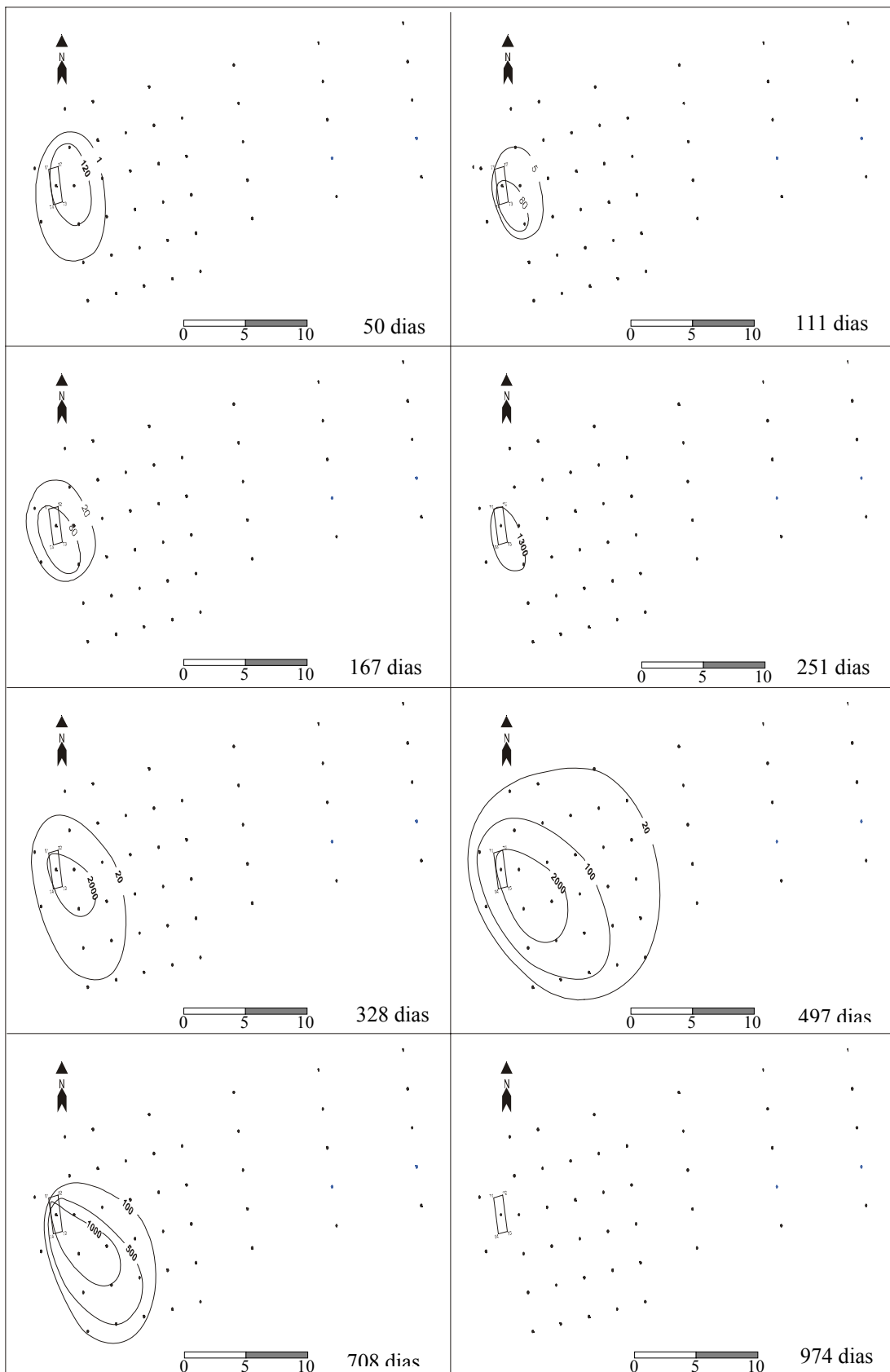


FIGURA 4.5 - Mapa de concentração de etanol dissolvido na água subterrânea em mg L⁻¹

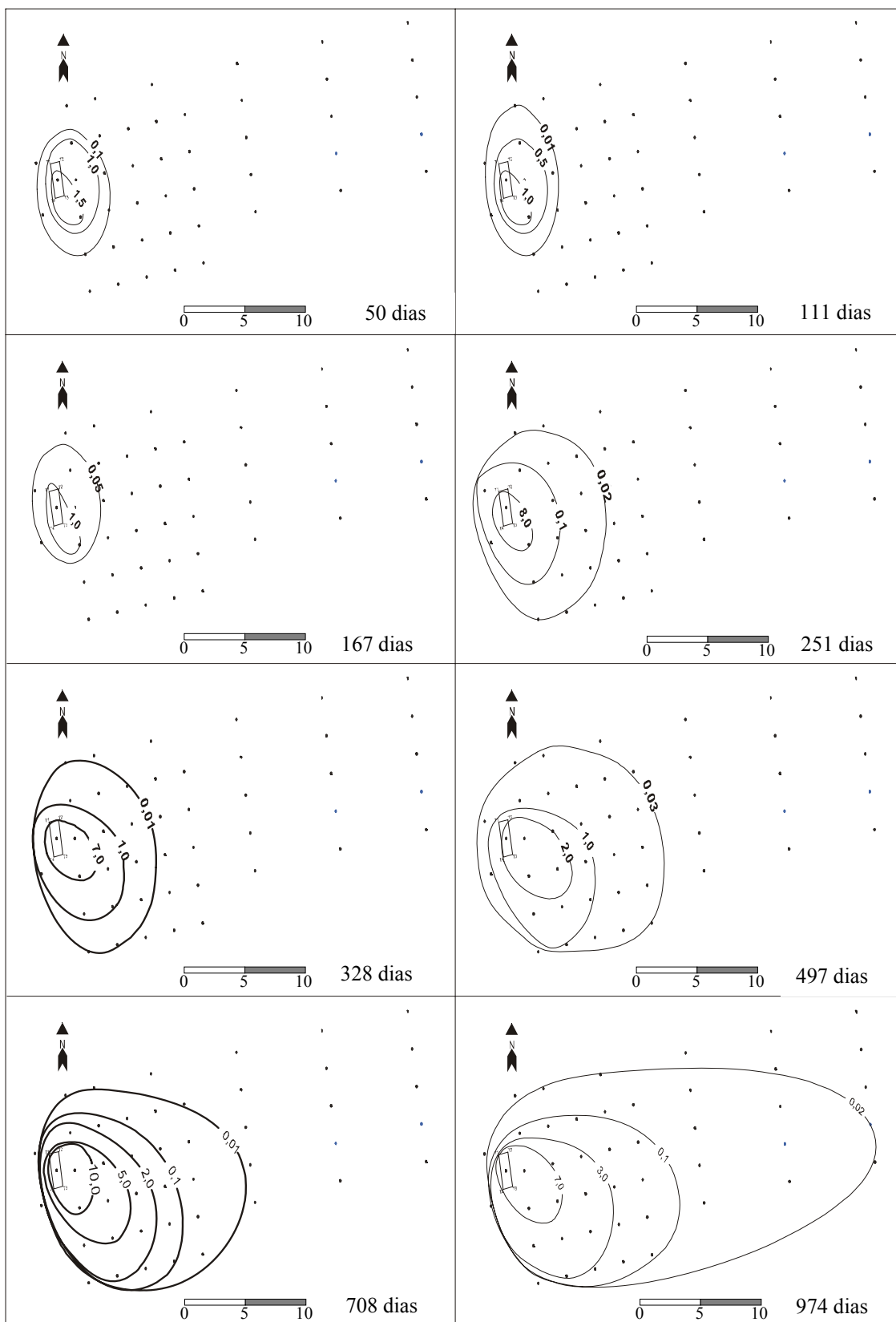


FIGURA 4.6 - Mapa de concentração de benzeno dissolvido na água subterrânea em mg L^{-1}

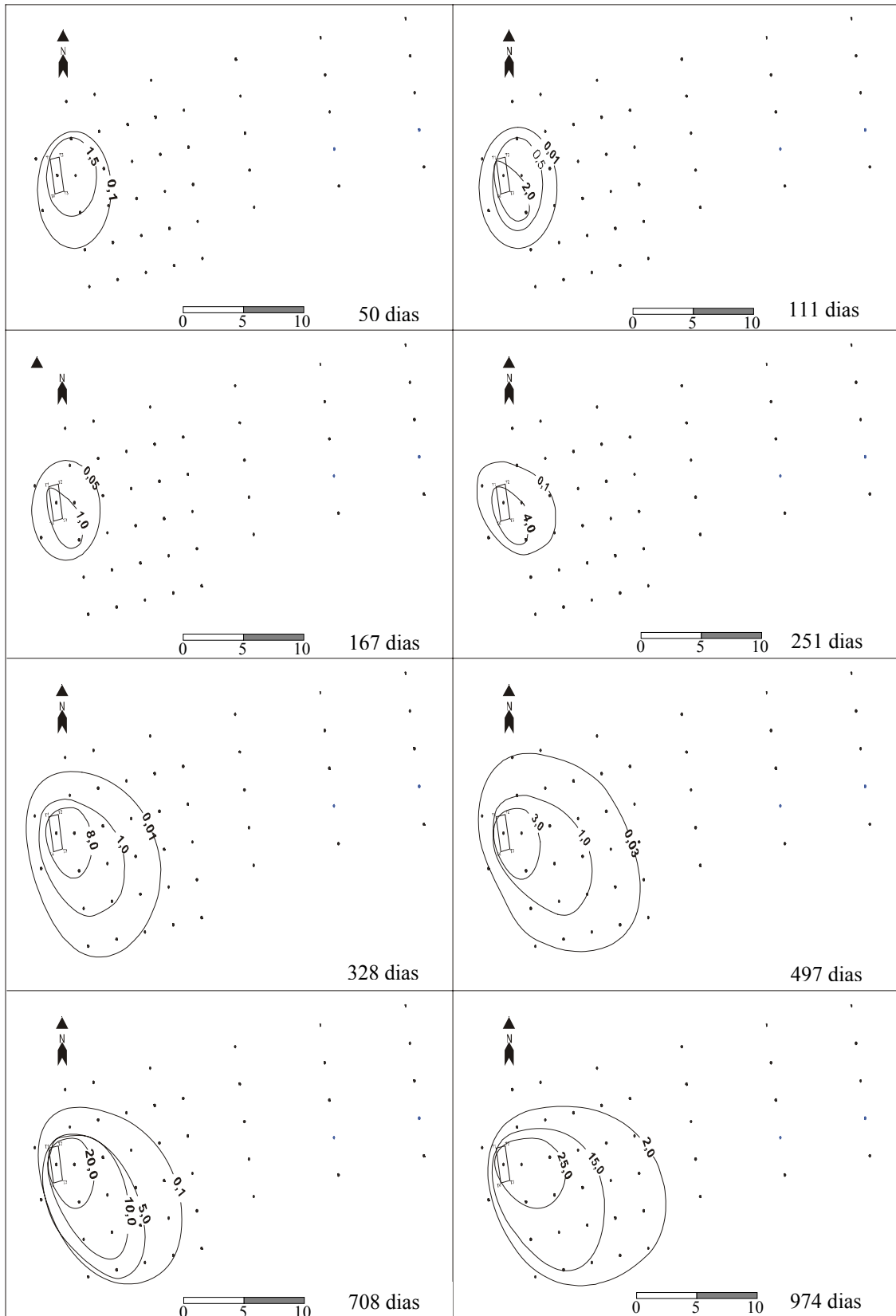


FIGURA 4.7 - Mapa de concentração de tolueno dissolvido na água subterrânea em mg L^{-1}

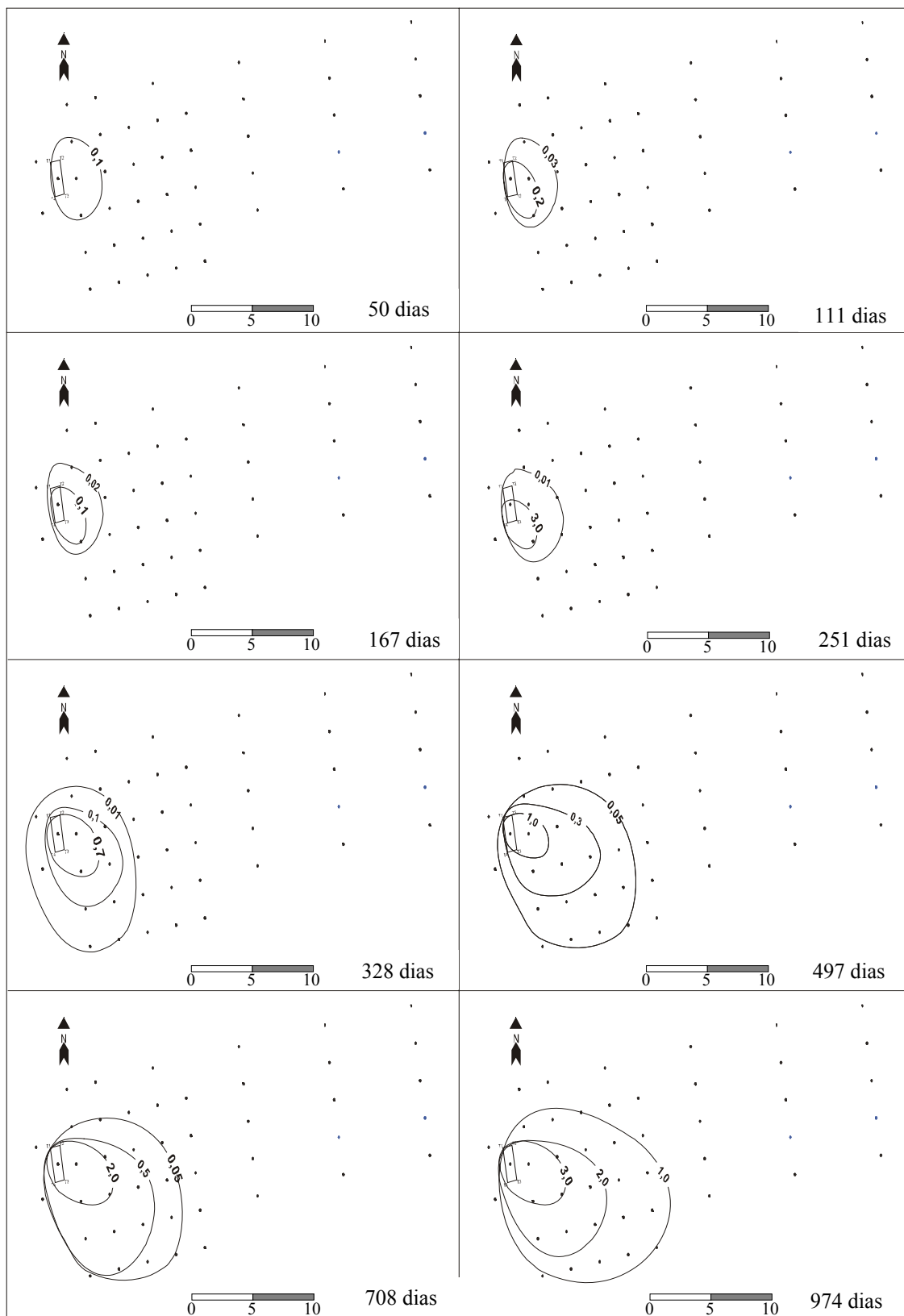


FIGURA 4.8 - Mapa de concentração de etilbenzeno dissolvido na água subterrânea em mg L^{-1}

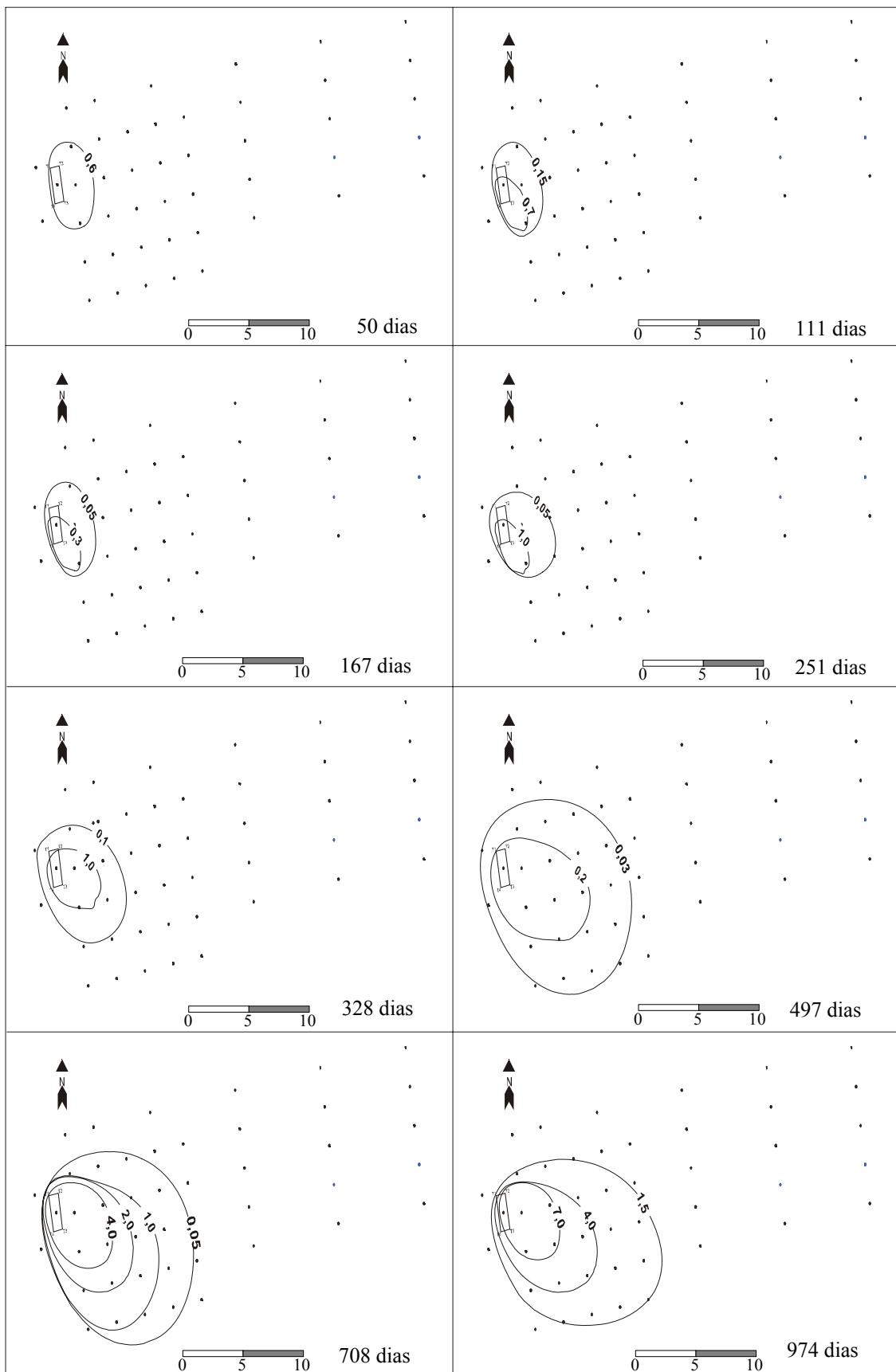


FIGURA 4.9 - Mapa de concentração de *m,p*-xileno dissolvido na água subterrânea em mg L^{-1}

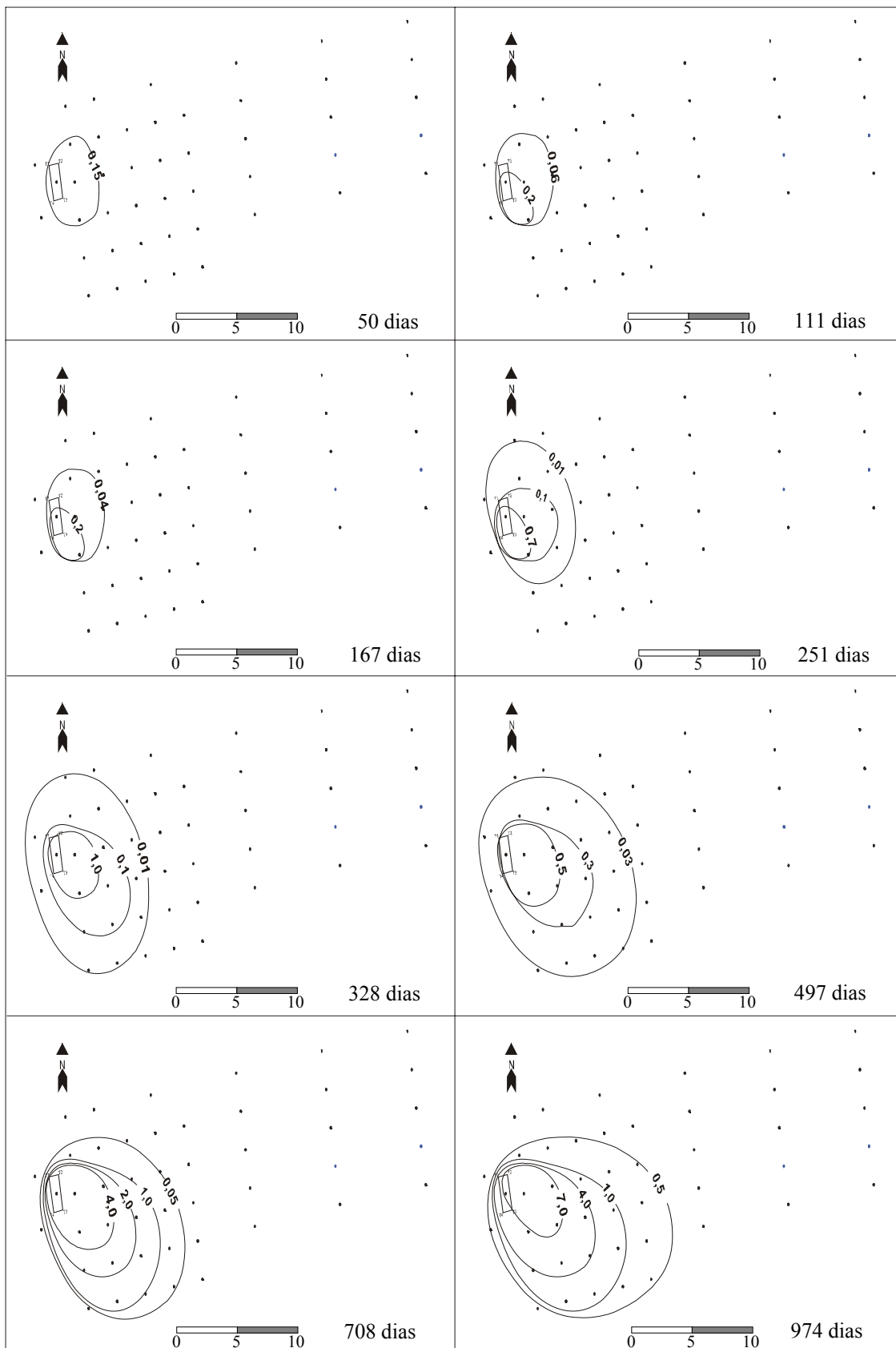


FIGURA 4.10 - Mapa de concentração de *o*-xileno dissolvido na água subterrânea em mg L^{-1}

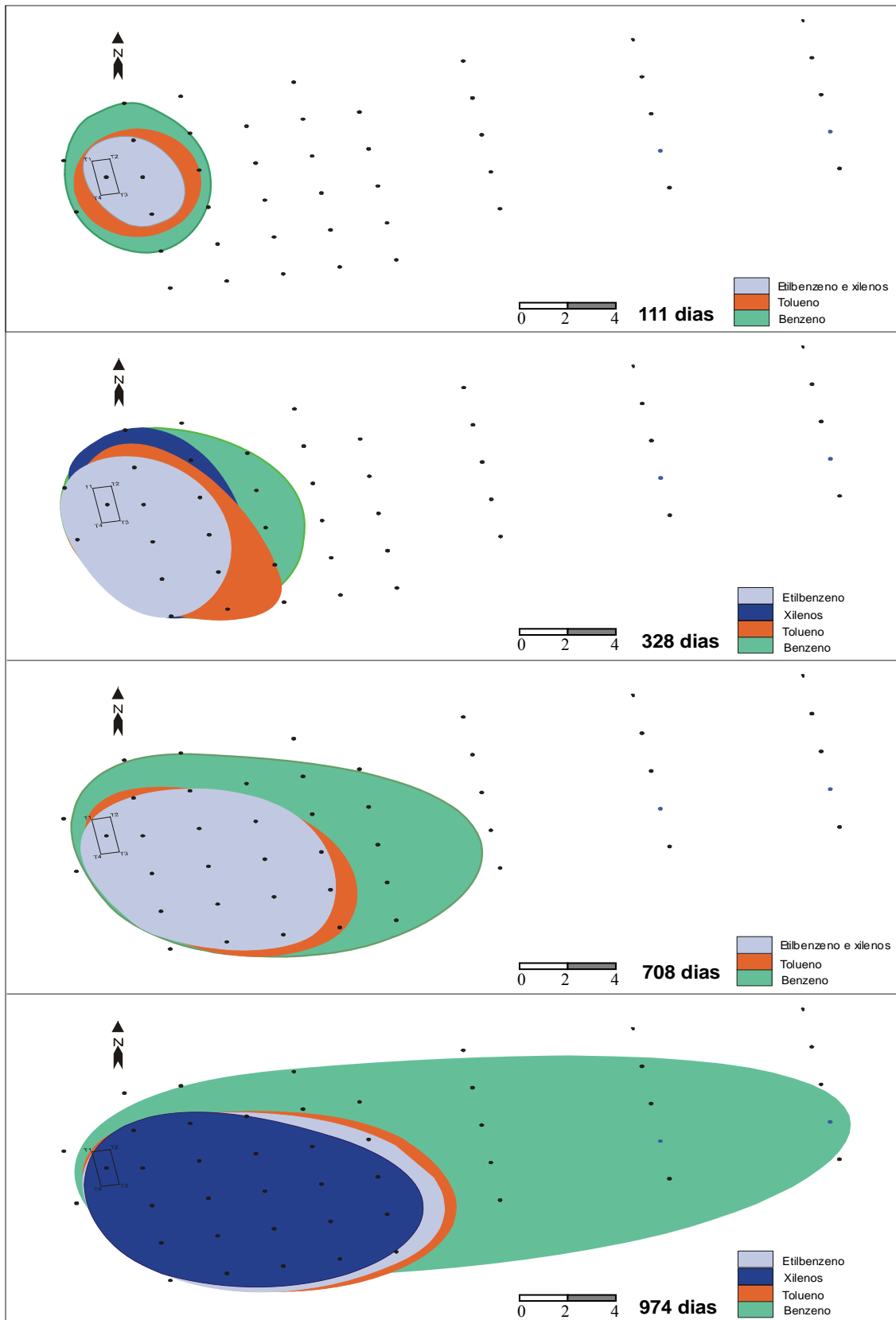


FIGURA 4.11 - Distribuição dos BTEX na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada ao longo do tempo

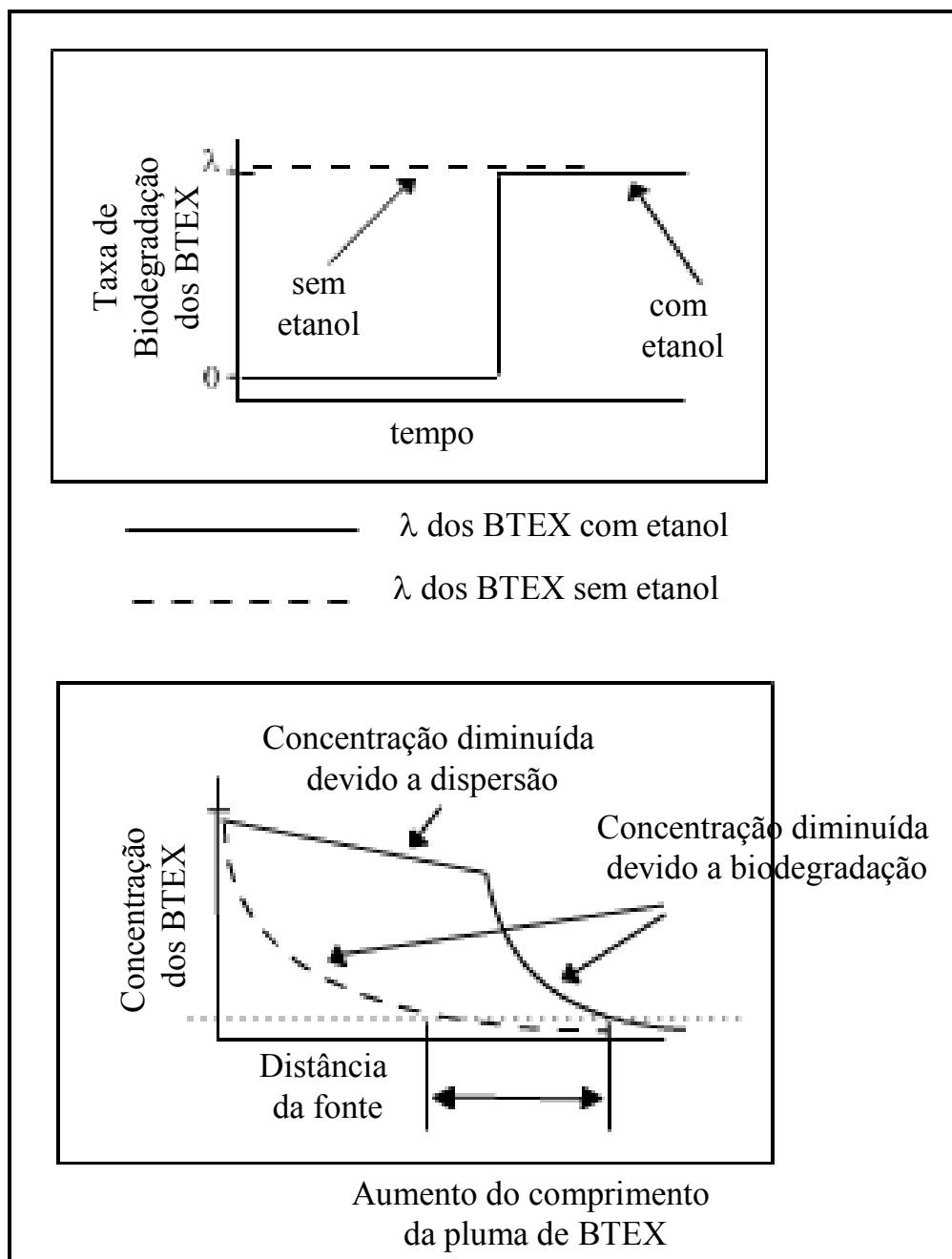


FIGURA 4.12 - Representação esquemática do aumento no comprimento da pluma de BTEX devido à formação da fase *lag* criada pela presença do etanol (MALCOLM PIRNIE, 1998)

4.5.2 Distribuição vertical

A Figura 4.13 apresenta a variação vertical (profundidades de 1 a 4,5 metros) da concentração dos BTEX e do etanol em cada poço que forma a linha central da pluma, que são os poços: 4, 4A, 4B, 9 e 9B (ver Figura 3.2) nos períodos em que as plumas de BTEX e etanol obtiveram sua extensão máxima, 974 e 497 dias após a contaminação, respectivamente. Os compostos BTEX foram detectados em todos os poços e em todos os níveis de profundidades na linha central da pluma analisada. O etanol foi detectado em todas as profundidades (1 a 4,5 metros) apenas nos poços mais próximos da fonte de contaminação (poços 4 e 4A). Nos demais poços da linha central, o etanol foi detectado somente nas profundidades de 2,0 e 2,5 metros. As maiores concentrações de BTEX e etanol foram obtidas sempre nos níveis de 2,0 e 2,5 metros. As concentrações máximas obtidas para os BTEX nessas profundidades foram: $41,3\text{mg L}^{-1}$ no poço 4; $50,8\text{mg L}^{-1}$ no poço 4A e $31,0\text{mg L}^{-1}$ no poço 4B. Para o etanol, as concentrações foram: $2.193,0\text{mg L}^{-1}$ no poço 4; $2.503,0\text{mg L}^{-1}$ no poço 4A e $354,0\text{mg L}^{-1}$ no poço 4B. Nos demais poços da linha central da pluma, nos níveis de 2,0 e 2,5 metros, as concentrações de BTEX foram menores que $4,0\text{mg L}^{-1}$, e a de etanol foi menor que $200,0\text{mg L}^{-1}$. Nos demais níveis, ou seja, na parte superior e inferior da pluma, as concentrações foram menores que $0,05\text{mg L}^{-1}$ para os BTEX e foram inferiores ao limite mínimo de detecção para o etanol.

A diminuição das concentrações dos contaminantes nas extremidades superior e inferior da pluma é um indicativo da biodegradação, favorecida pela recarga do aquífero com água não contaminada. Na recarga do aquífero, há a reposição de nutrientes e receptores de elétrons – principalmente o oxigênio – que facilitam a biodegradação aeróbia dos contaminantes nas extremidades da pluma. Portanto, a curva de distribuição dos contaminantes torna-se mais estreita ao longo da fonte, formando, assim, uma

pluma com forma semelhante à de um cone. A recarga também favorece a diluição dos contaminantes no aquífero, criando uma heterogeneidade na distribuição tridimensional dos contaminantes dissolvidos dentro do aquífero. Assim, o formato da curva de distribuição dos contaminantes foi causado por várias reações, incluindo a biodegradação aeróbia, migração vertical, dispersão e diluição. Próximo à fonte de contaminação, a distribuição vertical da pluma de BTEX é de aproximadamente 3,5 metros abaixo do lençol freático e, na extremidade oposta da fonte, a distribuição vertical da pluma de BTEX está localizada, aproximadamente, na faixa de 1,0 a 1,5 metro abaixo do lençol freático.

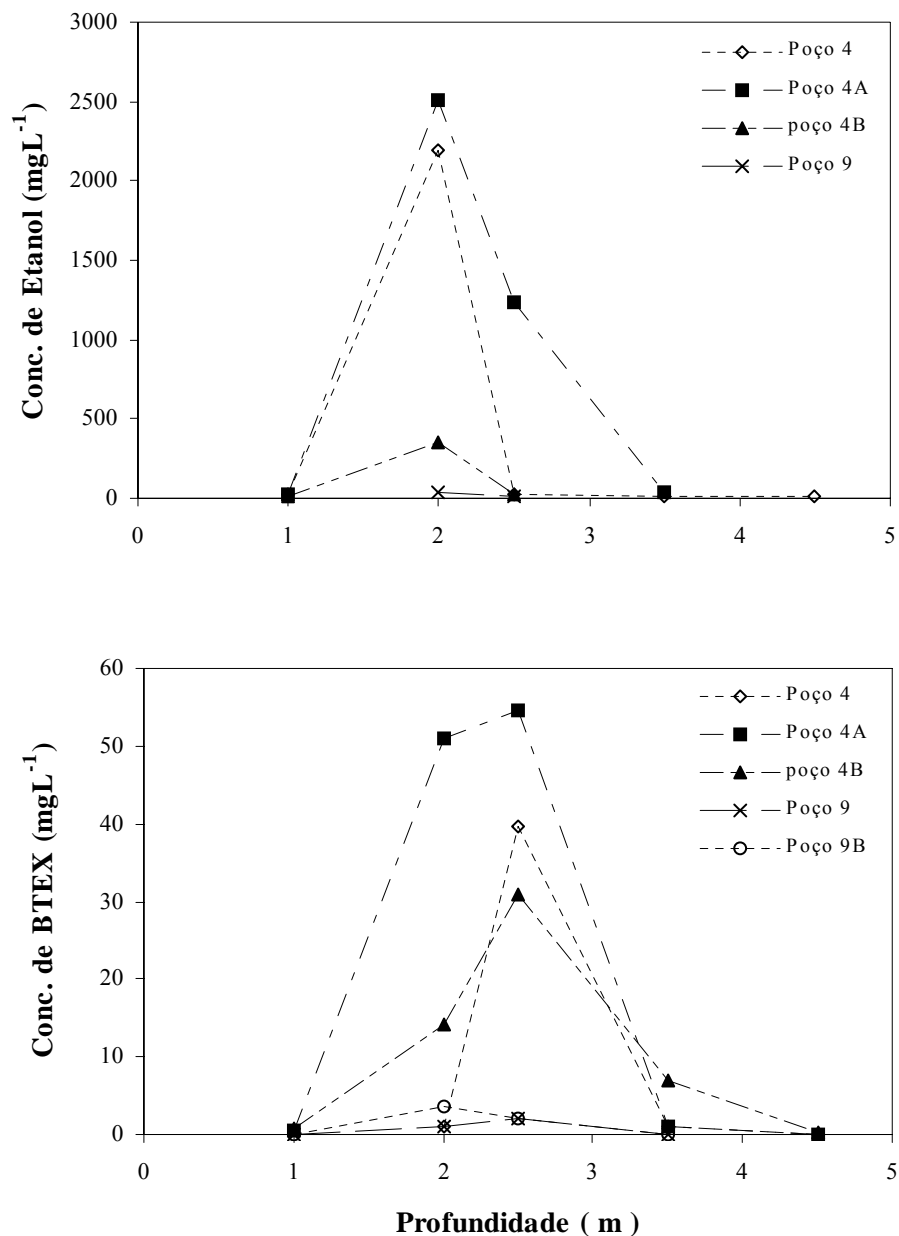


FIGURA 4.13 - Distribuição dos BTEX e do etanol perpendicular à direção do fluxo da água subterrânea na linha central da pluma, nos períodos de 497 e 974 dia após a contaminação

4.6 Distribuição dos indicadores geoquímicos da biodegradação

Os indicadores geoquímicos da biodegradação dos compostos BTEX e do etanol no ambiente subterrâneo são: os receptores de elétrons, os subprodutos metabólicos, o pH e a temperatura. Esses parâmetros geoquímicos são utilizados neste estudo como o

segundo indicador para comprovar a ocorrência da atenuação natural no local. Os receptores de elétrons que ocorrem naturalmente no ambiente subterrâneo e que são usados no metabolismo microbiano incluem: oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III) e o dióxido de carbono. As medidas desses parâmetros no campo são utilizadas para avaliar o principal processo da atenuação natural, a biodegradação, e, também, para avaliar quais as principais reações de oxidação-redução no local. Os resultados são obtidos pelas mudanças detectáveis das concentrações dos receptores de elétrons antes e após a contaminação. Os subprodutos metabólicos do metabolismo microbiano na área contaminada com BTEX e etanol são: ferro (II), sulfetos, metano, alcalinidade, potencial de oxidação-redução e acetato. As avaliações desses indicadores no campo são também utilizadas para comprovar a biodegradação dos compostos BTEX e do etanol. O pH e a temperatura são avaliados no campo porque tanto o pH quanto a temperatura interferem no crescimento microbiano, responsável pelas transformações dos contaminantes (BTEX e etanol) no ambiente subterrâneo. A temperatura também afeta diretamente a solubilidade do oxigênio e outras espécies químicas. Por exemplo, o oxigênio dissolvido é mais solúvel em águas quando a temperatura é mais elevada. A seguir, será discutido, individualmente, cada parâmetro geoquímico.

4.6.1 Oxigênio dissolvido

A concentração inicial de oxigênio dissolvido medida na área experimental antes da contaminação variou entre 7 e 8 mg L⁻¹, e a temperatura medida variou entre 24 e 29°C. A Figura 4.14 mostra os resultados de concentração de oxigênio dissolvido obtidos da linha central da pluma nos cinco últimos períodos de amostragem (251, 328, 497, 708 e 974 dias após a contaminação). Nos primeiros períodos de avaliação, as concentrações de oxigênio dissolvido medidas não foram inferiores a 4 mg L⁻¹, e, no

quinto período (328 dias após a contaminação), elas diminuíram na região mais próxima à fonte de contaminação (poço 4 e 4A), sendo que o valor menor obtido foi de $1,5\text{mg L}^{-1}$. Nos últimos três períodos de avaliação (497, 708 e 974 dias após a contaminação), as concentrações de oxigênio dissolvido medidas foram bastante baixas na região central da pluma de contaminantes. No poço mais próximo à fonte (poço 4), 497 dias após a contaminação, a concentração de oxigênio dissolvido medida foi abaixo do limite mínimo de detecção. Na última avaliação realizada, 974 dias após a contaminação, as concentrações de oxigênio dissolvido foram inferiores a $1,3\text{mg L}^{-1}$ em toda a extensão da pluma dos contaminantes, com exceção da extremidade oposta à fonte, onde a concentração medida foi de $2,0\text{mg L}^{-1}$. Dessa forma, a diminuição na concentração de oxigênio dissolvido na pluma dos contaminantes é um forte indicativo de que a biodegradação, via respiração aeróbia, está ocorrendo no local.

Em estudos feitos em outros aquíferos contaminados com gasolina, observou-se também a diminuição do oxigênio dissolvido na área de maior concentração de contaminantes. CHIANG et al. (1989) mostraram que quando a concentração de oxigênio dissolvido excedeu a $1,0\text{mg L}^{-1}$, as concentrações medidas de hidrocarbonetos dissolvidos apresentaram valores próximos ao limite de detecção analítica. Entretanto, quando as concentrações de oxigênio dissolvido foram menores ($0,5$ a $1,0\text{mg L}^{-1}$), as concentrações presentes de hidrocarbonetos dissolvidos foram $< 100\mu\text{g L}^{-1}$. BORDEN et al. (1997) mostraram que concentrações de oxigênio dissolvido, medidas fora da pluma de BTEX, foram em torno de 7 a 8mg L^{-1} , enquanto que no centro da pluma elas foram menores do que $0,5\text{mg L}^{-1}$.

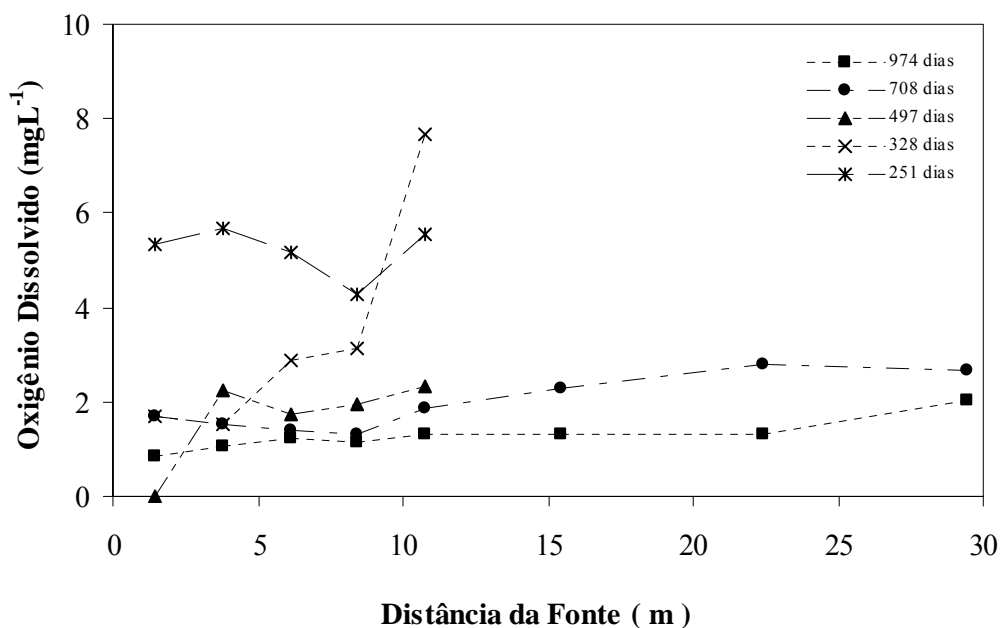


FIGURA 4.14 - Variação das concentrações de oxigênio dissolvido ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.2 Ferro (II)

Após a biodegradação via respiração aeróbia, o próximo receptor de elétrons a ser utilizado é o nitrato. No entanto, a biodegradação com redução de nitrato não aconteceu no local de estudo porque as concentrações de nitrato presentes no aquífero foram muito baixas. Em alguns pontos amostrais, as concentrações de nitrato medidas foram inferiores a $1,0\text{mg L}^{-1}$ e, em vários pontos amostrais, as concentrações medidas estavam abaixo do limite mínimo de detecção (Apêndice A). A biodegradação via redução de ferro (III) é a etapa posterior à desnitrificação, no processo biológico de transformação dos hidrocarbonetos de petróleo. Quando o ferro (III) é utilizado como receptor de elétrons, o ferro (II) é o subproduto da reação. As mudanças nas concentrações de ferro (II) dentro da pluma em relação às concentrações iniciais (antes da contaminação) podem ser usadas, então, como um indicador de que a biodegradação anaeróbia está ocorrendo via redução de ferro (III).

A concentração inicial de ferro (II), medida na área em estudo, antes da contaminação, foi de $1,64\text{mg L}^{-1}$. As concentrações de ferro (II) foram medidas nas amostras de água subterrânea coletadas nos oito monitoramentos e em todos os pontos amostrais. A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos nos poços que formam a linha central, nos níveis de 2,0 a 2,5 metros de profundidade, onde foram obtidas as maiores concentrações de ferro II e as maiores concentrações de BTEX e etanol dissolvidos, nas coletas verificadas 251, 328, 497, 708 e 974 dias após a contaminação. Após 328 dias da contaminação, a maior concentração de ferro (II) ($67,4\text{mg L}^{-1}$) foi detectada no poço 4, a aproximadamente 1,5 metro distante da fonte. Nos últimos monitoramentos observou-se que a concentração de ferro (II) aumentou em toda a extensão da pluma, sendo que os maiores valores foram obtidos nos poços próximos da fonte onde também as concentrações dos contaminantes BTEX e do etanol eram elevadas. No último monitoramento, 974 dias após a contaminação, observou-se uma alta concentração de ferro (II) nos pontos amostrais mais distantes da fonte, o que pode ter sido causado pelo transporte do ferro (II) no aquífero. O ferro II produzido dissolve-se na água subterrânea e move-se junto ao fluxo da água, e, muitas vezes, a concentração obtida pode não ter sido produzida no ponto amostral onde foi medida. O ferro (II) dissolvido na água subterrânea pode também reagir com o oxigênio e precipitar na forma de óxido de ferro (III). Sabe-se, no entanto, que as condições no local não favoreceram essa reação, pois o pH medido no centro da pluma foi inferior a 6,0 e o potencial de oxidação-redução também foi muito baixo (ver os itens 4.6.5 e 4.6.6).

O aumento da concentração de ferro (II) na área da pluma onde as concentrações dos contaminantes também foram altas é um forte indicativo de que a biodegradação dos BTEX e do etanol está ocorrendo via redução de ferro (III). O ferro (III) é o receptor de elétrons anaeróbio mais abundante encontrado no ambiente subterrâneo. A

concentração de ferro total no solo da área em estudo foi de 0,18% (Anexo II), medido a aproximadamente 1,0 metro de profundidade. No entanto, esse valor, que foi determinado com técnica comum no laboratório, não tem muita relevância, porque, sem o conhecimento do seu grau de cristalinidade, não é possível determinar o quanto desse ferro está disponível para os microorganismos.

Normalmente, em locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, o ferro (III) é o principal elemento envolvido no processo de biodegradação anaeróbia. Geralmente, nesses aquíferos, as concentrações medidas de ferro (II) não são tão altas quanto as obtidas nesta área experimental em estudo. Isso ocorre porque, neste estudo, além dos hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos, havia também a presença do etanol, cuja concentração medida foi duas ordens de grandeza maior do que a dos BTEX. Portanto, comparando-se as altas concentrações de ferro (II), medidas neste aquífero, com aquelas de locais contaminados com combustíveis puros – sem etanol –, é possível afirmar que elas são provenientes mais da biodegradação do etanol do que dos compostos BTEX. WIEDEMEIER et al. (1995b), em um levantamento feito em 28 locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, observaram que a concentração média representativa de ferro (II) na biodegradação de BTEX foi de $49,3 \text{ mg L}^{-1}$, valor aproximadamente 40% inferior à máxima concentração de etanol encontrada na Fazenda Experimental da Ressacada (67 mg L^{-1}), o que demonstra a importância do etanol na demanda adicional de receptores de elétrons.

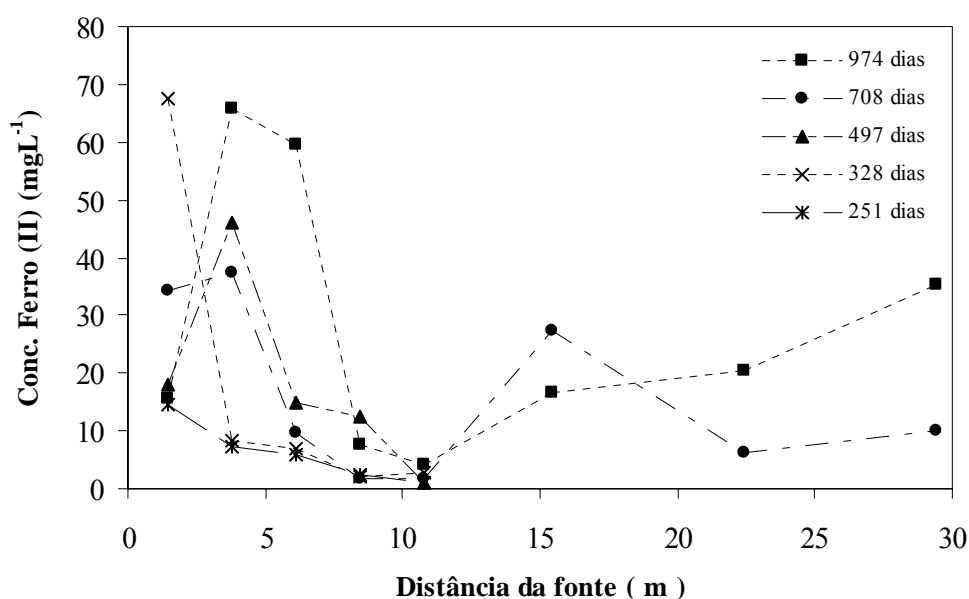


FIGURA 4.15 - Variação da concentração de ferro (II) dissolvido ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.3 Sulfato

Após o processo de redução do ferro (III), o sulfato é o próximo receptor de elétrons a ser utilizado na biodegradação dos contaminantes. Durante a biodegradação via redução de sulfato, as concentrações de sulfato medidas na água subterrânea diminuem e as de sulfeto (subproduto da reação) aumentam. Portanto, as concentrações de sulfato, medidas em valores menores do que a inicial (antes da contaminação) na área contaminada, indicam que está ocorrendo a biodegradação via redução do sulfato. O aumento na concentração de sulfeto também salienta esse processo.

As concentrações de sulfato medidas antes da contaminação variaram de 0,3 a 4,3mg L⁻¹, e, para o sulfeto, a variação foi de 0,006 a 0,014mg L⁻¹. A Figura 4.16 mostra a variação das concentrações de sulfato e sulfeto analisados nos períodos de 251, 328, 457 e 708 dias após a contaminação. As maiores concentrações medidas de sulfato

ocorreram nos poços mais próximos da fonte de contaminação nos primeiros períodos de amostragem. Nos últimos períodos de amostragem observou-se que as concentrações de sulfato diminuíram nessa mesma região. O contrário ocorreu para o sulfeto, pois, nas avaliações iniciais, as concentrações medidas foram menores do que nas últimas avaliações, nos mesmos pontos amostrais. Assim, é possível afirmar que a diminuição na concentração de sulfato e o aumento na concentração do sulfeto na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada são um indício de que a biodegradação dos BTEX e do etanol está ocorrendo, também, por microorganismos sulfato-redutores. No entanto, por causa da baixa concentração de sulfato na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, o sulfato-redução não contribuiu significativamente para a degradação dos hidrocarbonetos de petróleo e do etanol.

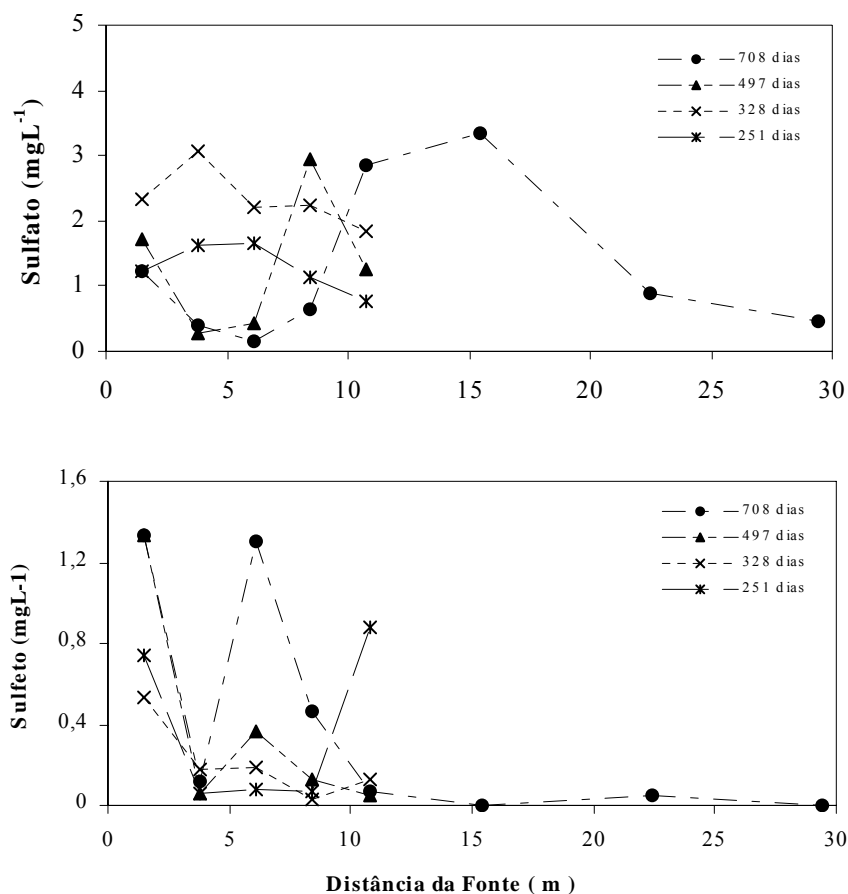


FIGURA 4.16 - Variação da concentração de sulfato e sulfeto dissolvidos ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.4 Metano

Após a biodegradação via redução de sulfato, o próximo mecanismo de biodegradação dos contaminantes é a metanogênese. A presença do metano na água subterrânea é um indicativo de que o processo via metanogênese está ocorrendo na área contaminada. A mudança na concentração de metano na área interna da pluma dos contaminantes em relação à concentração inicial de metano evidencia esse processo.

O metano foi medido em todos os pontos amostrais e em todas as avaliações feitas na área. A Figura 4.17 apresenta as variações do metano obtidas nos períodos de 251, 328, 497, 708 e 974 dias após a contaminação. Nos primeiros períodos, as

concentrações de metano, medidas nos pontos amostrais da linha central da pluma, foram baixas em relação às aquelas dos últimos períodos de amostragem. Esse é um processo normal, pois a metanogênese é o último estágio da biodegradação dos contaminantes; enquanto houver receptores de elétrons como oxigênio, nitrato, ferro (III) e sulfato presentes no aquífero, a biodegradação via metanogênese não ocorrerá. Nas últimas avaliações, as concentrações de metano aumentaram em todos os pontos, sendo maiores na região onde as concentrações de BTEX e etanol também eram as mais elevadas, ou seja, na região próxima da fonte de contaminação. A constatação das altas concentrações de metano neste aquífero evidencia a biodegradação principalmente do etanol via metanogênese, uma vez que o etanol, presente em concentrações muito mais altas do que aquelas dos compostos BTEX, exaure todos os demais receptores de elétrons disponíveis para a degradação dos contaminantes dissolvidos no aquífero.

As maiores concentrações de metano medidas na área experimental foram de: 114,2; 170,2 e 158,4mg L⁻¹, obtidas nos poços 4, 4A e 4B, 974 dias após a contaminação. Nessa avaliação, o etanol já havia sido completamente biodegradado, mas o aumento verificado foi causado pelo acúmulo de metano decorrente da biodegradação do etanol, já que a volatilização do metano para atmosfera é limitada uma vez que o aquífero é coberto. Outra possibilidade do aumento do metano está relacionada à biodegradação do acetato, pois concentrações altas de acetato foram constatadas neste local (ver item 4.6.9).

As altas concentrações de metano obtidas no experimento da Ressacada ocorrem pela biodegradação do etanol. Estudos feitos em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo sem etanol mostram que a concentração de metano produzida geralmente é menor do que 2,0mg L⁻¹ (LU et al., 1999; KAO et al., 2000; WIEDEMEIER et al., 1999; BALCELLS, 1999). WIEDEMEIER et al. (1995b), em

levantamentos de dados realizados em 28 locais contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, observaram que a concentração média e máxima de metano medida foi de 7,2 e de 48,4mg L⁻¹, respectivamente. Dessa forma, a presença de concentrações de metano superiores a 150mg L⁻¹ na área central da pluma neste estudo indica a predominância de condições metanogênicas no aquífero, as quais são, provavelmente, a principal razão para que a pluma de benzeno tenha migrado muito mais que a dos outros hidrocarbonetos TEX. Como foi explicado através do modelo energético de McCarty, a degradação do benzeno em condições metanogênicas é 100% superior à dos compostos TEX. Isso explica, então, o porquê da extensão máxima da pluma de benzeno ter praticamente o dobro do comprimento da pluma de TEX. Na região onde estava presente o etanol (até 13 metros da fonte), não houve degradação de benzeno.

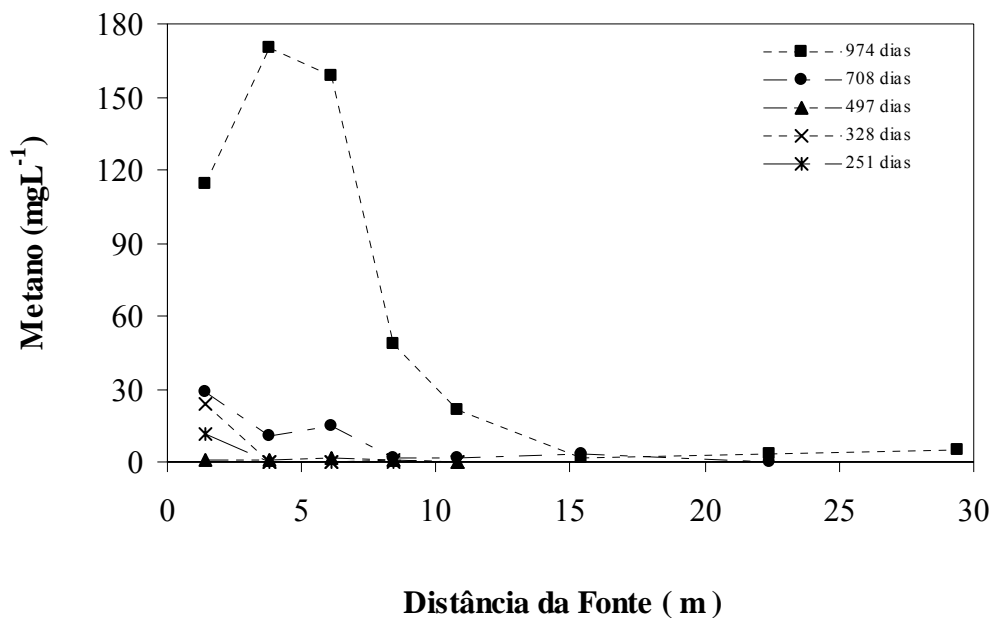


FIGURA 4.17 - Variação da concentração de metano ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.5 Potencial de oxidação-redução

O potencial de oxidação-redução em águas subterrâneas contaminadas muda conforme o processo predominante de receptor final de elétrons, iniciando com as condições mais redutoras na seguinte seqüência: oxigênio dissolvido, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono, variando de +800 a -240mV (Figura 2.9). O potencial de oxidação-redução foi medido na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada para indicar a região redutora e oxidante do aquífero e, também, para identificar a localização aproximada da pluma dos contaminantes no aquífero. O potencial de oxidação-redução foi avaliado no local em todos os pontos amostrais e em todos os monitoramentos realizados. O potencial de oxidação-redução medido na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada variou de: +220 a -20mV (251 dias); de +220 a -120mV (328 dias); de +232 a -165mV (497 dias); de +129 a -23mV (708 dias) e de +160 a -0,1mV (974 dias) (Figura 4.18). Os menores valores obtidos coincidem com a região de maior concentração de BTEX e etanol; menores valores de oxigênio dissolvido e concentrações elevadas de ferro II e metano. De modo geral, o potencial de oxidação-redução da água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada diminuiu desde a primeira avaliação feita no local, na região próxima da fonte de contaminação. Esta diminuição do potencial de oxidação-redução segue a seqüência do uso dos receptores finais de elétrons predominantes, que nesta região iniciou com o oxigênio dissolvido, posteriormente o ferro (II) e, por último, o dióxido de carbono. Os menores valores medidos do potencial de oxidação-redução ocorreram nos monitoramentos realizados 497 e 708 dias após a contaminação, nos quais foram obtidas, também, as maiores concentrações de etanol dissolvido nessa mesma região. Portanto, o baixo valor do potencial de oxidação-redução está mais relacionado com a biodegradação do etanol no aquífero do que com a biodegradação dos compostos

BTEX, já que a concentração de etanol medida no aquífero foi duas ordens de grandeza maior do que as dos BTEX nesta região. Isso foi confirmado na última avaliação realizada na área em estudo, 974 dias após a contaminação, ocasião em que já não havia etanol no aquífero e em que o potencial de oxidação-redução medido diminuía bastante.

Comparando-se a variação do potencial de oxidação-redução medida na área em estudo com os resultados obtidos em outras áreas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo, observou-se que os menores valores foram encontrados próximo da fonte de contaminação, nos mesmos locais em que foram obtidas as maiores concentrações dos compostos BTEX dissolvidos, mas as variações do potencial de oxidação-redução foram diferentes para cada local. KAO et al. (2000) mediram o potencial de oxidação-redução nos pontos amostrais da pluma de BTEX e observaram que o potencial de oxidação-redução variou de +292 a -84mV, e que os receptores de elétrons utilizados para oxidar os contaminantes foram o oxigênio, o nitrato e o ferro (III). BORDEN et al. (1995) observaram que o potencial de oxidação-redução variou de +196 a -187mV, na pluma de BTEX, e que o menor valor medido do potencial de oxidação-redução ocorreu no centro da pluma dos contaminantes. Eles também observaram que os processos dominantes na biodegradação dos compostos BTEX na parte central da pluma ocorreram via redução de ferro (III) e metanogênese. BORDEN et al. (1997), em um outro estudo, em uma área também contaminada com hidrocarboneto de petróleo, observaram que o potencial de oxidação-redução variou de +200mV a +450mV, mostrando as condições oxidantes daquele local. Os demais parâmetros analisados indicaram que os receptores de elétrons utilizados na biodegradação dos hidrocarbonetos foram o oxigênio e o nitrato. Assim, com os resultados avaliados na área em estudo na Fazenda Experimental da Ressacada, pode-se dizer que o ambiente

foi mais redutor por causa da presença do etanol no aquífero, que causa uma demanda muito maior de receptores de elétrons se comparada com derramamentos de combustíveis sem etanol.

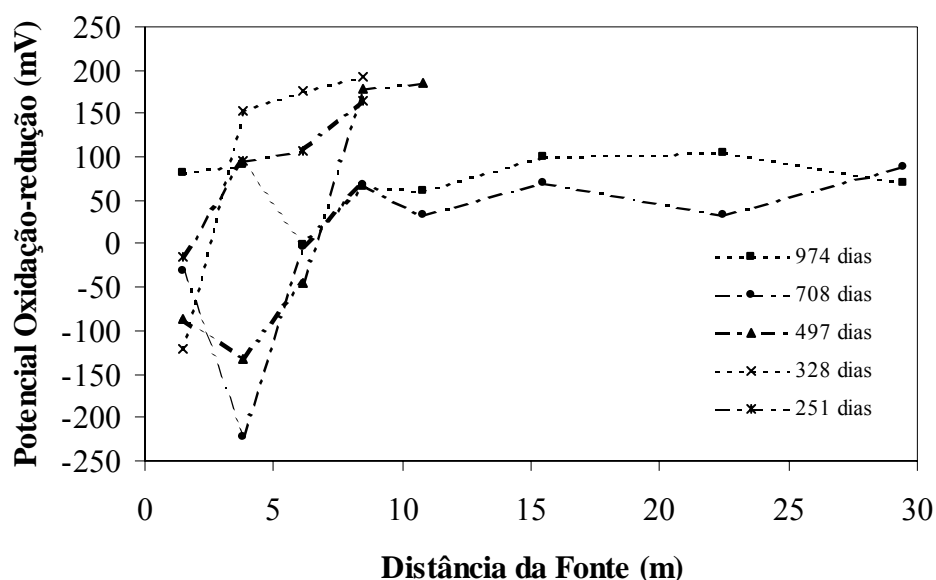


FIGURA 4.18 - Variação do potencial de oxidação-redução ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.6 pH

O pH inicial medido na água subterrânea antes da contaminação estava na faixa de 5 a 5,3, e foi medido em todos os pontos amostrais, em todas as avaliações feitas nos períodos de 50 a 974 dias da contaminação.

Ao longo do tempo, observou-se que o pH da água subterrânea diminuiu em relação ao pH medido antes da contaminação, principalmente nos pontos amostrais onde os compostos BTEX e o etanol estavam presentes em concentrações mais elevadas. A diminuição nos valores de pH medidos na água subterrânea da Ressacada é atribuída principalmente à biodegradação do etanol que resulta na produção de ácidos orgânicos

voláteis como: o ácido acético, o ácido propiônico e o ácido butírico. Na oxidação do etanol pela metanogênese, são produzidos acetato e hidrogênio, como mostra a reação abaixo:



A presença do acetato e do hidrogênio reduziu o pH no aquífero, o que foi constatado pela alta concentração do acetato medida nos pontos amostrais onde também foram medidas as maiores concentrações de etanol. Nesses mesmos pontos, os valores de pH obtidos foram inferiores a 4,3.

A redução do pH no aquífero impossibilita a oxidação do ferro (II) a ferro (III) (STUMM e MORGAN 1981), pois o ferro (II) produzido durante o processo de redução de ferro (III) pode consumir o oxigênio disponível para a biodegradação aeróbia dos contaminantes (BTEX e etanol). No entanto, este baixo valor de pH pode inibir o crescimento de algumas populações microbianas, principalmente o das metanogênicas, que, do grupo de microorganismos anaeróbios, são geralmente as mais sensíveis. Os microorganismos responsáveis pela metanogênese são geralmente inibidos quando o pH é inferior a 6 (McCARTY, 1964). Como este processo é bastante importante, a diminuição do pH no aquífero pode afetar a biodegradação dos compostos BTEX. Dessa forma, a redução do pH também contribuiu para a diminuição da cinética de degradação do etanol e dos BTEX.

4.6.7 Alcalinidade

O aumento da alcalinidade pode ser usado para identificar a parte biologicamente ativa de uma pluma de contaminantes. O aumento da alcalinidade é decorrente da produção de CO_2 durante os processos de biodegradação. A alcalinidade

resulta da presença de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos e de elementos como Ca, Mg, Na, K ou amônia. Em aquíferos que contêm minerais carbonatos como parte da matriz, o CO₂ forma ácido carbônico e os dissolve, aumentando a alcalinidade da água subterrânea.

A alcalinidade total (como miligramas de CaCO₃ por litro) foi medida na água subterrânea da área experimental em todas as avaliações realizadas. A alcalinidade total medida anteriormente ao início da contaminação variou entre 4,0 e 30,0mg L⁻¹. Nas avaliações feitas no decorrer deste estudo, observou-se que a alcalinidade não sofreu grandes alterações em relação à alcalinidade medida antes da contaminação (Figura 4.19).

Normalmente, em aquíferos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, é observado um aumento da alcalinidade total na área da pluma, nos locais em que as concentrações dos contaminantes são elevadas. Nesses locais, a faixa de pH varia, geralmente, de 6,0 a 8,0 (WIEDEMEIER, et al., 1999). Neste estudo ocorreu o contrário, e nos pontos amostrais onde as concentrações de BTEX e de etanol foram muito altas, os valores de alcalinidade foram muitos baixos, devido à alta concentração de etanol presente no aquífero, que resultou na redução do pH no local, conforme já mencionado. Normalmente, na metanogênese, a alcalinidade diminui, porque nesse mecanismo o CO₂ é utilizado como receptor de elétrons. Como a biodegradação do etanol no aquífero foi principalmente pela metanogênese (ver item 4.7), a alcalinidade medida neste local foi baixa.

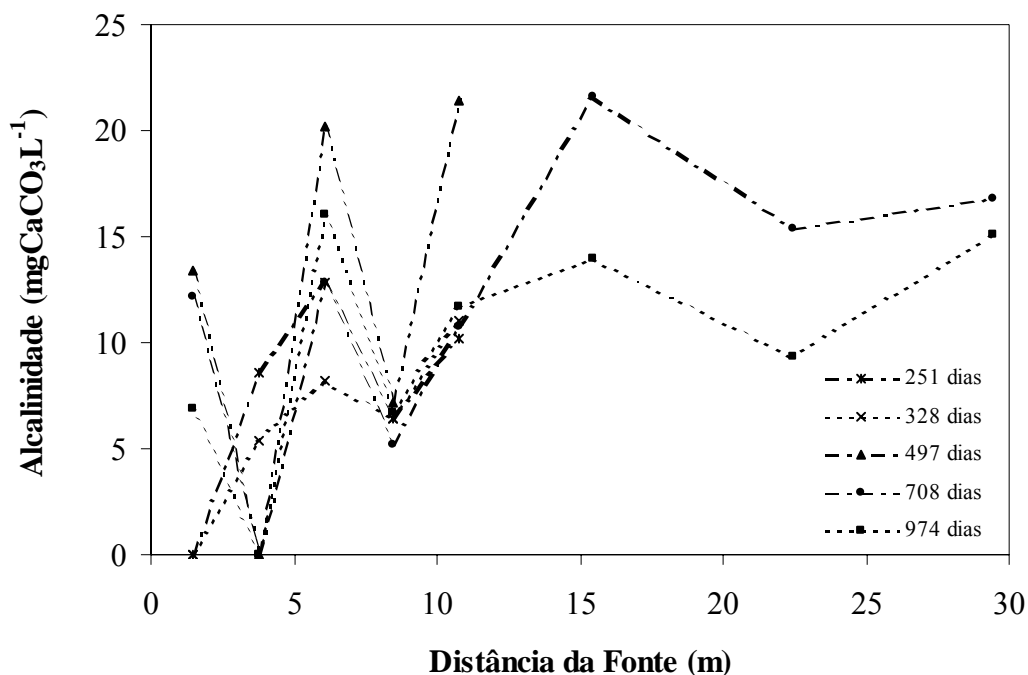


FIGURA 4.19 - Variação da alcalinidade medida ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.9 Metabólitos intermediários da biodegradação dos BTEX e do etanol

Os BTEX e o etanol são metabolizados por diversas vias, formando vários intermediários e subprodutos. Os principais subprodutos na biodegradação dos BTEX são: fenóis, ácidos aromáticos e alifáticos. Na biodegradação do etanol, os subprodutos são o acetaldeído, o ácido acético, o ácido propiônico, o ácido butírico, o ácido isobutírico, o ácido glutâmico e o propanol. Muitos desses compostos são rapidamente biodegradados e não se acumulam em extensões significantes no aquífero. Dos compostos intermediários, o mais importante para este estudo é o acetato, que é obtido, principalmente, na biodegradação anaeróbia do etanol. Dependendo da quantidade produzida de acetato, este pode se acumular no ambiente subterrâneo e provocar uma diminuição na biodegradação do etanol e dos compostos BTEX, devido à redução do pH no aquífero (como mencionado no item 4.6.6). Esse acúmulo do acetato ocorre

porque durante a biodegradação do etanol, sob condições metanogênicas, o etanol é convertido a ácido acético e hidrogênio (ver Capítulo 2, item 2.5.4.5), e esta reação não é favorável termodinamicamente ($\Delta G > 0$). O hidrogênio aquoso produzido reagirá com o dióxido de carbono presente na água subterrânea obtendo como produto final o metano e a água. Essa reação é favorecida termodinamicamente e, assim, favorecerá a mineralização do acetato. Caso haja uma produção maior de hidrogênio do que a sua remoção, haverá um acúmulo de hidrogênio no aquífero, o que impedirá o metabolismo do ácido acético. Como a oxidação do etanol é mais favorável termodinamicamente do que a oxidação do acetato, o etanol pode ser biodegradado com a presença de altas concentrações de hidrogênio no aquífero. O contrário ocorre para o acetato e, dessa forma, a biodegradação do etanol pode resultar no acúmulo do ácido acético no ambiente subterrâneo (LEE, 1988). Como mencionado acima, o acúmulo do acetato no ambiente subterrâneo causa uma redução do pH e, conseqüentemente, a diminuição da taxa de biodegradação dos compostos BTEX e do etanol no aquífero.

Dos metabólitos intermediários citados acima, somente o acetato foi analisado neste estudo em todos os pontos amostrais nos últimos dois monitoramentos. As maiores concentrações de acetato foram obtidas na última avaliação realizada e foram de $113,14 \text{ mg L}^{-1}$ no poço 4, de $335,97 \text{ mg L}^{-1}$ no poço 4A e de $126,18 \text{ mg L}^{-1}$ no poço 4B (Figura 4.20) – nos mesmos pontos amostrais onde foram observadas as maiores concentrações de BTEX e etanol. Pelo aumento observado da concentração de acetato no aquífero, na última avaliação, realizada 974 dias após a contaminação, pode-se constatar que houve um acúmulo do acetato, pois nesse momento não havia mais etanol no aquífero. A presença do acetato na água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada é mais um indicativo de que a biodegradação dos compostos BTEX e, principalmente, do etanol ocorreu neste local.

Não foram encontradas, na literatura, informações sobre outro estudo que tenha analisado o acetato como intermediário, talvez pelo fato de que, na biodegradação dos compostos BTEX, não sejam produzidas quantidades significantes de acetato. Como este estudo, realizado com derramamento controlado de gasolina misturada com etanol, é inédito, não houve, pois, possibilidade de comparação dos resultados aqui obtidos com outros experimentos.

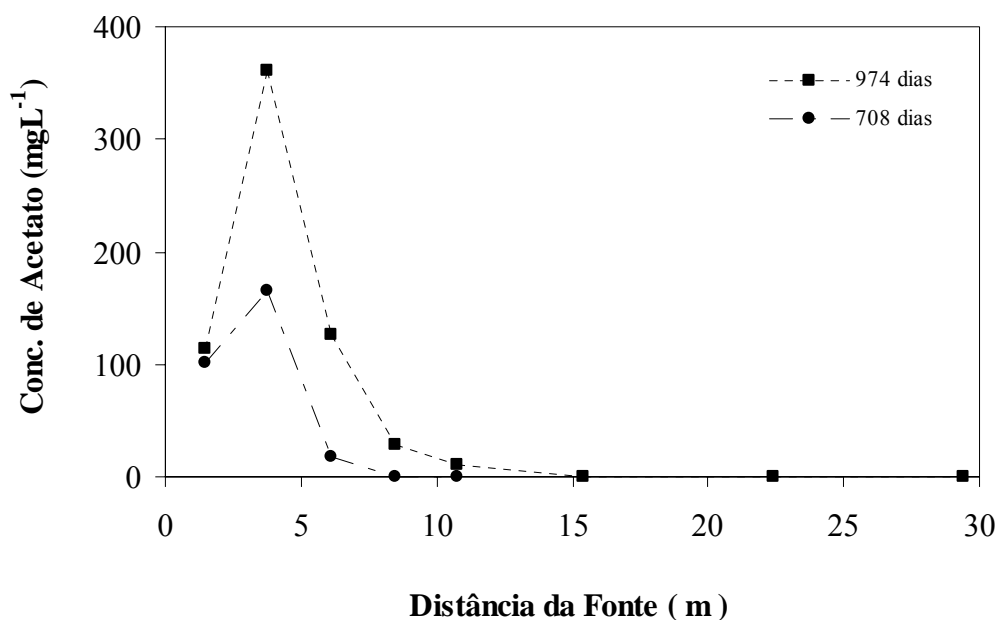


FIGURA 4.20 - Variação da concentração de acetato medida ao longo da linha central da pluma, medidas nas profundidades de 2,0 a 2,5 metros

4.6.10 Variação dos BTEX, etanol, brometo de potássio e dos parâmetros geoquímicos ao longo do tempo no poço 4A

Para se analisar mais facilmente as mudanças ocorridas na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada após a contaminação, foi utilizado, como exemplo, um poço, em relação ao qual foram comparados todos os parâmetros avaliados no

período compreendido entre 251 e 974 dias após a contaminação. O poço escolhido foi o poço 4A, por estar localizado no centro da pluma (ver Figura 3.2). Todos os dados obtidos são dos níveis de 2,0 a 2,5 metros, nos quais os compostos BTEX e o etanol foram encontrados em concentrações mais elevadas.

A variação dos compostos BTEX, do etanol, do brometo de potássio, dos receptores de elétrons e dos parâmetros indicadores é mostrada na Figura 4.21. As concentrações medidas de BTEX, etanol e brometo foram aumentando ao longo do tempo. Para o etanol e o brometo, as concentrações máximas foram obtidas 497 dias após a contaminação, após o que as concentrações de etanol e brometo diminuíram por causa do esgotamento desses compostos na fonte e da biodegradação do etanol. Isso foi observado comparando-se o comportamento do traçador (o brometo) com o etanol ao longo do tempo. A diminuição da concentração do brometo ao longo do tempo ocorreu devido aos processos de transporte advectivo e dispersivo. A perda do etanol foi ocasionada não apenas pelos processos de transporte mas, também, pelos processos de biodegradação. As concentrações dos BTEX dissolvidos, por sua vez, aumentaram ao longo do tempo, sendo que a concentração máxima foi obtida 974 dias após a contaminação (Figura 4.21A). Esses resultados indicam a degradação preferencial do etanol em relação aos BTEX

Comparando-se as concentrações dos contaminantes no aquífero e relacionando-os com os dados geoquímicos obtidos no mesmo período, observa-se que até 497 dias os processos predominantes para a biodegradação dos compostos BTEX e do etanol ocorreram via respiração aeróbia e redução de ferro (III), o que é comprovado pela diminuição da concentração de oxigênio no aquífero e pelo aumento de ferro (II) (Figura 4.21B). Após este período, o aquífero tornou-se anaeróbio, e pelo valor negativo do potencial de oxidação-redução foi observado que a biodegradação ocorreu por

metanogênese e redução de ferro (III), como mostra a Figura 4.21C. O aumento do metabólico intermediário, o acetato, cujas concentrações, medidas 708 e 974 dias após a contaminação, foram de 164,75 e 360,14mg L⁻¹, respectivamente, e o aumento dos subprodutos gerados (ferro (II) e metano) comprovam a ocorrência desses processos (Figura 4.21B).

Com o aumento da concentração de acetato e, provavelmente, dos ácidos orgânicos voláteis produzidos durante os processos de biodegradação do etanol, houve uma redução do pH, que inicialmente era de 5,23 e, ao longo do tempo, diminuiu para 4,17. Conseqüentemente, a alcalinidade também diminuiu. No início da contaminação, a alcalinidade medida neste ponto amostral foi de aproximadamente 13mg L⁻¹, como mostrado na Figura 4.21C.

Analisando os resultados obtidos neste poço, pode-se ter uma noção geral do que aconteceu na área experimental. A maior concentração de etanol medida na fase dissolvida foi duas ordens de grandeza maior do que as concentrações medidas dos compostos BTEX dissolvidos. Como o etanol é biodegradado mais rapidamente do que os compostos BTEX em todos os processos de biodegradação e está presente em quantidades muito altas neste aquífero, as mudanças nos parâmetros geoquímicos, neste aquífero, referem-se, portanto, principalmente à biodegradação do etanol.

Concentrações muito altas de etanol (como estas observadas neste poço) proporcionam um consumo mais rápido dos receptores de elétrons disponíveis no aquífero como: O₂, Fe (III) e SO₄²⁻. Nesses processos de biodegradação, os produtos finais obtidos são o dióxido de carbono e a água. O dióxido de carbono produzido é utilizado pelos microorganismos metanogênicos presentes no aquífero e este passa a ser o receptor final de elétrons predominante no local. Com o crescimento dos microorganismos metanogênicos, o aquífero torna-se mais redutor, o que foi observado

pelo baixo valor do potencial de oxidação-redução medido no aquífero e pela alta concentração de metano. Enquanto o etanol estava presente no aquífero, o mecanismo de biodegradação predominante foi a metanogênese.

Pelos parâmetros geoquímicos avaliados, observou-se que o completo desaparecimento do etanol ocorreu, inicialmente, pelo processo de biodegradação aeróbia, e, posteriormente, os processos principais da biodegradação do etanol ocorreram via redução de ferro (III) e metanogênese. Enquanto havia etanol no aquífero, a biodegradação dos compostos BTEX não foi significativa, o que foi confirmado pelo aumento da concentração desses compostos neste ponto amostral.

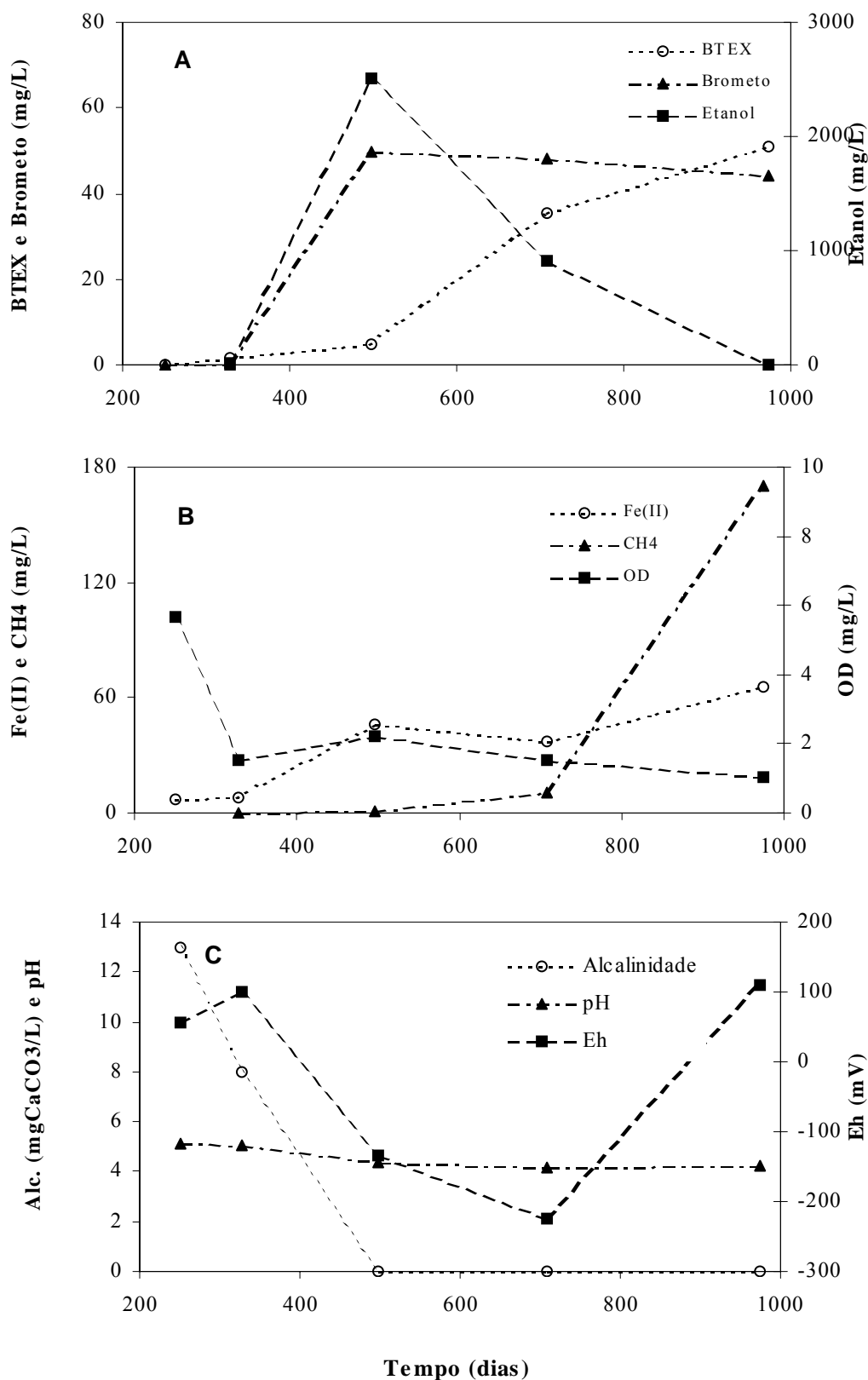


FIGURA 4.21 - Variação de compostos BTEX, etanol e brometo (A), receptores de elétrons e subprodutos metabólicos (B) e parâmetros indicadores (C), no poço 4A ao longo do tempo nos níveis de 2,0 e 2,5 metros

4.7 Capacidade assimilativa

A capacidade assimilativa representa o potencial teórico de um aquífero em proporcionar os receptores de elétrons biodisponíveis para que ocorram as reações bioquímicas. A capacidade assimilativa foi utilizada neste estudo para mostrar, em diferentes regiões da pluma, a capacidade do aquífero na biodegradação do etanol. Os cálculos foram feitos somente para o etanol, porque esse composto presente em maior concentração no aquífero é degradado mais rapidamente, tanto em condições aeróbias como anaeróbias. Conseqüentemente, o etanol consome maior quantidade dos receptores de elétrons. Através destes cálculos pode-se também quantificar a massa de etanol que pode teoricamente ser oxidada dentro da pluma.

A capacidade assimilativa é calculada a partir das diferenças das concentrações dos receptores de elétrons obtidas no local, antes e depois da contaminação (Tabela 4.12), multiplicado pela fração de massa do etanol (Tabela 4.13). Por exemplo, usando-se o oxigênio como um receptor de elétrons, a capacidade assimilativa pode ser obtida através da seguinte equação:

$$CA_{Etanol} = 1,32 (O_i - O_f), \quad (4.4)$$

onde CA_{Etanol} é a capacidade assimilativa do aquífero na biodegradação de etanol, O_i é a concentração inicial do receptor de elétrons (oxigênio) medida antes da contaminação, O_f é a concentração final do receptor de elétrons (oxigênio) medida após a contaminação e 1,32 é a fração de massa do etanol (essa fração corresponde à quantidade em massa de etanol degradado por unidade de oxigênio consumido na reação de oxidação do etanol, mostrada na Tabela 4.9).

Os cálculos da capacidade assimilativa usando os subprodutos metabólicos são determinados, como exemplificado para o ferro (II), na seguinte equação:

$$CA_{Etanol} = 0,18(Fe_f - Fe_i), \quad (4.5)$$

onde Fe_f é a concentração final de ferro (II) medida após a contaminação e Fe_i é a concentração inicial de ferro (II) medida antes da contaminação.

TABELA 4.12 - Concentração dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos

Receptor de elétrons ou subproduto metabólico	Concentração inicial do etanol (mg L ⁻¹) ^a		Concentração final do etanol (mg L ⁻¹) ^b	
	Poço 4	Poço 9	Poço 4	Poço 9
Oxigênio dissolvido	6,74	3,48	2,37	1,97
Ferro (II)	1,55	1,00	34,4	12,53
Sulfato	2,33	2,192	1,24	1,836
Metano	0,001	-	29,09	-

^a Dados obtidos no Poço 4 e 9 antes da contaminação.

^b Dados obtidos no Poço 4, 708 dias após a contaminação, e no poço 9, 497 dias após a contaminação.

TABELA 4.13 - Fração de massa de BTEX totais e etanol degradados por receptores de elétrons ou subprodutos metabólicos utilizados

Processo de biodegradação	Fração de massa
	(massa de etanol degradado por unidade de massa de receptor de elétrons ou subproduto metabólico utilizado) ^a
Respiração aeróbia	1,32
Redução de ferro (III)	0,18
Redução de sulfato	0,37
Metanogênese	2,13

^a Dados obtidos da Tabela 4.9

A capacidade assimilativa da água subterrânea na área experimental foi determinada com base na estequiometria das reações e nos dados geoquímicos do local.

Os dados foram obtidos em dois pontos amostrais em diferentes regiões da pluma de etanol: um ponto localizado próximo à fonte de contaminação, poço 4, cujos dados utilizados foram obtidos 708 dias após a contaminação; outro ponto amostral, o poço 9, localizado a aproximadamente 9,0 metros da fonte. O poço 9 foi utilizado por ser um ponto amostral próximo à extremidade da pluma, oposta à fonte de contaminação. Os dados utilizados deste ponto amostral foram medidos 497 dias após a contaminação, ocasião em que a pluma de etanol estava em sua máxima extensão no aquífero (aproximadamente 13 metros).

As concentrações de etanol medidas na fase dissolvida nos poços 4 e 9 foram de $1.027,9\text{mg L}^{-1}$ e de $37,5\text{mg L}^{-1}$, respectivamente, e a capacidade assimilativa calculada nesses poços foi de $74,04$ e $4,2\text{mg L}^{-1}$ (Tabela 4.14). Analisando-se os resultados, observa-se que, tanto no poço 4 quanto no poço 9, o aquífero não tem capacidade de assimilar todo o etanol dissolvido encontrado nesses pontos amostrais e, também, que a capacidade assimilativa é maior nas proximidades da fonte de contaminação, onde a disponibilidade dos receptores de elétrons é maior. Neste ponto amostral o processo dominante ocorreu via metanogênese e o receptor de elétrons utilizado na metanogênese é o dióxido de carbono, que no poço 9 não foi detectado. No poço 4, os dados obtidos indicam que 92% da capacidade assimilativa da água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada é atribuída à influência dos processos de biodegradação anaeróbia, principalmente via metanogênese e redução de ferro (III). No poço 9, os resultados indicam que 53% da capacidade assimilativa da água subterrânea foi atribuída aos processos de biodegradação anaeróbia e 47% foi ao processo aeróbio (Figura 4.22). Portanto, esses cálculos mostram que o principal processo na biodegradação do etanol próximo à fonte de contaminação ocorreu por via

metanogênica, e na extremidade da pluma os processos principais foram a redução de ferro (III) e a biodegradação aeróbia.

Os resultados obtidos no cálculo da capacidade assimilativa mostram que este aquífero não dispõe de receptores de elétrons suficientes para degradar todo o etanol. Portanto, enquanto o etanol estava presente no aquífero, provavelmente os compostos BTEX não foram biodegradados e se acumularam na subsuperfície e, conseqüentemente, formaram uma pluma ainda maior. Isto ficou comprovado pelo aumento da pluma de benzeno, que praticamente foi o dobro do comprimento da pluma de TEX. Com a exaustão dos receptores de elétrons, o processo dominante na biodegradação do etanol foi por via metanogênica, em cujas condições o benzeno é o composto que biodegrada menos (como mostrado no modelo energético de McCarty). No entanto, a principal causa do aumento da pluma de BTEX – principalmente a da pluma de benzeno – na área experimental em estudo foi a alta concentração de etanol dissolvido na fase aquosa e a baixa disponibilidade de receptores de elétrons no aquífero.

TABELA 4.14 - Capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada

Processos	Concentração de etanol (mg L ⁻¹)	
	Poço 4	Poço 9
Respiração aeróbia	5,768	1,993
Redução de ferro (III)	5,913	2,075
Redução de sulfato	0,403	0,132
Metanogênese	61,960	-
Total	74,044	4,2
Maior concentração	1.027,9	37,5

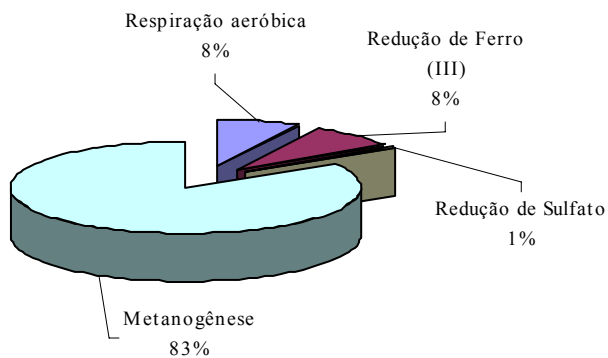
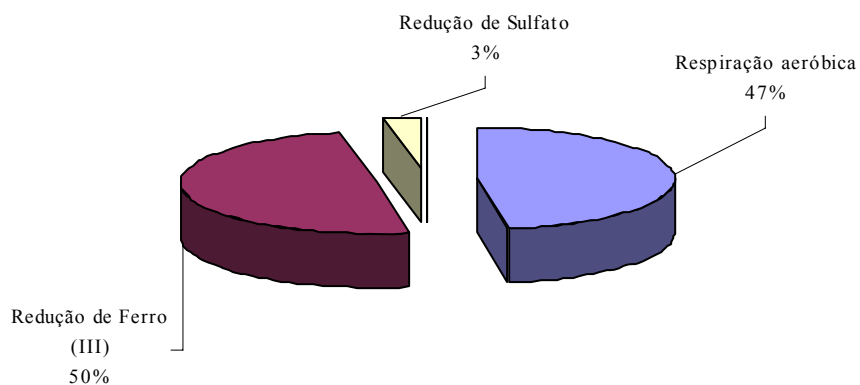
Poço 4**Poço 9**

FIGURA 4.22 - Percentagem dos processos de biodegradação do etanol na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada. Os dados utilizados nos cálculos foram obtidos 708 dias (Poço 4) e 497 dias (poço 9) após a contaminação

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES

A ocorrência detalhada dos processos de atenuação natural foi investigada em um aquífero contaminado com gasolina com etanol na Fazenda Experimental da Ressacada, em Florianópolis, SC. Os mecanismos da atenuação natural foram estudados para avaliar se a atenuação natural pode reduzir os contaminantes a concentrações abaixo dos padrões de potabilidade. Os indicadores que comprovam a atenuação natural no aquífero foram: (1) a remoção do etanol; (2) a remoção preferencial de certos compostos BTEX ao longo da pluma; (3) a exaustão do oxigênio dissolvido dentro da pluma dos contaminantes; (4) a produção de ferro (II) e metano; (5) a diminuição do pH dentro da zona anaeróbia e (6) a geração do subproduto intermediário da biodegradação, o acetato. Após 974 dias de investigação, os resultados mostraram que a atenuação natural está ocorrendo e causando o decréscimo da concentração dos compostos BTEX. Nessa última avaliação foi observado o completo desaparecimento da pluma do etanol através da biodegradação.

A maior concentração de BTEX totais e etanol, na fase dissolvida, obtida nos monitoramentos foi de 50,79mg L⁻¹ e 2.503mg L⁻¹, respectivamente. Esses resultados foram obtidos no poço 4A, próximo à fonte de contaminação, na avaliação realizada 974 dias após a contaminação para os BTEX e 497 dias para o etanol. Desde o início do monitoramento, as concentrações de BTEX foram aumentando nos poços centrais de monitoramento, na direção do deslocamento da pluma. Entretanto, no que concerne ao etanol, as concentrações aumentaram ao longo da pluma até 497 dias após a contaminação. Posteriormente, as concentrações de etanol obtidas nos pontos amostrais

diminuíram e, 974 dias após a contaminação, o etanol já não foi detectado em qualquer dos pontos amostrais. Comprova-se, com isso, que ocorreu a atenuação natural do etanol na área experimental.

Por outro lado, em relação aos BTEX, embora a atenuação natural esteja ocorrendo, a pluma de BTEX – principalmente a de benzeno – ainda não atingiu o estado estacionário, ou seja, ainda está se afastando da fonte.

Os parâmetros indicadores da avaliação natural mostraram que, inicialmente, a biodegradação do etanol e dos BTEX ocorreu via respiração aeróbia. A concentração inicial de oxigênio dissolvido, medida na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada antes da contaminação, variou de 7 a 8mg L⁻¹. Em 328 dias após a contaminação, a concentração de oxigênio dissolvido medida na pluma diminuiu, mantendo-se abaixo de 2mg L⁻¹ até o último monitoramento realizado. Com a exaustão do oxigênio dissolvido, a pluma tornou-se anóxica, e os processos dominantes na biodegradação dos compostos BTEX e, principalmente, do etanol passaram a ocorrer via redução de ferro (III) e metanogênese. Isto foi comprovado pelas altas concentrações obtidas de ferro (II) e metano, 65,8 e 170,2mg L⁻¹, respectivamente, no centro da pluma; pelo baixo valor do potencial de oxidação-redução (inferior a – 220mV); e pelas altas concentrações de acetato obtidas (335,97mg L⁻¹). O acetato é o metabólito intermediário da biodegradação do etanol por via metanogênica. As altas concentrações de acetato e a baixa alcalinidade no aquífero na região mais contaminada foram a causa principal da redução do pH, em uma ordem de grandeza de 5,3 para 4,3 na região central da pluma. Esse baixo valor do pH não é favorável ao crescimento de muitas espécies de microorganismos – principalmente os metanogênicos. Conseqüentemente, essa redução do pH pode ter interferido na taxa de biodegradação dos contaminantes neste aquífero. Dessa forma, o baixo valor de pH e de alcalinidade

associado a altas concentrações de acetato e metano são indicadores da dominância da metanogênese no processo de degradação das plumas de BTEX e etanol.

Os cálculos da capacidade assimilativa, que representam a quantidade total de receptores de elétrons que foram utilizados para a transformação do etanol, mostraram, em duas regiões diferentes da pluma, que o aquífero não dispõe de receptores de elétrons suficientes para degradar todo o etanol. Esses cálculos também mostraram que 92% da capacidade assimilativa da água subterrânea na Fazenda Experimental da Ressacada são atribuídos à influência dos processos de biodegradação anaeróbia (metanogênese com 83% e redução de ferro (III) com 8%). Na extremidade da pluma, 53% da capacidade assimilativa foi atribuída aos processos anaeróbios (redução de ferro III e redução de sulfato) e 47% ao processo aeróbio.

As observações feitas durante todas as avaliações indicaram que as plumas de BTEX, principalmente a de benzeno, continuam avançando no sentido do fluxo da água subterrânea. Isso demonstra que, dentre os processos de decaimento das concentrações, os de advecção e dispersão ainda são maiores que os processos de biodegradação. O etanol, por sua vez, apresentou uma redução no comprimento da pluma 708 dias após a contaminação, sendo que, após 974 dias, o etanol já havia sido completamente biodegradado no local.

O método empregado na determinação do coeficiente de biodegradação (λ) serviu-se do modelo matemático *Bioscreen* que permitiu a avaliação das plumas independentemente do estado estacionário. Os resultados de coeficiente de biodegradação de primeira ordem determinados pelo modelo foram de: $2,77\text{anos}^{-1}$ para o etanol; $0,58\text{ano}^{-1}$ para o tolueno; $0,58\text{ano}^{-1}$ para os xilenos; $0,53\text{ano}^{-1}$ para o benzeno e $0,53\text{ano}^{-1}$ para o etilbenzeno (o que corresponde à meia-vida de 0,25ano para o etanol; 1,2ano para o tolueno; 1,2ano para os xilenos; 1,3ano para o benzeno e 1,3ano para o

etilbenzeno, respectivamente). Portanto, os resultados obtidos na simulação mostraram que o etanol é o composto que biodegrada primeiro, seguido do tolueno, xilenos, etilbenzeno e benzeno, respectivamente.

A baixa concentração de nutrientes, principalmente de nitrogênio e fósforo, na área experimental em estudo foi um fator que afetou a taxa de biodegradação dos contaminantes, principalmente do etanol, que estava presente em concentrações muito mais elevadas. Para que ocorresse a degradação do etanol em uma taxa maior neste aquífero, seriam necessárias quantidades maiores de nitrogênio e fósforo, uma vez que a concentração do etanol na área em estudo era duas ordens de grandeza maior do que a dos compostos BTEX e, também, por ser o etanol o composto preferencial dos microorganismos. Portanto, a baixa concentração de nutrientes neste aquífero foi o principal fator que limitou a taxa de biodegradação dos compostos BTEX e, principalmente, a do etanol.

A preferência dos microorganismos na biodegradação do etanol em relação aos compostos BTEX foi comprovada pelos resultados obtidos no uso do modelo energético de McCarty. A taxa de crescimento máximo específico é maior para o etanol em todos os processos de biodegradação. Quando o oxigênio é utilizado como receptor de elétrons, a taxa de crescimento máximo específico para o etanol é aproximadamente 45% maior do que a do benzeno, que foi o composto, dentre os BTEX, que teve a maior taxa de crescimento máximo específico. Essa diferença é ainda maior para o etanol quando os receptores de elétrons utilizados são o sulfato e o dióxido de carbono. No que concerne aos BTEX, praticamente não houve variação na taxa de crescimento máximo específico quando o oxigênio dissolvido e o ferro (III) são usados como receptor de elétrons. Quando o dióxido de carbono é utilizado como receptor de elétrons, a taxa de crescimento máximo específico para o benzeno é 100% menor do que a dos compostos

TEX. Tanto pelos resultados da taxa de biodegradação quanto pela taxa de crescimento máximo específico, pôde-se verificar que o etanol foi o composto que biodegradou mais rapidamente e que o benzeno foi o que biodegradou mais lentamente neste aquífero.

A biodegradação dos compostos BTEX e do etanol pôde também ser comprovada pela extensão de migração desses compostos no aquífero. Aproximadamente 497 dias após a contaminação, a pluma de etanol atingiu sua máxima extensão no aquífero, deslocando-se 13 metros na direção longitudinal da fonte de contaminação. Para os BTEX, a extensão máxima da pluma foi atingida 974 dias após a contaminação, sendo que a pluma de TEX afastou-se da fonte também 13 metros, na direção longitudinal, e o benzeno afastou-se 30 metros. Na seção transversal à direção do fluxo, a largura máxima das plumas foi de 10 metros.

O aumento observado da pluma de benzeno em relação aos TEX ocorreu devido à presença do etanol no aquífero. A concentração muito alta de etanol dissolvido na água subterrânea e a baixa disponibilidade de receptores de elétrons foram os fatores determinantes para que a metanogênese fosse o principal mecanismo de biodegradação. Isso explica então o avanço da pluma de benzeno em relação à dos TEX, porque em condições metanogênicas, como observado através do modelo energético, a taxa de biodegradação do benzeno é muito inferior a dos outros TEX. Desse modo, enquanto havia etanol no aquífero, o benzeno foi o composto que biodegradou menos e, assim, distribuiu-se mais no aquífero, formando uma pluma ainda maior. O comprimento da pluma de benzeno foi praticamente o dobro da pluma de TEX, e essa diferença foi proporcional ao comprimento da pluma de etanol.

A degradação completa do etanol na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada indicou que a atenuação natural de plumas de hidrocarbonetos de petróleo com etanol é uma forma eficiente para a recuperação de aquíferos contaminados. Por ser

o etanol degradado mais rapidamente que os hidrocarbonetos de petróleo, quando este não estiver mais presente no aquífero, é bem provável que a pluma de benzeno comece a ser degradada e pare de migrar.

A baixa concentração de nutrientes no solo da Fazenda Experimental da Ressacada interferiu nos processos de degradação dos BTEX e do etanol. Isso implica que, em sistemas ativos de remediação de áreas contaminadas por derramamento de gasolina misturada com etanol, maior atenção deva ser dada ao suprimento de nutrientes (nitrato e fosfato).

Com os resultados obtidos nas avaliações realizadas durante o presente estudo, pode-se dizer que a atenuação natural é uma tecnologia adequada para recuperar locais de baixo risco onde houver derramamentos de gasolina com etanol. No entanto, é necessário que se tenha uma grande atenção à massa de etanol derramada, porque será o comprimento da pluma de etanol que irá definir o incremento da pluma de benzeno – o composto mais tóxico dentre os BTEX –no local contaminado, e a possibilidade de esse contaminante atingir receptores críticos afastados da fonte de contaminação. Conseqüentemente, o etanol e o benzeno são os principais constituintes da gasolina brasileira que devem ser monitorados em casos de contaminação do lençol freático.

CAPÍTULO VI

6 RECOMENDAÇÕES

Como este estudo foi o primeiro a ser realizado em escala real, é de extrema importância que o monitoramento da pluma da gasolina na Fazenda Experimental da Ressacada seja realizado até o completo desaparecimento para obter um melhor conhecimento da interferência da mistura etanol e gasolina na contaminação de águas subterrâneas. Além disso, sugere-se:

- Dar continuidade ao monitoramento da área experimental para avaliar melhor os mecanismos de atenuação natural dos compostos hidrocarbonetos de petróleo com etanol, e as influências das alterações dos indicadores geoquímicos ao longo do tempo até o completo desaparecimento da pluma.
- Avaliar os microorganismos do solo e da água subterrânea no local, não só para quantificar mas também para observar a diversidade e as interações ecológicas envolvidas no processo de degradação.
- Analisar a influência do etanol no processo de sorção dos hidrocarbonetos de petróleo no ambiente subterrâneo.
- Quantificar a influência do hidrogênio dissolvido para determinar o processo predominante de receptor final de elétrons no tempo e no espaço.
- Construir um modelo matemático de fácil utilização, que considere as peculiaridades do combustível brasileiro, para simular o transporte e a transformação dos hidrocarbonetos de petróleo em presença do etanol.
- Avaliar a importância de outros contaminantes presentes em grandes quantidades na gasolina, como os compostos alquilados.

- Estudar os impactos em derramamentos subsuperficiais da mistura de etanol em outros combustíveis como o diesel.

CAPÍTULO VII

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

ANDERSON, R.T.; ROONEY-VARGA, J.N.; GAW, C.V.; LOVLEY, D.R. Anaerobic Benzene Oxidation in the Fe (III) reduction Zone of Petroleum-Contaminated Aquifers. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 1222-1229, May 1, 1998.

AMERICAN METHANOL INSTITUTE. **Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment**. Malcom Pirnie, Inc., California. 1998.

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

ANP. Agência Nacional de Petróleo. Capturado em 28 nov. On-line. Disponível na Internet <http://www.anp.gov.br>, 1999.

ANP. Agência Nacional de Petróleo. Capturado em 19 nov. On-line. Disponível na Internet <http://www.anp.gov.br>, 2000.

ANP. Agência Nacional de Petróleo. Capturado em 03 Fev. On-line. Disponível na Internet <http://www.anp.gov.br>, 2001.

ARAUJO, D.B.; BUTLER, B., MAYFIELD, C. Effects of Gasoline and Ethanol Mixtures on Aquifer Microorganisms. **Poster presented at the 48th Annual Meeting of Canadian Society of Microbiologists**, June 14-17. Guelph, Ontario. 1998.

ARBUCKLE, W.B. Using UNIFAC to Calcule Aqueous Solubilities. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 10, p. 1060-1064, Oct, 1986.

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

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

BALCELLS, R. **Natural attenuation of fuel hydrocarbons: former gasoline station, SWMU 66 site, Keesler Air Force Base, Biloxi, Mississippi.** In: WIEDEMEIER, H.T.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J.; WILSON, J.T. Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 470-483.

BALL, H.A.; REINHARD, M. Monoaromatic hydrocarbon transformation under anaerobic conditions at seal beach, California: laboratory studies. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 12, p. 114-122, 1996.

BANERJEE, S.; YALKOWSKY, S.H. Cosolvent-Induced Solubilization of Hidrofobic Compounds into Water. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 2153-2155, Oct 1, 1988.

BANERJEE, S. Calculation of water Solubility of Organic Compounds with UNIFAC-derived Parameters. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 4, p. 369-370, 1985.

BARKER, J.F.; HUBBARD, C.E.; LEMON, A. VOORO, K. A. The influence of methanol and MTBE on the fate and persistence of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. In: NATIONAL WATER WELL ASSOCIATION, 1992, Ohio. **Proceedings of the petroleum hydrocarbons and organic chemical in groundwater: prevention, detection, and restoration.** Ohio: 1992. p. 113-127.

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

BELLER H.R.; REINHARD, M.; GRBIC-GALIC, D. Metabolic byproducts of anaerobic toluene degradation by sulfate-reducing enrichment cultures. **Applied Environmental Microbiology**, v. 58, n. 9, p. 3192-3195, sep. 1992a.

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

BELLER H.R.; SPORTMANN, A.M.; SHARMA, P.K.; COLE, J.R.R; REINHARD, M. Isolation and characterization of a novel toluene-degrading, sulfate-reducing bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 4, p. 1188-1196, 1996.

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

BORDEN, R.C.; BEDIENT, P.B. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation: theoretical development. **Water Research**. V. 22, n. 13, p. 1973 – 1982, 1986.

BORDEN, R.C.; BEDIENT, P.B. Transport of dissolved Hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation: 1. Theoretical Development. **Water Resources Research**, v. 13, p. 1973-1982, 1986.

BORDEN, R.C., GOMEZ, C. A., BECKER, M.T. Natural Bioremediation of a gasoline spill. In: HINCHEE, R.E., ALLEMAN, B.C., HOEPEL, R.E., MILLER, R.N. **Hydrocarbon Bioremediation**. New York: Lewis Publishers, 1994. p. 290-295.

BORDEN, R.C.; GOMEZ, C.A.; BECKER, M.T. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. **Ground Water**, v. 33, n. 2, p. 180-189, March-April, 1995.

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

BORNSTEIN, B.; BARKER, H. The energy metabolism of *Clostridium kluveri* and the synthesis of fatty acids. **J. Biol. Chem.** 172, 659.1948.

BOUWER, E.J.; McCARTY, P.L. Modeling of trace organics biotransformation in the subsurface. **Ground Water**, V. 22, n. 4, p. 433-440, 1984.

BOUWER, E.J. Bioremediation of subsurface contaminants. **Environmental Microbiology**. R. Mitchell. New York: Wiley-Liss, p. 287-318, 1992.

BRASIL. **Avaliação tecnológica do álcool etílico**. Presidência da República – Secretaria de Planejamento. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Brasília – DF, 1979.

BRINGMANN, G.; KUHN, R. Comparison of the Toxicity Thresholds of Water pollutants to Bacteria, Algae, and Protozoa in the Cell Multiplication Inhibition Test. **Water Research**, v. 14, p. 231-241, 1980.

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

BRYANT, M.P. Microbial methane production – Theoretical Aspects. **Journal of Animal Science**, v. 48, p. 193-201, 1979.

CAMPBELL, M.K. **Biochemistry**, 2 Ed. Philadelphia: Sanders College, 1995. 657 p.

CARMO, A.M.; LAKHWINDER, S.H.; MICHAEL, L.T. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 20, p. 4363-4369, 2000.

CASARINI, D.C.P. Padrões de qualidade de solos e águas subterrâneas. **Anais workshops sobre biodegradação**, p. 21-38. EMBRAPA. Campinas – SP, 14 a 16 out. 1996.

CHAPELLE, F.H. **Ground-water microbiology and geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1993. 424 p.

CHAPELLE, F.H.; HAACK, S.K.; HENRY, M.A.; BRADLEY, P.M. Comparison of E_h and H_2 measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 12, p. 3565-3569, 1996.

CHAPRA S. C. **Surface water-quality modeling**. McGraw-Hill Companies, Inc., New York, NY, 1997. 844p.

CHEN, C.I.; TAYLOR, R.T. Thermophilic biodegradation of BTEX by two consortia of anaerobic bacteria. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 48, p. 121-128, 1997.

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

CHIANG, C.Y., SALANITRO, J.P., CHAI, E.Y. ET AL. 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, nov./dec. 1989.

CLAUS, D.; WALKER, N. The decomposition of toluene by soil bacteria **J. Gen. Microbiol.**, v. 36, p. 107-122, 1964.

CLINE, P.V, DELFINO, J.J., RAO, P.S.C. Partitioning of aromatic constituents into water from gasoline and other complex solvent mixture. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 5, p. 914-920, May. 1991.

COATES, J.D.; CHAKRABORTY, R.; LACK, J. G.; O'CONNOR, S.M.; COLE, K.A.; BENDER, K.S.; ACHENBACH, L.A. Anaerobic benzene oxidation coupled to nitrate reduction in pure culture by two strains of *Dechloromonas*. **Nature**, v. 411, p. 1039-1043, 2001.

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

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

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

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

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

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

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

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

DEAN, J.A. **Lange's Handbook of Chemistry**, 14th ed.: McGraw-Hill, New York, 1985.

DOLFING, J.; ZEYER, J.; BINDER-EICHER, P.; SCHWARZENBACH, R. P. Isolation and characterization of bacterium that mineralizes toluene in the absence of molecular oxygen. **Archives of Microbiology**, v. 154, p. 336-341, 1990.

DOMENICO, P.A.; SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology**, 2nd, New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998. 506 p.

EDWARDS, E.A., GRBIC-GALIC, d. Complete mineralization of benzene by aquifer microorganisms under strictly anaerobic conditions. **Applied Environmental Microbiology**, v. 58, n. 8, p. 2663-2666, Aug. 1992.

EDWARDS, E.A.; REINHARD, W.M.; GRBIC'- GALIC, D. Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfate-reducing conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 58, n. 3, p. 794-800, 1992.

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

EL-ZOOBI, M.A., RUCH, G.E., GROVES, F.R. Effect of cosolvents on hydrocarbon partition coefficients for hydrocarbon mixture and water. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 9, p. 1332-1338, Sep. 1990.

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

EVANS, P.J.; MANG, D.T.; YOUNG, L.Y. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. **Applied Environmental Microbiology**, v. 57, n. 4, p. 450 - 454, 1991.

FERNANDES, M. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina**, 1997. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1997.

- FETER, C.W. **Applied Hydrogeology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 691 p.
- FICKER, M.; KRASTEL, K.; ORLICKY, S.; EDWARDS, E. Molecular characterization of toluene-degrading methanogenic consortium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 12, p. 5576-5585, 1999.
- FU, J.K.; LUTHY, R.G. Aromatic Compound Solubility in Solvent/Water Mixtures. **Journal of Environmental Engineering-Asce**, v. 112, n. 2, p. 328-345, Apr, 1986.
- GERIKE, P.; GODE, P. The biodegradability and inhibitory threshold concentration of some disinfectants. **Chemosphere**, v. 21, n. 6, p. 799-812, 1990.
- GHISALBA, O. Microbial degradation of chemical waste, an alternative to physical methods of waste disposal. **Experientia**, v. 39, p. 1247-1257, 1983.
- GIANNINI, R.G.; SANTOS, A.S.; VALLE, M.L.M. The brazilian experience on developing a alcohol-diesel binary fuel. **Economy & Energy**, n. 20, May/July, 2000.
- GOLDSTEIN, R.M., MALLORY, L.M., ALEXANDER, M. Reasons for possible failure of inoculation to enhance biodegradation. **Applied Environmental Microbiology**, v. 50, n. 4, p. 977-983, 1985.
- GOTTSCHALK, G. **Bacterial Metabolism**. New York: Springer-Verlag, 1986. p. 162-171.
- GRBIC'-GARLIC', D., VOGEL, T.M. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. **Applied Environmental Microbiology**, v. 53, n. 2, p. 254-260, Feb, 1987.
- GRBIC'-GARLIC', D. Anaerobic microbial transformation of nonoxygenated aromatic and alicyclic compounds in soil, surface, and freshwater sediments. In: BOLLAG, J.M., STOTZKY, G. **Soil biochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1990. p. 117-189.
- GROVES, F.R. Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water. **Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 282-286, Mar. 1988.
- HAMBRICK, G.A.; DeLAUNE, R.; PATRICK, W.H. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. **Applied Environmental Microbiology**, v. 40, p. 365-369, 1980.
- HASSELBLAD, S.; HALLIN, S. Intermittent addition of external carbon to enhance denitrification in activated sludge. **Water Science Technology**, v. 37, n. 9, p. 227, 1998
- HEIDER, J.; SPOMANN, A.M.; BELLER, H.R.; WIDDEL, F. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 22, p. 459-473, 1999.
- HINCHEE, R.E. Bioventing of Petroleum Hydrocarbons. In: Norris, R.D. **Handbook of Bioremediation**. New York: CRC Press, 1994, p. 39-59.
- HOU, C.T. Microbial transformation of important industrial hydrocarbons. In Rosazza, J.P. **CRC Microbial Transformations of Bioactive Compounds**. Vol. I. CRC Press., Inc., Boca Raton, FL. P. 81-107, 1982.

HOWARD, P.H. **Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals- Volume II Solvents**. Lewis Publishers, New York, NY, 1990.

HUNT, C.S.; FERREIRA, R.C.S.; CORSEUIL, H.X.; ALVAREZ, P.J.J. Effect of ethanol on aerobic BTEX degradation. In: **IN SITU AND ONSITE BIOREMEDIATION**, 1997, Batelle (eds) Alleman B.C. and A.L. Leeson, v.4, p. 49 – 54. Batelle Press, 1997.

HUNT, C.S. **Effect of Alternative Substrates on the Biodegradation of Monoaromatic Hydrocarbons**. Doctoral dissertation., The University of Iowa City, Iowa, 1999.

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

HUTCHINS, S.R.; MILLER, D.E. Combined laboratory/field study on the use of nitrate for in situ bioremediation of a fuel-contaminated aquifer. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 12, p. 1832-1840, 1998.

INGRAM, L.; BUTTKE, T. Effects of Alcohols on micro-organisms. **Advances in Microbial Physiology**, v. 25, p. 253-300, 1984.

JOHNSON, R.L., JOHNSON, P.C., McWhorter, D.B., HINCHEE, R.E., GOODMAN, I. An overview of air sparging. **Ground Water Monit. Remediation**, v. 13, n. 4, p. 127-135, 1993.

JORGENSEN, C.; AAMAND, J. **In Diversity of environmental biogeochemistry**. Berthelin, J. Ed. Elsevier: Amsterdam, p. 239 – 244, 1991.

KAMPBELL, D.H.; WEIDEMEIER, T.H.; HANSEN, J.E. Intrinsic bioremediation of fuel contamination in ground water at a field site. **Journal of Hazardous Materials**, v. 49, p. 197 – 204, 1996.

KAO, C.M.; WANG, C.C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.

KAO, C.M.; CHEN, S.C.; LIU, J.K.; WANG, Y.S. Application of microbial enumeration technique to evaluate the occurrence of natural bioremediation. **Water Research**, v. 35, n. 8, p. 1951-1960, 2001.

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

KNOX, R.C.; SABATINI, D.A.; CANTER, L.W. **Subsurface transport and fate processes**. Boca Raton: Lewis Publishers, Florida, 1993. 430p.

LEE, M.D., JAMISON, V.W., RAYMOND, R.L. Applicability of in-situ remediation as a remediation alternative, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: **A Conference and Exposition**, Houston, TX, Nov. 17-19, National Water Well Association, Westerville, OH, 1987, p. 167-186.

LEE, M.; THOMAS, J.; BORDEN, R.; BEDIENT, P.; WARD, C.; WILSON, J. Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds. **CRC - Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 1, n. 29, 1988.

LITCHFIELD, J.H.; CLARK, L.C. Bacterial activity in ground waters containing petroleum products. Committee on Environmental Affairs, American Petroleum Institute, Washington, DC. API Publ. No. 4211.

LOVLEY, D.R.; PHILLIPS, E.J.P. Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. **Applied Environmental Microbiology**, v. 54, n. 6, p. 1472. 1988

LOVLEY, D.R., BAEDECKER, M.J., LONERGAN, D.J. et al., Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. **Nature**, v. 339, n. 6222, p. 297-299, may. 1989.

LOVLEY, D.R.; LONERGAN, D.J. Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 6, p. 1858-1864, 1990.

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

LOVLEY, D.R., COATES, J.D., WOODWARD, J.C. et al., Benzene oxidation coupled to sulfate reduction. **Applied Environmental Microbiology**, v. 61, n. 3, p. 953-958, mar. 1995.

LU, G., CLEMENT, T.P., ZHENG, C., WIEDEMEIER, T.H. Natural attenuation of BTEX compounds: model development and field-scale application. **Ground Water**, v.37, n. 5, p. 707-717, Sep/Oct. 1999.

LYMAN, W.J.; REIDY, P.J.; LEVY, B. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments**: C.K. Smoley, Inc., Chelsea, Michigan, 1992. 395 p.

LYMAN, W.J., REIDY, P.J., LEVY, B. **Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments**. Michigan: C. K. Smoley, 1992. 395 p.

MACARIE, H.; GUYOT, J.P. Inhibition of the methanogenic fermentation of p-toluic acid (4-methylbenzoic acid) by acetate. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 38, p. 398-402, 1992.

MACDONALD, J.A. Evaluating natural attenuation for groundwater cleanup. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 346-353, Aug., 2000.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. Transport of organic contaminants in groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 5, p. 384-392, 1985.

MAJOR, D.W.; MAYFIELD, C.I.; BARKER, J.F. Biotransformation of benzene by denitrication in aquifer sand. **Ground Water**, v. 26, pp. 8 – 14, 1988.

MALCOLM PIRNIE, INC. Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment. Report prepared for the American Methanol Institute, Washington DC. 1998.

McCARTY, P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals, part three, toxic materials and their control. **Public Works** **95**, 91, 1964.

McCARTY, P.L. **Energetics and bacterial growth**. Presented at the 5th Rudolf Research Conference, Rutgers, the State University, New Brunswick, NJ, July 2, 1969.

McCARTY, P.L. Stoichiometry of biological reactions. Toward a unified concept of biological waste treatment design. International conference, Atlanta, Georgia, 1972. p. 85-151.

McCARTY, P.L. Stoichiometry of biological reactions. **Progress in Water Technology**, v. 7, p.157-172, 1975.

McINERNEY, M.J., BRYANT, M.P. Anaerobic degradation of lactate by syntrophic associations of methanosarcina barkeri and desulfobibrio species and effect of H₂ on acetate degradation. **Applied Environmental Microbiology**, v. 41, n. 2, p. 346-354, 1981.

MCKEE, J.E.; LAVERTY, F.B.; HERTEL, R.M. Gasoline in groundwater. **J. Water Pollut. Cont. Fed.**, v. 44, p. 293, 1972.

MELLO, F.H.; PELIN, E.R. **As soluções energéticas e a economia brasileira**. São Paulo: Hucitec, p. 146, 1984.

MILLER, R.N. A field-scale investigation of enhanced petroleum hydrocarbon biodegradation in the vadose zone at Tyndall Air Force Base. In: PREVENTION, DETECTION, AND RESTORATION CONFERENCE, 1990, Florida. **Proceedings of the petroleum hydrocarbons and organic chemicals in ground water**. Florida: NWWA/API, 1990. p. 339-351.

MORAIS, J.R. Manual do Álcool Carburante – Confederação Nacional da Indústria – CNI – Departamento de Assistência à Média e Pequena Indústria. 1989.

MORESCO, V.S., KEARNS, A., BYRNES, T.R., et al. **Evidence for natural attenuation of BTEX after termination of a ground water pump-and-treated systems – a case study**. In: PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUND WATER: PREVENTION, DETECTION AND REMEDIATION. Conference and Exposition. Texas, 1995.

NATIONAL GROUNDWATER ASSOCIATION (EUA). Introduction to risk-based corrective action (RBCA) process and exposure/risk decision support system (DSS). Housron, Nov. 28, 1995.

NATIONAL PARK SERVICE (NPS). **Environmental Contaminants Encyclopedia: Gasoline, General Entry**. NPS, Water Resources Divisions, Water Operations Branch. Fort Collins, Colorado, p – 66, 1997.

NIELSEN, P.H., P.L. BJERG, P. NIELSEN, P. SMITH, AND T.H. CHRISTENSEN. In situ and laboratory determined first-order rate constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer. **Environmental Science and Technology**, n.30, p.31-37, 1996.

NKEDDI-KIZZA, P.; RAO, P.S.C; HORNSBY, A.G. Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 12, p. 975-979, 1985.

NORRIS, R.D., HINCHEE, R.E., BROWN, R. et. al. **Handbook of Bioremediation**. New York: CRC Press, 1994.

NYBERG, U.; ANDERSON, B.; ASPERGREN, H. Long-term experiences with external carbon sources for nitrogen removal. **Water Science Technology**, v.33, n. 12, p. 109. 1996.

PARR, J.F.; SIKORA, L.J.; BURGE, W.D. Factors affecting the degradation and inactivation of waste constituents in soils. In Parr, J.E. (Eds.). **Land Treatment of Hazardous Wastes**. Park Ridge: Noyes Pub., p. 20-49, 1983.

PEDCO ENVIRONMENTAL. Assessment of gasoline toxicity. EPA Contract No. 68-02-2515. p. 25, 1978.

PELCZAR, M.J.; REID, R.; CHAN, E.C.S. **Microbiologia**. Tradutor Manuel Adolfo May Pereira. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1980. 566 p.

PETROBRAS. Relatório anual de atividades. Rio de Janeiro, 1995.

PINAL, R.; RAO, S.C.; LEE, L.S.; CLINE, P.V. Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. 5, p. 639-647, 1990.

POSTGATE, J.R.; CAMPBELL, L.L. Classification of desulfovibrio species, the nonsporulating sulfate-reducing bacteria. **Bacteriological Reviews**, v. 30, n. 4, Dec., 1966.

POULSEN, M., LEMON, L., BARKER, J.F. Dissolution of monoaromatic hydrocarbons into groundwater from gasoline – oxygenate mixture. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 2483-2489, Dec. 1992.

POWERS, S.E.; HUNT, C.S.; HEERMANN, S.E.; CORSEUIL, H.X.; RICE, D.; ALVAREZ, J.J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasoline. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 1, p. 79-123, 2001.

RABUS, R.; NORDHAUS, R.; LUDWIG, W.; WIDDEL, F. Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 5, p. 1444-1451, 1993.

RABUS, R.; WIDDEL, F. Conversion studies with substrate analogues of toluene in a sulfate-reducing bacterium, strain Tol2. **Archives of Microbiology**, v. 164, p. 448-451, 1995.

RABUS, R.; WIDDEL, F. Utilization of alkylbenzenes during anaerobic growth of pure cultures of denitrifying bacteria on crude oil. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 4, p. 1238-1241, 1996.

RAO, P.S.C.; HORNSBY, A.G.; KILCREASE, D.P.; NKEDI-KIZZA, P. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: Model development and preliminary evaluation. **J. Environ. Qual.**, v. 14, n. 3, p. 376, 1985.

RAO, P.S.C.; LEE, L.S.; PINAL, R. Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals. **Environmental Science and Technology**, v. 24, n. , p. 647, 1990.

RASHID M.; KALUARACHCHI. A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expression. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 40, p.53-57, 1999.

REINHARD, M.; SHANG, S.; KITANIDIS, 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, n. 1, p. 28-36, 1997.

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

RISER-ROBERTS, E. **Bioremediation of petroleum contaminated sites**. Florida: Smoley, C.K., 1992.

RIXEY, W.G. The effect of oxygenated fuels on the mobility of gasoline components in groundwater. In: PROCEEDINGS OF THE PETROLEUM HYDROCARBONS AND ORGANIC CHEMICALS IN GROUNDWATER: Prevention, Detection, and Remediation. National Ground Water Association, Dublin OH, 1994. p. 75-90.

ROONEY-VARGA, J.N.; ANDERSON, R.T.; FRAGA, J.L.; RINGELBERG, D.; LOVLEY, D.R. Microbial communities associated with anaerobic benzene degradation in a petroleum-contaminated aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 7, p. 3056-3063, 1999.

SANTOS, R.C.F. **Impacto do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina**, 1996. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1996.

SCHNEIDER **Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e ethanol em ambientes subsuperficiais**, 2001. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 2001

SCHNOOR, J.L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil**. 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996. 684 p.

SCHOCHER, R.J.; SEYFRIED, B.; VAZQUEZ, F.; ZEYER, J. Anaerobic degradation of toluene by pure cultures of denitrifying bacteria. **Archives of Microbiology**, v. 157, p. 7-12, 1991.

SEITZ, H.J.; SCHINK, B.; PFENNIG, N. et al. Energetics of syntrophic ethanol oxidation in defined chemostat coculture. 2. Energy sharing in biomass production. **Archives of Microbiology**, v. 155, n. 1, p. 89-93, Des. 1990.

SIENKO, M.; PLANE, R. **Chemistry**. Second Edition, International Student Edition. 1961.

SILVA, M.L.B. **Efeito do Etanol na Cinética de Degradação Aeróbica de Benzeno e Tolueno por *Pseudomonas Putida* F1.**, 1998. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1998.

SIMS, R.; BASS, J. Review of in-place treatment techniques for contaminated surface soils. Volume 1: technical evaluation. EPA Report, No. EPA-540/2-84-003a. 1984.

SMITH, R.L. Determining the terminal electron-accepting reaction in the saturated subsurface. In: HURST, C.J. **Manual environmental microbiology**. Washington: ASM Press, 1997.

STARR, R.C., GILLHAM, R.W. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. **Ground Water**, v. 31, n. 6, p. 934-947, Nov-Dec. 1993.

STOTZKY, G. Activity, ecology, and population dynamics of microorganisms in soil. In: LASKIN, A. and LECHEVALIER, H. **Microbial ecology**. Cleveland: CRC Press, 1974. p. 57-135.

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

SU, J.J.; KAFKEWITZ, D. Utilization of toluene and xylenes by a nitrate-reducing strain of *pseudomonas maltophilia* under low oxygen and anoxic conditions. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 15, p. 249-257, 1994.

SUAREZ M. P.; RIFAI H. S. Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. **Bioremediation Journal**, v.3, n.4, p.337-362, Dez. 1999.

SWINDOLL, M.C.; AELION, C.M.; PFAENDER, F.K. Influence of inorganic and organic nutrients on aerobic biodegradation and on the adaptation response of subsurface microbial communities. **Applied Environmental Microbiology**, v. 54, n. 1, p. 221-217, Jan, 1988.

THIERRIN, J.; DAVIS, G.B.; BARBER, C.; PATTERSON, B.M.; PRIBAC, F.; POWER, T.R.; LAMBERT, M. Natural degradation rates of BTEX compounds and naphthalene in a sulfate reducing groundwater environment, In. **In-Situ Bioremediation Symposium '92**, Nigara-on-the-Lake, Ontario, Canada, Sept. 20 – 24. 1992.

THOMAS, J.M.; GORDY, V.R.; FIORENZA, S. et al. Biodegradation of BTEX in subsurface materials contaminated with gasoline: Granger, Indiana. **Water Science Technology**, v. 24, n. 6, p. 53-62, 1990.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corretive Action, and Underground Storage Tank Sites, Draft Interim Final, U.S.EPA Office of Solid Waste and Emergency Response Directive 9200.4-17, U.S.EPA, Washington, DC (<http://www.epa.gov/oust/directive/9200417z.htm>). 1997.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Office of Underground Storege Tanks (OUST) (<http://www.epa.gov/swrust1/cat/camarchv.htm>). 2001.

WEINER, J.M.; LOVLEY, D.R. Rapid benzene degradation in methanogenic sediments from a petroleum-contaminated aquifer. **Applied Environmental Microbiology**, v. 64, n. 5, p. 1937–1939, 1998.

WHITE, D. **The Physiology and Biochemistry of Prokaryotes**. Oxford University Press, New York, p. 101-102. 1995.

WIDDEL, F. Growth of methanogenic bacteria in pure culture with 2-propanol and other alcohols as hydrogen donors. **Applied Environmental Microbiology**, v. 51, p. 1056, 1984.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. et al. **Tecnical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater**. Texas: Brooks AFB, 1995. V. 1.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; MILLER, R.N. Significance of anaerobic processes for intrinsic bioremediation of fuel hydrocarbons. In: **Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater** NEWA, API. 1995 (b).

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

WILKES, H.; BOREHAM, C.; HARMS, G.; ZENGLER, K.; RABUS, R. Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkylbenzene in crude oil by sulphate-reducing bacteria. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 101-115, 2000.

WILSON, B.H., BLEDSOE, B., KAMPBELL, D.H. Biological processes occurring at an aviation gasoline spill site. In: AVERETT, R.C., McKNIGHT, D.M. **Chemical quality of water and the hydrologic cycle**. Michigan: Lewis Publishers, 1987. p. 125-137.

WILSON, B.H., WILSON, J.T., KAMPBELL, D.H. et al. Biotransformation of monoaromatic and chlorinated hydrocarbons at an aviation gasoline spill site. **Geomicrobiology Journal**, v. 8, n. 3-4, p. 225-240, 1990.

WU, M.; HICKEY, R. n-Propanol production during ethanol degradation using anaerobic granules. **Water Research**, v. 30, n. 7, p. 1686.1996.

YALKOWSKY, S.H.; ROSEMANN, T. **Solubilization of drugs by cosolvents**. Yalkowsky, S.H.; Dekker, M. Techniques of Solubilization of Drugs. New York: Wiley & Sons, 1981, p. 91-134

ZEHNDER, A.J.B. Ecology of methane formation. In: MITCHELL, R. **Water Pollution microbiology**. New York: John Wiley & Sons, 1978. p. 349-376.

ZHOU, J.; PALUMBO, A.V.; TIEDJE, J.M. Sensitive detection of a novel class of toluene-degrading denitrifiers, *Azoarcus tolulyticus*, with small-subunit rRNA primers and probes. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 63, n. 6, p. 2384-2390, 1997.

ZORGORSKI, J.S., BAEHR, A.L., BAUMAN, D.L. et al., Significant findings and water-quality recommendations of the interagency oxygenated fuel assessment. **Contam. Soils**, v. 2, p. 661-679, 1997.

ANEXO I

ANEXO II

APÊNDICE A

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	m,p-Xileno (µg L ⁻¹)	o-Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4 TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
p4 n= 1,0	21/01/99	123,5	1425	1875	141	510	137	4088	n.a	n.a
p4 n= 2,0	21/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p4 n= 2,5	21/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p4 n= 3,5	21/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p4 n= 4,5	21/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p5 n= 2,0	21/01/99	2,1	70	122	<10	38	<10	230	n.a	n.a
p5 n= 2,5	21/01/99	2,3	53	113	<10	32	<10	198	n.a	n.a
p5 n= 3,5	21/01/99	1,5	54	103	<10	27	<10	184	n.a	n.a
p5 n= 4,5	21/01/99	2,4	63	124	<10	35	<10	222	n.a	n.a
p9 n= 1,0	20/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p9 n= 2,0	20/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p9 n= 2,5	20/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p9 n= 3,5	20/01/99	<1	<10	<10	<10	<10	<10	< 10	n.a	n.a
p4 n= 1,0	24/03/99	76,6	1241	1784	190	689	240	4144	60	n.a

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4 TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
p4 n= 2,0	24/03/99	n.d	5	10	3	6	4	23	3	n.a
p4 n= 2,5	24/03/99	n.d	4	9	2	3	2	20	<1	n.a
p4 n= 3,5	24/03/99	n.d	4	9	1	3	1	18	<1	n.a
p4 n= 4,5	24/03/99	n.d	5	10	1	3	1	20	<1	n.a
p5 n= 2,0	24/03/99	5,5	62	153	10	35	20	280	3	n.a
p5 n= 2,5	24/03/99	5,7	63	157	11	36	20	287	3	n.a
p5 n= 3,5	24/03/99	5,2	68	151	10	32	18	279	2	n.a
p5 n= 4,5	24/03/99	5,1	63	148	10	33	19	273	3	n.a
p9 n= 2,0	22/03/99	n.d.	1	2	<1	1	<1	5	<1	n.a
p9 n= 3,5	22/03/99	n.d	1	2	<1	1	<1	4	<1	n.a
p9 n= 4,5	22/03/99	n.d.	1	2	<1	<1	<1	3	<1	n.a
p4 n= 1,0	18/05/99	48,5	1027	1355	125	250	217	2974	<10	n.a
p4 n= 2,0	18/05/99	83,1	105	118	<10	10	<10	234	n.d	n.a
p4 n= 2,5	18/05/99	n.d	<10	<10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p4 n= 3,5	18/05/99	3,1	<10	27	<10	<10	<10	27	n.d	n.a

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4 TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
p4 n= 4,5	18/05/99	n.d	<10	<10	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p5 n= 2,0	18/05/99	5,0	46	50	<10	<10	<10	96	n.d	n.a
p5 n= 2,5	18/05/99	1,2	<10	31	<10	<10	<10	31	n.d	n.a
p5 n= 3,5	18/05/99	<1	<10	24	n.d	<10	<10	24	n.d	n.a
p5 n= 4,5	18/05/99	<1	<10	23	n.d	<10	<10	23	n.d	n.a
p9 n= 1,0	17/05/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p9 n= 2,0	17/05/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p9 n= 2,5	17/05/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p9 n= 3,5	17/05/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p14 n= 2,0	19/05/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.a
p4 n= 1,0	12/08/99	2,1	< 10	n.d	29,9	n.d	n.d	29,9	n.d	< 1
p4 n= 2,0	12/08/99	1321,1	8443	3925	2700	859	736	16663	326	11142
p4 n= 2,5	12/08/99	465,9	1521	1483	308	231	206	3749	71	1423
p4 n= 3,5	12/08/99	n.d	38	71	n.d	17	n.d	126	n.d	< 1
p4 n= 4,5	12/08/99	n.d	19	56	n.d	15	n.d	90	n.d	< 1

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4 TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
p4A n=1,0	12/08/99	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
p4A n=2,0	12/08/99	n.d	14	14	n.d	n.d	n.d	28	n.d	< 1
p4A n=2,5	12/08/99	n.d	24	23	n.d	12	n.d	59	n.d	< 1
p4A n=3,5	12/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p4A n=4,5	12/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p4B n=1,0	11/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p4B n=2,0	11/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p4B n=2,5	11/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p4B n=3,5	11/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p4B n=4,5	11/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p5 n= 2,0	13/08/99	42,3	725	551	46	70	72	1464	n.d	< 1
p5 n= 2,5	13/08/99	n.d	139	140	18	38	37	372	n.d	< 1
p5 n= 3,5	13/08/99	n.d	50	124	n.d	31	30	235	n.d	< 1
p5 n= 4,5	13/08/99	n.d	46	114	n.d	29	28	217	n.d	< 1
p9 n=1,0	10/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4 -TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
p9 n=2,0	10/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p9 n=2,5	10/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p9 n=3,5	10/08/99	n.d	n.d	n.d	nd.	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p9Bn=1,0	09/08/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
p9B n=2,0	09/08/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
p9B n=2,5	09/08/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
p9B n=3,5	09/08/99	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
P4 n=2,0	02/11/99	2078	5185	5976	538	1691	838	14228	318	23670
P4 n=2,5	02/11/99	< 5,0	205	249	19	65	31	569	8	2592
P4 n=3,5	02/11/99	< 5,0	23	68	5	21	9	126	n.d.	< 1
P4 n=4,5	02/11/99	< 5,0	28	81	6	26	11	152	n.d.	< 1
P4A n=1,0	01/11/99	< 5,0	123	44	14	45	18	244	n.d.	< 1
P4A n=2,0	01/11/99	8,4	491	874	73	216	95	1749	9	32
P4A n=2,5	01/11/99	6,2	367	552	46	133	60	1158	5	< 1

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4-TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
p9B n=2,5	13/04/00	14,8	31	32	n.d.	n.d.	n.d.	63	n.d.	n.a
p9B n=3,5	13/04/00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a
P14 n=1,0	13/04/00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 1
P14 n=2,0	13/04/00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	321
P14 n=2,5	13/04/00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a
P14 n=3,5	13/04/00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a
p4 n= 1,0	22/11/00	n.d	116	237	13	34	80	480	52	13668
p4 n= 2,0	22/11/00	1027,88	11411	21706	1579	3385	3244	41325	928	29093
p4 n= 2,5	22/11/00	35,47	189	528	90	206	128	1141	n.a	8992
p4 n= 3,5	22/11/00	n.d	74	485	33	97	79	768	26	93
p4 n= 4,5	22/11/00	n.d	61	447	32	92	71	703	25	57
p4A n=1,0	18/11/00	n.d	68	206	19	37	25	355	n.d	7336
p4A n=2,0	18/11/00	917,14	5892	15386	1705	3288	3296	29567	1401	6267
p4A n=2,5	18/11/00	683,62	7146	18239	2031	3929	3885	35230	1459	10668
P4A n=3,5	18/11/00	n.d	54	281	48	89	65	537	n.d	120

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4-TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
P4A n=4,5	18/11/00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1438
p4B n=1,0	11/11/00	n.d	20	32	n.d	< 10	n.d	52	n.d	< 1
P4B n=2,0	11/11/00	143,77	1645	2240	368	727	616	5596	169	8260
p4B n=2,5	11/11/00	14,87	1315	1994	277	534	443	4563	951	14410
p4B n=3,5	11/11/00	n.d	< 10	22	n.d	11	n.d	33	n.d	44
p4B n=4,5	11/11/00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	138
p5 n= 1,0	23/11/00	n.d	345	1112	76	533	920	2986	259	1180
p5 n= 2,0	23/11/00	342,53	9982	23633	2304	3770	3705	43394	591	10789
P5 n=2,5	23/11/00	135,82	2967	7888	880	1779	1767	15281	571	13263
p5 n= 2,5	23/11/00	122,06	2812	7440	822	1667	1677	14418	528	14753
p5 n= 3,5	23/11/00	n.d	40	391	19	101	96	647	28	< 1
p5 n= 4,5	23/11/00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	< 1
p9 n=1,0	10/11/00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	28
p9 n=2,0	10/11/00	n.d	28	n.d	n.d	< 10	n.d	28	n.d	428
p9 n=2,5	10/11/00	19,28	537	334	123	211	161	1366	n.d	1529

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4-TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
P4 n=2,0	10/08/01	n.d.	555	960	140	133	367	2155	172	114221
P4 n=2,5	10/08/01	n.d.	6575	20335	2539	5313	5003	39765	2547	48424
P4 n=3,5	10/08/01	n.d.	230	422	61	149	112	974	29	< 1
P4 n=4,5	10/08/01	n.d.	78	392	65	151	124	810	7	1152
P4A n=1,0	09/08/01	n.d.	121	195	36	71	23	446	n.d.	79943
P4A n=2,0	09/08/01	n.d.	7831	26694	3323	6715	6240	50983	3070	170240
P4A n=2,5	09/08/01	n.d.	8111	26305	3070	6143	5696	49325	2405	143861
P4A n=3,5	09/08/01	n.d.	107	587	82	181	144	1101	33	1124
P4A n=4,5	09/08/01	n.d.	23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23	n.d.	< 1
P4B n=1,0	09/08/01	n.d.	171	377	13	77	44	682	n.d.	13163
P4B n=2,0	09/08/01	n.d.	2255	7051	1017	2020	1923	14266	696.	15844
P4B n=2,5	09/08/01	n.d.	3839	15547	2340	4741	4526	30993	2266	132487
P4B n=3,5	09/08/01	n.d.	1113	3426	477	958	908	6882	311	1339
P4B n=4,5	09/08/01	n.d.	74	154	20	62	39	349	n.d.	< 1

TABELA I - Hidrocarbonetos de petróleo e etanol detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.
(Continuação)

Pontos Amostrais	Data	Etanol (mg L ⁻¹)	Benzeno (µg L ⁻¹)	Tolueno (µg L ⁻¹)	Etilbenzeno (µg L ⁻¹)	<i>m,p</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	<i>o</i> -Xileno (µg L ⁻¹)	BTEX Total (µg L ⁻¹)	1,2,4-TMB (µg L ⁻¹)	Metano (µg L ⁻¹)
P19 n=2,0	07/08/01	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	3119
P19 n=2,5	07/08/01	n.d.	24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24	n.d.	< 1
P19 n=3,5	07/08/01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 1
P24 n=1,0	07/08/01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P24 n=2,0	07/08/01	n.d.	22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22	n.d.	3771
P24 n=2,5	07/08/01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5164
P24 n=3,5	07/08/01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P24 n=4,5	07/08/01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 1

n.d. = Não detectado, abaixo do limite mínimo de detecção

n.a. = Não avaliado

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC.

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P4 n=1,0	21/01/99	26,92	5,44	134,00	2,96	81,70	4,70	44,00	84,80	4,618	0,219	n.d	n.d	0,930
P4 n=2,0	21/01/99	26,34	5,28	42,00	8,82	167,80	1,74	10,10	38,00	4,794	0,032	n.d.	n.d	1,742
P4 n=2,5	21/01/99	25,27	4,76	41,00	7,89	177,00	0,45	6,35	32,40	6,034	0,038	n.d	n.d	1,522
P4 n=3,5	21/01/99	25,25	4,89	45,00	8,83	171,10	0,75	5,30	28,60	7,574	0,055	n.d	n.d	1,300
P4 n=4,5	21/01/99	24,64	5,01	42,00	8,00	158,80	0,46	8,35	26,60	6,642	n.d	n.d	0,077	0,830
P5 n=2,0	22/01/99	25,98	5,08	53,00	10,49	106,90	2,67	12,75	50,80	8,069	0,083	n.d.	n.d	2,944
P5 n=2,5	22/01/99	25,32	5,26	48,00	8,78	89,30	2,37	6,80	42,40	6,273	0,047	n.d	n.d	1,325
P5 n=3,5	22/01/99	25,13	5,19	37,00	9,79	96,80	1,14	16,95	49,40	5,581	0,038	n.d	0,069	1,280
P5 n=4,5	22/01/99	24,78	5,43	49,00	9,20	92,60	2,84	18,00	34,80	6,291	n.d	n.d	0,161	0,863
P9 n=1,0	20/01/99	30,48	5,07	105,00	4,33	48,50	4,09	16,30	40,60	14,172	0,688	n.d.	0,077	3,938
P9 n=2,0	20/01/99	26,24	4,86	50,00	3,48	124,80	1,00	13,20	13,60	7,558	0,037	n.d	n.d	2,192
P9 n=2,5	20/01/99	26,14	5,06	48,00	1,76	111,80	0,98	8,35	47,00	6,770	n.d	n.d	4,427	1,602
P9 n=3,5	20/01/99	25,60	5,28	45,00	2,50	104,70	0,87	7,50	33,60	6,617	3,381	n.d	n.d	2,243
p4 n=1,0	23/03/99	28,86	5,54	152,0	1,47	27,9	3,23	51,0	113,0	6,505	0,243	n.d.	n.d	0,876
p4 n=2,0	23/03/99	27,19	5,07	58,0	2,17	87,2	2,04	10,8	46,4	5,079	0,049	n.d	n.d	1,467
p4 n=2,5	23/03/99	26,49	4,85	48,0	3,29	85,7	0,24	3,8	44,8	6,996	0,064	n.d	n.d	1,652
p4 n=3,5	23/03/99	26,18	4,95	55,0	4,56	81,4	0,66	6,0	40,4	8,138	0,049	n.d	n.d	1,346
p4 n=4,5	23/03/99	25,84	5,11	48,0	1,62	66,4	0,61	7,6	30,6	6,752	n.d	n.d	n.d	0,881

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
p5 n=2,0	24/03/99	27,37	5,19	65,0	4,44	68,7	2,80	9,2	36,2	9,279	n.d	n.d	n.d	0,845
p5 n=2,5	24/03/99	26,67	5,27	54,0	3,41	62,2	1,80	9,6	26,8	6,093	0,046	n.d.	n.d.	1,452
p5 n=3,5	24/03/99	26,55	5,21	51,0	3,60	61,9	1,17	7,6	23,6	5,489	0,034	n.d	n.d	1,367
p5 n=4,5	24/03/99	26,41	5,46	57,0	3,28	57,2	2,60	12,6	33,8	6,247	n.d	n.d	n.d	0,764
p9 n=2,0	22/03/99	27,63	4,92	48,0	6,65	61,6	0,58	5,8	41,8	7,727	0,043	n.d	0,082	1,315
p9 n=2,5	22/03/99	27,27	5,05	48,0	3,32	61,9	0,87	4,4	26,6	7,032	0,025	n.d.	0,081	1,527
p9 n=3,5	22/03/99	26,77	5,26	47,0	2,06	45,1	0,42	6,4	27,4	6,076	n.d	n.d	0,124	1,310
P4 n=1,0	18/05/99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	9,81	147,6	284,8	5,353	2,316	n.d	n.d	0,250
P4 n=2,0	18/05/99	23,78	4,50	112,0	4,42	50,4	10,11	12,8	104,4	5,476	3,569	n.d.	n.d.	0,595
P4 n=2,5	18/05/99	23,93	4,72	44,0	2,4	68,4	1,38	10,6	39,8	6,852	0,128	n.d	n.d	1,435
P4 n=3,5	18/05/99	23,92	4,8	53,0	4,63	129,3	3,40	6,0	39,4	8,133	0,062	n.d	n.d	1,337
P4 n=4,5	18/05/99	23,77	5,0	43,0	4,64	103,3	2,79	6,2	31,2	6,730	n.d	n.d	n.d	0,855
P5 n=2,0	19/05/99	24,17	4,82	59,0	6,79	90,0	7,17	13,0	72,0	7,542	0,357	n.d.	n.d.	3,129
P5 n=2,5	19/05/99	24,23	4,38	46,0	4,64	133,0	4,01	10,6	45,8	6,234	0,048	n.d	n.d	1,458
P5 n=3,5	19/05/99	24,17	4,85	42,0	2,49	121,7	2,08	9,20	39,2	6,083	0,044	n.d	n.d	1,391
P5 n=4,5	19/05/99	24,24	5,04	52,0	4,50	111,3	5,53	14,4	31,0	6,556	n.d	n.d.	n.d.	0,772
P9 n=1,0	17/05/99	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,01	37,8	108,6	14,991	1,095	n.d	n.d	5,042

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCa CO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P9 n=2,0	17/05/99	24,48	4,87	50,0	4,37	58,1	2,26	n.a	6,6	51,2	8,534	0,075	n.d	n.d	1,202
P9 n=2,5	17/05/99	24,58	5,01	48,0	2,82	60,0	1,61	n.a	11,2	39,0	7,139	0,030	n.d.	n.d.	1,490
P9 n=3,5	17/05/99	24,60	5,09	44,0	3,60	51,8	2,36	n.a	6,2	29,0	6,396		n.d	n.d	1,080
P14 n=2,0	19/05/99	24,82	4,96	71,0	7,67	74,6	10,13	n.a	20,0	93,0	8,878	0,182	n.d	0,067	0,472
P4 n=1,0	12/08/99	21,90	4,41	951,0	6,01	18,6	24,15	180,0	0,0	1121,8	69,792	14,196	n.d	n.d	0,091
P4 n=2,0	12/08/99	21,69	4,22	181,0	5,36	-14,5	14,40	742,0	0,0	266,6	6,325	13,971	n.d.	n.d	0,055
P4 n=2,5	12/08/99	22,31	4,67	46,0	5,19	101,3	0,00	611,0	6,4	27,4	7,591	0,205	n.d	0,092	1,222
P4 n=3,5	12/08/99	22,58	4,85	44,0	6,13	187,9	0,00	61,0	5,8	21,8	8,036	0,060	0,012	n.d	1,514
P4 n=4,5	12/08/99	22,44	5,05	45,0	4,16	156,5	0,70	152	6,2	7,509	7,509	0,010	n.d	n.d.	0,852
P4A n=1,0	12/08/99	20,87	5,88	179,0	2,91	55,6	14,70	67	63,0	15,2	8,251	0,233	n.d.	n.d	5,914
P4A n=2,0	12/08/99	21,26	4,89	50,0	5,68	143,2	3,67	57	8,6	22,6	7,861	0,031	n.d	n.d	1,485
P4A n=2,5	12/08/99	21,56	4,86	57,0	4,02	96,0	7,30	58	10,0	28,0	9,617	0,041	0,004	n.d.	1,641
P4A n=3,5	12/08/99	21,82	5,11	51,0	4,00	38,3	9,24	169	13,0	34,2	8,999	0,018	0,004	n.d	0,047
P4A n=4,5	12/08/99	22,33	5,02	101,0	3,23	66,3	7,85	228	10,4	16,0	7,816	0,025	n.d	n.d	0,320
P4B n=1,0	11/08/99	20,72	6,64	138,0	4,16	74,0	0,00	1	54,0	10,8	3,898	0,040	2,162	n.d.	3,440
P4B n=2,0	11/08/99	21,38	5,15	54,0	5,17	122,0	5,96	48	12,8	28,8	7,915	0,033	0,005	n.d	1,346
P4B n=2,5	11/08/99	21,61	5,27	54,0	5,50	106,6	3,54	76	14,0	30,6	8,312	0,026	n.d	n.d	1,655
P4B n=3,5	11/08/99	21,85	5,09	42,0	3,28	106,5	2,41	64	9,6	28,0	7,290	0,020	n.d.	n.d.	1,034
P4B n=4,5	11/08/99	22,45	5,21	50,0	5,26	107,6	3,95	145	8,6	24,2	10,131	0,014	n.d	n.d	0,498

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P5 n=2,0	13/08/99	20,49	5,03	111,0	4,26	-6,0	3,98	45	15,4	90,4	7,117	0,190	n.d	n.d	1,347
P5 n=2,5	13/08/99	20,94	5,03	42,0	6,63	170,5	8,18	687	8,6	31,6	6,779	1,571	n.d.	n.d.	0,145
P5 n=3,5	13/08/99	21,19	5,08	37,0	8,13	168,8	1,94	29	5,4	27,0	6,716	0,019	n.d.	n.d	1,709
P5 n=4,5	13/08/99	21,33	5,40	48,0	4,69	111,8	6,58	34	12,6	25,6	7,676	0,048	0,012	n.d.	0,844
P9 n=1,0	10/08/99	22,55	6,03	133,0	11,56	-7,8	15,0	5,0	25,0	80,2	15,152	0,495	n.d	n.d.	0,030
P9 n=2,0	10/08/99	21,29	4,71	51,0	4,27	165,5	2,0	68,0	6,4	66,4	9,993	0,064	n.d.	n.d	1,123
P9 n=2,5	10/08/99	21,48	4,95	48,0	5,07	201,9	2,42	39,0	5,6	36,8	8,752	0,023	n.d.	n.d	1,675
P9 n=3,5	10/08/99	21,70	5,16	41,0	2,19	184,6	1,76	29,0	6,4	22,6	7,584	0,011	n.d	n.d.	1,033
P9B n=1,0	09/08/99	19,94	5,62	107,0	6,47	41,0	5,35	59,0	41,4	66,8	8,294	0,143	0,034	n.d.	5,331
P9B n=2,0	09/08/99	20,54	5,40	54,0	5,55	24,9	0,94	880,0	10,2	53,2	9,332	0,030	0,004	n.d	0,774
P9B n=2,5	09/08/99	20,75	5,62	54,0	6,93	19,2	0,19	109,0	13,6	24,2	9,403	0,022	0,003	n.d	0,755
P9B n=3,5	09/08/99	20,89	5,86	56,0	7,62	21,5	2,66	128,0	10,4	22,0	8,659	0,009	0,004	n.d.	1,689
P4 n=1,0	02/11/99	22,54	5,26	222,0	1,49	-18,5	49,95	587	36,0	n.a	17,242	6,272	n.d	n.d.	0,187
P4 n=2,0	02/11/99	22,05	5,22	272,0	2,26	-120,0	67,40	538	0,0	n.a.	12,642	38,970	n.d.	n.d	1,381
P4 n=2,5	02/11/99	21,96	4,78	62,0	1,70	90,7	1,49	102	5,6	n.a.	14,212	0,843	n.d.	0,015	2,329
P4 n=3,5	02/11/99	21,98	4,99	43,0	1,61	168,9	1,35	123	6,2	12,8	14,039	0,021	n.d	n.d	3,705
P4 n=4,5	02/11/99	22,16	5,22	45,0	1,36	123,7	15,0	132	5,4	22,8	15,435	0,011	n.d	n.d.	2,043
P4A n=1,0	01/11/99	22,82	5,99	120,0	2,50	99,0	3,98	153	42,0	8,0	12,424	0,103	0,601	n.d.	8,980
P4A n=2,0	01/11/99	22,25	5,07	49,0	1,52	210,4	2,34	85	5,4	12,2	15,702	0,102	n.d	n.d	3,080

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P4A n=2,5	01/11/99	22,15	5,22	57,0	1,76	153,9	8,14	173	8,0	11,8	16,224	0,047	n.d.	n.d.	2,695
P4A n=3,5	01/11/99	22,24	5,49	49,0	1,41	134,5	11,51	307,0	6,2	13,0	14,552	0,021	n.d.	n.d.	1,480
P4A n=4,5	01/11/99	22,71	5,50	41,0	1,65	132,3	3,51	81,0	9,6	13,6	16,338	0,014	n.d.	0,021	0,133
P4B n=1,0	29/11/99	22,70	6,34	124,0	6,49	98,6	4,18	348	37,0	16,2	15,865	0,066	1,025	n.d.	6,544
P4B n=2,0	29/11/99	22,62	4,95	50,0	2,9	176,0	6,8	72	8,2	41,4	14,998	0,044	n.d.	n.d.	2,204
P4B n=2,5	29/11/99	22,55	5,26	55,0	3,65	138,9	1,66	186	11,0	27,0	15,534	0,035	n.d.	n.d.	1,601
P4B n=3,5	29/11/99	22,49	5,20	45,0	3,71	162,9	6,9	69	6,6	21,8	14,48	0,018	n.d.	n.d.	2,485
P4B n=4,5	29/11/99	23,08	5,49	54,0	2,42	154,0	2,38	182	19,0	17,6	18,726	0,014	n.d.	n.d.	0,970
P5 n=1,0	02/11/99	23,50	6,68	113,0	8,22	-78,9	32,9	60	31,4	45,6	23,609	2,091	n.d.	n.d.	5,023
P5 n=2,0	02/11/99	22,20	5,33	214,0	1,63	-95,2	63,7	1345	19,4	197,4	12,781	5,584	n.d.	n.d.	0,234
P5 n=2,5	02/11/99	22,07	5,25	49,0	1,31	87,7	8,28	687	7,6	25,4	14,109	0,361	n.d.	n.d.	0,547
P5 n=3,5	02/11/99	22,02	5,17	42,0	1,35	151,4	1,13	72	6,0	14,4	12,719	0,017	n.d.	n.d.	3,480
P5 n=4,5	02/11/99	22,18	5,62	50,0	1,70	94,9	11,38	265	8,4	25,6	14,686	0,012	n.d.	n.d.	2,048
P9 n=1,0	29/10/99	22,91	6,00	128,0	2,04	42,4	14,91	243	40,4	141,6	14,258	0,064	n.d.	n.d.	0,143
P9 n=2,0	29/10/99	22,53	50,3	58,0	3,15	203,1	0,00	25	6,4	76,2	8,934	0,032	n.d.	n.d.	2,248
P9 n=2,5	29/10/99	22,46	5,29	52,0	3,73	192,1	2,18	50	7,4	45,6	7,842	0,028	n.d.	n.d.	2,901
P9 n=3,5	29/10/99	22,23	5,78	68,0	2,61	152,2	0,00	5	5,6	39,0	8,324	0,001	n.d.	n.d.	2,350
P9B n=1,0	26/10/99	22,67	5,77	128,0	3,11	143,7	0,00	146,0	35,6	22,4	13,038	0,074	0,970	n.d.	12,563
P9B n=2,0	25/10/99	21,41	5,08	29,0	7,68	165,4	2,93	12,0	11,0	53,2	51,585	0,016	n.d.	n.d.	1,845

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P9B n=2,5	25/10/99	21,45	5,38	55,0	6,22	143,5	2,81	126,0	13,2	46,0	50,629	0,012	n.d.	n.d.	1,067
P9B n=3,5	25/10/99	21,65	5,66	53,0	5,18	133,0	4,60	119,0	12,6	25,2	46,426	0,004	n.d.	n.d.	1,793
P4 n=1,0	11/04/00	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
P4 n=2,0	11/04/00	26,14	4,06	379	0,0	-85,6	17,9	258	13,4	268,6	18,279	101,965	n.d.	n.d.	1,198
P4 n=2,5	11/04/00	25,65	4,41	55,0	0,11	98,9	0,12	1332	8,0	10,6	14,916	0,674	n.d.	0,012	1,732
P4 n=3,5	11/04/00	25,32	4,83	41,0	0,72	203,4	0,14	77	7,0	2,4	13,886	0,029	n.d.	n.d.	4,085
P4 n=4,5	11/04/00	24,85	4,84	44,0	0,60	179,7	0,95	58	9,8	7,6	17,777	0,148	n.d.	n.d.	2,246
P4A n=1,0	17/04/00	26,17	5,63	247,0	2,5	-62,4	14,03	116	81,4	54,4	16,688	1,668	n.d.	0,212	0,818
P4A n=2,0	17/04/00	25,52	4,02	293,0	4,3	-133,6	39,5	49	0,0	291,6	11,093	49,657	n.d.	1,502	0,268
P4A n=2,5	17/04/00	25,28	4,36	236,0	2,24	-133,3	45,9	62	0,0	290,4	4,587	18,797	n.d.	n.d.	0,065
P4A n=3,5	17/04/00	24,90	4,99	45,0	1,58	107,0	2,64	680	10,8	33,4	14,494	0,015	n.d.	n.d.	3,335
P4A n=4,5	17/04/00	24,52	5,11	45,0	2,52	104,0	3,94	107	10,6	17,4	16,581	0,018	n.d.	n.d.	1,619
P4B n=1,0	15/04/00	26,57	6,42	132,0	6,44	28,5	0,0	0	60,0	5,4	4,736	1,087	n.d.	n.d.	2,612
P4B n=2,0	15/04/00	26,05	4,42	110,0	2,01	-45,3	14,92	369	20,2	117,6	15,438	2,493	n.d.	n.d.	0,258
P4B n=2,5	15/04/00	25,62	5,05	54,0	1,74	63,1	3,77	260	13,6	17,0	17,810	0,097	n.d.	n.d.	0,441
P4B n=3,5	15/04/00	25,03	4,94	44,0	1,53	157,5	2,11	135	9,2	7,6	16,112	0,015	n.d.	n.d.	3,082
P4B n=4,5	15/04/00	24,60	5,21	49,0	1,45	141,2	3,52	182	9,6	12,6	19,338	0,030	n.d.	n.d.	1,515
P5 n=2,0	17/04/00	25,82	4,19	308,0	4,97	-165,4	49,65	520	0,0	385,0	49,405	32,236	n.d.	n.d.	0,219
P5 n=2,5	17/04/00	25,33	4,45	65,0	2,33	83,0	9,75	39	5,2	59,4	13,243	1,332	n.d.	0,117	0,098

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P5 n=3,5	17/04/00	25,03	4,78	41,0	2,77	139,34	0,00	37	4,4	22,4	13,563	0,021	n.d	n.d	3,992
P5 n=4,5	17/04/00	24,82	5,73	58,0	2,94	66,4	3,39	87	11,6	20,0	15,166	0,014	n.d.	n.d.	2,433
P9 n=1,0	14/04/00	27,52	5,67	131,0	8,08	14,4	0,00	7	13,4	13,4	17,624	0,128	n.d.	n.d.	1,799
P9 n=2,0	14/04/00	26,40	4,57	48,0	1,97	183,6	12,53	125	7,2	17,6	15,005	0,152	n.d	n.d	1,836
P9 n=2,5	14/04/00	26,0	4,81	50,0	2,42	178,8	0,00	2	10,0	13,4	17,336	0,021	n.d.	n.d.	2,955
P9 n=3,5	14/04/00	25,28	4,61	44,0	1,69	181,2	0,00	2	7,0	1,8	15,933	0,032	n.d.	n.d.	2,622
P9B n=1,0	13/04/00	26,41	6,06	77,0	6,88	159,0	0,00	3	44,2	33,0	3,435	0,005	0,691	n.d	5,037
P9B n=2,0	13/04/00	25,94	4,69	55,0	2,34	184,5	1,02	50	26,8	34,0	17,494	0,039	n.d	n.d.	0,739
P9B n=2,5	13/04/00	25,93	5,05	50,0	9,88	171,4	0,75	4	21,4	22,0	17,234	0,025	n.d.	n.d.	1,255
P9B n=3,5	13/04/00	25,49	5,06	50,0	1,94	157,0	7,56	4	14,6	16,0	16,942	0,043	n.d.	n.d	1,378
P14 n=1,0	13/04/00	26,98	5,17	95	3,04	77,0	11,17	119	15,8	32,2	20,852	1,149	0,115	n.d.	4,366
P14 n=2,0	13/04/00	26,16	5,04	72,0	1,55	64,5	12,55	3	6,8	50,2	20,035	0,173	n.d	n.d.	0,522
P14 n=2,5	13/04/00	25,73	5,16	69,0	1,47	106,9	3,38	1	12,4	59,4	25,962	0,024	n.d.	n.d	1,656
P14 n=3,5	13/04/00	25,10	5,2	64,0	1,79	146,6	3,44	96	9,6	12,2	25,190	0,015	n.d.	n.d.	1,050
P19 n=2,0	27/04/00	25,92	5,03	59,0	1,74	49,3	4,28	14	8,0	45,2	19,781	0,059	n.d	n.d.	2,811
P19 n=2,5	27/04/00	25,73	5,0	58,0	1,53	55,8	1,00	97	21,4	151,0	21,907	n.d	n.d.	0,052	1,275
P19 n=3,5	27/04/00	25,36	5,04	57,0	1,55	60,1	0,98	61	18,6	31,4	25,591	n.d.	n.d.	0,025	1,289
P4 n=1,0	22/11/00	24,44	5,50	139,0	1,95	-19,9	10,60	233	41,4	73,6	0,725	5,650	0,110	0,355	5,040
P4 n=2,0	22/11/00	23,48	4,13	327,0	2,37	-32,0	34,40	93	53,8	330,0	102,045	44,535	n.d	n.d	1,240

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCa CO ₃ /L)	Acetato (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P4 n=2,5	22/11/00	23,13	4,54	47,0	1,71	-9,8	0,34	1335	12,2	49,6	1,385	1,385	1,590	n.d	n.d	0,120
P4 n=3,5	22/11/00	23,52	4,83	21,0	1,70	1,5	0,34	12	12,2	54,0	0,268	6,304	0,066	n.d.	n.d.	1,980
P4 n=4,5	22/11/00	22,96	4,98	41,0	1,70	1,9	1,53	8	13,4	34,6	0,219	7,401	0,030	n.d.	n.d.	1,194
P4A n=1,0	18/11/00	24,50	5,72	81,0	1,53	-35,0	0,64	50	36,0	26,0	0,943	6,891	0,144	0,478	n.d	3,970
P4A n=2,0	18/11/00	23,59	4,19	180,0	1,62	-223,5	31,2	30	0,0	208,0	115,305	6,917	48,204	0,122	n.d	0,193
P4A n=2,5	18/11/00	23,45	4,11	192,0	1,51	29,0	37,3	115	0,0	290,0	164,745	7,057	22,462	n.d	n.d	0,411
P4A n=3,5	18/11/00	23,19	4,96	42,0	1,41	56,6	3,23	33	10,4	29,2	0,172	5,891	0,035	n.d.	n.d.	1,407
P4A n=4,5	18/11/00	23,29	5,08	41,0	1,57	45,3	3,41	40	10,2	18,8	0,087	6,701	0,026	n.d.	n.d.	0,837
P4B n=1,0	11/11/00	23,80	6,62	130,0	6,83	10,9	0,00	1	36,0	6,0	4,363	7,570	0,403	0,357	0,587	3,739
P4B n=2,0	11/11/00	23,26	4,72	65,0	1,41	11,8	9,74	118	13,6	24,2	16,926	6,471	3,130	n.d	0,185	0,056
P4B n=2,5	11/11/00	23,30	5,00	40,0	1,58	-2,6	4,44	1305	12,8	26,0	0,312	6,587	1,744	n.d	n.d	0,154
P4B n=3,5	11/11/00	23,16	4,95	39,0	1,49	6,8	1,20	31	8,0	26,4	0,111	6,277	0,056	0,007	n.d.	0,606
P4B n=4,5	11/11/00	22,78	5,20	43,0	1,32	-4,1	2,56	77	9,2	17,2	0,070	7,316	0,057	0,009	n.d.	0,650
P5 n=1,0	23/11/00	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	20,10	30	15,0	38,6	3,952	12,752	8,437	n.d	0,032	1,203
P5 n=2,0	23/11/00	23,59	4,12	259,0	1,90	52,6	61,50	220	0,0	456,8	166,773	15,480	191,10	n.d.	n.d	0,540
P5 n=2,5	23/11/00	23,33	4,37	71,0	1,66	128,4	2,70	365	6,8	60,8	29,788	14,200	5,140	n.d.	n.d	0,130
P5 n=3,5	23/11/00	23,14	4,78	41,0	1,55	129,5	0,65	13	3,0	30,8	0,107	6,702	0,073	n.d	n.d	1,407
P5 n=4,5	23/11/00	22,98	5,10	45,0	1,58	98,2	3,85	44	13,8	18,4	0,125	7,632	0,041	n.d	n.d.	1,231
P9 n=1,0	10/11/00	24,89	6,04	97,0	8,67	42,1	8,74	0	8,8	28,0	0,233	7,055	2,709	0,405	n.d.	3,839

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCa CO ₃ /L)	Acetato (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P9 n=2,0	10/11/00	22,91	4,81	34,0	1,32	81,9	1,77	65	5,2	22,8	0,282	4,687	0,926	0,014	n.d	0,650
P9 n=2,5	10/11/00	22,64	4,91	44,0	1,04	67,5	1,46	463	9,0	30,0	0,170	6,614	0,701	n.d	n.d.	0,052
P9 n=3,5	10/11/00	22,40	5,15	42,0	1,26	79,7	1,13	0	7,6	12,0	0,193	6,241	0,066	0,008	n.d.	1,140
P9B n=1,0	09/11/00	23,75	6,36	110,0	3,10	33,1	0,00	0	31,6	17,2	0,579	7,264	0,062	1,745	0,180	3,598
P9B n=2,0	09/11/00	23,55	4,78	55,0	1,87	48,6	1,16	21	8,6	53,8	0,231	8,811	0,654	n.d	n.a.	2,844
P9B n=2,5	09/11/00	23,22	4,98	47,0	2,67	33,4	1,82	69	10,8	45,8	0,309	7,338	0,144	0,005	n.a.	2,239
P9B n=3,5	09/11/00	23,30	5,20	48,0	2,0	33,9	3,99	0	9,8	38,4	0,182	8,275	0,032	0,006	n.d	0,759
P14 n=1,0	09/11/00	23,51	4,77	73,0	1,96	76,1	0,00	0	5,6	33,8	0,455	6,047	0,884	10,207	0,140	1,224
P14 n=2,0	09/11/00	23,14	5,17	70,0	2,27	71,1	27,5	0	21,6	71,0	0,179	9,725	0,960	0,021	n.d	0,226
P14 n=2,5	09/11/00	22,70	5,27	52,0	2,30	69,2	5,86	0	12,0	55,8	0,455	10,315	0,082	0,031	n.d.	3,328
P14 n=3,5	09/11/00	22,53	5,15	137,0	1,33	5,0	2,02	0	8,6	44,2	0,249	12,190	0,022	0,005	n.d.	0,430
P19 n=2,0	08/11/00	23,41	5,12	54,0	2,79	37,2	6,29	54	13,4	39,6	0,276	8,585	0,155	0,014	n.d.	0,689
P19 n=2,5	08/11/00	22,89	5,07	52,0	2,63	34,0	0,00	0	15,4	100,2	0,494	9,594	0,044	0,025	n.d.	0,880
P19 n=3,5	08/11/00	22,77	4,96	191,0	2,14	9,6	0,42	0	13,6	64,6	0,196	11,136	0,043	0,016	n.d.	0,957
P24 n=1,0	24/11/00	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	0,04	2	11,4	17,2	n.a	7,996	1,028	3,108	n.d.	3,071
P24 n=2,0	24/11/00	24,12	4,99	64,0	2,65	87,5	9,95	3	16,8	73,2	n.a	9,239	0,721	n.d-	n.d.	0,215
P24 n=2,5	24/11/00	25,63	5,30	59,0	1,42	88,2	2,87	n.a	151,0	325,4	n.a	7,310	0,076	0,186	n.d.	0,471
P24 n=3,5	24/11/00	25,50	5,39	52,0	8,14	86,9	0,47	n.a	25,6	45,8	n.a	9,668	0,032	0,066	n.d	0,598
P24 n=4,5	24/11/00	25,23	5,29	61,0	6,09	95,6	2,28	n.a	29,2	66,6	n.a	9,878	0,160	0,148	n.d	0,266

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCa CO ₃ /L)	Acetato (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P4 n=1,0	10/08/01	21,90	5,55	127,0	1,90	57,0	31,80	240	47,5	104,0	1,618	5,276	4,653	n.a.	n.a.	n.a.
P4 n=2,0	10/08/01	22,19	4,64	168,0	1,05	83,2	15,60	260	23,8	162,0	113,141	49,980	58,040	n.a.	n.a.	n.a.
P4 n=2,5	10/08/01	22,32	4,83	40,0	0,85	81,4	0,22	930	6,9	71,0	0,011	46,090	21,290	n.a.	n.a.	n.a.
P4 n=3,5	10/08/01	22,57	4,91	41,0	0,91	87,9	1,78	15	7,8	47,0	0,006	5,182	1,566	n.a.	n.a.	n.a.
P4 n=4,5	10/08/01	22,79	5,05	46,0	0,83	85,0	5,59	53	9,7	46,6	0,017	5,418	1,538	n.a.	n.a.	n.a.
P4A n=1,0	09/08/01	21,71	5,80	120,0	1,21	27,4	18,00	22	46,7	54,2	1,741	5,331	4,671	n.a.	n.a.	n.a.
P4A n=2,0	09/08/01	22,05	4,29	225,0	1,27	89,9	54,60	125	0,0	316,4	335,970	44,080	39,700	n.a.	n.a.	n.a.
P4A n=2,5	09/08/01	22,35	4,24	235,0	1,05	110,7	65,80	175	0,0	399,8	360,140	44,430	44,090	n.a.	n.a.	n.a.
P4A n=3,5	09/08/01	22,95	5,07	43,0	1,69	121,1	5,57	30	10,2	29,4	n.d,	5,273	1,534	n.a.	n.a.	n.a.
P4A n=4,5	09/08/01	22,91	5,31	78,0	1,61	102,2	7,25	43	10,8	26,0	0,032	5,384	1,519	n.a.	n.a.	n.a.
P4B n=1,0	09/08/01	21,42	6,38	99,0	1,35	41,8	2,16	75	49,9	7,2	7,316	4,284	1,521	n.a.	n.a.	n.a.
P4B n=2,0	09/08/01	21,73	4,48	134,0	1,27	71,6	59,50	90	11,9	132,8	126,180	43,530	26,260	n.a.	n.a.	n.a.
P4B n=2,5	09/08/01	22,04	5,05	64,0	1,21	-0,5	24,75	2435	16,0	41,6	6,108	42,770	18,870	n.a.	n.a.	n.a.
P4B n=3,5	09/08/01	22,31	5,00	42,0	1,44	98,7	1,89	141	7,8	23,6	0,008	5,321	1,535	n.a.	n.a.	n.a.
P4B n=4,5	09/08/01	22,80	5,22	43,0	0,96	92,4	4,87	6019	8,4	17,6	0,010	5,449	1,498	n.a.	n.a.	n.a.
P5 n=1,0	10/08/01	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
P5 n=2,0	10/08/01	21,88	4,47	134,0	1,20	93,0	55,45	150	11,2	186,2	107,756	43,330	20,830	n.a.	n.a.	n.a.
P5 n=2,5	10/08/01	22,29	4,92	39,0	1,27	90,7	7,01	270	8,6	51,4	0,012	49,850	15,890	n.a.	n.a.	n.a.
P5 n=3,5	10/08/01	22,64	4,86	42,0	0,85	99,2	1,55	15	8,0	47,8	0,010	5,233	1,575	n.a	n.a.	n.a.

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCa CO ₃ /L)	Acetato (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P5 n=4,5	10/08/01	22,70	5,11	47,0	1,06	92,8	6,72	23	10,4	31,6	0,013	5,456	1,531	n.a.	n.a.	n.a.
P9 n=1,0	08/08/01	21,69	5,59	95,0	2,72	39,5	40,40	18	29,2	27,0	0,121	5,475	2,853	n.a.	n.a.	n.a.
P9 n=2,0	08/08/01	22,11	4,73	46,0	1,23	79,6	3,81	85	4,1	3,8	1,823	42,460	16,270	n.a.	n.a.	n.a.
P9 n=2,5	08/08/01	22,29	4,70	76,0	1,15	65,2	7,45	585	6,7	6,2	27,882	42,680	16,790	n.a.	n.a.	n.a.
P9 n=3,5	08/08/01	22,75	5,18	46,0	1,13	135,1	5,91	9	6,0	5,6	0,102	5,426	1,563	n.a.	n.a.	n.a.
P9B n=1,0	07/08/01	21,80	5,97	88,0	1,37	88,0	0,00	11	36,7	18,4	0,367	4,699	1,549	n.a.	n.a.	n.a.
P9B n=2,0	07/08/01	22,26	4,67	66,0	1,33	57,9	4,10	275	11,7	96,8	10,106	5,781	3,437	n.a.	n.a.	n.a.
P9B n=2,5	07/08/01	22,46	4,94	59,0	1,79	62,0	1,35	405	15,8	61,6	2,920	5,705	2,495	n.a.	n.a.	n.a.
P9B n=3,5	07/08/01	22,94	5,10	47,0	1,55	131,9	5,40	18	11,0	47,4	33,659	5,457	1,556	n.a.	n.a.	n.a.
P14 n=1,0	07/08/01	21,89	4,85	64,0	1,33	162,1	3,09	1	11,2	60,0	0,108	n.d.	1,646	n.a.	n.a.	n.a.
P14 n=2,0	07/08/01	22,14	5,03	70,0	1,33	99,1	16,63	41	15,3	73,8	0,215	6,020	2,569	n.a.	n.a.	n.a.
P14 n=2,5	07/08/01	22,59	5,19	65,0	1,37	115,0	10,91	15	14,0	31,2	0,278	6,231	1,698	n.a.	n.a.	n.a.
P14 n=3,5	07/08/01	22,80	5,09	59,0	1,51	138,5	4,06	30	9,1	42,4	0,065	6,251	1,550	n.a.	n.a.	n.a.
P19 n=2,0	07/08/01	21,67	5,02	57,0	2,18	105,6	20,37	113	14,3	127,4	n.a.	5,583	1,765	n.a.	n.a.	n.a.
P19 n=2,5	07/08/01	22,25	5,05	55,0	1,32	129,1	3,48	161	9,3	20,0	0,193,	6,086	1,566	n.a.	n.a.	n.a.
P19 n=3,5	07/08/01	23,00	5,09	55,0	2,00	124,2	2,50	13	8,2	18,4	0,083	6,198	1,547	n.a.	n.a.	n.a.
P24 n=2,0	07/08/01	21,75	5,15	68,0	1,87	71,1	4,57	118	15,1	102,2	0,103	5,821	1,909	n.a.	n.a.	n.a.
P24 n=2,5	07/08/01	22,90	5,27	56,0	2,04	81,1	35,25	41	10,6	23,4	0,264	5,879	1,588	n.a.	n.a.	n.a.

TABELA II - Parâmetros físico-químicos detectados na água subterrânea da Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, SC. (Continuação)

Pontos amostrais	Data	T (°C)	pH	Condutividade (µS/cm)	OD (mg L ⁻¹)	POR (mV)	Fe ⁺⁺ (mg L ⁻¹)	Sulfeto (µg L ⁻¹)	Alcalinidade (mgCa CO ₃ /L)	Acidez (mgCa CO ₃ /L)	Acetato (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Brometo (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)
P24 n=3,5	07/08/01	24,07	5,45	137,0	9,11	63,3	1,64	27	6,7	15,0	0,278	6,281	1,552	n.a.	n.a.	n.a.
P24 n=4,5	07/08/01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	6,40	121	7,6	7,4	0,499	6,232	1,550	n.a.	n.a.	n.a.

n.d. = Não detectado, abaixo do limite mínimo de detecção

n.a. = Não avaliado

APÊNDICE B

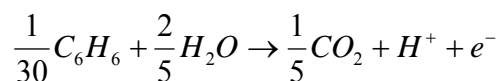
Cálculo da Taxa de crescimento máximo específico e produção de biomassa usando o benzeno como substrato.

TABELA III - Energia livre de formação, ΔG_f^0 das substâncias usadas na meia-reação.

Substância	Estado ^a	$\Delta G_{f298,15}^0$ (kcal/mol)	Fonte
C ₆ H ₆ , benzeno	l	+ 29,72	Dean (1985)
C ₆ H ₅ CH ₃ , tolueno	l	+ 27,19	Dean (1985)
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅ , etilbenzeno	l	+ 28,61	Dean (1985)
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ , o-xileno	l	+ 26,37	Dean (1985)
C ₂ H ₅ O, etanol	l	- 41,63	Dean (1985)
CO ₂	aq	- 92,31	Dean (1985)
H ₂ O	l	- 58,195	Dean (1985)
H ⁺	i	- 9,515	Dean (1985)

^a l = líquido, aq = aquoso, i = espécie iônica aquosa dissociada

- Meia-reação do Benzeno:



- Determinação da energia livre para a meia-reação do benzeno:

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = \Sigma(\Delta G_f^0)_{\text{produtos}} - \Sigma(\Delta G_f^0)_{\text{reagentes}}$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = - 92,31(1/5) - 9,515 - 29,72(1/30) + 58,195(2/5)$$

$$\Delta G_{\text{reação}}^0 = - 5,68 \text{ Kcal/mol}$$

Os valores de ΔG_w^0 para os receptores de elétrons foram obtidos na Tabela 2.3

Utilizando o Oxigênio como receptor de elétrons

- Cálculo de A:

$$A = - \frac{\Delta G_p / \varepsilon + 7,5}{\varepsilon \Delta G_r}$$

Onde A é o equivalente de elétrons do benzeno convertido à energia por equivalente de elétrons de célula sintetizada.

ΔG_p é a energia necessária para converter um equivalente de elétrons da fonte de carbono (benzeno) para o intermediário (piruvato) = $\Delta G_w^{\text{(piruvato)}} + \Delta G_w^{\text{(benzeno)}} = 8,54 - 5,68 = 2,86$ Kcal/eq

ΔG_r é a energia livre por equivalente de elétrons da meia-reação para o benzeno e o oxigênio. $\Delta G_w^{\text{(benzeno)}} - \Delta G_w^{\text{(oxigênio)}} = -5,68 - 18,68 = 24,36$ Kcal/eq

ε representa a eficiência da energia transferida por crescimento de bactéria que é igual a 0,6.

$$\text{Então } A = - \frac{(-5,68 + 8,54)/0,6 + 7,5}{0,6(-5,68 - 18,68)} = 0,839$$

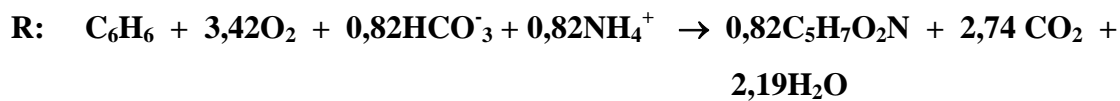
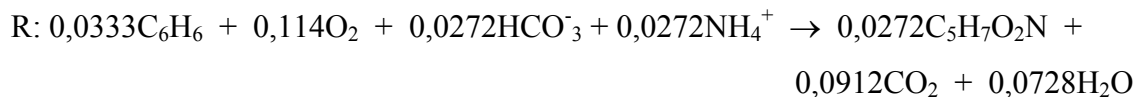
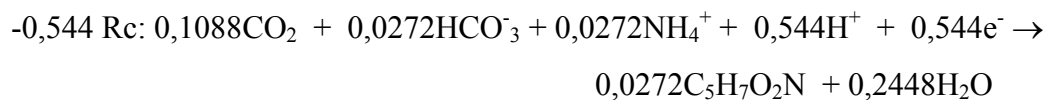
Conhecendo o valor de A pode-se calcular f_e pela seguinte equação:

$$f_e = \frac{A}{A+1} = \frac{0,839}{0,839+1} = 0,456$$

mas, $f_e + f_s = 1$, então $f_s = 0,544$

Calculado os valores de f_e e f_s pode-se então obter a reação geral através da seguinte equação:

$$R = R_d - f_e R_a - f_s R_c$$



- Cálculo da taxa de utilização máxima de benzeno, k .

$$K = k_m \frac{1+A}{A} (\text{pesoequiv}) = \left(\frac{e^- \text{equiv} / \text{dia}}{g - \text{célula}} \right) \left(\frac{1+0,839}{0,839} \right) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv}} \right)$$

$$K = 5,707 \text{ g-benzeno/g-célula dia} \Rightarrow 0,238 \text{ g-benzeno/ g-célula.hora}$$

- Cálculo da produção de biomassa, Y .

$$y = \frac{\left(\frac{113g - \text{célula}}{20e^- \text{equiv.}} \right)}{(1+A) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv.}} \right)} = \frac{5,65g - \text{célula}}{4,788g - \text{benzeno}} = 1,180g \text{célula} / g - \text{benzeno}$$

- Cálculo da taxa de crescimento máximo específico.

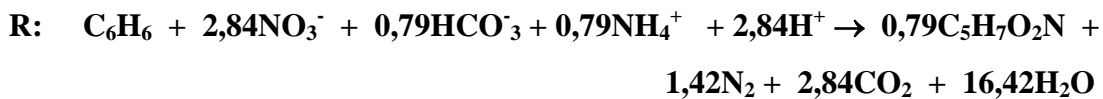
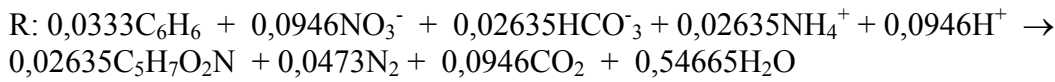
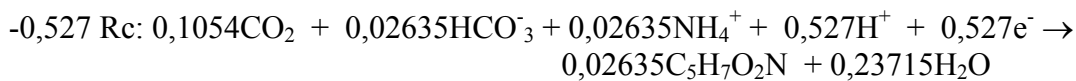
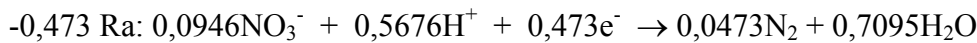
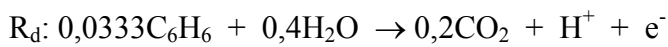
$$\mu_{\max} = K.y = 0,238 \cdot 1,180 = 0,281/\text{hora}$$

Utilizando o Nitrato como receptor de elétrons

$$A = -\frac{(-5,68 + 8,54)/0,6 + 7,5}{0,6(-5,68 - 17,128)} = 0,896$$

$$f_e = \frac{A}{A+1} = \frac{0,896}{0,896+1} = 0,473$$

$$f_e + f_s = 1 \quad \text{então } f_s = 0,527$$



$$K = k_m \frac{1+A}{A} (\text{pesoequiv}) = \left(\frac{e^- \text{equiv} / \text{dia}}{g - \text{célula}} \right) \left(\frac{1+0,896}{0,896} \right) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv}} \right)$$

$$K = 5,509 \text{ g-benzeno/g-célula dia} \Rightarrow 0,230 \text{ g-benzeno/ g-célula.hora}$$

$$y = \frac{\left(\frac{113g - \text{célula}}{20e^- \text{equiv.}} \right)}{(1+A) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv.}} \right)} = \frac{5,65g - \text{célula}}{4,937g - \text{benzeno}} = 1,145g - \text{célula/ g - benzeno}$$

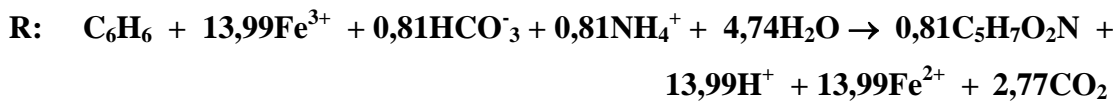
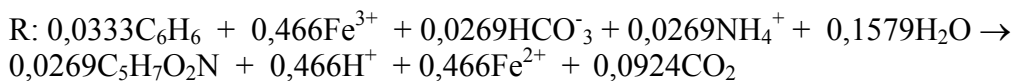
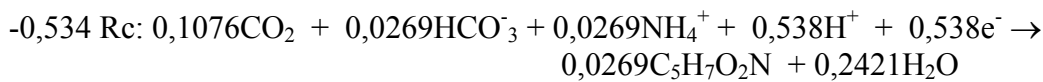
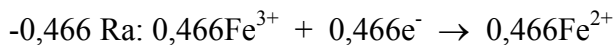
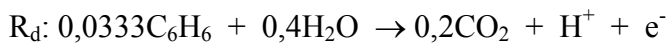
$$\mu_{\max} = K.y = 0,230 \cdot 1,145 = 0,263/\text{hora}$$

Utilizando o Ferro (III) como receptor de elétrons

$$A = -\frac{(-5,68 + 8,54)/0,6 + 7,5}{0,6(-5,68 - 17,78)} = 0,871$$

$$f_e = \frac{A}{A+1} = \frac{0,871}{0,871+1} = 0,466$$

$$f_e + f_s = 1 \quad \text{então } f_s = 0,534$$



$$K = k_m \frac{1+A}{A} (\text{pesoequiv}) = \left(\frac{e^- \text{equiv} / \text{dia}}{g - \text{célula}} \right) \left(\frac{1+0,871}{0,871} \right) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv}} \right)$$

$$K = 5,593 \text{ g-benzeno/g-célula dia} \Rightarrow 0,233 \text{ g-benzeno/ g-célula.hora}$$

$$y = \frac{\left(\frac{113g - \text{célula}}{20e^- \text{equiv.}} \right)}{(1+A) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv.}} \right)} = \frac{5,65g - \text{célula}}{4,871g - \text{benzeno}} = 1,160g - \text{célula} / g - \text{benzeno}$$

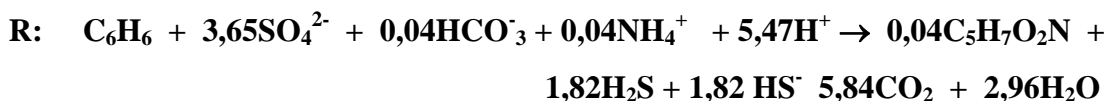
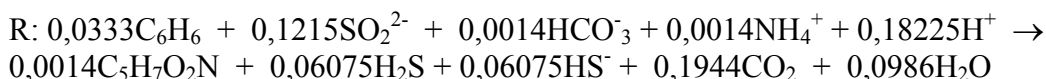
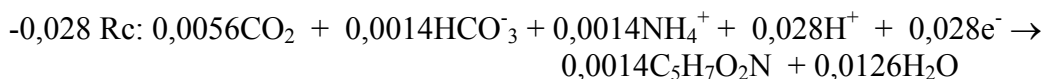
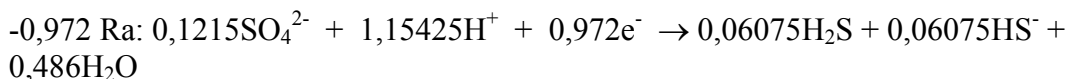
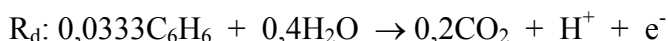
$$\mu_{\max} = K \cdot y = 0,233 \cdot 1,160 = 0,27/\text{hora}$$

Utilizando o sulfato como receptor de elétrons

$$A = -\frac{(-5,68 + 8,54)/0,6 + 7,5}{0,6[-5,68 - (-5,085)]} = 34,360$$

$$f_e = \frac{A}{A+1} = \frac{34,360}{34,360+1} = 0,972$$

$$f_e + f_s = 1 \quad \text{então } f_s = 0,028$$



$$K = k_m \frac{1+A}{A} (\text{pesoequiv}) = \left(\frac{e^- \text{equiv} / \text{dia}}{g - \text{célula}} \right) \left(\frac{1+34,36}{34,36} \right) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv}} \right)$$

$$K = 2,68 \text{ g-benzeno/g-célula dia} \Rightarrow 0,112 \text{ g-benzeno/ g-célula.hora}$$

$$y = \frac{\left(\frac{113g - \text{célula}}{20e^- \text{equiv.}} \right)}{(1+A) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv.}} \right)} = \frac{5,65g - \text{célula}}{92,066g - \text{benzeno}} = 0,0614g - \text{célula/ g - benzeno}$$

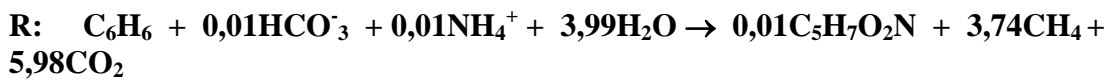
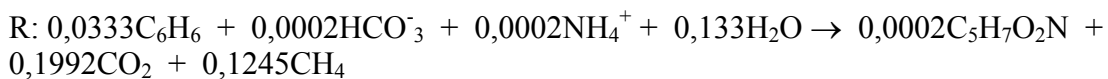
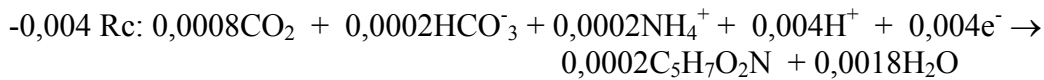
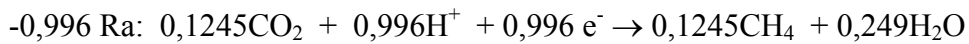
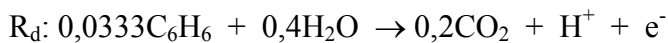
$$\mu_{\max} = K.y = 0,112 \cdot 0,0614 = 0,0069/\text{hora}$$

Utilizando o dióxido de carbono como receptor de elétrons

$$A = -\frac{(-5,68 + 8,54)/0,6 + 7,5}{0,6[(-5,68 - (-5,763))]} = 246,32$$

$$f_e = \frac{A}{A+1} = \frac{246,32}{246,32+1} = 0,996$$

$$f_e + f_s = 1 \quad \text{então } f_s = 0,004$$



$$K = k_m \frac{1+A}{A} (\text{pesoequiv}) = \left(\frac{e^- \text{equiv} / \text{dia}}{g - \text{célula}} \right) \left(\frac{1+246,32}{246,32} \right) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv}} \right)$$

$$K = 2,614 \text{ g-benzeno/g-célula dia} \Rightarrow 0,109 \text{ g-benzeno/ g-célula.hora}$$

$$y = \frac{\left(\frac{113g - \text{célula}}{20e^- \text{equiv.}} \right)}{(1+A) \left(\frac{78,11g - \text{benzeno}}{30e^- \text{equiv.}} \right)} = \frac{5,65g - \text{célula}}{643,939g - \text{benzeno}} = 0,009g - \text{célula/ g - benzeno}$$

$$\mu_{\max} = K.y = 0,109 \cdot 0,009 = 0,001/\text{hora}$$

