

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

SUHITA MONTEIRO RAMOS

**ANÁLISE COMPARATIVA DA INFLUÊNCIA DO ETANOL
EM DIFERENTES PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR GASOLINA**

DISSERTAÇÃO

FLORIANÓPOLIS - SC

2010

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

SUHITA MONTEIRO RAMOS

**ANÁLISE COMPARATIVA DA INFLUÊNCIA DO ETANOL
EM DIFERENTES PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS SUBTERRÂNEAS IMPACTADAS POR GASOLINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
Co-orientadora: Dr^a. Cristina Cardoso Nunes

FLORIANÓPOLIS

2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

R175a Ramos, Suhita Monteiro
Análise comparativa da influência do etanol em
diferentes processos de remediação de águas subterrâneas
impactadas por gasolina [dissertação] / Suhita Monteiro
Ramos ; orientador, Henry Xavier Corseuil. - Florianópolis,
SC, 2010.
104 f.: il., grafs., tabs., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia ambiental. 2. Águas subterrâneas. 3.
Etanol. 4. Gasolina. 5. Remediação. I. Corseuil, Henry
Xavier. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III.
Título.

CDU 628.4

TERMO DE APROVAÇÃO

SUHITA MONTEIRO RAMOS

“Análise comparativa da influência do etanol em diferentes processos de remediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina.”

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:

Prof. Hugo Moreira Soares, Dr.
Departamento de Engenharia Química, UFSC (SC)

Prof. Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dr^a.
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC (SC)

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC (SC)
(Orientador)

Prof. William Gerson Matias, Dr.
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC (SC)

Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador PPGEA)

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL
OUTUBRO/2010

Aos meus pais, irmãos, madrinha e tia Irene,
por todo o amor, dedicação, compreensão,
paciência, instrução, exemplos
e pelo sentido que dão à minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Ministério dos Petróleos de Angola pela bolsa de pesquisa e ao CENPES/PETROBRAS e TRANSPETRO/PETROBRAS pelo financiamento do projeto.

Ao Professor Henry Xavier Corseuil, pela confiança, oportunidade, ensinamentos, profissionalismo, paciência e dedicação na orientação deste trabalho.

À Dra. Cristina Cardoso Nunes pela co-orientação “energética”, pelo entusiasmo, paciência, alto astral, parênteses abertos e fechados, dedicação, rigor e amizade ao longo do mestrado.

À Dra. Marilda Fernandes pelos ensinamentos, paciência, dedicação, apoio e valiosas orientações a área laboratorial, pela energia positiva e pela amizade.

À Helen Chiaranda pelos ensinamentos, inesgotável paciência durante o esclarecimento das minhas intermináveis dúvidas, pelo carinho e amizade dentro e fora do laboratório.

Aos colegas e amigos do laboratório REMAS pela amizade, carinho, experiências, dedicação, ensinamentos e valiosas contribuições neste trabalho: Karina Joussef, Jean Junkes, Camile Machado, Ana Schneider, Alexandre Scheidt, Débora Ramos, Mário do Rosário, Carlos Amorim Jr., Márcia Farias, Juliana Müller, Cássio Schambeck, Camila Müller, José Neto, Daniele Pezzini, Pilar Serbent, Pieter van der Zon, Renata Pacheco, Djema Cristiano, Tácito de Lucca e a todos os bolsistas do laboratório. Agradeço em especial aos amigos Lorena Guimarães e ao Bruno Colonese pelo carinho dentro e fora do laboratório.

Ao Professor José Carlos e Alexandre pela montagem e manutenção da área experimental.

À banca examinadora, pela disponibilidade.

À professora Regina Antônio.

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), pela infra-estrutura e equipe disponibilizada.

À Ângela e Delmo pelo imenso carinho, apoio incondicional, amizade, ensinamentos e equilíbrio emocional que me proporcionaram em todos os momentos.

Ao meu tio Orlando Marques pela disponibilidade na leitura do trabalho, paciência, rigor e críticas construtivas.

Aos meus amigos pelos momentos mágicos que, cada um com o seu carisma, fizeram de mim uma pessoa melhor e com certeza alguns deles farão sempre parte da minha vida: Jaime Lozano, Jonas Vian, Juan Pablo Quimbayo, Ekta Shah, Karin Santos, Dina Mazariegos, Cira Mejia, Isabela Belarmino, Mitsue Yanai, Maria Cecília Gomes, Luis Guillermo Romero, Jacqueline Vistuba, Elmer Gamboa, Jonatan Rodas, Ana Luisa Mena, Miguel Herrera, Luna “garfield”, Bruno Segalla, João Paulo Pedro, Clarisse López, Alvaro Guzman.

RESUMO

O uso do etanol como aditivo nos combustíveis fósseis é uma das políticas mundiais que vem ao encontro das exigências ambientais para promover o desenvolvimento sustentável. Apesar do avanço ambiental do uso do etanol no que diz respeito à qualidade da atmosfera mundial, a sua adição na gasolina torna a questão bem mais complexa em ambientes subterrâneos, pois ele é o substrato preferencial e a biodegradação dos compostos BTEX é relegada a um segundo plano até ao seu esgotamento. Neste estudo foram avaliados e comparados resultados de três processos de remediação nos quais foram feitas liberações controladas de gasolina contendo diferentes volumes de etanol (2, 5 e 10%), a saber, Atenuação Natural Monitorada (ANM), Bioestimulação Ativa com Nitrato (BAN) e Bioestimulação Ativa com Sulfato (BAS). Somente para o estudo da BAN foi possível constatar diminuição da concentração do etanol (teste estatístico de Mann-Kendall, $\alpha = 10\%$) tendo a região da fonte, de acordo com o teste, sido considerada intemperizada. No caso da BAS, ainda que aquele estudo contasse com injeções de 126Kg de sulfato de sódio ao longo de 12 meses após a liberação, as injeções não auxiliaram na aceleração das condições sulfato-redutoras do meio, devido à disponibilidade de receptores de elétrons mais favoráveis termodinamicamente no aquífero em estudo. Desta forma, em caso da necessidade de se realizar uma biorremediação ativa em derramamentos de gasolina com etanol, estratégias que visem acelerar o processo de biodegradação do etanol (como as injeções de nitrato) devem ser empregadas de forma a antecipar a biodegradação dos BTEX e impedir o avanço das plumas destes compostos.

Palavras-Chave: Águas subterrâneas, Etanol, Gasolina, Remediação.

ABSTRACT

The use of ethanol as a fossil fuel additive is one of the global policies aiming to comply with environmental demands to promote a sustainable development. Despite its potential to reduce atmospheric pollution, ethanol addition to gasoline is a cause of concerns due to its ability to act as the preferential substrate by the microorganisms, which delays BTEX biodegradation. In this study, results of three remediation processes were evaluated and compared, namely, Natural Attenuation, Biostimulation with Nitrate, and Biostimulation with Sulphate. The three studies involved controlled spills of gasohol containing different volumes of ethanol (24%, 25%, and 10%). Only in the study of Biostimulation with Nitrate, it was possible to observe a decrease in ethanol concentration (Mann-Kendall statistical test, $\alpha = 10\%$), thus, the source area was considered weathered. In the study of Biostimulation with sulphate, in which 126 Kg of sodium sulphate were injected for a 12 month period, the injections did not favored sulphate reducing conditions due to the availability of more thermodynamically favorable electron acceptors in the area. Therefore, when considering the use of active bioremediation in gasohol spills, approaches that seek to accelerate the biodegradation of ethanol (such as nitrate injections) should be considered in order to anticipate the BTEX biodegradation and prevent the spreading of plumes of such compounds.

Key-words: Ethanol, Gasoline, Groundwater, Remediation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema do processo de biodegradação.....	8
Figura 2– Evolução geoquímica da água subterrânea	11
Figura 3– Correlação entre o potencial de oxidação-redução e energia liberada.....	12
Figura 4 – Localização da área de estudo dos experimentos ANM, BAN e BAS	25
Figura 5 - Mapa da área experimental da ANM com os poços de monitoramento.....	26
Figura 6 - Mapa da área do experimento da BAN com poços de monitoramento	27
Figura 7 – Precipitação mensal na região de Florianópolis.....	29
Figura 8 – Seções geológicas interpretadas a partir de perfis descritivos.	30
Figura 9- Visualização e ilustração da configuração experimental da área da BAS.....	33
Figura 10– Ilustração do sistema de identificação dos níveis de amostragem.....	34
Figura 11 – Sistema de injeção do experimento do experimento da BAS	35
Figura 12 – Figura da fonte de contaminação do experimento da BAS	37
Figura 13 - Análise de tendência pelo método estatístico de Mann-Kendall.	43
Figura 14 – Gráfico comparativo da concentração do etanol nos 3 experimentos.....	46
Figura 15 – Gráfico comparativo da concentração de OD nos 3 experimentos	49
Figura 16 – Gráficos comparativos da concentração de Fe (II) registrada nos 3 experimentos	51
Figura 17 – Gráfico comparativo da concentração de acetato nos 3 experimentos	53
Figura 18 – Gráficos comparativos da concentração de metano nos 3 experimentos.....	55
Figura 19 – Gráficos comparativos do POR nos 3 experimentos.....	57

Figura 20 – Gráficos comparativos da concentração de sulfato nos 3 experimentos	59
Figura 21 – Gráficos comparativos da concentração de nitrato nos 3 experimentos.....	60
Figura 22 – Gráficos comparativos das concentrações dos BTEX individuais e total nos 3 experimentos	65
Figura 23 – Planilha de teste de Mann-Kendall do etanol e dos BTEX ao longo de 12 meses do experimento da ANM.....	67
Figura 24 - Planilha de teste de Mann-Kendall do etanol e dos BTEX ao longo de 12 meses do experimento da BAN.	68
Figura 25 - Planilha de teste de Mann-Kendall do etanol e dos BTEX ao longo de 12 meses do experimento BAS.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do etanol.....	6
Tabela 2 - Propriedades dos vários receptores de elétrons.....	15
Tabela 3-Valores máximos e mínimos das variáveis encontradas na água subterrânea analisados antes liberação do combustível E10.....	31
Tabela 4 – Tabela de relação para valores estatísticos de Mann-Kendall (S) negativos.....	44
Tabela 5 – Propriedades dos BTEX nas diferentes concentrações de etanol das gasolinas utilizadas nos 3 experimentos.....	62
Tabela 6 – Relação de massa entre o etanol e os BTEX em cada experimento.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ANM - Atenuação Natural Monitorada

BAN - Bioestimulação Ativa com Nitrato

BAS - Bioestimulação Ativa com Sulfato

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

CETESB – Companhia Integrada de Saneamento Ambiental de São Paulo

EPA – Agência de Proteção Ambiental

ENS – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

Eh^0 – Potencial de Oxidação-Redução Padrão

Eq. – Equação

kPa - Quilopascal

LEBAC – Laboratório de Estudos de Bacias

POR – Potencial de oxidação-redução

PPGEA – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

REMAS – Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas

SC – Santa Catarina

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNESP – Universidade Estadual Paulista

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.2.1 Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 O USO DO ETANOL COMO BIOCOMBUSTÍVEL.....	5
2.2 BIODEGRADAÇÃO EM SUBSUPERFÍCIE.....	8
2.2.1 Conceitos Gerais.....	8
2.2.2 Termodinâmica.....	10
2.2.3 Fermentação e Respiração	12
2.3 ESTRATÉGIAS DE REMEDIAÇÃO.....	14
2.3.1 Atenuação Natural Monitorada	16
2.3.2 Nitrato-Redução.....	20
2.3.3 Sulfato-Redução	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 ÁREA DE ESTUDO DOS EXPERIMENTOS	24
3.1.1 Descrição da Área Experimental da ANM.....	25

3.1.2 Descrição da Área Experimental da BAN	26
3.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA DO EXPERIMENTO DA BAS	27
3.3 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DOS EXPERIMENTOS DA BAN E BAS	29
3.4 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E HIDROQUÍMICA DO EXPERIMENTO DA BAS	31
3.5 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DA ÁREA DO EXPERIMENTO DA BAS ..	31
3.5.1 Instalação dos Poços de Monitoramento e Injeção	31
3.5.2 Sistema de Injeção	34
3.5.3 Preparação da Solução de Injeção.....	35
3.6 LIBERAÇÃO CONTROLADA NO EXPERIMENTO DA BAS	36
3.7 VARIÁVEIS DE MONITORAMENTO NOS 3 EXPERIMENTOS	37
3.7.1 Equipamentos de Amostragem	37
3.7.2 Coleta de Amostras	38
3.7.3 Monitoramentos e Injeções	38
3.8 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	38
3.8.1 BTEX, Etanol e Metano.....	38
3.8.2 Ânions – Brometo, Fosfato, Sulfato, Acetato, Nitrito, Cloreto e Nitrato	39
3.8.3 Ferro (II) e Sulfeto	39
3.8.4 Alcalinidade e Acidez.....	40
3.9 TRATAMENTO DE DADOS DOS 3 EXPERIMENTOS	40
3.9.1 Análise Temporal.....	40
3.9.2 Teste de Mann-Kendall.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 ANÁLISE DOS INDICADORES DE BIODEGRADAÇÃO.....	45
4.1.1 Etanol	46
4.1.2 Oxigênio Dissolvido	48

4.1.3 Ferro (II).....	50
4.1.4 Acetato.....	52
4.1.5 Metano.....	54
4.1.6 Potencial de Oxidação-Redução.....	56
4.1.7 Sulfato.....	58
4.1.8 Nitrato.....	59
4.1.9 BTEX Total.....	60
4.2 ABORDAGEM ESTATÍSTICA NA COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO.....	66
4.2.1 Teste de Mann-Kendall.....	66
5. CONCLUSÕES.....	70
6. RECOMENDAÇÕES.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
APÊNDICES.....	82

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O mundo atravessa uma era sem precedentes na produção e uso de biocombustíveis, sendo estes considerados como qualquer combustível produzido a partir de espécies vegetais (cana-de-açúcar, soja, mamona, óleo de dendê, girassol, etc.). O rápido interesse pela produção e comercialização dos biocombustíveis, deve-se ao fato de os mesmos serem substitutos mais sustentáveis e tecnologicamente mais compatíveis com os combustíveis derivados do petróleo.

A combustão dos biocombustíveis causa a liberação de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, mas, uma vez que essas emissões já são parte do ciclo de carbono (pois são absorvidas pelas plantas durante o seu crescimento), elas não contribuem para novas emissões de CO_2 (WORLDWATCH INSTITUTE, 2007). O etanol, devido à sua característica oxigenada, auxilia no processo de redução de gases de efeito estufa através do aumento de eficiência do processo de combustão, tornando-se assim uma fonte de energia limpa cada vez mais solicitada.

À medida que ascende a preocupação com a qualidade do ar, com a busca de novas técnicas que mitiguem os gases de efeito estufa, levanta-se também a questão, de origem socioecológica, que é a problemática da escassez de água mundialmente. A crescente deterioração das águas superficiais, devido à poluição urbana e rural, tem levado ao aumento da procura de novas fontes naturais desta, que visem suprir a demanda cada vez maior, de água com qualidade assegurada. Essa procura levou à captação e uso de água subterrânea como alternativa para abastecimento urbano. Mundialmente, mais de 30 países sofrem com escassez de água e o consumo de água subterrânea tem vindo a aumentar de forma a suprir a demanda (UNESCO, 2005). Até 2003, cerca de dois bilhões de pessoas dependiam de água subterrânea (UNEP, 2003). O aumento da dependência da água subterrânea para abastecimento público da nação brasileira pode ser verificado pelo crescimento de 72 (1997) para 80% em 2006, representando um suprimento de água a 5,5 milhões de habitantes. Regionalmente, no estado do Paraná e do Rio Grande do Sul, a porcentagem de água subterrânea utilizada para abastecimento chega a 90%, e no Piauí e Maranhão acima de 80 e 70% respectivamente (ANA, 2009).

Ainda que a dependência pelas águas subterrâneas aumente anualmente, esse recurso vem perdendo qualidade devido à sua contaminação por fontes antropogênicas tais como lixões, aterros mal operados, acidentes com substâncias tóxicas, atividades inadequadas de armazenamento, manuseio e descarte de matérias primas, efluentes e resíduos de atividades industriais, entre outros (BEDIANT et al., 1994; CETESB, 2001). A contaminação de aquíferos por combustíveis é um problema mundial, principalmente devido à toxicidade dos compostos monoaromáticos, os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) que compõe a gasolina, uma vez que estes são prejudiciais à saúde por serem cancerígenos. No Brasil, os padrões de potabilidade estão previstos na portaria n.º. 518, do Ministério da Saúde, de 25 de março de 2004, onde o valor máximo permitido para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de 5; 170; 200 e 300 µg/L respectivamente.

No Brasil, o uso de biocombustíveis data de 1975 com a introdução do etanol como fonte energética para automotivos leves. A origem do uso de biocombustíveis no Brasil teve causa econômica, derivada da crise mundial do petróleo. No Brasil, está atualmente vigente a portaria n.º. 51, de 22 de fevereiro de 2006 (BRASIL, 2006), que estipula a adição de etanol à gasolina numa proporção que varia de 20-25%. Vários países, entre eles Colômbia, Peru, Canadá, Tailândia, China, Jamaica, Índia, Austrália, Estados Unidos, vêm também adotando a prática de misturar etanol à sua gasolina entre 5-10% volume/volume (E5 e E10 respectivamente). Em alguns estados americanos, essa mistura, no entanto, pode chegar até 95% de etanol.

Em casos de derramamento em águas subterrâneas, a adição de etanol contribui com a permanência prolongada dos BTEX na água subterrânea, uma vez que o etanol é o substrato preferencial dos microorganismos (Corseuil et al., 1998). Assim, uma vez poluídas, as águas subterrâneas requerem um elevado dispêndio de recursos financeiro e humano para a sua remediação, o que de modo geral é atingido ao final de vários anos. Desta maneira, torna-se essencial a busca por desenvolvimento de tecnologias de remediação, bem como o aprimoramento dos já existentes de forma a solucionar os problemas gerados e recuperar a qualidade das águas subterrâneas.

Os processos de remediação são métodos que se vêm aperfeiçoando ao longo dos anos devido à necessidade de se reduzir os custos das descontaminações de áreas impactadas. Esses processos podem ser ativos ou passivos, dependendo da rapidez da resposta desejada. A

Atenuação Natural Monitorada (ANM) é um processo de remediação passivo, enquanto a Bioestimulação Ativa com Nitrato (BAN), na qual a objetivo é estimular o processo de nitrato-redução (ou desnitrificação) e a Bioestimulação Ativa com Sulfato (BAS) que estimula o processo de sulfato-redução, são processos de remediação ativos que ocorrem quando o nitrato e o sulfato servem como receptor de elétrons, auxiliando assim na biodegradação do contaminante.

Como processo de remediação, a sulfato-redução tem-se mostrado uma alternativa promissora na descontaminação de aquíferos contaminados com misturas de gasolina e etanol (REINHARD et al., 1997; ULRICH e SUFLITA, 2002). Na ausência de etanol, a sulfato-redução mostrou-se eficaz na biodegradação do benzeno, composto de maior toxicidade (LOVLEY e ANDERSON, 2000; ULRICH e SUFLITA 2002) e na presença do etanol, o consumo do mesmo reduziu a biodegradação dos BTEX (MACKAY et al., 2007).

Uma vez que a presença do etanol atrasa a biodegradação dos compostos monoaromáticos, é necessário que se avaliem processos de remediação que visem acelerar a biodegradação do etanol de maneira que seja antecipada a biodegradação dos BTEX. Assim, o tempo necessário para a completa biodegradação do etanol dependerá tanto da relação volume/volume do biocombustível na mistura (5 a 95%), como do tipo de processo de remediação utilizado. O presente estudo está baseado em experimentos de campo que consideram diferentes processos de remediação (ANM, BAS, BAN) e volumes de etanol (24, 25 e 10%) em misturas de gasolina e álcool. A abordagem proposta poderá auxiliar nas tomadas de decisão para a escolha de métodos mais eficazes para o tratamento de aquíferos contaminados com gasolina.

1.2 OBJETIVOS

Avaliar o comportamento do etanol e dos BTEX em misturas de gasolina em derramamentos subsuperficiais utilizando diferentes processos de remediação.

1.2.1 Objetivos Específicos

1. Avaliar a influência e o decaimento de etanol na presença de diferentes receptores finais de elétrons disponíveis;
2. Avaliar a estratégia de remediação de áreas impactadas com gasolina com etanol em função dos diferentes receptores de elétrons disponíveis.

3. Aplicar teste Mann-Kendall para avaliar o decaimento do etanol e compostos BTEX nos diferentes processos de remediação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O USO DO ETANOL COMO BIOCOMBUSTÍVEL

Com a crescente conscientização sobre a necessidade do uso de energias renováveis e limpas, o etanol vem ganhando cada vez mais espaço no mercado dos combustíveis como substituto parcial da gasolina. O etanol é um combustível líquido que se presta à substituição de derivados leves de petróleo, seja pelo uso direto em motores a combustão, seja por sua adição à gasolina, podendo ser produzido a partir de qualquer matéria-prima biológica, que contenha quantidades apreciáveis de açúcares ou materiais que possam ser convertidos em açúcares como amidos ou celulose (BRASIL, 2007). A importância ambiental do uso do etanol como um oxigenado nas misturas com a gasolina, é justificada pela melhor qualidade da queima da gasolina, auxiliando na redução de emissões tóxicas tais como monóxido de carbono (ATLAS e BARTHA 1987; NIVEN, 2005).

Apesar de o etanol se mostrar um forte aliado na qualidade do ar, através da redução de gases de efeito estufa, quando presente em ambientes subterrâneos a sua posição é preocupante. Isto ocorre devido à sua natureza simples de álcool de cadeia curta que o torna facilmente degradado, bem como devido à sua alta solubilidade e consequente migração facilitada como ocorre nos casos de derramamento de combustível, em que o etanol migra mais rápido que os demais componentes presentes na gasolina, ocasionando assim, consequências para o meio subterrâneo uma questão complexa.

Quando presente em baixas concentrações (i.e., não tóxicas aos microorganismos), o etanol é um composto facilmente degradado a produtos não tóxicos e pode ser metabolizado por uma vasta variedade de microorganismos sob condições aeróbias e anaeróbias sem que seja necessário um período de aclimatização (ALVAREZ e HUNT, 2002; MACKAY et al., 2006), uma vez que este é produzido como intermediário comum durante a fermentação da matéria orgânica (ATLAS e BARTHA 1987; CALDWELL, 1995; ULRICH, 1999) e assim, a sua presença no meio subterrâneo não representa nenhuma anormalidade no metabolismo dos microorganismos. No entanto, em ambientes subterrâneos e deficientes de fontes de carbono, a introdução de uma fonte de carbono facilmente degradável pode gerar alterações nas condições oxi-redutoras que prevalecem no meio, bem como na estrutura e na funcionalidade das comunidades microbianas no meio (FERIS et al., 2008). Algumas das

alterações do modo de ação dos microorganismos baseiam-se no fato de os mesmos optarem por biodegradar preferencialmente as formas mais simples de carbono (ex. etanol) em relação às formas mais complexas e mais tóxicas (ex. BTEX). Este fato gera o retardo e o prolongamento da extensão das plumas de contaminação dos BTEX, devido à demanda exercida pelo etanol no consumo de oxigênio que poderia ser utilizado para a biodegradação dos BTEX (CORSEUIL et al., 1998; ALVAREZ e HUNT, 2002; MACKAY et al., 2007). Outro efeito negativo do etanol está relacionado com a sua capacidade de agir como cossolvente que, sendo um composto hidrofílico e altamente solúvel em água, quando presente em concentrações superiores a 10% pode aumentar a solubilidade aquosa dos BTEX (CORSEUIL e FERNANDES, 1999; POWERS et al., 2001; CORSEUIL et al., 2004).

Como o etanol possui baixa toxicidade e baixa permanência no meio, o mesmo não é considerado tóxico e, portanto, não existem padrões de regulamentação (ZHANG et al., 2006). As propriedades do etanol encontram-se na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do etanol.

Propriedades	Etanol
Fórmula	C ₂ H ₅ OH
Massa molecular (g/mol) ²	46,07
Densidade relativa (a 20°C, em g/cm ³) ²	0,792
Pressão de vapor (a 26°C em mmHg) ²	60
Ponto de ebulição (°C) ²	78,3
Solubilidade em água(g/100g H ₂ O) ²	∞
Constante da lei de Henry (adimensional) ¹	6,30x10 ⁻⁶

FONTE: Wingrove e Caret, 1981 ¹; CETESB, 2001 ²

Devido à sua infinita solubilidade em água (Tabela 1), a concentração do etanol é governada predominantemente pela diluição. Assim, através da baixa solubilidade em água dos compostos BTEX em relação ao etanol, este tornar-se o composto dissolvido dominante próximo à fonte de contaminação (ULRICH, 1999).

Considerando o comportamento químico do etanol, é esperado que durante vazamentos subterrâneos, o mesmo particione rapidamente para a água subterrânea e se torne o contaminante dissolvido dominante à jusante do derramamento. A característica estrutural do etanol (Tabela 1) favorece a sua rápida biodegradação, bem como a sua taxa de mobilidade quando presente em ambientes subterrâneos (i.e. a mobilidade é definida pelo fluxo da água subterrânea). Desta forma, os mecanismos abióticos para a atenuação de contaminantes em ambientes subterrâneos (sorção, volatilização e transporte advectivo) não contribuem

significativamente para a perda ou redução de mobilidade do etanol quando este se encontra em ambientes subterrâneos, nesse caso, o transporte e destino do etanol serão predominantemente definidos pela biodegradação (WIEDEMEIER et al., 1999a).

O etanol pode ser misturado em diversos volumes na gasolina. No Brasil, é utilizada uma mistura que varia entre 20 a 25%, conforme mencionado anteriormente. A gasolina E10 é um combustível que contém 10% de etanol (v/v) e que pode ser utilizado em todos os veículos e motores independentemente de os mesmos terem sido projetados para funcionar apenas com gasolina (WORLDWATCH INSTITUTE, 2007), uma vez que volumes de etanol superiores a 10% estão sujeitos ao comprometimento das fábricas de veículos em atender à demanda de veículos flex (veículos que funcionam com volumes mais elevados de etanol). Nos Estados Unidos, aproximadamente 98% do etanol consumido nos combustíveis é comercializado como mistura de 10% na gasolina comum.

Em experimentos realizados em microcosmos (LAWRENCE et al., 2009) comparando os combustíveis E10, E50 e E90, foi observado que o combustível E10 foi aquele que apresentou menores taxas de biodegradação (2 a 10 vezes mais lento) para os compostos BTEX em relação aos outros combustíveis testados. Naquela pesquisa, foi sugerido que na presença de etanol, há um crescimento acidental de bactérias degradadoras de BTEX e que, portanto, quanto mais elevada a concentração de etanol presente, maior a taxa de crescimento dessas bactérias e por conseguinte maior a taxa de biodegradação dos BTEX. Para o combustível E24 (24% de etanol), foi constatado que a grande massa de microorganismos desenvolvida com a biodegradação do etanol também foi responsável pela redução de massa dos BTEX após o esgotamento do etanol, devido à intensificação da taxa de biodegradação anaeróbia (NUNES e CORSEUIL, 2007).

A avaliação da biodegradação do etanol é necessária para que se possa prever o comportamento deste no meio ambiente. Um fator importante que governa a biodegradação de contaminantes orgânicos é a presença de receptores de elétrons no meio. Corseuil et al. (1998), em estudo de laboratório, determinaram as taxas de biodegradação do etanol em condições nitrato- e sulfato-redutoras bem como metanogênicas, apresentando valores de >100; 8 e 10 mg/L.d, respectivamente. Uma vez que o etanol é facilmente biodegradável em condições aeróbias e anaeróbias, as taxas de biodegradação, bem como processos metabólicos da sua oxidação, são influenciados pelos receptores de elétrons presentes no local impactado.

2.2 BIODEGRADAÇÃO EM SUBSUPERFÍCIE

2.2.1 Conceitos Gerais

Os microorganismos obtêm energia para o seu crescimento e suas atividades, através de reações de oxidação e redução (oxi-redução), na qual os elétrons são transferidos de um grupo de compostos para outro, denominando-se doadores e receptores de elétrons respectivamente.

Nesse processo, energia é liberada resultando na oxidação do doador de elétron e na concomitante redução do receptor de elétrons. Quanto maior o estado de oxidação do substrato e do produto final, maior a liberação de energia (GRADY e LIM, 1980). Os doadores de elétrons são compostos que ocorrem em estados reduzidos e incluem compostos orgânicos naturais tais como, hidrocarbonetos de petróleo entre outros. Já os receptores de elétrons são compostos que ocorrem em estados oxidados e são relativamente oxidáveis, sendo o oxigênio dissolvido, o nitrato, o íon férrico, o sulfato ou o CO_2 os mais comumente utilizados pelos microorganismos em ambientes naturais (CHAPELLE, 1993; WIEDEMEIER et al., 1999b). Assim, os compostos orgânicos são biodegradados através da oxidação biológica, quando os doadores e receptores de elétrons e nutrientes são combinados pelos microorganismos para produzir os subprodutos metabólicos e energia para o seu crescimento (Figura 1). Desta maneira, uma parte dos elétrons é transferida para o receptor para gerar mais energia, enquanto a outra é convertida em resíduo orgânico (WIEDEMEIER, 1999b; RITTMAN e McCARTY, 2001).

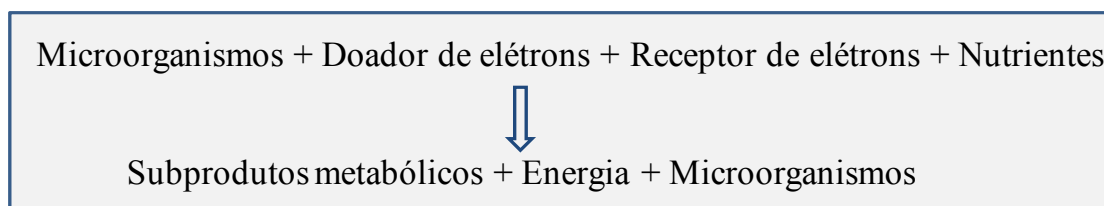


Figura 1- Esquema do processo de biodegradação (FONTE: Wiedemeier et al., 1999a).

Em condições aeróbias, as bactérias combinam a oxidação dos compostos orgânicos (doadores de elétrons) com a redução do oxigênio (receptor de elétrons). Já em condições anaeróbias a maior parte dos compostos orgânicos é degradada por grupos de microorganismos agindo de forma simbiótica, realizando reações especializadas diferentes que, quando combinadas, levam à biodegradação dos compostos orgânicos a CO_2 , CH_4 (metano) e H_2O .

O processo de biodegradação do etanol leva à utilização dos receptores de elétrons, gerando espécies reduzidas, denominadas subprodutos metabólicos. Os principais subprodutos metabólicos que apresentam aumento em sua concentração dissolvida em áreas contaminadas com combustíveis são: ferro ferroso (Fe (II)), acetato (CH_3COO^-) e metano (CH_4). Durante a respiração aeróbia, o oxigênio é reduzido a CO_2 e água e as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) diminuem. De acordo com Schreiber e Bahr (1999), concentrações de OD superiores a 3 mg/L indicam zona aeróbia, concentrações entre 1–3 mg/L indicam zona intermediária e valores inferiores a 1 mg/L caracterizam zonas anaeróbias. Em sistemas anaeróbios onde o nitrato (NO_3^-) é o receptor de elétrons predominante, este é reduzido a nitrito (NO_2^-) e a concentração de NO_3^- no meio diminui. A redução de ferro férrico (Fe (III)), é um processo importante na oxidação da matéria orgânica, bem como na localização de alguns tipos de contaminações químicas no meio ambiente, já que através da presença de Fe (II), pode-se detectar a ocorrência de ferro-redução (CHAPELLE, 1999; WIEDEMEIER, 1999a). Quando Fe (III), insolúvel, é o receptor de elétrons, este é reduzido a Fe (II), forma solúvel, e as concentrações de Fe (II) aumentam na água subterrânea.

Anaerobiamente, o sulfato (SO_4^{2-}), quando presente como receptor de elétrons predominante, é reduzido a sulfeto (S^{2-}) com a concomitante diminuição da concentração de SO_4^{2-} no meio. Em sistemas anaeróbios, onde o CO_2 é o principal receptor de elétrons, há a produção de CH_4 pelas bactérias metanogênicas. A presença de CH_4 na água subterrânea é um indicativo de condições altamente redutoras (WIEDEMEIER et al., 1999b). O manganês (IV) pode igualmente servir como receptor de elétrons em alguns ambientes subterrâneos, gerando manganês (II) (WIEDEMEIER et al., 1999a).

Assim como os receptores de elétrons, a medição dos subprodutos metabólicos em um aquífero é fundamental na identificação dos processos geológicos e microbiológicos predominantes que estejam a ocorrer, ou já tenham ocorrido na altura do monitoramento (WIEDEMEIER et al., 1999a).

A degradação da matéria orgânica em ambientes anaeróbios envolve um conjunto de microorganismos que atuam de maneira sincronizada nas diferentes etapas da cadeia alimentar anaeróbia. O primeiro grupo é composto por bactérias fermentativas que degradam moléculas mais complexas (polissacarídeos, lipídeos e proteínas), formando subprodutos como ácidos orgânicos, alcoóis, gás hidrogênio (H_2) e CO_2 . Estes são por sua vez utilizados

durante a respiração anaeróbia com uma variedade de receptores de elétrons alternativos tais como, óxidos férricos, nitrato e sulfato.

2.2.2 Termodinâmica

Para que ocorram os processos metabólicos, os microorganismos entram em conformidade com as leis da termodinâmica, na qual apenas as reações com uma energia livre negativa ocorrem espontaneamente (CHAPELLE, 1993). O mecanismo mais termodinamicamente favorável no qual os microorganismos oxidam a matéria orgânica é o metabolismo aeróbio, onde oxigênio é utilizado como receptor de elétrons. Por razões termodinâmicas, os microorganismos utilizam preferencialmente aqueles receptores de elétrons que fornecem maior quantidade de energia durante a respiração (BOUWER 1992, apud WIEDEMEIER et al., 1999a). Uma vez que o rendimento energético das reações é diferente, as populações microbianas que podem mediar uma reação altamente energética predominam em relação às demais. Essas populações microbianas e as reações químicas que predominam em determinada situação são funções da energia livre de Gibbs que é uma energia que é liberada através das reações químicas (energia liberada durante a biodegradação). Quanto maior a energia livre liberada, maior a eficiência. Termodinamicamente, a energia livre de Gibbs identifica a ordem de ocorrência e eficiência das reações, sendo as reações com $\Delta G^0(W)$ mais negativo, as consideradas mais favoráveis. A energia livre de Gibbs para a oxidação da matéria orgânica (em kiloJoules por equivalente-grama de matéria orgânica oxidada) segue a seguinte sequência de reações: respiração aeróbia (-125 kJ/eq), desnitrificação (-119 kJ/eq), redução do manganês (-98 kJ/eq), ferro-redução (-42,2 kJ/eq), sulfato-redução (-25 kJ/eq) e metanogênese (-23 kJ/eq). Deste modo, considerando o processo termodinâmico, a sequência no consumo dos receptores de elétrons obedece à seguinte ordem: $O_2 > NO_3^- > Fe^{3+} > SO_4^{2-} > CO_2$ (CHRISTENSEN et al., 2000). Ainda que energeticamente haja uma ordem definida para o uso preferencial dos receptores de elétrons (Figura 2) em casos reais tem-se constatado que há concomitância de consumo dos vários receptores de elétrons disponíveis no meio, como foi comprovado por vários autores (EDMUNDS et al., 1984; CHRISTENSEN 2000; CHAPELLE et al., 2002; BORCH 2010).

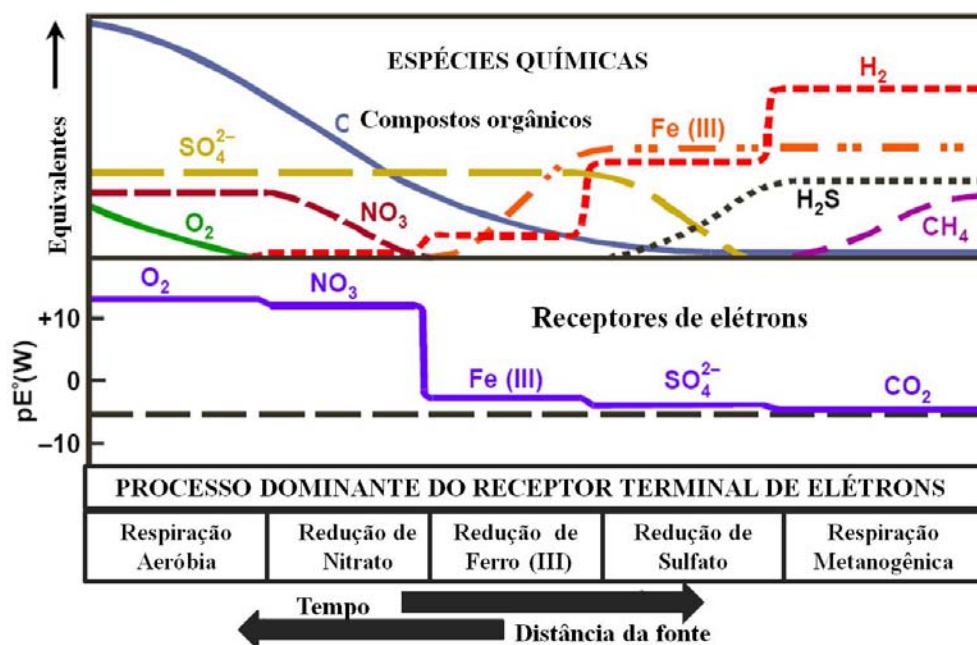


Figura 2– Evolução geoquímica da água subterrânea

Um ambiente que possui elevadas concentrações de receptores de elétrons tem potencial elétrico elevado e é considerado oxidante. À medida que os receptores de elétrons e nutrientes são consumidos pela atividade microbiana, durante a biodegradação, o potencial de oxidação-redução diminui tornando o ambiente redutor. As mudanças decorrentes das variações geológicas e microbiológicas resultam numa sucessão de grupos bacterianos adaptados às condições atuais do aquífero. O potencial de oxidação-redução (POR) da água subterrânea (E_h^0), o qual representa uma medida de atividade de elétrons, é um indicador da tendência relativa de uma solução para aceitar ou transferir elétrons, sendo um parâmetro que complementa a análise do processo biodegradativo de compostos orgânicos. A avaliação das condições de oxidação-redução na pluma do contaminante na água subterrânea é um pré-requisito para o entendimento do comportamento dos contaminantes na pluma e para a seleção da abordagem de remediação (CHRISTENSEN, 2000). Alguns processos biológicos ocorrem somente dentro de uma faixa de valores de POR podendo este ser usado como indicador qualitativo de condições aeróbias ou anaeróbias. Geralmente, o POR de águas subterrâneas varia entre -400 a 800 mV (WIEDEMEIER et al., 1999a). O uso de receptores de elétrons no meio impactado pode ser explicado através da proposta de Stumm e Morgan (1981), considerando reações em pH 7 e temperatura a 25°C, na caracterização do conceito de sequência de potenciais de oxidação-redução (Figura 3), o qual auxilia a delimitação de zonas de oxidação-redução nas águas subterrâneas. Edmund et al. (1984) propuseram uma sequência de quatro intervalos: (1) oxigênio-nitrogênio, (2) ferro, (3) sulfato e (4) metanogênese. Os

potenciais correspondentes a esses intervalos eram respectivamente: (+) 250 mV a (+) 100 mV, (+) 100 mV a zero mV, zero a (-) 200 mV e abaixo de (-) 200 mV. Por último, é importante realçar que, os potenciais de oxidação-redução positivos correspondem àquelas reações com maior liberação de energia (mais favoráveis), enquanto os potenciais de oxidação-redução negativos, àquelas energeticamente menos favoráveis. Portanto, um valor negativo de energia livre de Gibbs equivale a um potencial de oxidação-redução positivo.

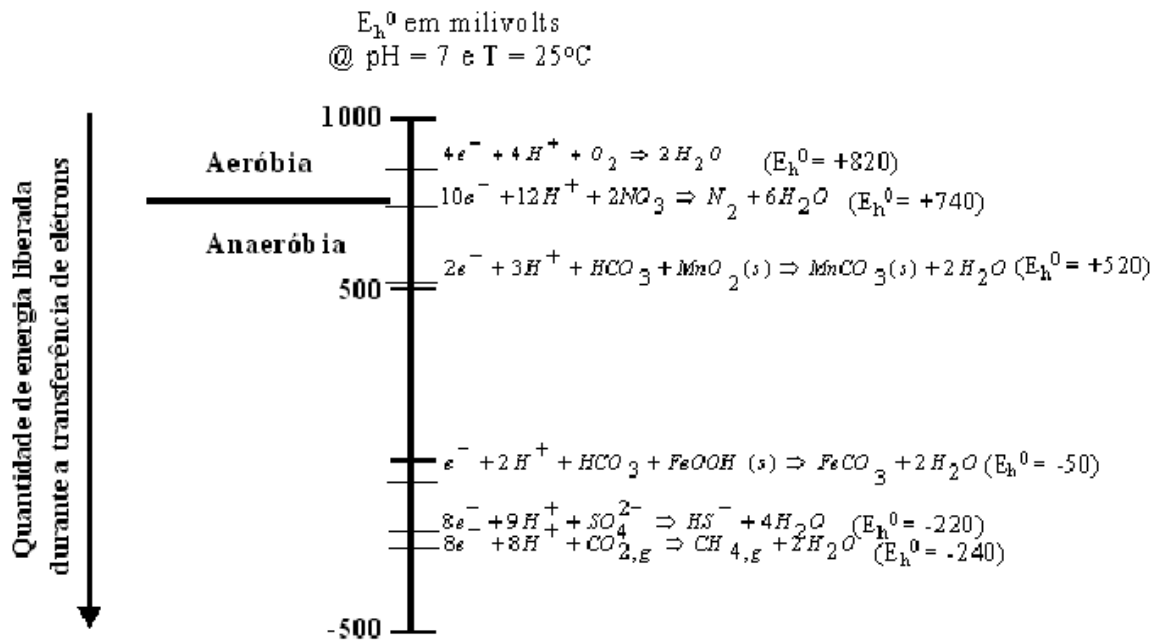


Figura 3– Correlação entre o potencial de oxidação-redução e energia liberada (FONTE: STUMM e MORGAN, 1981).

2.2.3 Fermentação e Respiração

A biodegradação da matéria orgânica é uma reação bioquímica mediada por microorganismos, onde geralmente um composto orgânico é oxidado (perde elétrons) por um receptor de elétrons que é por sua vez reduzido (ganha elétrons). Esses microorganismos utilizam compostos como o trifosfato de adenosina (ATP) para temporariamente armazenarem a energia que é usada para combinar as reações exergônicas e endergônicas (CHAPELLE, 1993).

O processo biodegradativo pode ocorrer por duas vias: a fermentativa e a respiratória, sendo ambas processos de conservação de energia. Na via fermentativa, o composto orgânico é oxidado a moléculas orgânicas mais simples (tais como acetato e o etanol), além da formação de CO_2 e H_2 . Estes compostos orgânicos mais simples recebem os elétrons gerados na oxidação desse mesmo composto. A fermentação é um processo de oxidação parcial da

matéria orgânica, onde os nucleotídeos são reduzidos e posteriormente oxidados pelos compostos orgânicos, produtos finais da reação. Este processo dispensa a presença de receptores de elétrons inorgânicos (O_2 , NO_3^- , Fe (III), SO_4^{2-} e CO_2) e geralmente ocorre somente quando estes não se encontram disponíveis no meio. Na fermentação, a geração de ATP dá-se através do processo de fosforalização a nível de substrato, onde os elétrons são transferidos para um receptor de elétrons orgânico. Os subprodutos gerados na fermentação contêm alguma energia disponível que é utilizada pelos microorganismos respiradores através da combinação entre a oxidação dos produtos da fermentação e a redução de receptores de elétrons.

Na via respiratória, os elétrons são transferidos para uma molécula inorgânica, diferente do que ocorre na fermentação. Assim, a presença de receptores de elétrons inorgânicos é indispensável para que a respiração possa ocorrer.

Os elétrons gerados pela oxidação das moléculas orgânicas são transferidos para os receptores de elétrons inorgânicos utilizando sistemas de transporte de elétrons para a síntese de ATP, conservando assim a energia liberada durante as reações de oxidação e redução (CHAPELLE, 1993).

Em ambientes subterrâneos contaminados por derivados de petróleo, a biodegradação da matéria orgânica ocorre tanto através da fermentação, como da respiração. Esses processos podem ocorrer simultaneamente em diferentes partes da pluma de contaminação. Enquanto houver a presença de receptores de elétrons inorgânicos como o O_2 , NO_3^- , Fe (III), SO_4^{2-} e CO_2 , o processo de biodegradação segue a rota respiratória. Já quando os receptores de elétrons inorgânicos se esgotam se inicia o processo fermentativo, no qual a matéria orgânica passa a ser oxidada através do processo acetogênico. Esse processo gera, com citado anteriormente, acetato, H_2 e CO_2 que são substratos para a produção de metano.

A metanogênese é a rota mais importante encontrada em ambientes subterrâneos (CHAPELLE, 1993), no entanto, para que esta seja viável, é necessário que as concentrações de H_2 geradas no processo acetogênico, sejam mantidas baixas (10^{-2} a 10^{-4} kPa) de outra forma o processo é inibido, pois a energia livre disponível para a conservação do CO_2 a metano torna-se positiva (LALMAN, 2000; WIEDEMEIER, 1999a). As concentrações de H_2 são mantidas baixas pela ação das bactérias metanogênicas, que, ao consumirem H_2

favorecem a viabilidade de ocorrência do processo metanogênico (GRADY e LIM, 1980; POWERS et al., 2001).

Em casos de contaminação por derivados de petróleo, onde o processo de remediação anaeróbio escolhido é a ANM, a metanogênese é o processo predominante, uma vez que este processo não depende da presença de receptores de elétrons e esses se esgotam no decorrer da biodegradação do contaminante. Quando o processo escolhido para remediar a área contaminada é a bioestimulação com receptores de elétrons inorgânicos como o nitrato e o sulfato, os processos que irão predominar em determinado momento serão a nitrato- e a sulfato-redução. Nesses processos, onde ocorre a via respiratória, os microorganismos utilizam o nitrato e o sulfato para a oxidação do contaminante.

No item 2.3 é dada uma explicação mais sucinta dos experimentos avaliados (ANM, BAN e BAS) neste estudo.

2.3 ESTRATÉGIAS DE REMEDIAÇÃO

As águas subterrâneas mundiais têm se tornado cada vez mais utilizadas devido à sua qualidade, abundância e poluição das águas superficiais. No entanto, essas águas vêm sofrendo contaminações variadas devido a acidentes, envolvendo vazamentos de combustível superficiais e subterrâneos, contaminação proveniente de aterros sanitários, pelo uso de produtos agrícolas, etc. Devido aos riscos impostos à saúde pelos derivados de petróleo bem como por outros contaminantes, são necessários métodos de remediação que visem devolver ao meio contaminado condições de uso. Esses métodos estão divididos em processos passivos e ativos. Os processos passivos são aqueles nos quais não há a intervenção direta do homem no sentido de acelerar os processos naturais de biodegradação, i.e., os processos contam com a resposta física, química, hidrogeológica e biológica natural do meio à presença do contaminante. Dentre os processos passivos, insere-se a Atenuação Natural Monitorada (ANM), que consiste no monitoramento da resposta natural do meio contaminado. Já os processos ativos de remediação são aqueles onde ocorre a intervenção direta do homem de forma a acelerar os processos naturais. A bioestimulação anaeróbia, processo ativo de remediação, baseia-se na utilização de receptores de elétrons alternativos (ex. nitrato, ferro, sulfato) e consiste na introdução de nutrientes em forma de fertilizantes orgânicos ou inorgânicos num sistema contaminado, no qual se dá o aumento da população de microorganismos naturalmente presentes no solo contaminado, acelerando assim o processo

biodegradativo do contaminante. A adição de compostos químicos pode mudar a geoquímica do solo e da água subterrânea para que as condições de biodegradação dos contaminantes possam ser favorecidas para atuação dos microorganismos. Estudos mostram que estratégias de tratamento anaeróbias *in situ* são preferíveis em relação às aeróbias, já que os receptores de elétrons anaeróbios são relativamente baratos, podem ser facilmente adicionados a ambientes subterrâneos e são quimicamente mais estáveis que o oxigênio podendo atuar nas proximidades da fonte de contaminação, zonas que são invariavelmente anaeróbias (BARCELONA e HOLM, 1991; HUTCHINS et al., 1998; ANDERSON e LOVLEY, 2009).

Os receptores de elétrons que são mais solúveis em água e que têm maior capacidade de transferir elétrons são os mais desejados (ULRICH e SUFLITA, 2001). As propriedades de alguns receptores de elétrons encontram-se na Tabela 2.

Conforme a Tabela 2, o oxigênio, apesar de ser o receptor de elétrons energeticamente mais favorável, apresenta como desvantagem a baixa solubilidade (o que dificulta o seu bombeamento e a sua ação na área contaminada), o risco de obstrução do aquífero devido ao crescimento microbiano excessivo e a baixa capacidade de doar elétrons (NORRIS et al., 1993; CUNNINGHAM et al., 2001). Além disso, a lenta taxa em que o oxigênio pode ser suprido à área contaminada torna o tratamento tecnicamente difícil ou proibitivamente caro.

O nitrato, igualmente favorável e com alta solubilidade, tem como desvantagem o seu nível de toxicidade, estando legislado pelo Ministério da Saúde como substância química que representa risco à saúde, com um valor máximo permitido de 10 mg/L (como N).

Tabela 2- Propriedades dos vários receptores de elétrons.

Propriedades					
Receptor	Solubilidade	Rendimento Energético	Padrão de Potabilidade	POR	Limitação
Oxigênio	Baixa	Alto	Não definido	Muito Alto	Obstrui aquífero
Nitrato	Muito alta	Alto	Baixo (10 mg/L)	Alto	Toxicidade
Ferro	Intermédia	Intermédio	Aceitável (0,3 mg/L)	Baixo	Quelato de ferro afeta a atividade microbiana
Sulfato	Alta	Baixo	Aceitável (250 mg/L)	Muito baixo	Toxicidade do H ₂ S

FONTE: CUNNINGHAM et al., 2001; BRASIL, 2004; DA SILVA et al., 2005.

O ferro, normalmente presente na transição entre as fases aeróbia e anaeróbia dos processos de biodegradação, tem solubilidade média, possui baixa capacidade de assimilar elétrons (1 \bar{e} equivalente por mole), a sua forma quelatada compromete a atividade microbiana e o fato de atuar como fonte de carbono alternativa dificulta a degradação do contaminante (HAAS e DICHRISTINA, 2002). Uma das vantagens do uso do sulfato como receptor de elétrons para estimular a biodegradação em relação ao oxigênio, por exemplo, é que concentrações altas de sulfato dissolvido promovem uma maior capacidade receptiva de elétrons (ULRICH e SUFLITA, 2001). Outro ponto positivo do sulfato é o fato de estar legislado com a aceitação para consumo humano com valor máximo permitido de 250 mg/L contra os 10 mg/L permitidos para o nitrato, estipulados pelo Ministério da Saúde no padrão de potabilidade de água. Porém, uma desvantagem do uso do sulfato é a formação de sulfeto que é formado durante a redução biológica do sulfato. Quando presente em concentrações elevadas (superiores a 180 mg S/L), o sulfeto torna-se tóxico para alguns grupos bacterianos presentes durante a biodegradação biológica, comprometendo assim a biodegradação do contaminante (KOSTER et al., 1986; O'FLAHERTY 1998; ULRICH e SUFLITA 2000; LOPES et al., 2007). Dentre esses fatores, além do baixo rendimento energético, o sulfato torna-se um receptor de elétrons menos competitivo em relação aos demais.

Assim, dependendo das características geoquímicas do local e do tipo de contaminação, as vantagens e desvantagens dos diversos receptores devem ser avaliadas a fim de se proceder a escolha mais adequada do método de remediação para o local impactado.

2.3.1 Atenuação Natural Monitorada

A ANM é um processo de remediação no qual os microorganismos contam apenas com a capacidade do meio em suprir receptores de elétrons, i.e., não são adicionados outros nutrientes que possam auxiliar no processo de remediação. Assim, em casos de derramamento, os receptores são consumidos de acordo com a sequência termodinâmica favorável, através da oxidação dos vários receptores disponíveis (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} e SO_4^{2-}).

Como estratégia, a ANM é o resultado da integração de vários mecanismos subterrâneos de atenuação que são definidos como destrutivos ou não destrutivos. A biodegradação microbiana de hidrocarbonetos petróleo é o mecanismo de transformação mais importante da atenuação destrutiva. Os mecanismos não destrutivos que levam à perda do contaminante são: sorção (aderência do contaminante às superfícies sólidas), volatilização (perda do

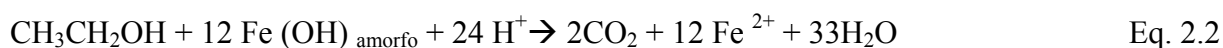
contaminante pelo estado gasoso), diluição (diminuição da concentração do contaminante devido ao volume de água) e dispersão, i.e., espalhamento do contaminante (CHAPELLE, 1993; WIEDEMEIER et al., 1999a). Deste modo, esse processo depende de processos naturais para descontaminar ou atenuar o efeito da contaminação e ocorre na maior parte dos locais contaminados (EPA, 2001). No entanto, para que ocorra uma atenuação natural com êxito, são necessárias condições apropriadas, caso contrário, o processo torna-se mais demorado e pode, inclusive, ocorrer de forma incompleta (EPA, 2001). O tempo do processo pode variar em anos, como em décadas, dependendo do tipo e da quantidade do contaminante, do tamanho e da profundidade da área contaminada, bem como do tipo de solo e das condições presentes no local. Entre as vantagens do uso da ANM, como estratégia de atenuação, destacam-se: a transformação dos contaminantes em subprodutos inócuos e não apenas a transferência dos mesmos para outro local ou mudança de fase no meio ambiente, levando à geração ou transferência de resíduos; é uma técnica não-intrusiva; é mais barata, já que exige menos equipamento e esforço que os demais métodos, podendo ser usada sozinha ou em conjunto com outras estratégias quando os outros processos não são considerados viáveis ou quando o tempo de tratamento é semelhante aos outros métodos (WIEDEMEIER, 1999a; EPA, 2001).

No entanto, as desvantagens são: o longo período de monitoramento; o risco de mudanças naturais ou antropogênicas (mudança da direção ou da velocidade do fluxo da água subterrânea, concentrações dos doadores ou receptores de elétrons, mudanças nas condições geoquímicas e hidrológicas ao longo do tempo); a heterogeneidade do local, a qual pode comprometer a caracterização do local e a toxicidade dos produtos intermediários gerada pela biodegradação do contaminante original (WIEDEMEIER et al., 1999a), bem como o fato de não poder ser utilizada caso existam receptores (ex. poços de captação, áreas residenciais) próximos à área da contaminação.

Nos casos de derramamento de gasolina com etanol, onde a ANM é a estratégia escolhida, o etanol pode ser degradado sob condições aeróbias e anaeróbias. A biodegradação aeróbia (mais favorável termodinamicamente) do etanol dá-se pela sua oxidação a CO_2 e H_2O (Equação 2.1) via ciclo de Krebs.



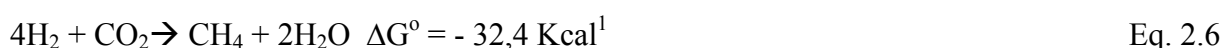
A biodegradação anaeróbia pode ocorrer através da redução de nitrato, sulfato e ferro (III), dependendo do receptor disponível no meio. Sob condições ferro-redutoras, a biodegradação do etanol é representada pela equação abaixo (Equação 2.2). As equações da biodegradação do etanol em condições nitrato- e sulfato-redutoras estão apresentadas nos próximos itens.



Já em condições anaeróbias e na ausência de receptores de elétrons, o etanol é degradado através do processo acetogênico, produzindo acetato e hidrogênio. Desta forma, um indicativo da biodegradação do etanol em condições anaeróbias é o acúmulo de acetato no meio. Após a formação de acetato, este é posteriormente utilizado pelas bactérias metanogênicas para a produção de metano (processo fermentativo) e CO_2 (processo respiratório) conforme as equações abaixo (GRADY e LIM, 1980; McINERNEY et al., 1981; BEDIANT et al., 1994; ULRICH, 1999):



Existem duas rotas pelas quais pode ocorrer a metanogênese, sendo uma a rota do hidrogênio a partir da redução do CO_2 , que atua como receptor de elétrons, e outra pela redução do acetato, no qual o carbono orgânico na forma de acetato é convertido a metano, conforme as Equações 2.6 e 2.7. Em ambos os casos, as reações são termodinamicamente favoráveis, porém a energia liberada é baixa (-32,4 e - 31 Kcal respectivamente) (LUBBERDING, 1995; CHAPELLE, 1993). O processo metanogênico envolve a parceria de vários tipos de bactérias que dependem umas das outras para atingir um fim metabólico. No entanto, essa dependência resulta da termodinâmica desfavorável, por exemplo, da fermentação do etanol a substratos metanogênicos, da qual resulta uma reação endergônica (Equação 2.3) com $\Delta G = + 9,6 \text{ kJ/mol}$ (SEITZ et al., 1990).



¹1 Kcal = 4,187 kJ



A participação do acetato na produção de metano corresponde a 72% para carboidratos, enquanto o H₂ participa no processo com 28% (METCALF e EDDY, 2003). Em estudo sobre a conversão microbiana de acetato a metano, Weber et al. (1984), observaram que o acetato foi responsável por 65 – 95% da produção de metano.

O processo de oxidação do etanol a acetato e hidrogênio não é termodinamicamente favorável sob concentrações elevadas de hidrogênio, podendo a concentração de hidrogênio inibir o metabolismo do acetato. Assim, é necessária a presença de outros grupos bacterianos anaeróbios (metanogênicos, inclusive) para que o hidrogênio possa ser removido do meio (SEITZ et al., 1988), conforme mencionado anteriormente. Os microorganismos metanogênicos predominam somente em ambientes subterrâneos deficientes de outras formas receptores de elétrons inorgânicos. Uma vez que muitos ambientes subterrâneos são limitados de receptores de elétrons, a metanogênese através da redução tanto do CO₂ como do acetato, é o processo predominante (CHAPELLE, 1993). A oxidação do etanol é energeticamente mais favorável do que a oxidação do acetato, podendo o etanol ser degradado em concentrações de hidrogênio mais elevadas que o acetato, resultando conseqüentemente, no acúmulo de acetato no meio (LEE e ZINDER, 1988).

A capacidade de acumulação do acetato como subproduto metabólico da degradação do etanol é importante na avaliação do processo de biodegradação. O acetato pode ser produzido tanto pela biodegradação anaeróbia do etanol, como pelo processo de degradação fermentativo de compostos orgânicos (ABRAMS, 2000; POWERS et al., 2001).

Sob condições anaeróbias, o etanol é biodegradado por meio da respiração anaeróbia, através da qual são consumidos os receptores de elétrons anaeróbios (nitrito, ferro, sulfato, CO₂), gerando os seus respectivos subprodutos. Na ausência de receptores de elétrons, o etanol é convertido a ácido acético e H₂. Esses subprodutos gerados são, por conseguinte catalisados pelas bactérias metanogênicas a metano e CO₂ (McINERNEY, 1981; THIELE e ZEIKUS, 1988).

Em estudos de campo realizados por Kuivila (1989) e Baedecker (1993) foi observado que a concentração de acetato proveniente da biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo não

ultrapassou a faixa de 2,36 e 3 mg/L respectivamente. Assim, isto significa que elevadas concentrações de acetato no meio são geradas pela biodegradação do etanol.

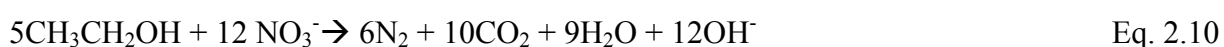
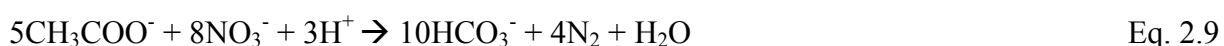
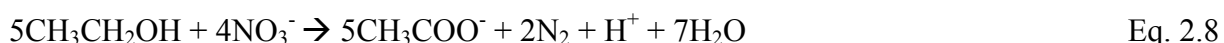
2.3.2 Nitrato-Redução

A nitrato-redução é um processo no qual o nitrato é utilizado como receptor de elétrons durante a biodegradação da matéria orgânica, numa sequência catalisada por diferentes microorganismos, gerando como subproduto principal o nitrogênio molecular que é liberado na atmosfera, conforme a seguinte sequência: $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$.

Durante o processo de nitrato-redução, o nitrato é utilizado gerando nitrito como subproduto. Em ambientes aeróbios, a nitrato-redução pode ser inibida pela presença do oxigênio, resultando no acúmulo de nitrato. Já sob condições anaeróbias este fato não ocorre, pois o nitrato é convertido a N_2 através do processo de desnitrificação (CHAPELLE, 1993).

Na presença de oxigênio e de nitrato, os microorganismos tendem a consumir os dois como receptores de elétrons. Quando os microorganismos se encontram na presença de misturas de substratos que promovem as mesmas funções fisiológicas, a redução dessas substâncias é dependente da proporção e do tipo de substratos presentes naquela mistura (EGLI et al., 1993). Uma vez que o oxigênio e o nitrato proporcionam uma quantidade semelhante de energia, a presença destes simultaneamente pode levar ao aumento da habilidade dos microorganismos em atacar o anel aromático do benzeno, facilitando a completa degradação do composto, que poderá ocorrer tanto por meio da respiração aeróbia quanto pela desnitrificação anóxica (RITTMAN e McCARTY, 2001). Assim, o consumo do nitrato como receptor predominante não é definido pelo esgotamento completo do oxigênio.

Durante a nitrato-redução, a fonte de carbono é oxidada pelas bactérias desnitrificantes, conforme as equações abaixo que (em pH inferior a 6,3):



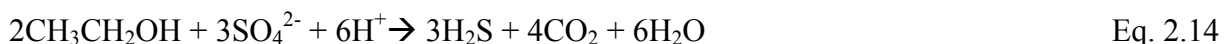
As taxas de desnitrificação utilizando diferentes fontes de carbono (etanol, acetato, etc.) têm sido comparadas em vários estudos. Alguns desses estudos concluíram que o etanol é um

excelente substrato já que aumenta o número de bactérias desnitrificantes, bem como a taxa de desnitrificação, tendo o etanol apresentado melhor desempenho que o acetato (ÆSØY et al., 1998; KESSERÚ et al., 2003; AUN, 2008). No entanto, Constantin e Fick (1997) observaram que o etanol aumentou o número de microorganismos, mas a taxa de desnitrificação foi maior na presença do acetato, já que o mesmo é uma fonte de carbono de assimilação direta, em comparação ao etanol que precisa primeiramente ser convertido a acetato. Testes de laboratório comparando a taxa de desnitrificação sob diferentes fontes de carbono (etanol, metanol, acetato, sacarose entre outros) indicaram que o etanol e o acetato foram os que apresentaram melhores taxas de desnitrificação (BLASZCZYK, 1993; HALLIN e PELL, 1998; LORRAIN et al., 2004; GÜVEN, 2009).

Dentre os processos de remediação ativa, a nitrato-redução é um processo que se vem mostrando eficaz no auxílio do tratamento de áreas impactadas por derivados de petróleo. Reinhard et al. (1997), em estudo de campo no qual foi injetada uma solução de nitrato (85-125 mg/L) e de sulfato (70-100 mg/L) em área subterrânea de posto de combustível, observaram que o nitrato foi consumido preferencialmente em relação ao sulfato na biodegradação dos BTEX, embora o benzeno (o composto de mais difícil degradação) tenha sido degradado com a combinação dos 2 receptores de elétrons disponíveis. Cunningham et al. (2001), em estudo semelhante, constataram que para a biodegradação do tolueno, etilbenzeno e *m*-xileno na presença no nitrato, não foi necessária a aclimatização dos microorganismos, tendo esses compostos sido degradados em aproximadamente 10 dias, enquanto que na presença do sulfato, esses compostos levaram até 60 dias para biodegradarem.

2.3.3 Sulfato-Redução

O enxofre é normalmente encontrado em forma de pirita (FeS_2) ou gipsita (CaSO_4) em rochas e sedimentos, bem como na forma de sulfato (SO_4^{2-}) na água do mar. Em ambientes subterrâneos, o sulfato só será o receptor de elétrons termodinamicamente mais favorável após a utilização do nitrato e do ferro durante a biodegradação anaeróbia da matéria orgânica (ATLAS e BARTHA 1987; WEIDEMEIER et al., 1999a). No processo de sulfato-redução, o sulfato é consumido como nutriente, liberando como subproduto o sulfeto (H_2S) (POSTGATE, 1979).



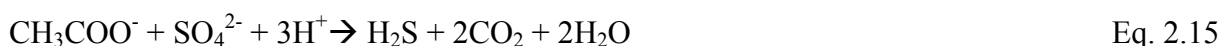
Para que ocorra a sulfato-redução é necessário que sejam alcançados alguns requisitos, tais como: presença de bactérias sulfato-redutoras no aquífero; disponibilidade de sulfato, presença de formas biodegradáveis de carbono orgânico, permanência de condições redutoras e um doador de elétrons ou agente redutor (ex. matéria orgânica) que possa ser utilizado pelas mesmas (POSTGATE 1979; WIEDEMEIER et al., 1999b).

As bactérias sulfato-redutoras (BSR) são microorganismos anaeróbios que utilizam (respiram) o sulfato como agente oxidante ou receptor de elétrons primário para o seu crescimento (MUYZER e STAMS, 2008). Nesse processo, o íon sulfato através da sua ação oxidante, oxida a matéria orgânica, assimilando uma pequena parte do sulfato reduzido e liberando a maior parte deste como íon sulfeto.

Considerando o caráter orgânico ou inorgânico da fonte energética, podem ocorrer dois tipos de respiração anaeróbia do sulfato pelas BSR: 1) A redução autotrófica do sulfato, onde a fonte energética é o hidrogênio gasoso (H_2), conforme a Equação 2.11; ou 2) A redução heterotrófica do sulfato na qual as fontes energéticas são compostos orgânicos simples (ex. alcoóis) e, dependendo do subproduto ainda há duas possíveis rotas de biodegradação: a) A oxidação heterotrófica incompleta da matéria orgânica, onde o produto final é o acetato (Equação 2.12) e b) Oxidação heterotrófica completa onde os produtos finais são o CO_2 e H_2O , (Equação 2.13). As equações abaixo ocorrem em pH 7.



De acordo com Drury (1999), em pH abaixo de 6,3 a oxidação completa do etanol e do acetato, dá-se pelas seguintes equações:



Para que haja a predominância das BSR em relação às metanogênicas (grupo bacteriano que normalmente compete com as BSR), é necessário que o pH seja igual ou superior a 7,5. Nessa faixa de pH dá-se um aumento da taxa de crescimento das BSR em relação às metanogênicas

e há a diminuição da sensibilidade das BSR ao sulfeto, que possui efeito tóxico em pH baixo (VISSER, 1996; KALYUZHNYI 1997; O'FLAHERTY, 1998; LOPES et al., 2007). Este quesito de pH, neutro a elevado, é uma consequência da sulfato-redução, já que este processo tende ao aumento do pH, condição semelhante a que ocorre com a desnitrificação (processo o qual o nitrato é utilizado como receptor de elétrons) e inversa a que ocorre em condições aeróbias, onde se dá uma diminuição do pH (STUMM e MORGAN, 1981).

Diversas fontes de carbono podem cumprir o papel de doadores de elétrons na sulfato-redução. Dentre essas fontes de carbono, etanol é usado como fonte de energia por várias bactérias sulfato-redutoras (POSTGATE, 1979; LAAMBROEK et al., 1984). Na presença de sulfato, o etanol é oxidado a acetato pelas BSR com a redução concomitante do sulfato a sulfeto (POSTGATE, 1979; MACKAY et al., 2006). No entanto, foi constatado que o acetato não é o único produto intermediário na degradação do etanol, tendo o propionato, também, sido produzido durante a oxidação do etanol (SCHINK et al., 1985; MACKAY 2007).

Em estudos de laboratório no qual foi feita a comparação entre diferentes fontes de carbono para a sulfato-redução, Bryant et al. (1997) observaram que o etanol (comparado ao acetato e ao lactato) foi o que se mostrou mais eficaz como fonte de carbono, já que incentivou a sulfato-redução e o crescimento bacteriano. No mesmo estudo, no entanto, o acetato foi o menos eficaz na estimulação da precipitação do sulfeto e no crescimento das BSR.

Kalyuzhny et al. (1997), igualmente observaram uma taxa de crescimento das BSR mais lenta quando o acetato foi utilizado como substrato em relação ao etanol. A presença de acetato, além de inibir o crescimento das BSR, pode servir também como fonte de carbono para as bactérias metanogênicas (LOVLEY et al., 1982; SCHINK, 1997; OUDE ELFERINK et al., 1998; HULSHOFF POL et al., 1998).

Nagpal et al. (2000), em estudo de laboratório no qual o etanol foi utilizado como fonte de carbono (após o esgotamento do lactato) sem necessidade de aclimatização, o etanol foi convertido a acetato e não foi observada uma significativa formação de CO₂, representando a oxidação completa do etanol pelas BSR (ODOM e RIVERS SINGLETON, 1993; MUYZER e STAMS, 2008). Mackay et al. (2007), em experimento de campo utilizando o éter metil-*tert*-butílico (MTBE em inglês), no qual foram injetadas soluções contendo benzeno, tolueno e *o*-xileno e etanol, observaram que a sulfato-redução foi responsável pela biodegradação do etanol.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é detalhada a metodologia das liberações controladas, as análises químicas e o tratamento de dados dos experimentos analisados neste estudo. Somente o estudo da Bioestimulação Ativa com Sulfato (BAS) foi realizado pela autora deste trabalho. Os estudos da ANM e da BAN tiveram início nos anos de 1998 e 2004 respectivamente, e os dados utilizados para a análise comparativa deste trabalho foram considerados até ao ano de 2009, no entanto, os respectivos estudos ainda estão em curso. Os referidos experimentos encontram-se detalhados nos trabalhos de NUNES e CORSEUIL (2007) para a ANM e COSTA (2008) para a BAN. O estudo da BAS teve início em fevereiro de 2009 e os dados utilizados neste trabalho corresponderam aos períodos monitorados até maio de 2010.

Os experimentos da BAN e da BAS encontravam-se geograficamente em áreas muito próximas (Figura 4), assim os dados hidrogeológicos e geológicos obtidos no experimento da BAN, foram aqueles usados no experimento da BAS.

A seguir será apresentada a metodologia para o experimento da BAS, sendo que para os demais experimentos (ANM e da BAN) serão apresentados apenas os pontos mais importantes para a discussão dos objetivos deste trabalho.

3.1 ÁREA DE ESTUDO DOS EXPERIMENTOS

Os 3 experimentos foram realizados em escala real, na Área Experimental II da Fazenda da Ressacada onde são realizados os experimentos de campo do Laboratório de Remeadiação de Águas Subterrâneas (REMAS). Aquela área, com cerca de 160 hectares é propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e está localizada na região sudoeste de Florianópolis, bairro Tapera, próximo ao aeroporto Hercílio Luz.

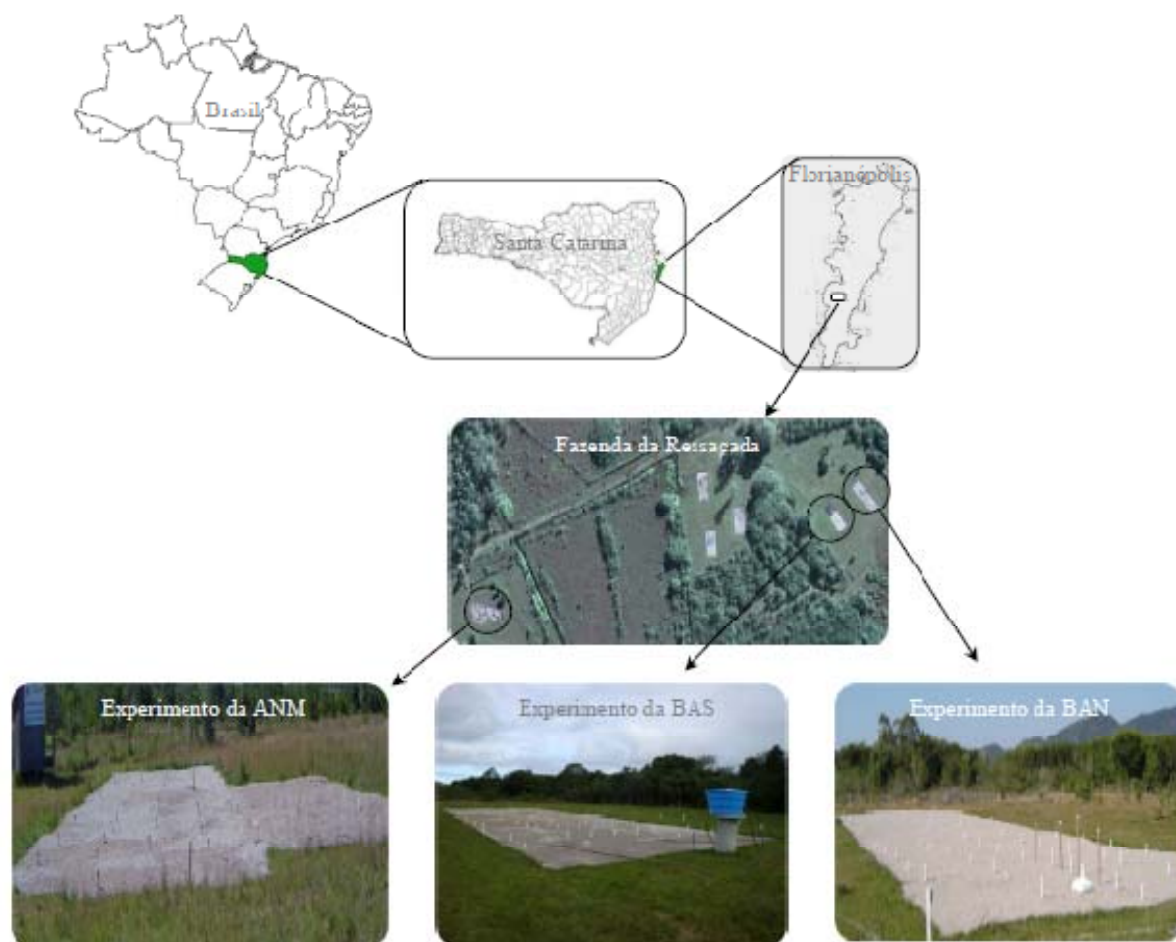


Figura 4 – Localização da área de estudo dos experimentos ANM, BAN e BAS

3.1.1 Descrição da Área Experimental da ANM

A área experimental possuía cerca de 390 m², contendo 45 poços de monitoramento multiníveis, dos quais 1 representava a fonte de contaminação. Os poços possuíam profundidades de 1; 2; 2,5; 3,5 e 4,5 m em relação à cota do terreno.

Neste experimento foram liberados ao nível do lençol freático 100L de gasolina E24 (24% de etanol v/v), previamente à liberação foi colocada uma solução contendo 1Kg de brometo de potássio (KBr). A caracterização geológica da área revelou que o solo era caracterizado como areias quartzozas hidromórficas distróficas (solo pouco desenvolvido). Já a caracterização hidrogeológica indicou a presença de areia marron acinzentada na camada superficial e a presença de areia fina, cinza de granulometria uniforme, com menos de 5% de silte e argila na cama subsuperficial. Ensaio de carga revelaram uma condutividade hidráulica média de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s. A porosidade efetiva (n_e) foi quantificada em 20%, a velocidade da água subterrânea em 2,8 m/ano e o gradiente hidráulico médio de 1,8%. As análises geoquímica e

hidroquímica acusaram baixo teor de carbono orgânico, 0,06% nos níveis 2,5 a 3,5 m e baixas concentrações de nutrientes. As análises das amostras de água subterrânea coletadas em todas as profundidades dos poços (de 1 a 4,5m), apresentaram os seguintes resultados: temperatura entre 17–24°C, pH entre 5,0–5,3, potencial de oxidação-redução entre (+32) – (+) 169 mV, oxigênio dissolvido entre 5–8 mg/L, nitrato entre 0,05–0,137 mg/L, sulfato entre 0,3–4,3 mg/L, sulfeto entre 0,006–0,014 mg/L, ferro (II) entre 0–1,64, fosfato entre 0,05–0,54 mg/L, metano igual a 0,01 mg/L.

A área deste experimento distava da área dos experimentos da nitrato- e sulfato-redução em aproximadamente 350 m. Na Figura 5 é possível visualizar a configuração experimental da área do experimento da ANM.

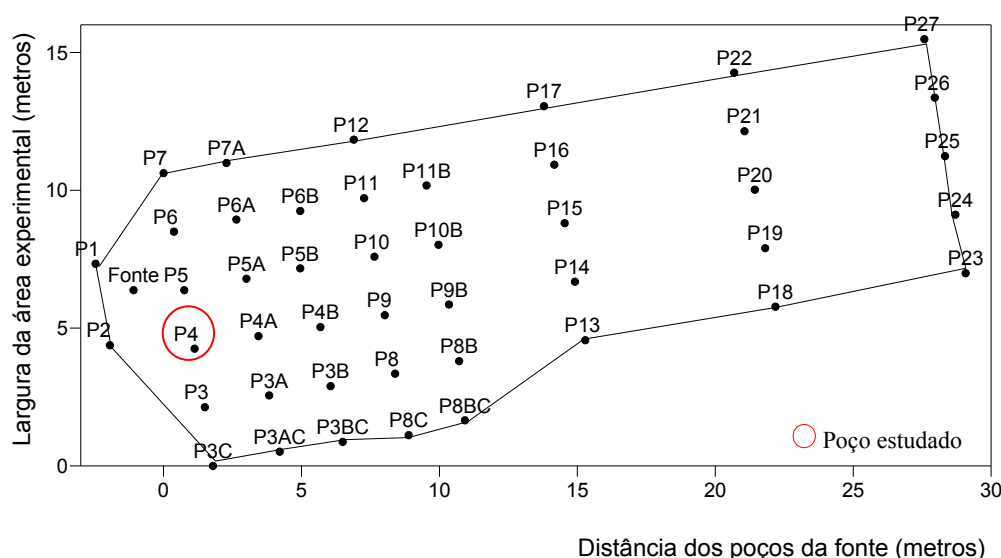


Figura 5 - Mapa da área experimental da ANM com os poços de monitoramento e limites da área (FONTE: Adaptado de NUNES e CORSEUIL, 2007).

3.1.2 Descrição da Área Experimental da BAN

A área onde foi realizado o experimento da BAN possuía aproximadamente 390 m² e foi composta por 53 poços de monitoramento multiníveis dos quais 1 foi a fonte de contaminação e 6 foram poços de injeção, todos com profundidades de 2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8 m. Naquele experimento foram liberados, no nível do lençol freático 100L de gasolina E25 (25% de etanol v/v), posteriores à adição de uma solução contendo 0,5Kg de KBr. As caracterizações hidrogeológica e geológica daquele experimento foram utilizadas como referência no experimento da BAS, assim esses itens foram apresentados junto com a metodologia do experimento da BAS. A caracterização da água subterrânea antes da liberação revelou os seguintes valores médios: temperatura 24°C, pH 4,2, potencial de oxidação-redução (+) 520,

oxigênio dissolvido entre 3–5 mg/L, nitrato 1 mg/L, sulfato 4 mg/L, sulfeto 0 mg/L, ferro (II) < 0,1 mg/L, fosfato < 0,1 mg/L, metano < 0,01 mg/L.

Na Figura 6 abaixo é mostrada a configuração experimental do experimento da BAN.

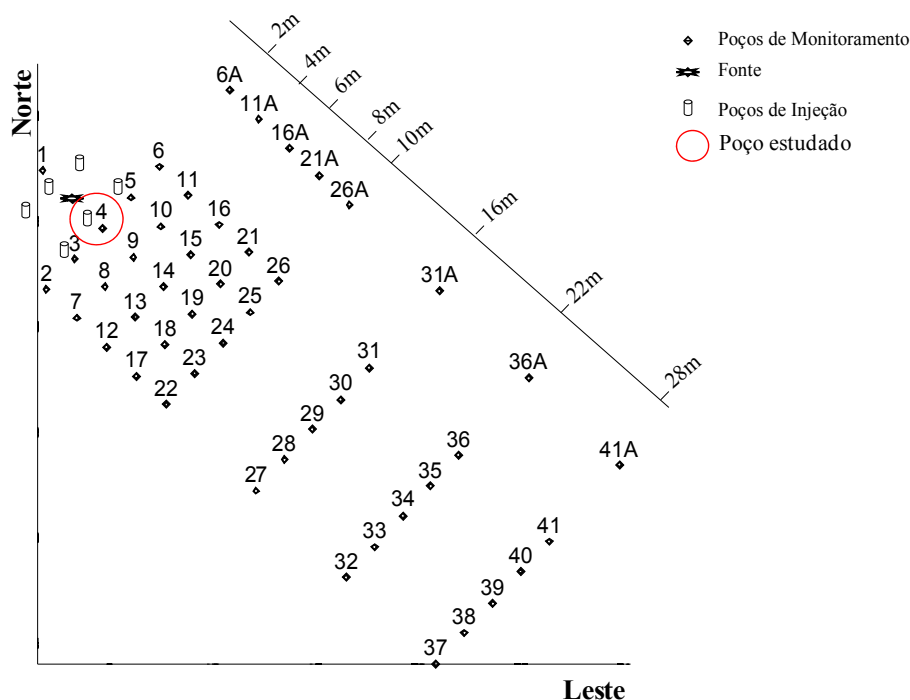


Figura 6 - Mapa da área do experimento da BAN com poços de monitoramento e distâncias destes em relação à fonte (FONTE: Adaptado de COSTA et al., 2009).

3.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOLÓGICA DA ÁREA DO EXPERIMENTO DA BAS

O conhecimento hidrogeológico de áreas impactadas por derramamentos de derivados de petróleo é de primordial importância para a compreensão do fluxo da água subterrânea bem como o destino e os mecanismos de transporte dos contaminantes.

O sistema aquífero da fazenda da Ressacada é caracterizado como livre, e o escoamento da água subterrânea ocorre em várias direções, devido à presença de águas superficiais e áreas de drenagem que servem como área de descarga do aquífero.

Com o objetivo de se conhecer a direção do fluxo da água subterrânea, foram monitoradas as flutuações do nível freático através de piezômetros localizados ao redor da área. Próximo à área do experimento, a variação das flutuações apresentou-se ser de 0,7 a 2,0 m em relação à cota do terreno (COSTA, 2008). A determinação da condutividade hidráulica foi realizada, pelo Laboratório de Estudo de Bacias (LEBAC), da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP)

através de testes de *slug* no ponto mais próximo da área em estudo o que indicou um valor médio de $4,25 \times 10^{-4}$ cm/s. O gradiente hidráulico da área é de 0,6% (COSTA, 2008).

A direção do fluxo foi aquilatada através do monitoramento das flutuações dos níveis dos piezômetros com o auxílio da construção de mapas potenciométricos com o modelo matemático bidimensional SCBR - Solução Corretiva Baseada no Risco (CORSEUIL et al., 2006). Cabe salientar que o sentido do fluxo da água subterrânea é condicionado pela presença de um córrego, e que, portanto, as condições de recarga do aquífero podem provocar variações na direção do fluxo, como observou Schneider (2005).

O método usado para determinar a velocidade da água subterrânea na área experimental foi o método do íon brometo que, na qualidade de recalcitrante (não sofre biodegradação) é considerado o mais eficaz. De acordo com Costa (2008), a velocidade da água subterrânea varia de 5,2 a 6,2 m/ano.

Na Figura 7 está representado o gráfico da variação na precipitação mensal na região da área experimental, de acordo com os dados obtidos pelo Ajardinado Meteorológico do Destacamento de Controle de Espaço Aéreo de Florianópolis, localizado Aeroporto Hercílio Luz, no período que abrangeu o experimento da BAS. Essa variação pluviométrica que incorpora a região da Ressacada é comum aos 3 experimentos.

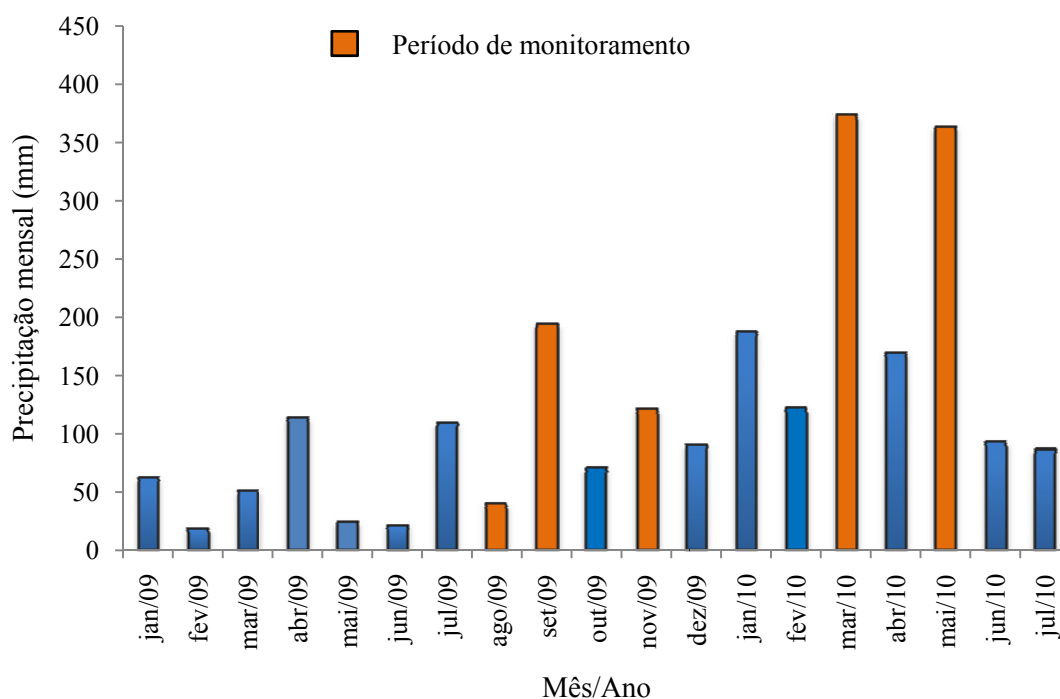


Figura 7 – Precipitação mensal na região de Florianópolis no período de 2009-2010.

A precipitação média durante o período de trabalho do experimento da BAS entre maio de 2009 e julho de 2010 foi de aproximadamente 1600 mm. A precipitação média anual dos experimentos da ANM e BAN variou entre 1200 a 1700 mm entre os anos de 2004 a 2006 (COSTA, 2008).

3.3 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DOS EXPERIMENTOS DA BAN E BAS

O subsolo da área era composto, majoritariamente, por areias quartzosas hidromórficas, intercalado por camadas pouco argilosas, com granulometria uniforme, teor de silte e argila inferior a 5% embora a área seja principalmente constituída de areia fina (ESTEVEZ, 2002; LAGE 2005), conforme pode ser observado na Figura 8.

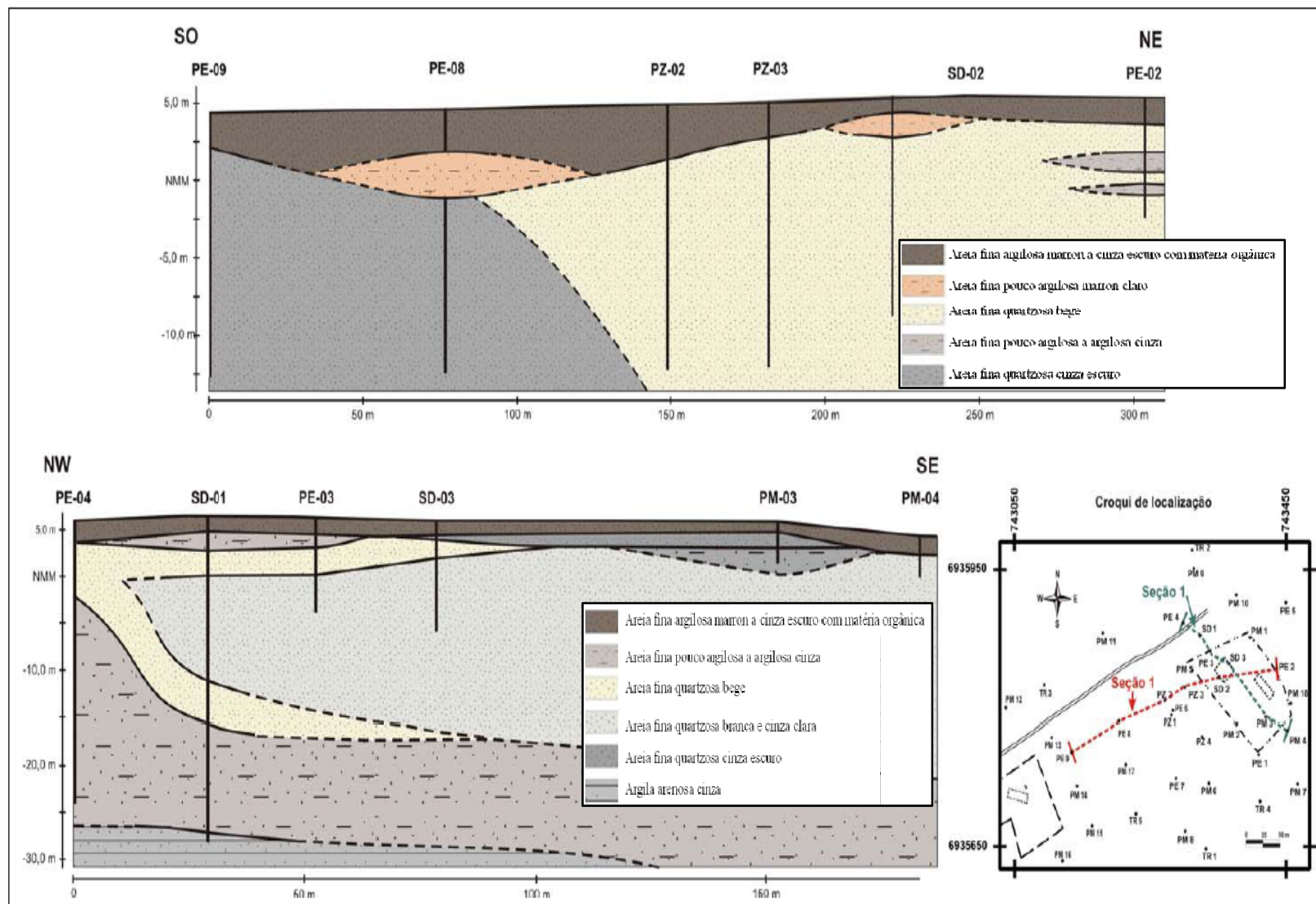


Figura 8 – Seções geológicas interpretadas a partir de perfis descritivos de sondagens (FONTE: LAGE, 2005).

3.4 CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E HIDROQUÍMICA DO EXPERIMENTO DA BAS

As caracterizações geoquímica e hidroquímica foram realizadas a partir de análises das amostras da água subterrânea coletadas por meio de bomba peristáltica. Foram coletadas 5 amostras, sendo 1 (uma) amostra por nível de profundidade do poço em estudo. Essas amostras foram analisadas para as seguintes variáveis: sulfato, acetato, cloreto, nitrato, ferro (II), fosfato, pH, oxigênio dissolvido, temperatura, potencial de oxidação-redução, alcalinidade, acidez, condutividade específica, sulfeto, brometo e metano. Essas análises foram realizadas em campo e em laboratório. Os valores das variáveis medidas encontram-se na Tabela 3. Os resultados apresentados na referida tabela correspondem aos máximos e mínimos dos 5 níveis monitorados em um dado poço na área antes da liberação.

Tabela 3-Valores máximos e mínimos das variáveis encontradas na água subterrânea analisados antes liberação do combustível E10.

Variáveis	Valores (mín-máx)	Variáveis	Valores (mín-máx.)
Temperatura (°C)	23,27 – 25,19	Acidez (mgCaCO ₃ /L)	80,75 - 140,6
pH	3,64 – 5,17	Acetato (mg/L)	0,02 – 1,25
Condutividade Específica (mS/cm)	32 – 109	Cloreto (mg/L)	2,50 – 22,71
Oxigênio dissolvido (mg/L)	0,2 – 6,99	Nitrato (mg/L)	0,17 – 8,10
Potencial de oxidação-redução	297 – 419	Fosfato (mg/L)	0,05 – 0,56
Fe (II) (mg/L)	0,01 – 1,00	Sulfato (mg/L)	1,60 – 5,93
Sulfeto (µg/L)	0,04 – 36	Brometo (mg/L)	0,03 – 0,27
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	0,55 – 4,84	Metano (mg/L)	< 0,01

3.5 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DA ÁREA DO EXPERIMENTO DA BAS

3.5.1 Instalação dos Poços de Monitoramento e Injeção

A área experimental possuía cerca de 549 m² (30,5 m de comprimento e 18 m de largura). Naquela área foram instalados 66 poços multiníveis, 1 poço se localizou na fonte, 7 foram poços de injeção (PI) e os demais, poços de monitoramento da água subterrânea (PM),

conforme a Figura 9. Cada poço possuía 5 níveis de profundidade de 2, 3, 4, 5 e 6 m em relação à cota do terreno.

A perfuração dos PM foi realizada por meio de percussão com jato de água. O sistema utilizado para a percussão consiste de um gerador elétrico, bomba centrífuga de ½ HP, canos de PVC de 40 mm de diâmetro com 6 m de comprimento. A água utilizada para a construção dos poços foi extraída de um piezômetro próximo à área.

Os PM foram construídos com mangueiras transparentes inertes e atóxicas de polietileno de baixa densidade (PEBD), o que evitava a contaminação das amostras por reações indesejáveis. As mangueiras possuíam comprimentos respectivos às profundidades que foram monitoradas. Na extremidade superior as mangueiras foram etiquetadas, de modo a permitir a posterior identificação dos níveis de amostragem, no presente caso as cores amarela, azul, verde, vermelho e preto identificam as profundidades 2, 3, 4, 5 e 6 m respectivamente. A extremidade inferior foi envolvida por filtro construído de tela de aço inoxidável para evitar o entupimento e excesso de sólidos finos que prejudicam as análises.

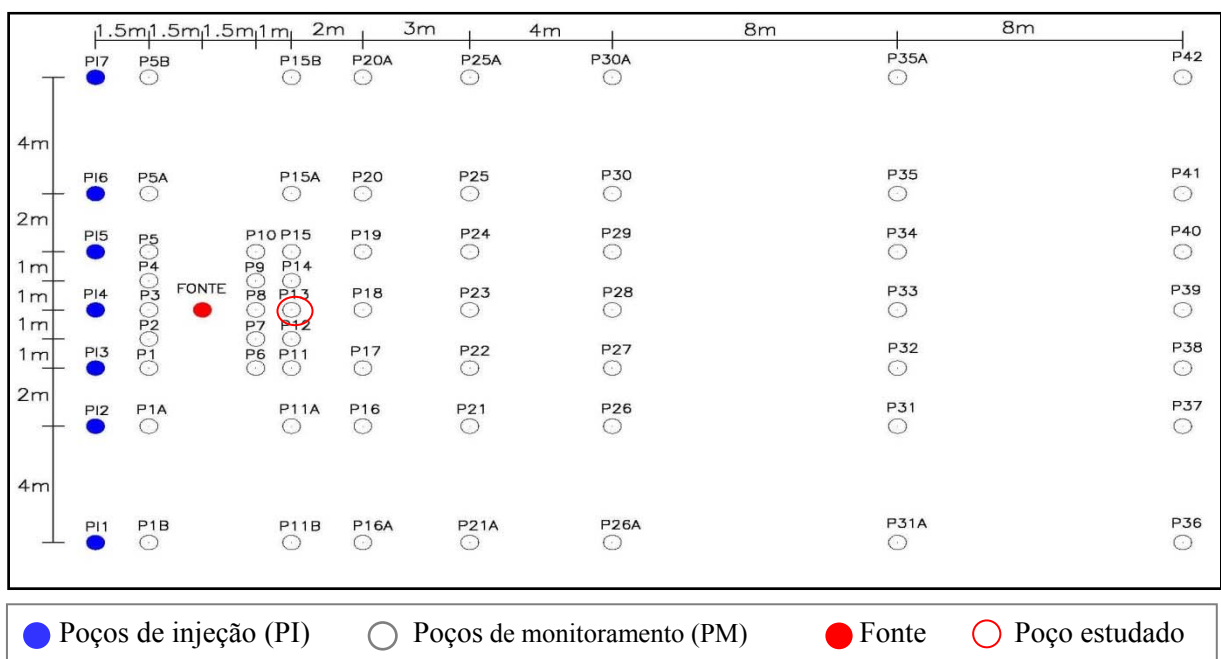
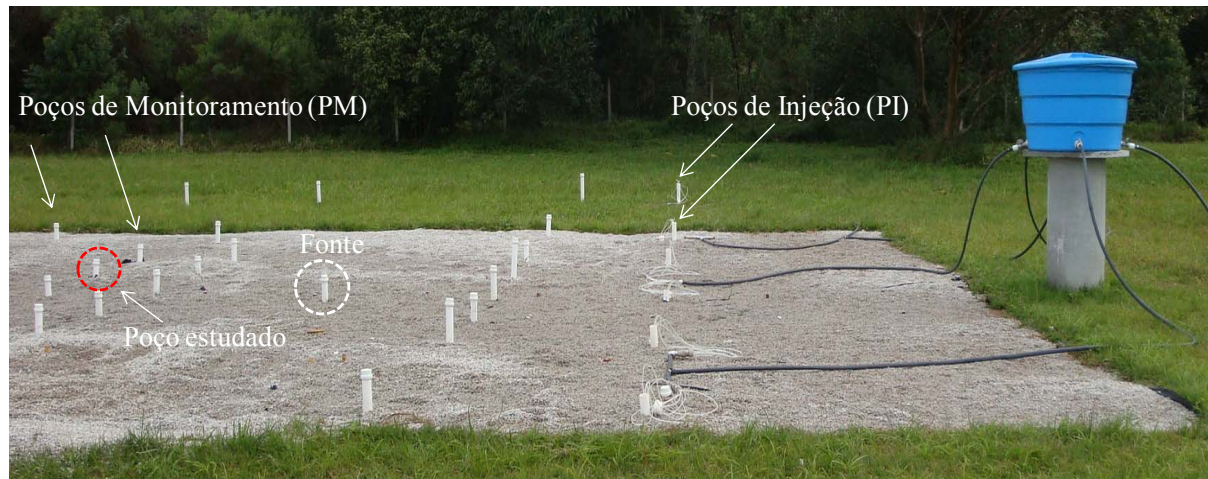


Figura 9- Visualização e ilustração da configuração experimental da área e distância entre as linhas de poços de monitoramento.

As mangueiras foram aderidas com fita adesiva a um cano PVC de meia polegada, este cuja função foi auxiliar na instalação dos poços bem como dar suporte às mangueiras de monitoramento. A Figura 10 ilustra o sistema de identificação dos níveis de amostragem e cano de PVC utilizados na construção dos PM. Cada poço foi protegido externamente dos efeitos da exposição ao sol com uma camisa de 0,5 m de tubo de PVC de 2", evitando assim o ressecamento e dano das mangueiras.



Figura 10– Ilustração do sistema de identificação dos níveis de amostragem.

Os sete PI, instalados à montante da fonte, fizeram a distribuição da solução (sulfato de sódio e hidróxido de sódio) pela área e foram colocados estrategicamente para permitir que a solução causasse efeito o mais próximo possível da fonte de contaminação, estimulando assim o processo de sulfato-redução.

Os PM foram colocados de acordo com a direção preferencial do fluxo da água subterrânea e a distâncias específicas para que se pudesse monitorar o fluxo de massa do contaminante, o deslocamento/migração da pluma de contaminação, bem como a variação hidroquímica do aquífero de forma mais abrangente. A disposição dos PM e dos PI encontra-se exposta na Figura 9.

3.5.2 Sistema de Injeção

O sistema de injeção foi composto por uma caixa d'água, situada a 1,50 m de altura do solo e apoiada por uma estrutura de cimento, onde foi preparada a solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro e hidróxido de sódio (NaOH) para a realização das injeções. A solução foi transportada através de mangueiras de $\frac{3}{4}$ de diâmetro conectadas (por meio de torneiras que regulavam a vazão da solução) entre a caixa d'água e os divisores de fluxo (“medusas”) duplos ou únicos que direcionavam a solução até aos cinco níveis de cada PI, conforme ilustra a Figura 9. A água para a preparação da solução foi bombeada de um poço instalado a cerca de 100 m de distância da área, por uma bomba centrífuga de $\frac{1}{2}$ HP que, por meio de mangueira de $\frac{3}{4}$ era transportada para a caixa d'água. A distância do ponto de coleta da água para a solução é de relevância, já que, é uma distância considerada segura o suficiente de forma a não afetar as condições almejadas pelo experimento. A injeção foi realizada uma vez

por semana, podendo, no entanto, ser passada a duas ou mais vezes em períodos de precipitação elevada.

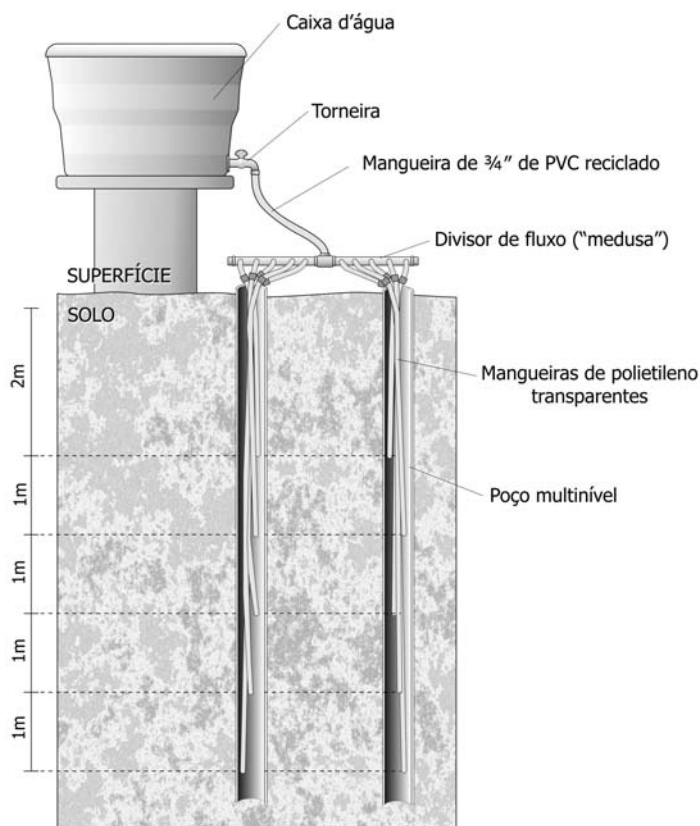


Figura 11 – Sistema de injeção do experimento do experimento da BAS (Figura meramente ilustrativa).

3.5.3 Preparação da Solução de Injeção

Para a escolha da concentração média de sulfato a ser obtida na área em estudo, optou-se por utilizar a concentração média de aquíferos norte-americanos, os quais possuem concentrações de sulfato significativas para que a biodegradação na área possa ocorrer com predominância da sulfato-redução. Esta concentração média variava entre 100-200 mg/L de Na_2SO_4 sob pH em torno de 6. Com este objetivo foram necessárias duas adequações ao aquífero local (pH e concentração de Na_2SO_4).

A) Massa de sulfato de sódio

Ao longo do experimento, foram injetados 1750g semanais de Na_2SO_4 , totalizando aproximadamente 126Kg ao longo de 15 meses de duração do experimento. Essa massa foi

calculada através de cálculo de balanço de massa, onde foram consideradas as dimensões da área experimental, a velocidade da água subterrânea e a concentração desejada de Na_2SO_4 .

B) Massa de hidróxido de sódio

Dada a necessidade de se corrigir o pH da área, caracterizado por ácido (pH variando de 3,6 – 5,2), foi necessária a correção constante do mesmo para um patamar que se aproximasse da particularidade do caso em estudo.

Foram injetados, ao longo do experimento, juntamente com o Na_2SO_4 , 160g de NaOH semanais, que foram mais tarde corrigidos para 500g uma vez que a quantidade inicial não foi suficiente para elevar o pH para o patamar desejado.

3.6 LIBERAÇÃO CONTROLADA NO EXPERIMENTO DA BAS

A gasolina e o etanol, utilizados como contaminantes neste experimento foram doados pela Petrobrás/REPAR – Refinaria do Paraná. O combustível E10 foi preparado adicionando-se 10L de etanol a 90L de gasolina pura.

Em 26 de Maio de 2009, foram liberados na fonte cerca de 100L de gasolina E10 (gasolina com 10% de etanol em volume/volume). A fonte possuía dimensões de 1m^2 e 1,6 m de profundidade em relação à cota do terreno, conforme a Figura 12 (A). Uma solução de 30L de água, contendo cerca de 3Kg de KBr, 18g de NaOH e 200g de Na_2SO_4 foi despejada na fonte antes da liberação do combustível, ao nível do lençol freático. No dia da liberação o lençol freático estava a aproximadamente 1,6 m de profundidade em relação à cota do terreno. Após a liberação, a área foi coberta com lona plástica de 200 μm de espessura e sobre a mesma foi acrescentado um tapete de brita para a sua proteção e fixação. A utilização da lona teve por intuito evitar a infiltração direta da água da chuva e simular a cobertura impermeável encontrada em postos de combustível. Desta forma, a recarga na área ocorria somente à montante e nas laterais.



Figura 12 - (A) Buraco de aproximadamente de 1,60 m de profundidade com camadas argilosas; (B) Cobertura do buraco após a liberação.

3.7 VARIÁVEIS DE MONITORAMENTO NOS 3 EXPERIMENTOS

Dado que, para os 3 experimentos (ANM, BAN e BAS) as variáveis monitoradas foram as mesmas, abaixo é apresentada a metodologia de análise comum aos mesmos.

3.7.1 Equipamentos de Amostragem

Os equipamentos de coleta foram previamente limpos, montados e calibrados em laboratório. Para a coleta da água subterrânea foi usada uma bomba peristáltica Millipore, modelo XX80EL000 (easy load), 33-650 RPM 0,35 HP e mangueiras *Masterflex Tygon* (material inerte; não reage com a água da amostra) para cada poço de monitoramento. Para as análises físico-químicas foi utilizado o analisador de água *MicropurgeFlowcell*[®] modelo MP20, calibrado de acordo com as especificações do fabricante, para medir as variáveis: pH, potencial de oxidação-redução, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade e salinidade. Essas análises foram feitas em campo, no momento da coleta.

As análises de alcalinidade e acidez foram realizadas por titulometria com buretas digitais da marca Brinkmann e um peagômetro de marca ORION, modelo – 9107BN.

Em laboratório, as variáveis acetato, cloreto, nitrito, nitrato, brometo sulfato e fosfato foram analisadas por meio de equipamento de cromatografia iônica da marca DIONEX modelo ICS-1000. O ferro (II) e o sulfeto foram analisados em um espectrofotômetro DR/2500 da marca HACH.

3.7.2 Coleta de Amostras

Em campo, a coleta de amostras foi realizada por meio de bombeamento com bombapéristáltica. As amostras bombeadas foram coletadas cuidadosamente nos frascos de forma a evitar-se aeração das mesmas. Essas amostras foram transferidas diretamente para frascos âmbar de 30 ml para a análise dos ânions (brometo, cloreto, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato e acetato), para frascos (“vials”) de 40 ml para análises dos BTEX, etanol e metano e para frascos âmbar de 250 ml para o ferro (II) e sulfeto. A amostragem foi realizada sempre dos níveis de, supostamente, menor concentração (níveis inferiores), para os níveis de maior concentração (níveis superiores), evitando-se assim problemas de contaminação cruzada.

Após a coleta, as amostras foram preservadas em caixa de isopor com gelo rígido em temperatura entre 4 e 5°C. As amostras para a determinação dos BTEX, etanol e metano foram preservadas em pH inferior a 2 com ácido clorídrico (HCl) 1:1 para que não houvesse perda daqueles compostos por biodegradação.

Os poços dos 3 experimentos (ANM, BAN e BAS) foram escolhidos por se situarem na região da fonte, e sofrerem pouca influência do transporte advectivo, já que as velocidades de fluxo nas 3 áreas eram diferentes. Os poços escolhidos estão assinalados na Figura 5 (ANM), Figura 6 (BAN) e Figura 9 (BAS).

3.7.3 Monitoramentos e Injeções

Ao longo dos 15 meses de duração do experimento, foram realizadas 62 injeções semanais e 5 monitoramentos.

3.8 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

3.8.1 BTEX, Etanol e Metano

As soluções padrão para os BTEX e etanol foram preparadas segundo o método da Environmental Protection Agency (USA) EPA/8015A – Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography (EPA, 1996). O padrão utilizado para os BTEX foi o UST Modified Gasoline Range Organics da SUPELCO e o reagente utilizado para a curva de calibração do etanol foi da indústria J.T. Baker, com 99,9% de pureza. Para o metano, a solução padrão foi preparada a partir do gás metano com 99,5% de pureza da empresa White Martins. O gás metano era borbulhado dentro de um recipiente contendo água ultrapura, até a obtenção do

equilíbrio entre as duas fases: gasosa e aquosa. Conhecendo-se a pressão parcial e a constante de Henry, para o metano, foi possível calcular a concentração do metano na fase aquosa, e representada em miligramas por litro de água (STUMM e MORGAN, 1981).

3.8.2 Ânions– Brometo, Fosfato, Sulfato, Acetato, Nitrito, Cloreto e Nitrato

Os ânions brometo (Br^-), cloreto (Cl^-), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), fosfato (PO_4^{3-}) sulfato (SO_4^{2-}) e acetato (CH_3COO^-) foram analisados por cromatografia de íons, em cromatógrafo da marca Dionex (modelo ICS-1000), com detector de condutividade, em regime isocrático, utilizando-se 4,5 Mm de carbonato de sódio e 1,4 Mm de bicarbonato de sódio como eluente. A coluna utilizada foi a AS22 (4 x 250 mm).

Para a quantificação dos compostos de interesse, utilizou-se a padronização externa, com curvas de calibração cujas concentrações variaram de 0,1 a 100 mg/L. O método utilizado para a determinação dos ânions baseou-se em U.S. EPA – Método 300.1 DETERMINATION OF INORGANIC ANIONS BY ION CHROMATOGRAPHY. Os sais utilizados para a preparação das soluções padrão foram todos da marca J.T. Baker e a concentração das soluções individuais foi de 1000 mg/L.

Os limites de detecção e quantificação foram realizados através da medida da linearidade, com os dados obtidos por área, foi calculado o limite de detecção e quantificação através das Equações 3.1 e 3.2, respectivamente, tendo sido obtidos os valores de 0,09 e 0,30 mg/L para o acetato; 0,02 a 0,06 mg/L para o cloreto; 0,01 a 0,03 mg/L para o nitrito; 0,01 a 0,02 mg/L para o brometo; 0,05 e 0,15 mg/L para o nitrato; 0,12 e 0,37 mg/L para o fosfato e 0,03 a 0,10 mg/L para o sulfato.

$$\text{LD} = 3,3 \times (\text{s/S}) \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$\text{LQ} = 10 \times (\text{s/S}) \quad \text{Eq. 3.2}$$

3.8.3 Ferro (II) e Sulfeto

As análises de ferro (II) e sulfeto foram conduzidas em espectrofotômetro HACH – DR/2500; seguindo método 3500-Fe D – método 1,10 fenantrolina para o ferro II e o 4500-S2-D –

método colorimétrico azul de metileno para o sulfeto do Standard Method (APHA, 1992). Os reagentes da HACH utilizados foram: para o ferro (II) (1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio, na proporção para analisar 25 mL de amostra) e para o sulfeto (reagente 1, que contém ácido sulfúrico, oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenodiamina e o reagente 2, uma solução de azul de metileno, todos na proporção correta para analisar 25 mL da amostra).

3.8.4 Alcalinidade e Acidez

Para a determinação da acidez e da alcalinidade foi empregado o método titulométrico de acordo com o Standard Methods (APHA, 1992) – Métodos 2310B e 2320B. Foram utilizadas soluções padronizadas de hidróxido de sódio (NaOH) 0,02M, com ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,01M e para a alcalinidade, o ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,04M, com carbonato de sódio (Na₂CO₃) 0,05M. O NaOH e o Na₂CO₃ utilizados foram da empresa J.T.Baker e MERCK, todos com pureza acima de 99%. O peagômetro utilizado foi da marca ORION, modelo – 9107BN, e a bureta digital (Brinkmann). Os resultados são apresentados em mgCaCO₃/L.

3.9 TRATAMENTO DE DADOS DOS 3 EXPERIMENTOS

Para cumprir com os objetivos deste trabalho, serão apresentados 2 tipos de avaliação: 1) Avaliação temporal das concentrações das variáveis em estudo (etanol, potencial de oxidação-redução, metano, BTEX, acetato, ferro (II), e oxigênio dissolvido) e 2) Teste de Mann-Kendall.

3.9.1 Análise Temporal

O estudo e a interpretação de um conjunto de dados dependem do conhecimento de tendências e possíveis correlações entre as variáveis analisadas. Nesse sentido, a avaliação temporal é uma ferramenta para a avaliação de fenômenos físico-químicos e para a inferência sobre os mesmos.

Para se analisar a variação da concentração do etanol e dos indicadores de biodegradação ao longo do tempo nos 3 processos de remediação abordados (ANM, BAN e BAS), foram plotados gráficos com os valores máximos para as variáveis etanol, BTEX, oxigênio dissolvido, ferro (II), metano e acetato, e os valores mínimos para a variável potencial de oxidação-redução, utilizando-se o programa *Origin 8*.

Os 3 processos, nomeadamente ANM, BAN e BAS foram analisados ao longo de 12 meses após a liberação dos combustíveis E24 (ANM), E25 (BAN) e E10 (BAS). A análise dos dados foi feita até aos 12 meses após a liberação de cada combustível, já que esse foi o período comum para os 3 experimentos. Com esse objetivo foram analisados resultados de 1 poço à jusante da fonte de cada área de estudo (tendo cada poço 5 níveis de profundidade) e escolhido o valor máximo dentre estes resultados. Os poços utilizados em cada experimento ANM (poço P4), BAN (poço P4) e BAS (poço P13) distam aproximadamente 2 m das fontes de contaminação. A fim de se avaliar o comportamento dos contaminantes perante às diferentes abordagens experimentais, foram analisados as variáveis indicadoras de biodegradação ao longo dos 12 meses, e após esse período para os experimentos da ANM e da BAN, os quais possuem períodos de monitoramento mais longos (126 e 51 meses respectivamente).

Nos gráficos que representam as concentrações dos BTEX ao longo do tempo, a concentração obtida no monitoramento foi dividida pela concentração de saturação dos compostos BTEX na água subterrânea obtida da lei de Raoult, a qual está apresentada na Equação 3.3.

$$C_i^w = X_i S_i^w \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde:

C_i^w - concentração de um composto i na fase aquosa

X_i - fração molar do composto na gasolina

S_i^w - solubilidade do composto em água

A fração molar do composto considera o número de moles do composto i (n_i) número de moles total (n_t). O número de moles considera por sua vez a massa do composto i (M_i) e o peso molecular desse composto em água (PM_i) e a massa do composto total (M_t) bem como o seu peso molecular (PM_t), conforme a Equação 3.4:

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{M_i}{M_t} \times \frac{PM_t}{PM_i} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Essa abordagem foi escolhida a fim de se normalizar os valores de concentração dos compostos orgânicos monoaromáticos para efeito de comparação entre os 3 processos de remediação, já que são 3 tipos diferentes de combustível utilizado (E24, E25 e E10). A

diferença na composição dos combustíveis traz diferentes frações molares e consequentemente diferentes concentrações de saturação.

A partir dos valores obtidos através da análise de cromatografia de massa dos diversos compostos orgânicos nos 3 combustíveis analisados (E24, E25 e E10), foi possível obter-se os percentuais de massa e de volume para cada composto. Para o cálculo de massa na fonte foi considerada a equação abaixo, onde a $Massa_i$ representa a massa de cada composto, ρ_i é a densidade do composto, $\%Vol_i$ é o percentual de volume do composto na gasolina e V_t é o volume total de gasolina no combustível.

$$Massa_i = \frac{\rho_i \times \%Vol_i \times V_t}{100} \times 1000^2 \quad \text{Eq.3.5}$$

Uma vez que a biodegradação dos contaminantes ocorre somente quando estes se encontram na sua forma dissolvida, C/C_0 representa a concentração dos contaminantes em equilíbrio no meio, na qual corresponde à concentração máxima do composto ao longo do tempo (C) sobre concentração do composto na fase aquosa (C_0).

3.9.2 Teste de Mann-Kendall

Quando a distribuição dos dados a serem analisados não obedece a uma distribuição normal, são aconselhados testes não paramétricos para a análise dos mesmos. Para estes testes não há suposições definidas em relação aos dados de entrada. Para análise estatística dos dados obtidos nos 3 experimentos, foi utilizado teste não paramétrico de Mann-Kendall.

O método de Mann-Kendall é um teste usualmente empregado para determinação do comportamento de plumas de hidrocarbonetos do petróleo. Este teste consiste na comparação dos dados de concentração ou de massa de cada um dos eventos amostrais em duas regiões da pluma: uma mais próxima à fonte e outra na extremidade oposta. A vantagem da utilização desse método em relação aos outros métodos estatísticos paramétricos está no fato de que a análise não depende da distribuição de frequência dos dados ou que sejam realizadas transformações destes, em caso de não normalidade (WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES, 1999).

²O valor obtido é multiplicado por 1000 por questão de unidade (transformar em grama) e o valor total é dividido por 100 para que se cancele a unidade percentual do $\%Vol_i$.

O método pode ser melhor compreendido através do exemplo apresentado na Figura 13 onde foram analisados 5 eventos amostrais de concentração de um contaminante em uma determinada região da pluma. Neste exemplo foi realizada a comparação sequencial do evento 1 com o evento 2 até ao último evento. Em seguida, foi comparado o evento 2 com o evento 3 até ao último evento, e assim sucessivamente para os demais eventos. Cada linha (abaixo da linha da concentração dos contaminantes) foi ocupada com valores 1, 0 ou -1 em função da seguinte comparação:

se a concentração do evento $x_i >$ evento 1 \rightarrow valor de entrada = +1;

se a concentração do evento $x_i =$ evento 1 \rightarrow valor de entrada = 0;

se a concentração do evento $x_i <$ evento 1 \rightarrow valor de entrada = -1;

onde x_i é valor do evento amostral comparado. A soma do resultado de cada comparação foi colocada na última coluna da Figura 13, que apresenta uma tabela típica para a análise de tendência pelo método de Mann-Kendall. O valor estatístico Mann-Kendall (S) é o resultado do somatório desta última coluna.

	Evento Amostral 1	Evento Amostral 2	Evento Amostral 3	Evento Amostral 4	Evento Amostral 5	
Concentração	100	50	85	75	50	Soma das colunas
Comparação com evento 1		-1	-1	-1	-1	-4
Comparação com evento 2			1	1	0	2
Comparação com evento 3				-1	-1	-2
Comparação com evento 4					-1	-1
Valor Estatístico de Mann-Kendall (S) =						-5

Figura 13 - Análise de tendência pelo método estatístico de Mann-Kendall (FONTE: Adaptado de WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES, 2003).

O comportamento da pluma é examinado em função da variação do valor estatístico Mann-Kendall (S). Para valores de S maiores que 0 (zero) o modelo mostra uma tendência de aumento de concentração na região analisada (que pode ser um poço ou um conjunto de poços) com confiança superior a 90% e, portanto, uma tendência de crescimento da pluma.

Valores de S negativos podem ser interpretados como uma tendência de encolhimento da pluma, i.e., possibilidade de tendência de diminuição da concentração. No entanto, esse valor negativo deve ser verificado na Tabela 4, na qual para o número de variáveis analisadas (n) é estipulado um valor máximo para o valor estatístico de Mann-Kendall ($S_{m\acute{a}x}$), conforme o nível de confiança determinado (90% o valor de α é igual a 0,1 (1-0,9) e 80%, α é igual a 0,2 (1-0,8), onde α representa o nível de significância de 10 ou 20% (BARBETTA, 2007). Caso o valor de S seja maior que o $S_{m\acute{a}x}$, deve-se analisar o coeficiente de variação (CV) que é definido como a razão entre o desvio padrão e a média aritmética. Se o valor de S for nulo é considerado que não existem hipóteses de tendência, e neste caso, deve ser analisado o CV. Se o CV for menor ou igual a um, a pluma apresenta comportamento estacionário.

Tabela 4 – Tabela de relação para valores estatísticos de Mann-Kendall (S) negativos.

n	Faixa de S	$S_{m\acute{a}x} \alpha=0,1$	$S_{m\acute{a}x} \alpha=0,2$
4	-6 a +6	-6	-4
5	-10 a +10	-7	-5
6	-15 a +15	-8	-6
7	-21 a +21	-10	-7
8	-28 a +28	-11	-8
9	-36 a +36	-14	-10
10	-45 a +45	-16	-11

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e a discussão dos resultados foram feitas em 2 etapas. Numa primeira etapa (item 4.1), avaliou-se o decaimento do etanol sob influência dos 3 processos de remediação estudados (ANM, BAN e BAS). Essa avaliação foi feita em relação ao etanol, aos receptores de elétrons disponíveis, aos subprodutos gerados e ao potencial de oxidação-redução dos processos de biodegradação. Na segunda etapa (item 4.2), avaliaram-se estatisticamente as diferenças e/ou semelhanças entre os 3 processos de remediação para o etanol e compostos BTEX através do teste estatístico não-paramétrico de Mann-Kendall.

4.1 ANÁLISE DOS INDICADORES DE BIODEGRADAÇÃO AO LONGO DO TEMPO

A análise temporal dos dados de campo permitiu acompanhar a variação dos indicadores dos 3 processos de biodegradação estudados a fim de se obter uma concepção geral do comportamento e da tendência dos contaminantes ao longo do tempo. Esta análise foi realizada através da elaboração de gráficos das seguintes variáveis: etanol, BTEX, oxigênio dissolvido, ferro (II), acetato, metano e potencial de oxidação-redução. Os pontos de avaliação desta análise são poços de monitoramento multiníveis de cada um dos 3 processos estudados que estavam localizados a aproximadamente 2 m das respectivas fontes de contaminação conforme descrito no item 3.9.1. Para cada processo foi considerado 1 poço (P4 para a ANM, Figura 5; P4 para a BAN, Figura 6 e P13 para a BAS, Figura 9) com 5 pontos amostrais localizados nas profundidades de 1,2, 2,5; 3,5 e 4,5 m para a ANM (P4), 2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8 m para a BAN (P4) e 2, 3, 4, 5 e 6 m para a BAS (P13). Para esta análise foi considerada a maior concentração dos 5 níveis amostrais em cada tempo (t1 a t6 para o experimento da ANM e t1 a t5 para os experimentos da BAN e BAS) analisados. Este procedimento foi realizado para as variáveis etanol, oxigênio dissolvido, ferro (II), acetato e metano e a menor concentração para a variável potencial de oxidação-redução.

Os diferentes processos (ANM, BAN e BAS) iniciaram-se em distintos períodos (1998, 2004 e 2009 respectivamente). O experimento da ANM possuía 126 meses de monitoramento após a liberação do combustível, o da BAN possuía 51 meses e o da BAS 12 meses em maio de 2010. O período comum aos 3 processos (12 meses) foi destacado pela área sombreada

(cinzenta) nos gráficos, período esse que considera 1 poço na região da fonte de cada área experimental, como mencionado no item 3.9.1.

4.1.1 Etanol

Neste trabalho, a variação da concentração do etanol foi comparada entre os 3 processos de remediação (ANM, BAN e BAS), pretendendo-se verificar as diferenças entre esses processos em relação ao decaimento e a migração do mesmo (Equação 2.16). A análise foi feita através do acompanhamento da concentração ao longo do tempo, já que essa condição é a que auxilia na interpretação dos resultados obtidos. A Figura 14 mostra o comportamento do etanol nos 3 experimentos ao longo de 12 meses de monitoramento.

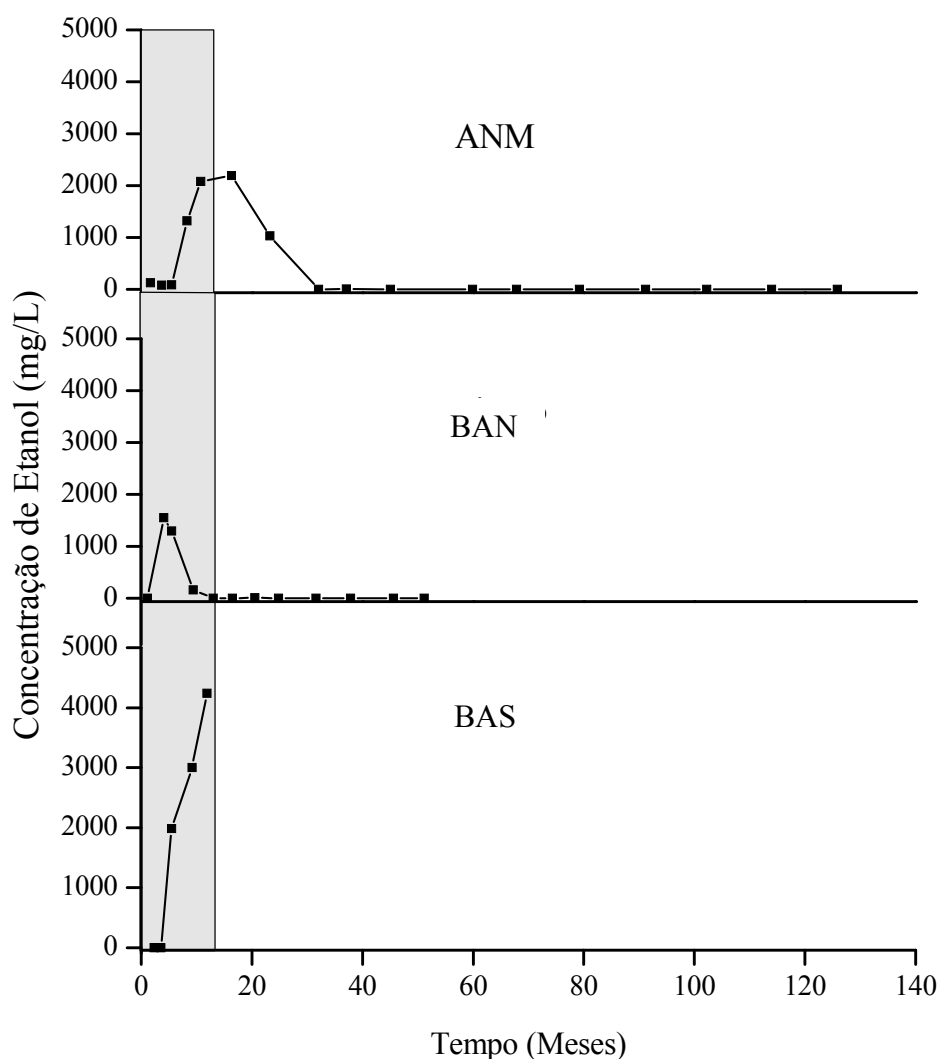


Figura 14 – Gráfico comparativo da concentração do etanol nos 3 experimentos estudados no poço localizado a 2m da fonte.

Analisando-se o gráfico comparativo (Figura 14), observa-se que a maior concentração de etanol no experimento da ANM ocorreu aos 16 meses, no experimento da BAN aos 4 meses e

no experimento da BAS aos 12 meses. Somente no experimento da BAS a concentração de etanol aumenta ao longo do tempo, sendo a concentração máxima encontrada aos 12 meses. Uma vez que o experimento ainda está em curso, é possível que após esse período a concentração ainda aumente. Para o período até 12 meses após a liberação, tanto no experimento da ANM como no da BAS, observou-se somente expansão no aumento da concentração de etanol, enquanto que no experimento da BAN se notou uma retração na concentração de etanol.

O efeito da injeção de nitrato foi o principal componente para justificar o início da biodegradação do etanol já aos 6 meses. Em relação à ANM, o esgotamento do etanol no experimento da BAN antecipou-se em 5 meses na área total. Na ANM, a ausência de receptores de elétrons disponíveis que pudessem ser repostos, gerou um atraso na biodegradação do etanol, em relação à BAN, já que à medida que ocorreu a biodegradação do etanol através do consumo e exaustão dos receptores de elétrons mais favoráveis, o processo biodegradativo tornou-se metanogênico. O rápido decaimento do etanol no experimento da BAN foi resultante das injeções de nitrato. O fato de naquele experimento o pico e o decaimento terem sido inferiores aos demais experimentos é um indicativo que as injeções de nitrato aceleraram o início da biodegradação do etanol e impediram acúmulo de etanol por período prolongado. Na ANM, após a exaustão dos receptores mais favoráveis (O_2 e $Fe(II)$), a metanogênese foi o processo predominante na biodegradação do etanol no poço em estudo. A produção de metano nos 3 processos será discutida no item 4.1.5. Em relação ao consumo de $Fe(III)$ para a biodegradação do etanol, este foi mais utilizado na ANM do que nos demais experimentos, tópico que será discutido no item 4.1.3.

Deste modo, concluiu-se que até aos 12 meses após a liberação, o processo de transferência de massa (aumento da concentração) foi predominante nos experimentos da ANM e da BAS em relação à biodegradação (diminuição). Somente no experimento da BAN o processo de decaimento da concentração iniciou-se aproximadamente aos 6 meses, podendo-se considerar que o processo de biodegradação foi predominante entre os 6 e os 12 meses.

Em relação ao experimento da BAS, ainda que neste houvesse um receptor de elétrons disponível em grande quantidade, este não foi utilizado preferencialmente dado o processo termodinâmico, que respeita uma ordem sequencial na utilização dos receptores ($O_2 > NO_3^- > Fe^{3+} > SO_4^{2-} > CO_2$). Destaca-se que, no caso do experimento da BAS, não bastou a existência

de um receptor de elétrons disponível em quantidade para acelerar o processo de biodegradação. O receptor deve ser termodinamicamente favorável em relação ao processo de biodegradação em uso. Assim, na área do experimento da BAS, a sua utilização só ocorrerá de modo significativo quando os processos aeróbios e anaeróbios mais favoráveis (O_2 , NO_3^- e $Fe(III)$) não forem mais preponderantes. A contribuição dos receptores de elétrons no processo de biodegradação do etanol será discutida mais detalhadamente nos itens 4.1.2 e 4.1.3.

4.1.2 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) é o receptor de elétrons mais favorável termodinamicamente durante biodegradação de compostos orgânicos, sendo a sua concentração usada para estimar a massa de contaminante que pode ser biodegradada aerobiamente. Durante a biodegradação aeróbia a concentração de OD diminui. A fase anaeróbia é considerada a partir de valores inferiores a 1 mg/L, no entanto, as bactérias estritamente anaeróbias não toleram concentrações de OD acima de 0,5 mg/L (WIEDEMEIER et al., 1999a).

O processo aeróbio é rápido e o esgotamento do oxigênio na área pode ser percebido pelo uso dos outros receptores de elétrons anaeróbios (nitrato, ferro, sulfato etc.). A degradação do etanol contribui significativamente para o aumento da demanda de oxigênio e, quando presente, o etanol é o substrato preferencial dos microorganismos em relação aos hidrocarbonetos.

As concentrações de OD no meio definem a predominância da fase anaeróbia durante a biodegradação do contaminante. Nos casos de derramamentos de combustíveis, a fase que normalmente predomina é a fase anaeróbia, já que o OD é rapidamente esgotado no meio, sendo que, em ambientes subterrâneos a concentração de OD depende da recarga de chuvas para a sua reposição. Neste trabalho, através da análise da variação das concentrações de OD ao longo do tempo, pretende-se verificar a influência de cada processo (ANM, BAN e BAS) na biodegradação aeróbia do etanol, i.e., a utilização do OD na ausência e na presença dos receptores de elétrons alternativos (nitrato e sulfato). A Figura 15 ilustra a comparação do decaimento do OD entre dos processos da ANM, BAN e BAS até aos 12 meses de monitoramento.

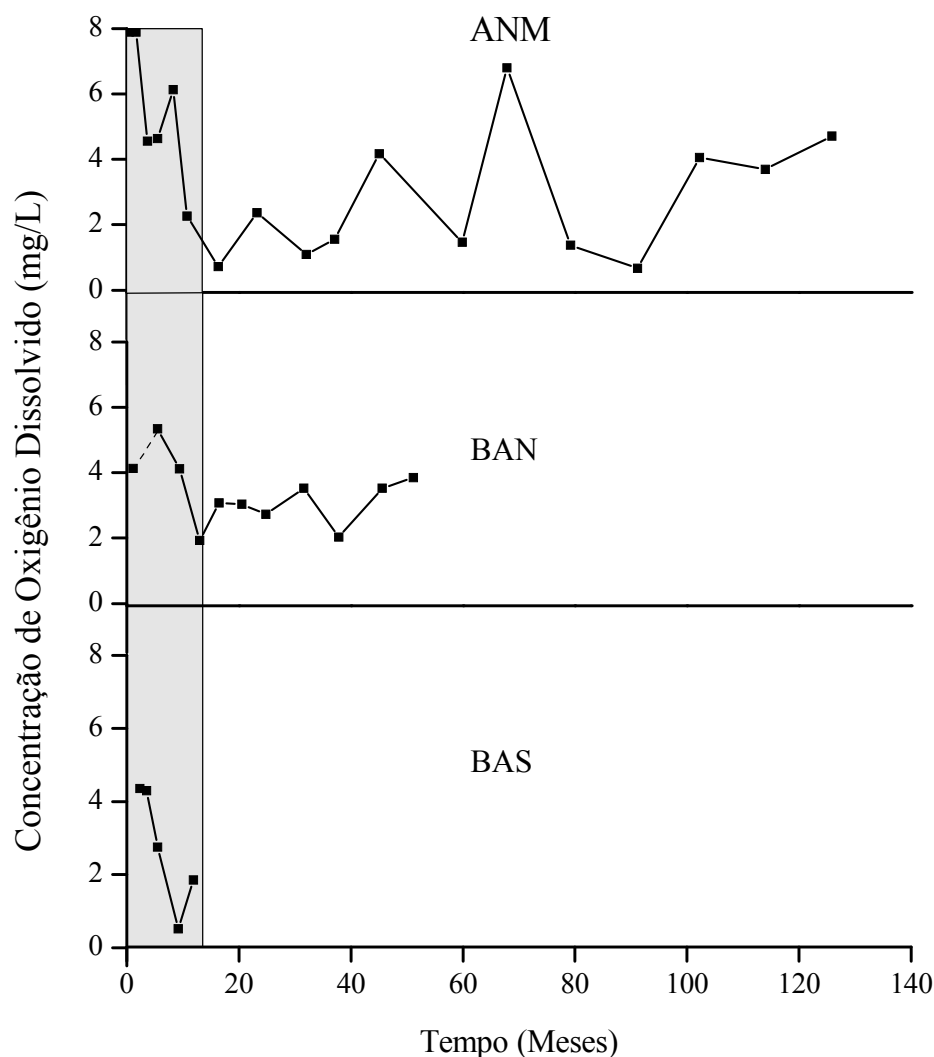


Figura 15 – Gráfico comparativo da concentração de OD nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte.

As concentrações de OD medidas antes da liberação do combustível no experimento da ANM foram entre 5–8 mg/L, para a BAN 3–5 mg/L e para a BAS entre 2–7 mg/L, assim através dos valores obtidos antes da liberação foi possível fazer-se a análise da variação da concentração do OD através dos valores de referência.

Em todos os processos (ANM, BAN e BAS), verificou-se o decaimento da concentração de oxigênio nos primeiros meses após a liberação (Figura 15), representando o esgotamento deste durante o processo aeróbio de biodegradação. Os experimentos da ANM e da BAS tiveram comportamento semelhante, com consumo rápido de OD, através do decaimento deste, seguido de uma parcial recuperação de OD no meio, principalmente através da recarga no meio. Dos 3 estudos, apenas o experimento da BAN apresentou um patamar mínimo de OD maior ou igual a 2 mg/L. Isso foi resultado das injeções de nitrato que disponibilizaram

um receptor de elétrons facilmente utilizável no processo de biodegradação. Este fato não ocorreu nos experimentos da ANM e da BAS, justificando as baixas concentrações de OD naqueles experimentos (Figura 15). A presença do nitrato em abundância em relação ao oxigênio gerou um consumo concomitante dos dois receptores, fazendo com que o oxigênio não fosse totalmente consumido.

4.1.3 Ferro (II)

No meio ambiente, o ferro existe predominantemente na forma solúvel e reduzida ferrosa (Fe (II)) ou na forma insolúvel e oxidada férrica (Fe (III)). A maior parte do Fe (II) gerado pela redução do Fe (III) não passa para fase aquosa, sendo cerca de 98% sequestrado na forma de argilas ricas em ferro, entre elas as piritas que são os sulfetos de ferro. Apenas uma pequena porcentagem de Fe (II) acumula na solução, e esta se movimenta através do gradiente de difusão ou com a água corrente (CHAPELLE, 1999). Se o Fe (II) dissolvido é transportado para uma área aeróbia, este pode ser oxidado a Fe (III), mas, somente em pH superior a 6 (FERREIRA, 2006).

Após o esgotamento do OD e do nitrato, o Fe (III) é o receptor de elétrons mais favorável no meio. Neste estudo, foram comparadas as concentrações de Fe (II) produzidas nos 3 processos (ANM, BAN e BAS) para se avaliar a contribuição da ferro-redução em cada processo. As concentrações de Fe (II) antes da liberação para ANM, BAN e BAS foram respectivamente: < 1,6; <0,1 e <1 mg/L.

Nos 3 estudos, a produção de Fe (II) esteve relacionada à biodegradação do etanol (Figura 14), uma vez que as maiores concentrações foram registradas na presença do etanol e após a exaustão deste (no caso da ANM e da BAN), as concentrações de Fe (II) diminuiram. O experimento da ANM (Figura 16) foi aquele onde foram observadas as maiores concentrações de Fe (II). Porém, o processo de ferro-redução naquele experimento não foi um processo significativo na biodegradação do etanol, já que conforme a relação estequiométrica, para degradar 1 mole de etanol são necessários 12 moles de Fe (III).



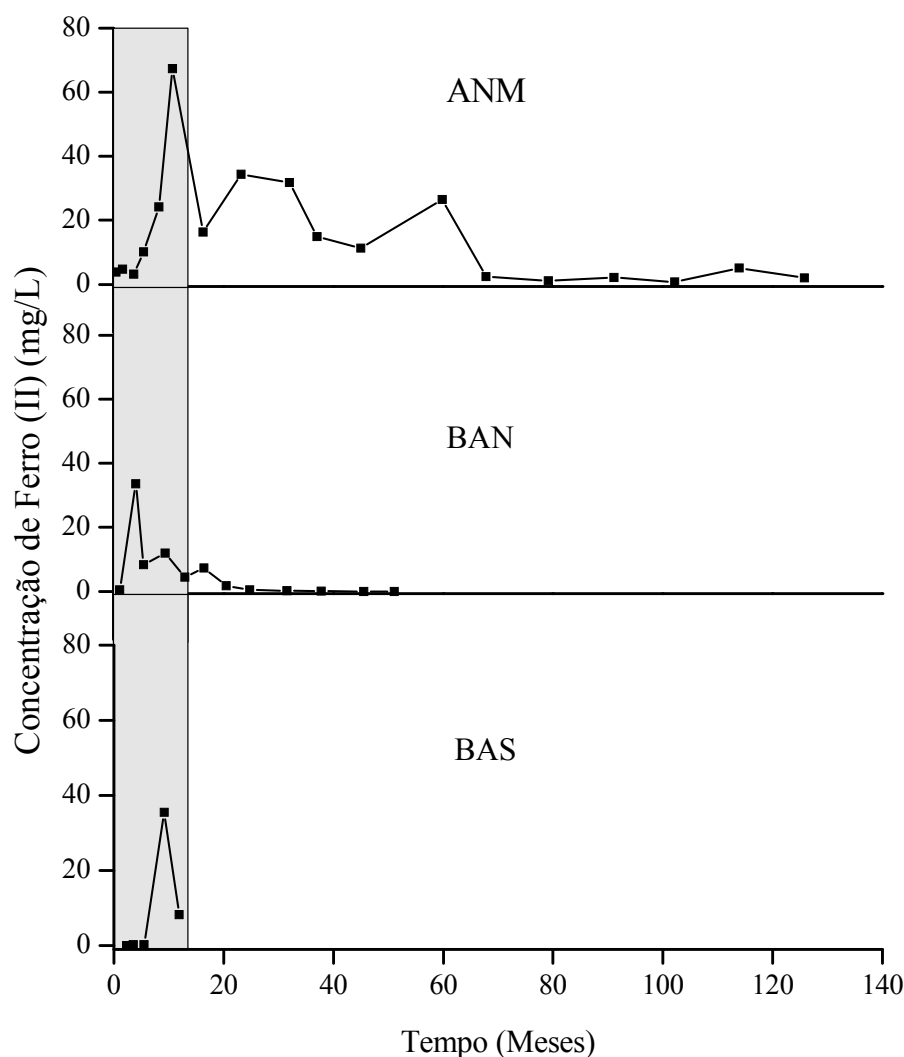


Figura 16 – Gráficos comparativos da concentração de Fe (II) registrada nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte.

No experimento da BAN, a presença de nitrato, reduziu o consumo do Fe (III) como receptor de elétrons. Naquele experimento, a concentração máxima de Fe (II) ocorreu aos 4 meses (34 mg/L) e a partir daquela altura as concentrações foram diminuindo, provavelmente devido à biodisponibilidade do nitrato injetado. As concentrações máximas de Fe (II) no experimento da BAN foram muito inferiores às observadas na ANM (Figura 16), revelando a pouca utilização do Fe (II) no processo de biodegradação do etanol.

No experimento da BAS, devido ao curto tempo em que ocorreu o experimento, a avaliação da interferência da ferro-redução na biodegradação do etanol foi parcial. O aumento da concentração de Fe (II) indica que ocorreu, por um período curto, o processo de ferro-redução. A concentração máxima obtida neste experimento foi de 35 mg/L aos 9 meses de monitoramento (Figura 16).

Concluiu-se assim, que a ferro-redução não foi o principal processo de biodegradação do etanol nos experimentos da ANM e da BAN. Para o experimento da BAS, não foi possível concluir-se sobre o papel da redução do ferro (III) na oxidação do etanol naquele estudo, já que o processo de ferro-redução ainda está em curso. É importante destacar que a influencia da ferro-redução na ANM, ainda que não tenha sido o principal processo responsável pela biodegradação do etanol, aquele processo foi muito mais significativo que no experimento da BAN. Enquanto no experimento da BAN após o uso do OD havia grande disponibilidade de nitrato no meio, que termodinamicamente é mais favorecido que o Fe (II), na ANM não houve essa disponibilidade, fato que acarretou a ferro-redução.

4.1.4 Acetato

A Figura 17 ilustra a variação da concentração do subproduto acetato nos 3 experimentos ao longo do tempo. Nos 3 processos, as concentrações de acetato nos períodos experimentais sofreram influência da biodegradação do etanol, o qual é o substrato preferencial em condições anaeróbias. Comparando os 2 processos (ANM e BAN) que continham maiores concentrações de etanol (Figura 14), observa-se que em ambos os casos ocorreram concentrações significativas de acetato (Figura 17), porém, por motivos distintos. Na ANM, a biodegradação do etanol passa necessariamente pela formação de acetato (item 2.3.1.1), enquanto no caso da nitrato-redução (processo da BAN) a formação de acetato é dependente da quantidade de nitrato presente no meio (item 2.3.1.2). Quando a quantidade de nitrato disponível é insuficiente no processo de biodegradação do etanol pela nitrato-redução, uma parte do nitrato reage com o etanol para formar acetato e outra parte reage posteriormente com o acetato formado para gerar bicarbonato e nitrito (item 2.3.1.2, Equações 2.8 e 2.9).

No experimento da ANM, o acetato não foi monitorado até aos 23 meses após a liberação. De acordo com os valores obtidos após esse período (nos quais 23 e 32 meses, com concentrações mais elevadas de 102 e 113 mg/L respectivamente) foi possível observar-se que as elevadas concentrações de acetato correspondiam às concentrações elevadas de etanol. Após o esgotamento do etanol aos 32 meses, as elevadas concentrações de acetato corresponderam ao acúmulo deste devido à biodegradação do etanol, junto com o acetato que passou a ser produzido devido à biodegradação dos BTEX. A formação de acetato durante a ANM deu-se através do processo fermentativo através do qual o etanol, ao reagir com a água sofre o processo acetogênico na qual se dá a formação de acetato (item 2.3.1.1, Equação 2.3).

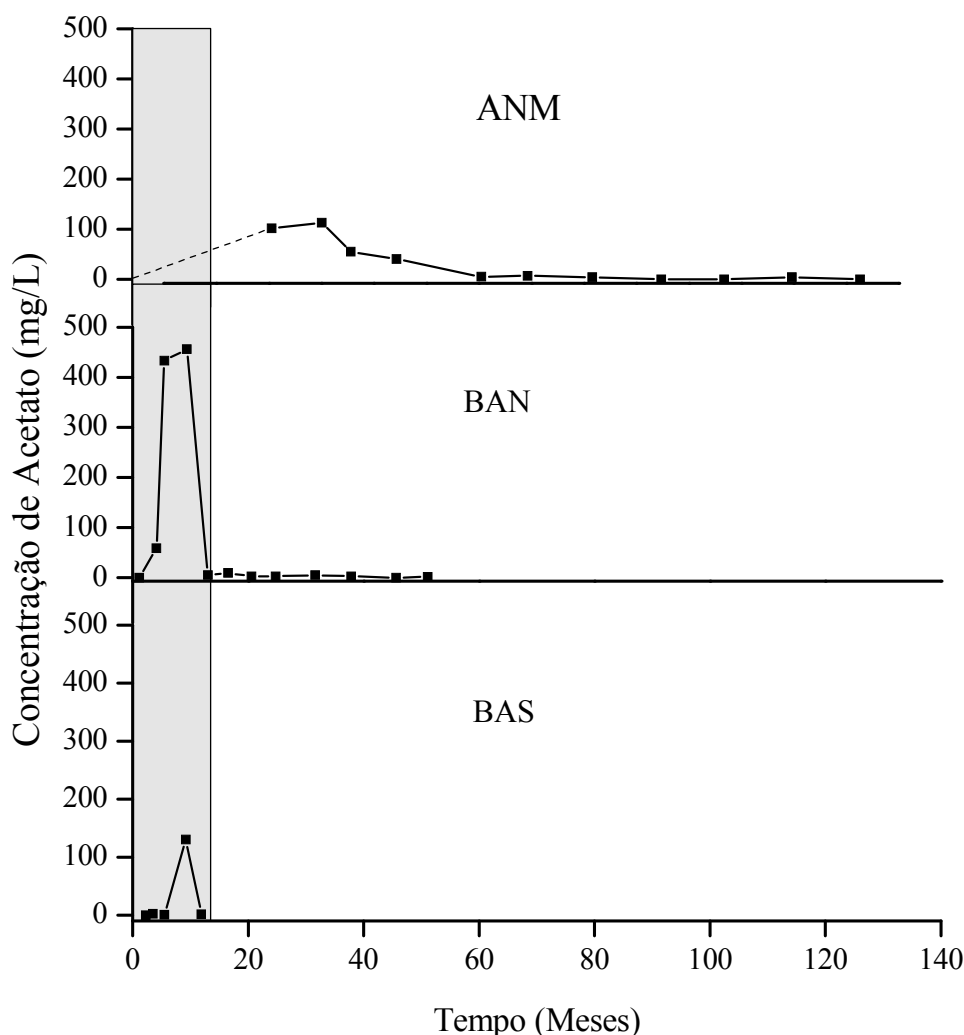


Figura 17 – Gráfico comparativo da concentração de acetato nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2m da fonte. --- Período não analisado.

No experimento da BAN, as maiores concentrações de acetato no poço em estudo foram registradas nos 9 primeiros meses após a liberação (Figura 17), período esse que correspondeu às maiores concentrações de etanol naquele poço. A partir dos 13 meses, as concentrações diminuíram ao longo do tempo, correspondendo à diminuição da concentração do etanol a partir do mesmo período. No período entre 25 e 32 meses a produção de acetato deveu-se predominantemente à degradação do etanol, mas foi influenciada pela biodegradação dos BTEX a partir dos 17 meses (COSTA, 2009). Devido às injeções de nitrato, o etanol presente foi reduzido pelas bactérias desnitrificantes e a formação de acetato só se deu quando a quantidade de nitrato no meio foi insuficiente para transformar o etanol em acetato (Equação 2.8). Na nitrato-redução, a formação de acetato é devida à oxidação heterotrófica incompleta do etanol. Na oxidação completa, em baixo pH (característico da área), os produtos são CO_2 ,

H₂O e H₂S. A produção de acetato no experimento da BAN ocorreu de forma antecipada em relação à ANM, o que pode ser justificado pela biodegradação do etanol que também foi antecipada. Além disso, a formação de acetato no experimento da BAN indica que a quantidade de nitrato presente no meio foi insuficiente para transformar o etanol diretamente em N₂ e CO₂ conforme a Equação 2.10. A presença de acetato revela que o processo de biodegradação do etanol passou pelas etapas das Equações 2.8 e 2.9.

No experimento da BAS, a produção de acetato pelo processo respiratório, teve seu valor mais elevado aos 9 meses (130 mg/L) (Figura 17), porém foi um valor pontual. O baixo teor de etanol no combustível usado para este estudo possivelmente inibiu a formação de elevadas concentrações de acetato por um longo período de tempo e a biodegradação dos BTEX não pode ser considerada até aos 12 meses por estes serem biodegradados somente após o esgotamento do etanol, que no período em estudo não tinha ocorrido ainda. Apesar de ter havido parcialmente a produção de acetato nos primeiros 12 meses de monitoramento do experimento da BAS, como o processo da biodegradação do etanol sob condições sulfato-redutoras não era significativo, a presença de acetato pode ser proveniente também de outros processos anaeróbios de biodegradação.

4.1.5 Metano

O metano é o principal subproduto da degradação anaeróbia da matéria orgânica. Este é gerado no final do processo da digestão anaeróbia e em casos de derramamento. Quando se esgotam os receptores de elétrons, o processo metanogênico prevalece, gerando metano. A presença de metano no meio é um indicativo de condições fortemente redutoras. A produção de metano nos processos de fermentação e respiração ocorre por diferentes vias. No processo fermentativo o etanol gera acetato, pelas bactérias acetogênicas (POWERS et al., 2001) e passa a metano. Deste modo, a formação de metano é resultado da transformação de acetato, e da insuficiência dos receptores de elétrons mais favoráveis termodinamicamente (NO₃⁻, Fe (III) e SO₄²⁻) na região.

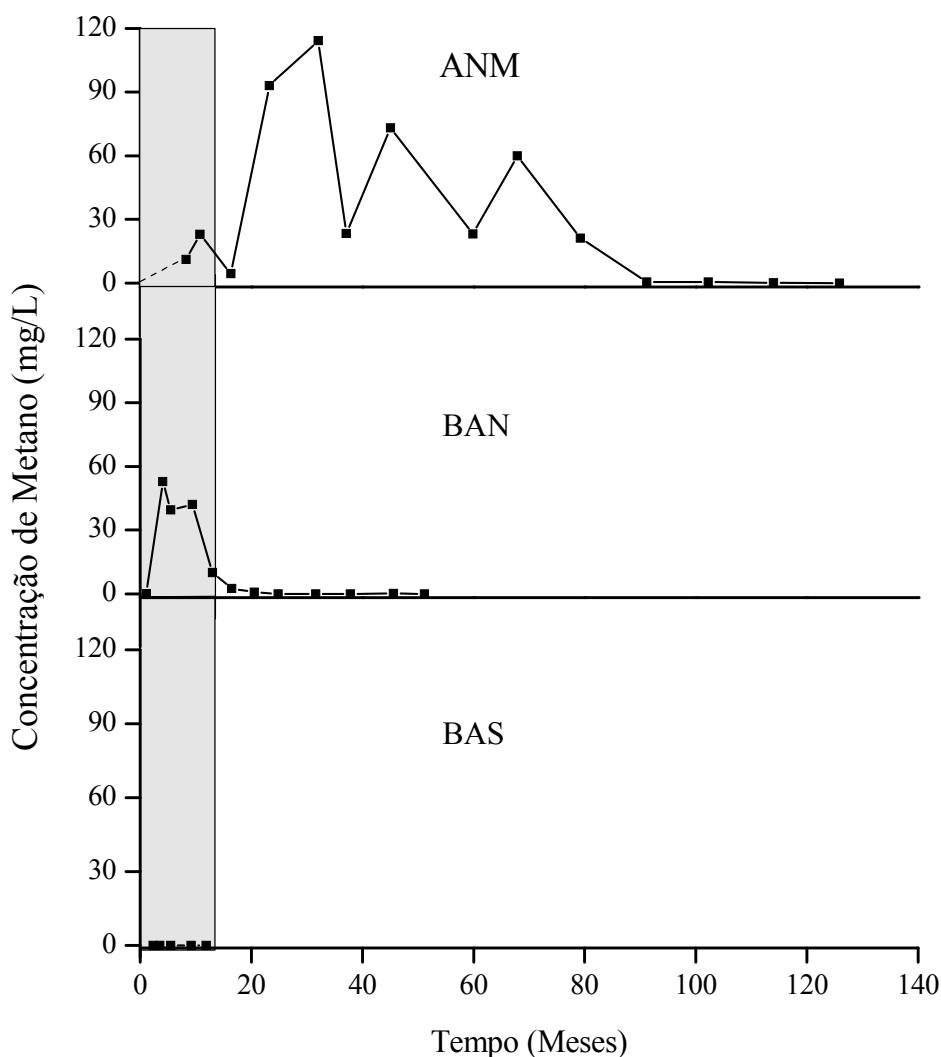


Figura 18 – Gráficos comparativos da concentração de metano nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte. --- Período não analisado

A análise das concentrações de metano nos 3 experimentos auxiliou no entendimento da influência da presença e da ausência dos receptores de elétrons nos 3 processos de biodegradação no retardo das condições metanogênicas.

Entre os 0 (zero) e os 12 meses, observou-se a formação de metano nos experimentos da ANM e da BAN. Já no experimento da BAS não foi observada a produção de metano ao longo do mesmo período (Figura 18). No caso do experimento da BAN, uma vez que as injeções só tiveram início 2,5 meses após a liberação, é possível que naquela altura o processo metanogênico já tivesse dado início e, portanto, as injeções não reverteram o processo, apenas o atenuaram e não permitiram que este se prolongasse por muito tempo, já que a partir dos 9 meses as concentrações de metano foram inferiores a 2 mg/L (Figura 18). No experimento da BAN, a metanogênese não foi um processo que tivesse predominado em algum momento do

estudo, i.e., as condições desnitrificantes não favoreceram a produção de metano, como pode ser observado pelos baixos valores de metano produzido ao longo do tempo, tendo a maior concentração, no poço em estudo, sido de 53 mg/L aos 4 meses (Figura 18). O metano presente no início do experimento (após a liberação) demonstra que o nitrato naquela altura, não foi suficiente para biodegradar o etanol, assim o processo de biodegradação ocorreu via metanogênese.

No estudo da ANM, até aos 11 meses após a liberação, as concentrações de metano aumentaram ao longo dos dois tempos monitorados. No entanto, a partir dos 23 meses após a liberação, a concentração de metano no meio superou o seu nível de saturação (22 mg/L) e aos 32 meses ocorreu o ápice da saturação de deste. Embora as concentrações mais elevadas tenham ocorrido até aos 32 meses após a liberação, depois desse período o metano continuou a ser produzido, mas devido à biodegradação dos BTEX.

A metanogênese, sendo um processo que ocorre somente quando não há disponibilidade de outros receptores de elétrons, foi o processo predominante nos últimos estágios do experimento da ANM, já que este estudo não contou com auxílio de outros receptores de elétrons.

Durante o experimento da BAS, as concentrações de metano foram insignificantes, devido à disponibilidade e consumo de outros receptores de elétrons termodinamicamente mais favoráveis, e no caso, a metanogênese ocorreria apenas se os receptores de elétrons já tivessem sido esgotados. Antes de se iniciar o processo metanogênico, é necessário que se esgote o sulfato presente no meio, já que o sulfato é termodinamicamente mais favorável. A falta de detecção de metano durante aquele experimento era esperada, pois o processo ainda se encontrava no processo de ferro-redução.

4.1.6 Potencial de Oxidação-Redução

O potencial de oxidação-redução (POR) é um indicador qualitativo de condições aeróbias ou anaeróbias, auxiliando no conhecimento da tendência biodegradativa do meio impactado e é fortemente influenciado pelas reações químicas e bioquímicas nas águas subterrâneas.

Conforme o item 2.2.2, os valores característicos dos POR seguem uma sequência energética favorável aos processos mediados pelos microorganismos, na qual a respiração aeróbia apresenta o POR mais elevado (+820 mV), seguido pela nitrato-redução (+740 mV), ferro-

redução (-50 mV), sulfato-redução (-220 mV) e metanogênese (-240 mV). Assim, através dos valores observados, podem-se obter informações sobre o processo de biodegradação predominante durante os monitoramentos realizados. Os valores iniciais (antes da liberação) de POR foram para ANM, BAN e BAS, entre (+) 32 – (+) 169, (+) 520 e (+) 297 – (+) 169 mV respectivamente. Para esta avaliação foram considerados os menores valores de POR obtidos para cada experimento, pois o interesse era verificar os potenciais redutores dos 3 experimentos.

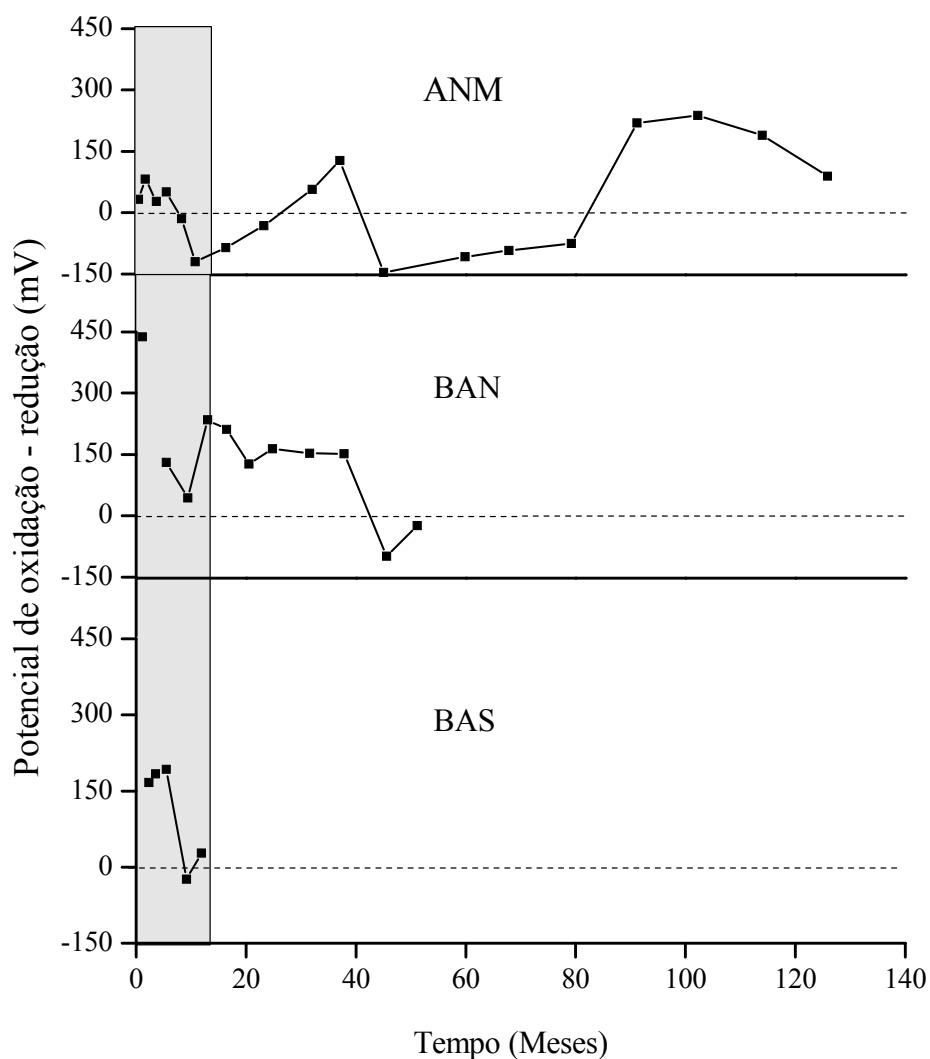


Figura 19 – Gráficos comparativos do POR nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte.

Até aos 12 meses, dos 3 processos estudados, o da ANM foi o que apresentou valores de POR mais baixos no poço em estudo devido ao rápido esgotamento do OD e dos processos anaeróbios (ferro-redução e metanogênese). Já o experimento da BAN foi o que apresentou valores de POR mais elevados, i.e., os valores negativos de POR basicamente não foram

observados (Figura 19). Isto é justificável devido às injeções de nitrato que, estando disponível no meio, proporcionava o nitrato como receptor de elétrons para a biodegradação do etanol, auxiliando na biodegradação deste, já que em POR elevados o processo biodegradativo é mais eficaz. Os poucos valores negativos observados naquele experimento foram provavelmente devido à concomitância da ocorrência da ferro-redução (que ocorre em POR em torno de -50 mV).

Porém, a grande maioria dos valores ficou na faixa de (+) 100 e (+) 250 mV. No experimento da BAS, no qual os valores de POR antes da liberação foram entre (+) 419 e (+) 297 mV, os valores de POR obtidos não foram representativos do processo de sulfato-redução, já que este ocorre em POR bastante baixos (em torno -220 mV) e, no caso do poço em estudo, o menor valor obtido foi de -24 mV (Figura 19), tendo a maior parte dos POR sido mantido entre (+) 160 e (+) 190 mV. Uma justificativa para esses valores é o fato de o processo biodegradativo não estar em fase de sulfato-redução, i.e., outros receptores de elétrons (Fe (III)) estavam sendo utilizados no processo e mesmo com as injeções de sulfato que biodisponibilizavam esse receptor em abundância o processo de biodegradação seguiu a sequência termodinâmica, através do uso de receptores de elétrons mais favoráveis energeticamente.

4.1.7 Sulfato

Na Figura 20 estão apresentados os gráficos comparativos da concentração de sulfato nos 3 experimentos estudados. Observa-se através destes que, as injeções de sulfato causaram efeito no aumento da concentração de sulfato no experimento da BAS. Nos experimentos da ANM e da BAN, as concentrações máximas não ultrapassaram os 10 mg/L e 15 mg/L respectivamente, ao longo dos 12 meses, não se constituindo uma estratégia para a biodegradação. Já no experimento da BAS, a injeção de sulfato permitiu elevar a concentração do meio até aproximadamente 80 mg/L, e o seu usado pode ser constatado pelo decréscimo da concentração ao longo do tempo.

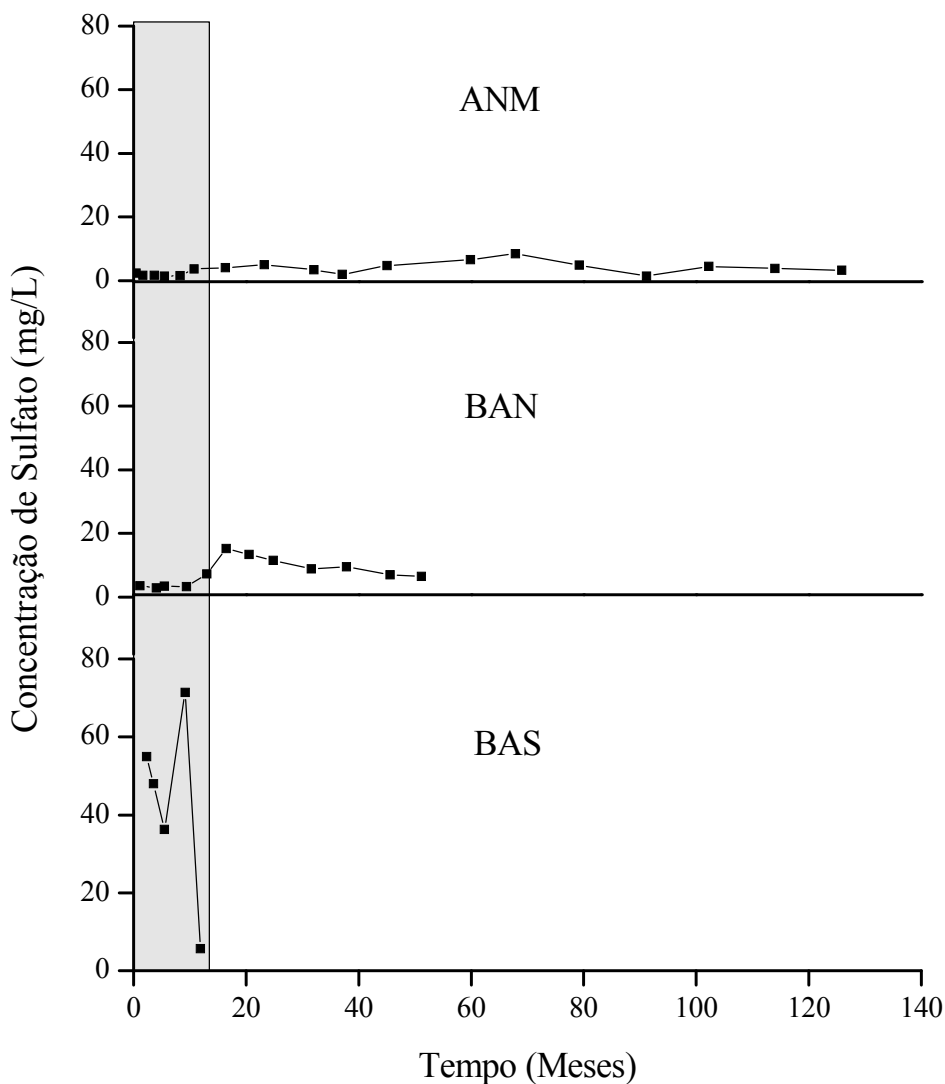


Figura 20 – Gráficos comparativos da concentração de sulfato nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte.

4.1.8 Nitrato

O gráfico da Figura 21 ilustra as diferenças nas concentrações de nitrato nos 3 experimentos até aos 12 meses de monitoramento. Nas 3 áreas experimentais, a concentração de nitrato era baixa. As altas concentrações de nitrato na BAN foram devido às injeções. Desta forma, somente na BAN, o nitrato pôde ser usado como receptor de elétrons, sendo o seu decaimento ao longo do tempo a constatação da sua utilização.

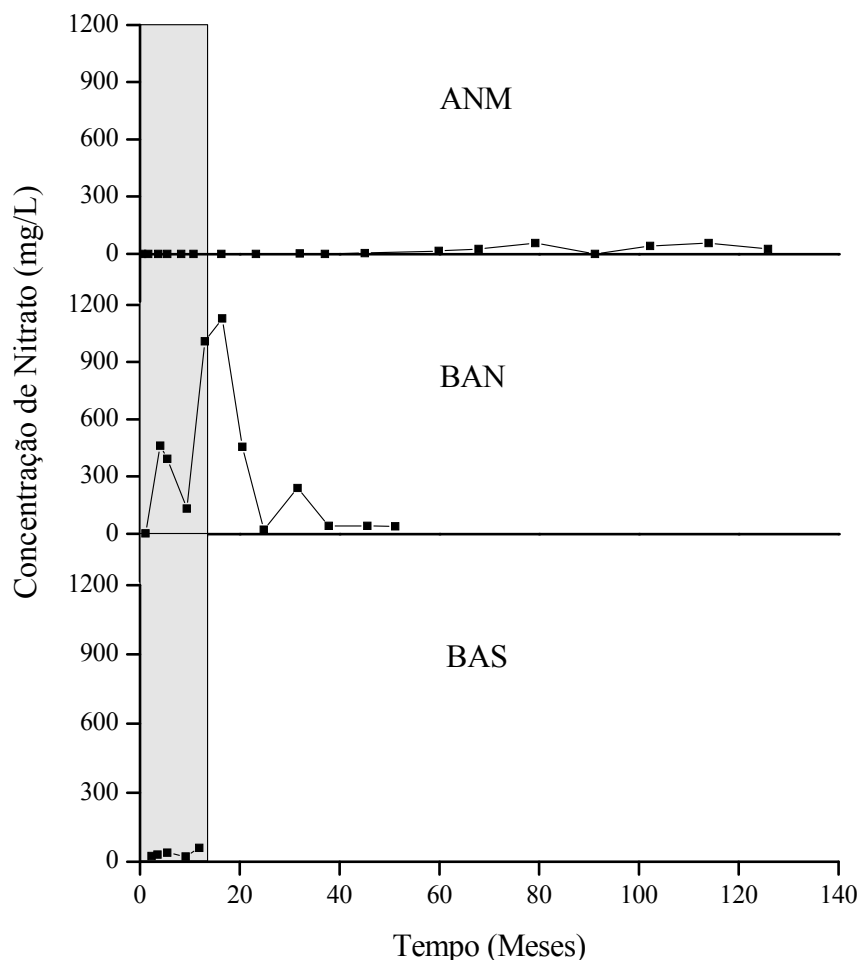


Figura 21 – Gráficos comparativos da concentração de nitrato nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte.

4.1.9 BTEX Total

A análise do comportamento dos BTEX nos 3 experimentos é essencial para a compreensão da influência do etanol em diferentes processos de biorremediação e a escolha da melhor estratégia de remediação para os compostos monoaromáticos. Os dados necessários para esta análise estão discriminados na Tabela 5. Em primeiro lugar, são apresentadas as seguintes propriedades físico-químicas dos BTEX: solubilidade do composto em água, densidade relativa, peso molecular e coeficiente de partição carbono e água (k_{oc}). Para cada experimento, ANM, BAN e BAS, os parâmetros de interesse estão citados em colunas: fração molar (adimensional), % volume (adimensional), % massa (adimensional), massa na fonte (g) e concentração de saturação (mg/L).

Na Tabela 5 são também apresentados os parâmetros necessários para o cálculo da concentração de saturação dos compostos monoaromáticos, sendo eles, a fração molar (colunas D, I e N) e solubilidade (coluna A), conforme a Equação 3.3. A fração molar por sua

vez toma em conta o percentual de massa (colunas F, K e P) e o peso molecular (coluna C), conforme a Equação 3.4. As colunas H (ANM), M (BAN) e R (BAS) apresentam os valores obtidos para essas concentrações. Para o benzeno, a maior concentração de saturação se deu para o combustível utilizado no experimento da BAS (E10), para o tolueno, para o combustível utilizado no experimento da BAN (E25), para o etilbenzeno no experimento da ANM (E24) e por último, para os xilenos, no experimento da BAN (E25).

A massa de cada composto monoaromático é destacada na Tabela 5 por experimento/combustível. Para o cálculo da massa dos compostos monoaromáticos foi utilizada a Equação 3.4 (item 3.9.1). Os resultados para os BTEX do combustível utilizado no experimento da ANM, encontram-se na coluna G, do combustível do experimento da BAN na coluna L, e por último, do experimento da BAS, na coluna Q. Ainda que o volume de gasolina na misturado experimento da BAS tenha sido maior (90L), a massa de compostos monoaromáticos foi menor. Isso se deu devido ao menor percentual de volume dos compostos TEX no combustível E10, comparado aos demais (colunas G, M e R). A diferença da massa individual dos BTEX e do BTEX Total nas fontes de cada experimento (colunas G, L e Q) é devido ao volume de gasolina usado em cada um, sendo eles 76L para o experimento da ANM, 75L para o experimento da BAN e 90L para o experimento da BAS. Em relação à massa, o combustível (E24) utilizado no experimento da ANM foi aquele que teve a maior massa de BTEX (7025g), seguida do combustível do experimento da BAN (6870 g) e do experimento da BAS (6517 g).

Tabela 5 – Propriedades dos BTEX nas diferentes concentrações de etanol das gasolinas utilizadas nos 3 experimentos

Composto	Propriedades			ANM (E24)					BAN (E25)					BAS (E10)						
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R		
	Solubilidade em água (mg/L) a 25°C	Densidade Relativa	Peso Molecular (g/mol)	Fração Molar	% Volume	% Massa	Massa na fonte (g)	Concentração de saturação (mg/L)	Fração Molar	% Volume	% Massa	Massa na fonte (g)	Concentração de Saturação(mg/L)	Fração Molar	% Volume	% Massa	Massa na fonte (g)	Concentração de Saturação(mg/L)		
B	1750	0,876	78,1	0,008	0,534	0,61	355	13,6	0,008	0,53	0,60	352	13,6	0,010	0,65	0,76	512	17,5		
T	515	0,867	92,1	0,042	3,355	3,87	2234	21,6	0,042	3,35	3,82	2179	21,6	0,033	2,62	3,04	2044	16,9		
E	152	0,867	106,2	0,011	1,022	1,18	680	1,67	0,011	1,02	1,16	665	1,67	0,008	0,73	0,82	570	1,22		
X	158	1,744	106,2	0,061	5,642	6,49	3756	9,63	0,061	5,64	6,41	3675	9,63	0,048	4,33	2,43	3390	7,59		
BTEX Total							7025						6870						6517	

Nota: os valores da densidade relativa e do peso molecular do xileno são as médias do *o*, *m* e *p*- xilenos. As letras no topo das colunas são para facilitar na identificação dos parâmetros.

A massa de etanol contida em cada combustível dos experimentos realizados também foi calculada utilizando a Equação 3.4 (item 3.9.1). A massa dos compostos BTEX e etanol é destacada na Tabela 6, a fim de avaliarmos a relação de massa entre o etanol e os compostos BTEX de cada combustível.

Tabela 6 – Relação de massa entre o etanol e os BTEX em cada experimento.

Experimento	Massa (g)						Relação de massa entre etanol e BTEX
	Etanol	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos	BTEX Total	
ANM	19000	355	2234	680	3756	7025	2,70
BAN	19800	352	2179	665	3675	6870	2,88
BAS	7900	512	2044	570	3390	6517	1,21

A relação de massa entre o etanol e os compostos BTEX (Tabela 6) do experimento da ANM (2,70) e do experimento da BAN (2,88) são semelhantes, já que a quantidade de etanol foi semelhante nos dois experimentos (E24 e E25 respectivamente). No combustível E10 a relação de massa entre o etanol (7900 g) e os compostos BTEX (6517 g) é de 1,21, portanto, a massa de etanol presente no combustível E10 é muito próxima à massa dos compostos monoaromáticos. Enquanto nos experimentos da ANM e da BAN foram necessários aproximadamente 32 meses para o esgotamento do etanol na área monitorada, o tempo necessário para o esgotamento do etanol do combustível E10 deverá ser menor e o início da biodegradação dos compostos BTEX deverá também se iniciar mais cedo.

Assim, conforme verificado anteriormente, os 3 combustíveis utilizados nos 3 experimentos devido às suas características, possuem diferentes concentrações de saturação para os compostos BTEX. A fim de normatizar a análise dos compostos BTEX, levando em consideração a composição dos diferentes combustíveis, optou-se por determinar a relação C/C_0 , onde C é a concentração de um determinado hidrocarboneto monoaromático no tempo T , e C_0 é a concentração de saturação daquele hidrocarboneto prevista pela lei de Raoult (concentração de saturação) (item 3.9.1). Com os valores de solubilidade (Tabela 5) dos hidrocarbonetos monoaromáticos para cada processo de remediação (ANM, BAN e BAS) e suas respectivas concentrações de saturação (colunas H, M e R) foi possível calcular o C/C_0 .

Conforme o item 3.9.1, a concentração de saturação foi calculada através da lei de Raoult (Equação 3.3) que considera a fração molar (colunas D, I e N) e solubilidade (coluna A) dos compostos que variam conforme a composição de cada combustível. Por exemplo, de acordo com a Tabela 5, para o experimento da ANM, a fração molar do benzeno na gasolina E24 (combustível utilizado naquele experimento) é de 0,008 (coluna D), para o experimento da BAN foi de 0,008 (coluna I) e para o experimento da BAS foi de 0,010 (coluna N). Assim, obtém-se diferentes concentrações de saturação para cada combustível, conforme as colunas H (ANM), M (BAN) e R (BAS) da Tabela 5. A semelhança dos valores da fração molar para os experimentos da ANM e da BAN (colunas D e I) é justificada pelo fato de a fração molar estar relacionada à quantidade de BTEX em determinado volume de gasolina, no caso dos experimentos da ANM 76L e da BAN 75L, já no percentual de massa (colunas F e K) é avaliado o combustível como um todo (com o etanol incluído).

A Figura 22 representa a relação C/C_0 dos compostos BTEX e BTEX Total para os 3 experimentos. Os valores das concentrações escolhidas nos diversos tempos conforme especificado no item 3.9.1 (ANM: P4, BAN: P4, BAS: P13) são os máximos dos 5 níveis monitorados, do poço a aproximadamente 2 m da fonte para os 3 experimentos. No Anexo A, as Tabelas A.2, A.4 e A.6 apresentam os valores máximos utilizados para a elaboração dos gráficos.

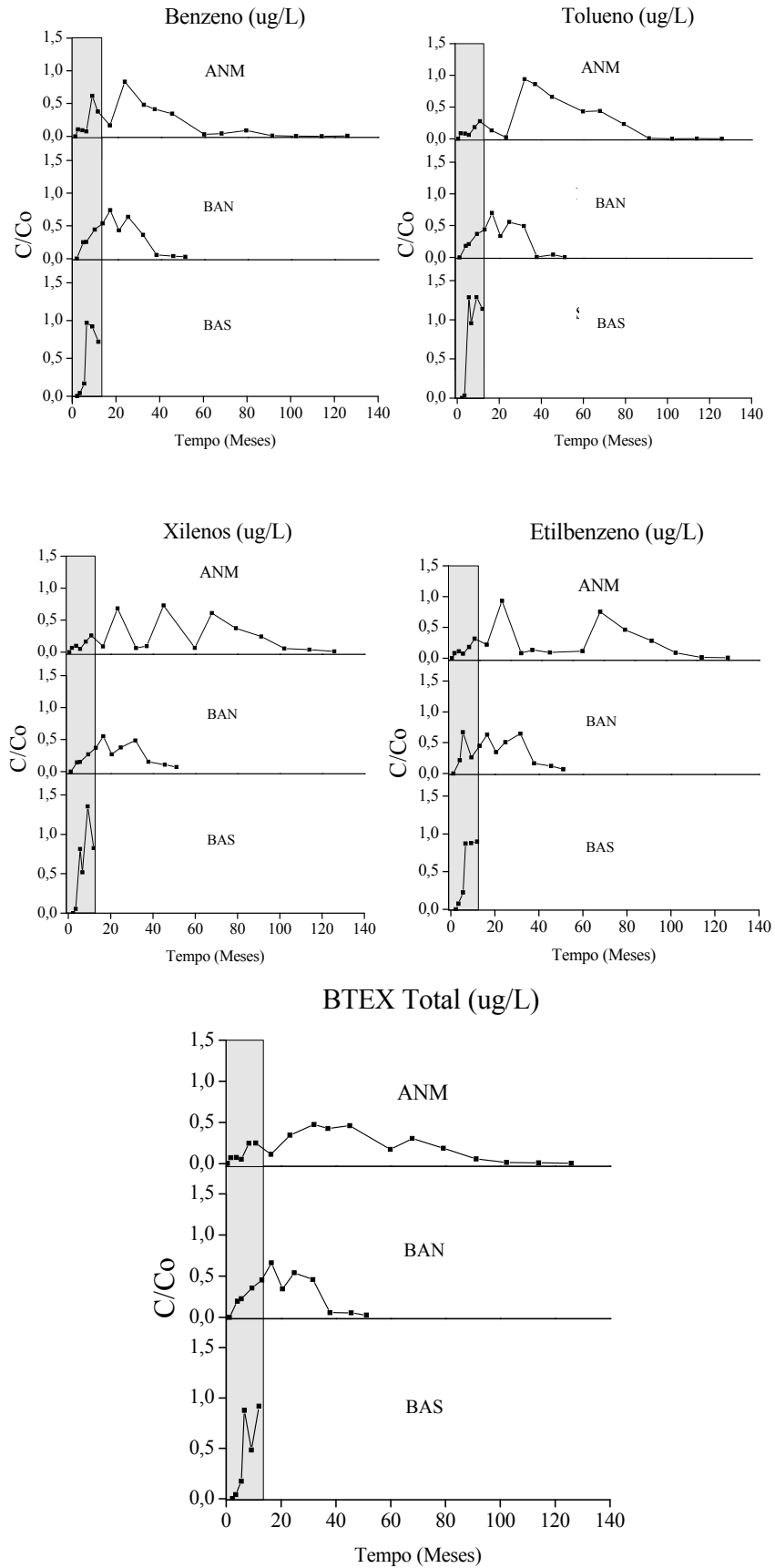


Figura 22 – Gráficos comparativos das concentrações dos BTEX individuais e total nos 3 experimentos ao longo do tempo no poço localizado a 2 m da fonte.

Nos 3 experimentos, até aos 12 meses, o comportamento dos BTEX foi semelhante, caracterizado por um período de transferência de massa da fonte para o meio. Após os 12 meses, o experimento da BAN apresentou um decaimento dos BTEX mais acentuado que no experimento da ANM.

A análise individual dos compostos monoaromáticos revela que no experimento da BAS foram encontradas para o tolueno e xilenos, concentrações superiores à concentração de saturação, indicando fase livre no poço (P13) a aproximadamente 2 m da fonte. Este fato não foi observado para os demais experimentos. Nos 3 processos, a análise individual dos hidrocarbonetos confirma a análise dos BTEX Total, i.e., entre o 0 (zero) e os 12 meses para os 3 experimentos e para os compostos monoaromáticos este período foi marcado pela predominância da dissolução dos compostos no meio, já que as suas concentrações aumentaram ao longo do tempo (0 a 12 meses).

4.2 ABORDAGEM ESTATÍSTICA NA COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO

4.2.1 Teste de Mann-Kendall

Nas Figuras 20 a 23 são expostos os resultados da análise estatística de Mann-Kendall para os parâmetros etanol, BTEX dos 3 experimentos estudados, nos quais foram contaminadas 3 áreas com combustíveis contendo 24, 25 e 10% de etanol (correspondendo aos experimentos da ANM, BAN e BAS respectivamente). Os dados foram inseridos a partir da data de maior concentração encontrada nos resultados dos experimentos através dos quais foi observada uma tendência de intemperização (diminuição de massa do contaminante). Através disso, obtém-se o valor estatístico de Mann-Kendall (S), a média e o desvio padrão das concentrações, o coeficiente de variação (CV) e o nível de confiança da tendência de diminuição ou aumento das concentrações. Para valores estatísticos de S inferiores a 0 (zero), os dados apresentam tendência de aumento de concentração com nível de confiança superior a 90%. Obtendo-se um valor de S nulo, o teste indica que não há hipótese de tendência e nesse caso é analisado o coeficiente de variação (CV). Se $CV \leq 1$, então o poço é considerado não intemperizado.

No estudo da ANM, no qual foram liberados 100L de gasolina E24, os compostos monoaromáticos e o etanol apresentaram uma tendência de aumento (destacado a vermelho na

tabela) na concentração com um nível de confiança de 90%, com exceção do benzeno que apresentou 80%, que é considerado o nível mínimo de confiança aceitável pelo teste.

Site Name : ANM (E24)		BRRTS No. = -				Well Number = P4	
Compound ->		Benzeno Concentration (leave blank if no data)	Tolueno Concentration (leave blank if no data)	Etilbenzeno Concentration (leave blank if no data)	Xilenos Concentration (leave blank if no data)	BTEXT Tot Concentration (leave blank if no data)	Etanol Concentration (leave blank if no data)
Event Number	Sampling Date (most recent last)						
1	9/dez/98	0,01	11,00	0,01	0,01	11,00	0,01
2	21/jan/99	1.425,00	1.875,00	141,00	647,00	4.088,00	123,50
3	24/mar/99	1.241,00	1.784,00	190,00	929,00	4.144,00	76,60
4	19/mai/99	1.027,00	1.354,00	124,00	467,70	2.974,00	83,10
5	13/ago/99	8.443,00	3.925,00	2.700,00	1.595,00	16.663,00	1.321,00
6	2/nov/99	5.185,00	5.976,00	538,00	2.529,00	14.228,00	2.078,00
7							
8							
9							
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		7,0	9,0	9,0	11,0	9,0	11,0
Number of Rounds (n) =		6	6	6	6	6	6
Average =		2886,84	2487,50	615,50	1027,95	7018,00	613,70
Standard Deviation =		3249,339	2122,451	1037,087	905,555	6742,505	875,371
Coefficient of Variation(CV)=		1,126	0,853	1,685	0,881	0,961	1,426
Error Check, Blank if No Errors Detected							
Trend ≥ 80% Confidence Level		INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING
Trend ≥ 90% Confidence Level		No Trend	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING
Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level		NA	NA	NA	NA	NA	NA
Data Entry By = SMR		Date = 12.08.2010		Checked By = SMR			

Figura 23 – Planilha de teste de Mann-Kendall utilizada para análise estatística dos valores do etanol e dos BTEX ao longo de 12 meses do experimento da ANM.

Os valores de Mann-Kendall (S) tanto para os BTEX como para o etanol foram superiores a 0 (zero) (item 3.9.2), assim apresentaram tendência de aumento de concentração.

Para o experimento da BAN (Figura 24), todos os valores de Mann-Kendall para os BTEX foram superiores a 0 (zero). No entanto, os compostos BTX apresentaram tendência de aumento de concentração com nível de tendência superior a 90%. Já o etilbenzeno (E), não apresentou tendência, e com o valor estatístico de Mann-Kendall superior a 0 ($S=2$) mas com S_{\min} inferior ao estabelecido para 90% ($S_{\min}=6$) e 80% ($S_{\min}=4$), foi necessário analisar-se o coeficiente de variação (CV), que apresentou um valor menor ou igual a 1 (Figura 24), sendo considerado poço não intemperizado. O etanol apresentou um valor estatístico de Mann-Kendall inferior a 0 (zero), apresentando um tendência de diminuição (destacado em azul na tabela) com um nível de confiança igual ou superior a 90%. O coeficiente de variação (CV) foi superior a 1, ou seja, o modelo considerou o poço como intemperizado.

Site Name = BAN (E25)		BRRTS No. = -				Well Number = P4	
Event Number	Compound -> Sampling Date (most recent last)	Benzeno Concentration (leave blank if no data)	Tolueno Concentration (leave blank if no data)	Etilbenzeno Concentration (leave blank if no data)	Xilenos Concentration (leave blank if no data)	BTEXT Tot Concentration (leave blank if no data)	Etanol Concentration (leave blank if no data)
1	26/jan/05	6,64				6,64	
2	25/abr/05	3.428,27	3.871,54	366,63	1.383,15	9.049,59	1.549,10
3	6/jun/05	3.504,63	4.452,19	1.135,39	1.441,00	10.533,21	1.289,88
4	3/out/05	6.088,02	7.932,29	444,02	2.583,18	16.617,00	160,18
5	15/fev/06	7.381,68	9.473,59	759,94	3.599,12	21.214,33	0,01
6							
7							
8							
9							
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		10,0	6,0	2,0	6,0	10,0	-6,0
Number of Rounds (n) =		5	4	4	4	5	4
Average =		4081,85	6432,40	676,50	2251,61	11484,15	749,79
Standard Deviation =		2840,831	2706,643	350,052	1054,677	8055,854	783,242
Coefficient of Variation(CV)=		0,696	0,421	0,517	0,468	0,701	1,045
Error Check, Blank if No Errors Detected							
Trend ≥ 80% Confidence Level		INCREASING	INCREASING	No Trend	INCREASING	INCREASING	DECREASING
Trend ≥ 90% Confidence Level		INCREASING	INCREASING	No Trend	INCREASING	INCREASING	DECREASING
Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level		NA	NA	CV ≤ 1 STABLE	NA	NA	NA
Data Entry By = SMR		Date = 12.08.2010		Checked By = SMR			

Figura 24 - Planilha de teste de Mann-Kendall utilizada para análise estatística dos valores do etanol e dos BTEX ao longo de 12 meses do experimento da bioestimulação ativa com nitrato (BAN).

No experimento da BAS, os valores estatísticos de Mann-Kendall (S) para os BTEX e para o etanol foram superiores a 0 (zero). No entanto, o benzeno apresentou valor estatístico maior que 0 (S=3), mas inferior ao S_{\min} estabelecido (Figura 25). O coeficiente de variação (CV) do benzeno foi menor ou igual a 1 sendo o poço considerado não intemperizado. O tolueno e BTEX Total apresentaram tendência de aumento da concentração com 90% de nível de confiança. Já o etilbenzeno e os xilenos apresentaram tendência de aumento de concentração com 80% de nível de confiança.

Site Name - BAS (E10)		BRRTS No. = -				Well Number = P13	
Event Number	Compound -> Sampling Date (most recent last)	Benzeno Concentration (leave blank if no data)	Tolueno Concentration (leave blank if no data)	Etilbenzeno Concentration (leave blank if no data)	Xilenos Concentration (leave blank if no data)	BTEXT Tot Concentration (leave blank if no data)	Etanol Concentration (leave blank if no data)
1	3/ago/09	52,40	35,90			88,30	0,01
2	8/set/09	692,50	544,20	90,50	405,30	1.732,40	0,01
3	4/nov/09	20.512,00	21.848,60	1.549,40	6.123,00	50.033,10	
4	14/dez/09	16.513,80	16.253,00	1.060,00	3.884,90	37.712,20	1.981,70
5	3/mar/10	15.707,60	21.893,40	2.358,50	10.170,10	50.129,50	3.003,00
6	17/mai/10	12.243,90	19.367,60	1.665,00	6.189,30	39.465,80	4.236,70
7							
8							
9							
10							
Mann Kendall Statistic (S) =		3,0	9,0	6,0	6,0	9,0	9,0
Number of Rounds (n) =		6	6	5	5	6	5
Average =		10953,70	13323,78	1344,68	5354,52	29860,22	1844,28
Standard Deviation =		8610,117	10306,352	840,589	3575,325	23018,475	1863,321
Coefficient of Variation(CV)=		0,786	0,774	0,625	0,668	0,771	1,010
Error Check, Blank if No Errors Detected							
Trend ≥ 80% Confidence Level		No Trend	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING	INCREASING
Trend ≥ 90% Confidence Level		No Trend	INCREASING	No Trend	No Trend	INCREASING	INCREASING
Stability Test, If No Trend Exists at 80% Confidence Level		CV ≤ 1 STABLE	NA	NA	NA	NA	NA
Data Entry By = SMR		Date = 12.08.10		Checked By = SMR			

Figura 25 - Planilha de teste de Mann-Kendall utilizada para análise estatística dos valores do etanol e dos BTEX ao longo de 12 meses do experimento da bioestimulação ativa com sulfato (BAS).

Deste modo, através do teste de Mann-Kendall, conclui-se que nos experimentos da ANM e da BAS o etanol apresentou tendência de aumento das concentrações ao longo do tempo de monitoramento. Já no experimento da BAN, o etanol apresentou tendência de diminuição da concentração ao longo do número de variáveis analisadas. Em relação aos BTEX, o benzeno apresentou tendência de aumento de concentração com nível de confiança de 80% e 90% para os experimentos da ANM e da BAN respectivamente, já no estudo da BAS não houve tendência de intemperização, com valor de coeficiente de variação (CV) menor ou igual a 1, tendo sido considerado como poço não intemperizado.

O tolueno e os BTEX Total apresentaram tendência de aumento na concentração com 90% de nível de confiança para os 3 estudos analisados. O etilbenzeno foi considerado igualmente poço não intemperizado no experimento da BAN, já nos demais experimentos, o mesmo apresentou um nível de confiança de 80% e 90%. Os xilenos apresentaram nos estudos da ANM e da BAN tendência de aumento na concentração com nível de confiança de 90% e para o estudo da sulfato-redução esse valor foi de 80%.

No geral, não foram observadas diferenças significativas entre os 3 processos analisados em relação aos BTEX dos 0 aos 12 meses de monitoramento após a liberação, i.e., a partir do teste de Mann-Kendall não foi possível mostrar a tendência de intemperização nas concentrações dos compostos monoaromáticos.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo geral a avaliação do comportamento do etanol em misturas com gasolina em derramamentos subsuperficiais em diferentes processos de remediação. Os experimentos abordaram 3 processos de remediação, tendo sido eles a Atenuação Natural Monitorada (ANM), no qual foi utilizado o combustível E24 (gasolina com 24% de etanol), a bioestimulação ativa com nitrato (BAN) onde o E25 foi o combustível avaliado, e a bioestimulação ativa com sulfato (BAS) no qual o combustível era o E10. As conclusões geradas neste trabalho são referentes ao período de avaliação comum aos 3 experimentos, entre 0 (zero) e 12 meses após a liberação dos combustíveis, as quais estão enumeradas abaixo:

- O etanol foi utilizado preferencialmente em todas as estratégias de remediação estudadas. Porém, no caso da BAS, este processo só pode ser visualizado por meio dos receptores de elétrons, já que a concentração do etanol ainda se apresentava em processo de crescimento. No experimento da BAN o etanol foi biodegradado mais rapidamente que nos demais experimentos. Isto ocorreu devido ao excesso de nitrato, que evitou a demanda por receptores de elétrons adicionais em condições termodinâmicas menos favoráveis que de outra forma retardariam a velocidade de degradação do etanol;
- Dos 3 experimentos investigados, o da BAN foi o que apresentou valores de potencial de oxidação-redução maiores devido às injeções de nitrato que proporcionaram ao meio um receptor de elétrons mais favorável e evitaram a exaustão do oxigênio dissolvido. No experimento da ANM, os valores do potencial de oxidação-redução foram os mais negativos, embora essa condição tenha ocorrido após mais de um ano do início do experimento;
- No experimento de BAS, no qual foi estudada a gasolina E10, as injeções de sulfato não auxiliaram na aceleração das condições sulfato-redutoras do meio. Esse fato ocorreu devido à disponibilidade de receptores de elétrons mais favoráveis (OD e Fe (III)) e devido ao menor volume de etanol presente no meio (10L) em comparação aos outros dois experimentos (24L e 25L);
- A rapidez de esgotamento do oxigênio dissolvido devido à presença do etanol foi proporcional à quantidade de etanol presente no meio impactado. Assim, quanto maior o

volume de etanol presente na gasolina, maior será a demanda exercida, implicando numa quantidade menor de oxigênio disponível para biodegradar os BTEX, causando um aumento no tempo necessário para o consumo da massa de etanol presente na água subterrânea e conseqüentemente atrasando a biodegradação dos compostos dos BTEX;

- A produção de acetato foi mais evidente nos experimentos da ANM e da BAN, provavelmente devido à maior quantidade de etanol contido nos combustíveis utilizados. Nestes dois experimentos as rotas de formação foram distintas, para a ANM a rota utilizada foi a fermentação, já que não haviam receptores de elétrons disponíveis, enquanto na BAN foi a respiração, na qual a presença do nitrato serviu como receptor de elétrons;

- Em relação ao metano, observou-se que a sua formação foi mais favorecida no experimento da ANM, isto devido à exaustão dos receptores de elétrons pelo uso do etanol. Esse fato gerou uma condição redutora e baixo potencial de oxidação-redução (condições desfavoráveis), tornando mais lento o processo de biodegradação. Com as injeções de nitrato e de sulfato, o processo metanogênico é retardado, gerando assim uma antecipação no início de biodegradação dos BTEX;

- Para os compostos BTEX, a análise estatística através do teste de Mann-Kendall, indicou que não houve significativa diminuição nas concentrações dos BTEX durante os 12 meses de monitoramento desde a liberação dos produtos nos 3 experimentos. Para os experimentos da ANM e da BAS, o substrato preferencial (etanol) ainda estava presente no meio naquele período o que explica a não biodegradação dos BTEX. No entanto, no caso do experimento da BAN, ainda que tenha sido possível provar estatisticamente o processo de decaimento do etanol, o efeito do esgotamento do etanol no meio ainda não tinha se refletido na biodegradação dos BTEX, o que só foi observado a partir dos 16 meses após o início do experimento;

- O volume de etanol, influenciou diretamente na disponibilidade dos receptores de elétrons, para biodegradação dos BTEX e assim, a sua presença definiu o consumo dos mesmos e conseqüentemente o potencial de oxidação-redução no meio. À medida que são consumidos os receptores de elétrons mais favoráveis (OD, NO_3^- , Fe^{3+} , etc.) o potencial de oxidação-redução diminui, gerando condições mais redutoras e menos favoráveis à biodegradação dos compostos monoaromáticos. Assim, quanto mais rápido for degradado o etanol, mais cedo serão biodegradados os BTEX. Desta forma, em caso da necessidade de se realizar uma

biorremediação ativa em derramamentos de gasolina com etanol, estratégias que visem acelerar o processo de biodegradação do etanol (como as injeções de nitrato) devem ser empregadas de forma a antecipar a biodegradação dos BTEX e impedir o avanço das plumas dos compostos BTEX.

6. RECOMENDAÇÕES

- Avaliação da importância da ferro-redução em experimentos contendo menores volumes de etanol (experimento da BAS);
- Avaliação da degradação dos compostos BTEX em condições sulfato-redutoras;
- Avaliar a influência de maiores volumes de etanol na alteração das condições de oxi-redução da água subterrânea e a possibilidade de produção de grandes quantidades de metano que possam causar perigos de explosividade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, L. A compartmentalized solute transport model for redox zones in contaminated aquifers: 1. Theory and development. **Water Resources Research**, v.36, n.8, p.2001-2013, abril 2000.
- ÆSØY, A.; ØDEGAARD, H.; BACH, K. et al.; Denitrification in a packed bed biofilm reactor (BIOFOR) – Experiments with different carbon sources. **Water Research**, v.32, n.5, p.1463-1470, março 1998.
- ANDERSON, R.T.; LOVLEY, D.R. Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifer. **Environmental Science & Technology**, v.34, n.11, p.2261-2266, 2000.
- AUN, M.V.; QUEIROZ, L.M.; AMARAL, M.S.; MORITA, D.M.; SOBRINHO, P.A. **Aplicação de etanol como fonte de carbono complementar para desnitrificação em sistemas de lodos ativados alimentados por despejo fenólico**. XXXI CONGRESSO INTERAMERICANO AIDIS Santiago – CHILE, 2008.
- ALVAREZ, P.J.J. e HUNT, C.S. The effect of fuel alcohol on monoaromatic hydrocarbon biodegradation and natural attenuation. **Revista Latinoamericana de Microbiologia**, v.44, n. 2, p.83-104, abril - junho 2002.
- ANA – Agência Nacional de Águas. Conjuntura de recursos hídricos no Brasil, 2009. Disponível em: <http://conjuntura.ana.gov.br/> Acesso em: 16 maio 2010
- APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition. Washington, DC. 1992.
- ATLAS, R.M. e BARTHA, R. **Microbial Ecology: Fundamentals and Applications**. New York: Addison Wesley Publishing Company, 2nd ed., 1987. 533p.
- BARBETTA, P.A. **Estatística aplicada às ciências sociais**. Florianópolis, Editora da UFSC, 2007, 315p.
- BAEDECKER, M.J.; COZZARELLI, I.M.; EGANHOUSE, R.P.; et al Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer--III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater, **Applied Geochemistry**, v.8, n.6, p.569-586, 1993.
- BARCELONA, M.J.; HOLM, J.R. Oxidation-reduction capacities in aquifer solids. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 1565-1572, 1991.
- BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Groundwater Contamination: Transport and Remediation**. New Jersey: Prentice Hall, Inc., 1994.541 p.
- BLASZCZYK, M. Effect of medium composition on the denitrification of nitrate by *Paracoccus denitrificans*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 11 p. 3951-3953, novembro 1993.

BORCH, T.; KRETZSCHMAR, R.; KAPPLER, A.; VAN CAPPELEN, P. et al., Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 1, p. 15-23, 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Oferta de biocombustíveis líquidos. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2009/01_janeiro/Oferta_Biocombustiveis_Liquidos.pdf. Acesso em 15 maio 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria ministerial nº51, de 22 de fevereiro de 2006. Fixa em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina e revoga a portaria nº554, de 27 de maio de 2003, **Lex: DOU** de 23.02.2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/>. Acesso em: junho 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria No. 518 de 25 de março de 2004. **Lex: DOU** de 26.03.2004. Disponível em: <http://www.uniagra.org.br>. Acesso em: 15 de fevereiro de 2009.

BRYANT, M.P.; CAMPBELL, L.L.; REDDY, C.A. et al., Growth of desulfovibrio in lactate or ethanol media low in sulfate in association with H₂-utilizing methanogenic bacteria. **Applied Environmental Microbiology**, n.33, v.5, p.1162-1169, maio 1977.

CALDWELL, D.R. **Microbial Physiology & Metabolism**. Iowa: Wm.C. Brown Publishers, 1995, 353 p.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Ficha de Informação de Produto Químico: Álcool Etilico**. CETESB, 2010

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/agua_sub/poluicao.asp, 2001. Acesso em: 16 maio 2010

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

CHAPELLE, F.H. The bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated ground water: The perspectives of history and hydrology. **Ground Water**, v.37, n.1, p.122-132, janeiro-fevereiro 1999.

CHAPELLE, F.H.; BRADLEY, P.M.; LOVLEY, D.R.; et al. Rapid Evolution of Redox Processes in a Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Aquifer. **Ground Water**, v.40, n.4, p.353-360, julho 2002.

CHRISTENSEN, T.H.; BJERG, P.L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R.H.; ALBRECHTSEN, G.H-J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.45, n. 3-4, p.165-341, outubro 2000.

CONSTANTIN H and FICK M. Influence of C-sources on the denitrification rate of a high nitrate concentrated industrial wastewater. **Water Research**, v.31, p.583 – 589, março 1997.

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

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

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

CORSEUIL, H.X.; SCHNEIDER, M.R.; DO ROSÁRIO, M.;MALISKA JR., C.**Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo Matemático de Tomada de Decisão para o Gerenciamento Ambiental de Águas Subterrâneas Contaminadas**. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 2006, Curitiba, Anais...São Paulo: ABAS, 2006.

COSTA, A.H.R. **Bioestimulação com injeção de nitrato de águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol**. 2008. 248f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

COSTA, A.H.R.; NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso do nitrato. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, n.2, p.265–274, abril/junho, 2009.

CUNNINGHAM, J.F.; RAHME, H.; HOPKINS, C.L.; 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, março 2001.

DA SILVA, M.L.B.; RUIZ-AGUILAR, G.M.L.; ALVAREZ, P.J.J. Enhanced Anaerobic Biodegradation of BTEX-ethanol Mixtures in Aquifer Columns Amended with Sulfate, Chelated Ferric Iron or Nitrate. **Biodegradation**, v.16, n. 2 p.105-114, março 2005.

DRURY, W.J. Treatment of Acid Mine Drainage with Anaerobic Solid-substrate reactors. **Water Environment Research**, v.71, n.6, p.1244-1250, setembro - outubro 1999.

ESTEVES, M.B. Levantamento Geofísico – Potencial Espontâneo (SP). Fazenda Experimental da Ressacada, Florianópolis, junho de 2002. Relatório Técnico, 12p. Não publicado.

EDMUNDS, W.M.; MILES, D.L.; COOK, J.M. A comparative study of sequential redox processes in three British Aquifers, in: Eriksson, E. (ed.). **Hydrochemical Balance of Freshwater Systems**. Washington, D.C: IAHS-AIHS International Association of Hydrogeological Sciences, 1984. Publ.150, 55-70.

EGLI, T.; LENDENMANN, U.; SNOZZI, M. Kinetics of microbial growth with mixtures of carbon sources. **Antonie van Leeuwenhoek**, v.63, n.3-4, p.289-298, 1993

FERIS, K.; MACKAY, D.; DE SIEYES, N. et al. Effect of ethanol on microbial community structure and function during natural attenuation of benzene, toluene, and o-xylene in a sulfate-reducing aquifer. **Environmental Science and Technology**, v.42, n.7, p.2289-2294, março 2008.

FERREIRA, E.C. Oxidação Química de Efluentes Através de Peróxido de Hidrogénio – Aplicação de Reagente de Fenton. Aulas Laboratoriais. Material Didático para a disciplina de Tratamento de Água e Efluentes Líquidos I, 03-03-2006. Disponível em: <http://www.biologica.eng.uminho.pt/tael1/fenton/introd.htm>. Acesso em: 31 agosto 2010.

GRADY, C.P.L.; LIM, H. **Biological wastewater treatment: theory and application**. 2 ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1980.1039 p.

GÜVEN, D. Effects of different carbon sources on denitrification efficiency associated with culture adaptation and C/N Ratio. **CLEAN- Soil, Air, Water**, v.37, n.7, p.565 – 573, maio 2009.

HAAS, J.R. DICHRISTINA, T.J. Effects of Fe (III) chemical speciation on the dissimilatory Fe (iii) reduction by *Shewanella putrefaciens*. **Environmental Science and Technology**, v.36, n.3, p.373-380, janeiro 2002.

HALLIN, S; PELL, M. Metabolic properties of denitrifying bacteria adapting to methanol and ethanol in activated sludge. **Water Research**, v.32, n.1, p.13-18, janeiro 1998.

HULSHOFF POL, L.W.; LENS, P.N.L.; STAMS, A.J.M.; LETTINGA, G. Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. **Biodegradation**, v.9, n.3-4, p.213-224, maio 1998.

HUTCHINS, S.R.; MILLER, D.E.; THOMAS, A. Combined laboratory/Field Study on the Use of Nitrate for in Situ Bioremediation of a Fuel-Contaminated Aquifer. **Environmental Science & Technology**, v.32, n.12, p.1832-1840, abril 1998.

KALYUZHNYI, S.V.; DE LEON FRAGOSO, C.; RODRIGUEZ MARTINEZ, J. Biological sulfate reduction in a UASB reactor fed with ethanol as the electron donor. **Microbiology**, v.66, n.5, p.674-680, 1997.

KESSERŰ P., KISS, I.; BIHARI, Z.; POLYÁK, B. Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized *Pseudomonas butanovora* cells. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 1, p. 75-80, março 2003.

KOSTER, I.W.; RINZEMA, A.; DE VEGT, A.L.; LETTINGA, G. Sulfide Inhibition of the Methanogenic Activity of Granular Sludge at Various pH-levels. **Water Research**, v.20, n.12, p.1561-1567, dezembro 1986.

KUIVILA, K.M.; MURRAY, J.W.; DEVOL, A.H. et al., Methane production, sulfate reduction and competition for substrates in the sediments of Lake Washington. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.53, n.2, p.409-416, 1989.

LAAMBROEK, H.J.; GEERLIGS, H.J.; SIJTMA, L.; VELDKAMP, H. Competition for sulfate and ethanol among desulfobacter, desulfobulbus and desulfovibrio species isolated from intertidal sediments. **Applied Environmental Microbiology**, v.47, n.2, p.329-334, fevereiro 1984.

LAGE, I.C. **Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: a área experimental da fazenda da Ressacada, SC**. 2005. 86p. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

- LALMAN, J.D. **Anaerobic degradation of linoleic (C18:1), oleic (C18:1) and stearic (C18:0) acids and their inhibitory effects on acidogens, acetogens and methanogens.** 2000. 202p. (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Toronto, Canadá, 2000.
- LAWRENCE, A.; JONSSON, S.; BÖRJESSON, G. Ethanol, BTEX and microbial community interactions in E-blend contaminated soil slurry. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v.63, p.654-666, setembro 2009.
- LEE, M.J. AND S.H. ZINDER. Hydrogen partial pressures in a thermophilic acetate-oxidizing methanogenic coculture. **Applied Environmental Microbiology**, v. 54, n.6, p. 1457-1461, junho 1998.
- LOPES, S.I.C; WANG, X.; CAPELA, M.I.; LENS, P.N.L. Effect of COD/SO₄²⁻ ratio and sulfide on thermophilic (55 °C) sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 6. **Water Research**, v.41, n.11, p.2379-2392, junho 2007.
- LORRAIN, M. -J.; TARTAKOVSKY, B; PEISAJOVICH-GILKSTEIN, A; GUIOT, S.R. Comparison of different carbon sources for groundwater denitrification. **Environmental Technology**, v.25, n.9, p. 1041–1049, setembro, 2004.
- LUBBERDING, H.J. Applied anaerobic digestion. In: **International course on anaerobic treatment.** Wageningen Agricultural University / IHE Delft. Wageningen, 17-28 Jul 1995.
- LOVLEY, D.R.; DWYER, D.F.; KLUG, M.J. Kinetic analysis of competition between sulfate reducers and methanogens for hydrogen in sediments. **Applied and Environmental Microbiology**, v.43, n.6, p.1373-1379, junho 1982.
- MACKAY, D.M; DE SIEYES R.N.; EINARSON, M.D. et al. Impact of ethanol on the natural attenuation of benzene, toluene and *o*-xylene in a normally sulfate-reducing aquifer. **Environmental Science and Technology**. v.40, n. 19, p.6123–6130, setembro, 2006.
- MACKAY, D.M; DE SIEYES R.N.; EINARSON, M.D. et al. Impact of ethanol on the natural attenuation of MTBE in a normally sulfate-reducing aquifer. **Environmental Science and Technology**, v.41, n.6, p.2015-2021, fevereiro 2007.
- 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. p. 346-354, 1981.
- METCALF e EDDY **Wastewater Engineering. Treatment and Reuse.** 2003. New York: McGraw-Hill. 2003. 1819 p.
- MUYZER, G.; AND STAMS, A.J.M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. **Nature Reviews Microbiology**, v.6, p.441-454, maio 2008.
- NAGPAL, S.; CHUICHULCHERM, S.; LIVINGSTON, A. PEEVA, L. Ethanol utilization by sulfate-reducing bacteria: An experimental and modeling study. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 70, n.5, p.533-543, dezembro 2000.

NORRIS, R.D.; et al., (Robert S.Kerr Environmental Research Laboratory). **Handbook of Bioremediation**. Florida: Lewis Publishers. 1993.257p.

NIVEN, R.K. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.9, n.6, p.535-555, dezembro 2005.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, n.3, p.259-265, julho/setembro 2007.

ODOM, J. M., RIVERS SINGLETON, J. R. **The sulfate-reducing bacteria: contemporary perspectives**. New York: Springer -Verlag, 1993.298p.

O'FLAHERTY, V.; MAHONY, T.; O'KENNEDY, R.; COLEERAN, E. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. **Process Biochemistry**, v.33, n.5, p.555-569, junho 1998.

OUDE ELFERINK, S.J.W.H.; LUPPENS, S.B.I.; MARCELIS, C.L.M.; STAMS, A.J.M. Kinetics of acetate oxidation by two sulfate reducers isolated from anaerobic granular sludge. **Applied Environmental Microbiology**, v.64, n.6, p.2301-2303, junho, 1998.

POSTGATE, J.R. **The Sulphate-Reducing Bacteria**. Cambridge: Cambridge University Press, 1979.145p.

POWERS, S.E; HUNT, C.S.; HEERMANN, S.E. CORSEUIL, H.X. et al. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by Gasohol. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 31, n.1, p.79-123, janeiro 2001.

REINHARD, M., SHANG, S.; KITANIDIS, P.K.; et al., In Situ BTEX biotransformation under enhanced nitrate- and sulfate-reducing conditions. **Environmental Science & Technology**, v.31, n.1, p.28-36, 1997.

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

SCHREIBER, M.E. e BAHR, J.M. Spatial electron acceptor variability: Implications for assessing bioremediation potential. **Bioremediation Journal**, v. 3, p. 363– 378, 1999.

SCHINK, B. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 61, n.2, p.262-280, junho 1997.

SCHINK, B. PHELPS, T.J.; EICHLER, B., ZEIKUS, J.G. Comparison of ethanol degradation pathways in anoxic freshwater environments. **Journal of General Microbiology**, v.131, p.651-660, 1985.

SCHNEIDER, M.R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana**, 2005. 176p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SEITZ, H.-J.; SCHINK, B.; CONRAD, R. Thermodynamics of hydrogen metabolism in methanogenic cocultures degrading ethanol or lactate. **FEMS Microbiology Letters**, v. 55, n. 2 p.119-124, outubro 1988.

SEITZ, H.J.; SCHINK, B.; PFENNIG, N.; CONRAD, R. Energetics of syntrophic ethanol oxidation in defined chemostat cocultures. **Archives in Microbiology**, v. 155, n. 1, p.82-88, 1990.

THIELE, J.H.; ZEIKUS, J.G. Control of interspecies electron flow during anaerobic digestion: Significance of formate transfer versus hydrogen transfer during syntrophic methanogenesis in flocs. **Applied and Environmental Microbiology**, v.54, n.1, p.20-29, janeiro 1988.

STUM, W. e MORGAN, J.J. **Aquatic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1981.780 p.

UNEP – United Nations Environment Programme 2003. Groundwater and it's susceptibility to degradation: A global assessment of the problem and options for management. Disponível em: http://www.unep.org/dewa/water/groundwater/pdfs/Groundwater_INC_cover.pdf. Acesso em 17 maio 2010.

UNESCO – United Nations Educations Scientific and Cultural Organization 2005. Groundwater – Reservoir for a Thirsty Planet? Disponível em: <http://www.yearofplanetearth.org/content/downloads/Groundwater.pdf>. Acesso em: 19 maio 2010.

ULRICH, G. **The Fate and transport of ethanol blended gasoline in the environment: A literature Review and Transport Modeling**. Governor's Ethanol Coalition, 1999. 109p.

ULRICH, G.A. e SULFLITA, J. **Enhancement of microbial sulfate reduction for the remediation of hydrocarbon contaminated aquifers – A Laboratory and Field-scale Project**. EPA R8279015-01-0, 2001.

ULRICH, G.A. e SUFLITA, J.M. **Enhancement of microbial sulfate reduction for the remediation of hydrocarbon contaminated aquifers - a laboratory and field-scale project - Final report Executive Summary**. EPA, 2002

USEPA – United States Environmental Protection Agency: National Quality Inventory. 1998 Report to Congress. **Groundwater and drinking water chapters. Groundwater Protection Program**. Ref: EPA 816-R-00-013. Aug, 2000.

USEPA – United States Environmental Protection Agency: **Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography, Method 300.1**. Disponível em: http://www.accustandard.com/asi/pdfs/epa_methods/300.1.pdf Acesso em: 09 setembro 2010.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. 2001 A Citizen's Guide to Monitored Natural Attenuation. Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/citizens/mna.pdf>. Acesso em: 23 maio 2010.

VISSER, A., HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. **Water Science and Technology**, v.33, n.3, p.99-110, 1996.

WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWEL, C.J.; WILSON, J.T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999a. 617p.

WEIDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H.; MILLER, R.N.; HANSEN, J.E. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuels contamination dissolved in groundwater**. Air Force Center for Environmental Excellence. Technology Transfer Division. Texas: Brooks Air Force Base. v. 1, 295p. 1999b.

WEBER, H.; KULBE, K.D.; CHMIEL, H.; TRÖSCH, W. Microbial acetate conversion to methane: Kinetics, yields and pathways in a two-step digestion process. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.14, n.4, p. 224-228, abril 1984.

WINGROVE, A.S.; CARET, R.L. **Organic Chemistry**, New York: Harper & Row Publishers, 1981. 1334 p.

WISCOSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **Interim guidance on natural attenuation for petroleum releases**. PUB-BR-614, Madison, WI.1999.103P.

WORLDWATCH INSTITUTE **Biofuels for Transport: Global potential and implications for sustainable energy and agriculture**. London: Earthscan, 2007.451 p.

YALKOWSKY, S.H., HE, Y. **Handbook of Aqueous Solubility Data: An Extensive compilation of aqueous solubility data for organic compounds extracted from the AQUASOL DATABASE**. Boca Raton: CRC Press LL, 2003. 1496 p.

ZHANG, Y.; KHAN, I.A.; CHEN, X.; SPALDING, R.F.; Transport and degradation of ethanol in groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 82, n. 3-4, p. 183-194, janeiro 2006.

APÊNDICES

Apêndice A - Valores máximos utilizados para a elaboração dos gráficos dos 3 experimentos.

Apêndice A - Valores máximos utilizados para a elaboração dos gráficos dos 3 experimentos.

Tabela A.1 - Valores máximos obtidos no experimento da ANM, utilizados na elaboração dos gráficos dos parâmetros etanol, oxigênio dissolvido, ferro (II), sulfato, acetato, nitrato, metano e potencial de oxidação-redução (POR).

Tempo (meses)	Etanol (mg/L)	OD (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Acetato (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Metano (mg/L)	POR (mV)
0,5	N/A	7,90	3,85	2,3	N/A	0	N/A	32,50
1,7	123,50	7,90	4,70	1,7	N/A	0	N/A	81,70
3,7	76,60	4,56	3,23	1,7	N/A	0	N/A	27,90
5,5	83,10	4,64	10,11	1,4	N/A	0	N/A	50,40
8,3	1321,10	6,13	24,15	1,5	N/A	0,01	11,14	-14,50
10,8	2078,0	2,26	67,40	3,7	N/A	0	23,00	-120,00
16,3	2193,2	0,72	16,3	4,1	N/A	0	4,59	-85,60
23,3	1027,88	2,37	34,40	5,0	102,05	0,02	93,00	-32,00
32,0	0,00	1,09	31,80	3,4	113,14	1,56	114,22	57,00
37,1	1,80	1,56	14,92	1,9	55,35	0,03	23,47	127,70
45,0	0,60	4,17	11,36	4,8	40,67	3,98	73,08	-146,00
59,9	0,00	1,47	26,45	6,6	5,83	16,3	23,25	-107,50
67,9	N.D.	6,80	2,45	8,5	7,48	26,3	59,94	-92,70
79,2	0,00	1,38	1,15	4,9	4,29	56,5	21,19	-76,00
91,2	N.D.	0,67	2,15	1,4	0,26	0,04	0,52	220,00
102,2	N.D.	4,05	0,76	4,4	0,00	41,9	0,52	238,00
114,0	N.D.	3,69	5,10	3,8	5,08	56,3	0,21	189,00
125,9	N.D.	4,71	2,05	3,3	0,5879	25,6	0,05	89,00

TABELA A.2 - Valores máximos obtidos no experimento da ANM, utilizados na elaboração dos gráficos dos parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e BTEX Total.

Tempo (meses)	Benzeno ($\mu\text{g/L}$)	Benzeno (C/C ₀)	Tolueno ($\mu\text{g/L}$)	Tolueno (C/C ₀)	Etilbenzeno ($\mu\text{g/L}$)	Etilbenzeno (C/C ₀)	Xilenos ($\mu\text{g/L}$)	Xilenos (C/C ₀)	BTEX Total ($\mu\text{g/L}$)	BTEX Total (C/C ₀)
0,5	0	0	11	0,00	0	0	0	0	11	0,00
1,7	1425	0,10	1875	0,09	141	0,08	647	0,06	4088	0,07
3,7	1241	0,09	1784	0,08	190	0,11	929	0,09	4144	0,07
5,5	1027,4	0,07	1354,6	0,06	124,5	0,07	468	0,05	2974	0,05
8,3	8443	0,62	3925	0,18	308	0,18	1595	0,16	13963	0,24
10,8	5185	0,38	5976	0,27	538	0,31	2529	0,26	14228	0,25
16,3	2293	0,17	2839	0,13	374	0,22	871	0,09	6377	0,11
23,3	11411	0,83	528	0,02	1579	0,92	6629	0,68	19619	0,34
32,0	6575,0	0,48	20335	0,94	139,7	0,08	634	0,06	26909	0,47
37,1	5644,3	0,41	18558	0,85	229	0,13	909	0,09	24202	0,42
45,0	4722,1	0,34	14307	0,66	159,6	0,09	7080	0,72	26109	0,46
59,9	382,4	0,03	9326	0,43	195,6	0,11	651	0,07	9706	0,17
67,9	568	0,04	9459	0,44	1284	0,75	5938	0,61	17249	0,30
79,2	1226	0,09	5040	0,23	786	0,46	3614	0,37	10666	0,18
91,2	126	0,00	206	0,00	481	0,28	2382	0,24	3195	0,05
102,2	65	0,00	31	0,00	149	0,08	543	0,05	788	0,01
114,0	34,9	0,00	90	0,00	22,29	0,01	370	0,04	517	0,00
125,9	80,63	0,00	39,42	12,44	12,4	0,00	122	0,01	255	0,00

TABELA A.3 - Valores das concentrações máximas obtido as no experimento da nitrato-redução, utilizadas na elaboração dos gráficos dos parâmetros etanol, oxigênio dissolvido, ferro (II), sulfato, acetato, nitrato, metano e potencial de oxidação-redução (POR).

Tempo (meses)	Etanol (mg/L)	OD (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Acetato (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Metano (mg/L)	POR (mV)
1,1	N.D.	4,13	0,41	3,60	0,00	1,01	0,05	438
4,1	1549,10	N.A.	33,56	2,9	58,9	462,9	52,93	N.A.
5,5	1289,88	5,34	8,37	3,4	433,3	392,4	39,58	131
9,4	160,18	4,12	12,00	3,2	456,2	132,1	42,07	44
13,1	0,00	1,93	4,45	7,3	5,6	1008,8	9,99	235
16,5	0,00	3,07	7,25	15,2	10,3	1128,2	2,53	211
20,5	1,77	3,04	1,8	13,3	3,1	455,5	0,83	127
24,8	0,52	2,73	0,52	11,5	3,3	21,5	0,07	164
31,6	0,23	3,53	0,23	8,9	5,9	239,3	0,04	153
37,8	0,04	2,03	0,04	9,5	2,6	40,8	0,04	152
45,6	0,00	3,53	0,00	7,1	0,04	41,27	0,13	-99
51,1	0,00	3,85	0,00	3,6	1,7	39,76	0,01	-24

TABELA A.4 - Valores máximos obtidos no experimento da nitrato-redução, utilizados na elaboração dos gráficos dos parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e BTEX Total.

Tempo (meses)	Benzeno (µg/L)	Benzeno (C/C ₀)	Tolueno (µg/L)	Tolueno (C/C ₀)	Etilbenzeno (µg/L)	Etilbenzeno (C/C ₀)	Xilenos (µg/L)	Xilenos (C/C ₀)	BTEX Total (µg/L)	BTEX Total (C/C ₀)
1,1	6,6	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	6,6	0,00
4,1	3428	0,25	3871	0,18	367	0,22	1383	0,14	9047	0,19
5,5	3505	0,26	4452	0,21	1135	0,67	1441	0,15	10533	0,23
9,4	6088	0,44	7932	0,37	444	0,26	2583	0,27	16617	0,36
13,1	7382	0,54	9473	0,44	760	0,45	3599	0,37	21214	0,45
16,5	10134	0,74	15096	0,70	1064	0,63	5342	0,55	30877	0,66
20,5	5932	0,43	7261	0,34	591	0,35	2593	0,27	16146	0,35
24,8	8706	0,64	12008	0,56	860	0,51	3649	0,38	25223	0,54
31,6	4987	0,36	10654	0,49	1096	0,64	4702	0,48	21439	0,46
37,8	766	0,06	152	0,01	278	0,16	1473	0,15	2669	0,06
45,6	522	0,04	909	0,04	207	0,12	1040	0,11	2541	0,05
51,1	365	0,03	83,5	0,00	118	0,07	677	0,07	1243	0,03

TABELA A.5 - Valores máximos obtidos no experimento da sulfato-redução, utilizados na elaboração dos gráficos dos parâmetros etanol, oxigênio dissolvido, ferro (II), sulfato, acetato, nitrato, metano e potencial de oxidação-redução (POR).

Tempo (meses)	Etanol (mg/L)	OD (mg/L)	Fe (II) (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Acetato (mg/L)	Nitrato (mg/L)	Metano (mg/L)	POR (mV)
2,3	0	4,3	0,0	54,9	0,0	24,2	0,0	167
3,5	0,0	4,3	0,2	48,0	2,3	31,4	0	184
5,5	1982	2,7	0,2	36,3	0,4	38,3	0	193
9,2	3003	0,5	35,4	71,4	130,2	22,6	0	-24
11,9	4237	1,8	8,2	5,6	1,1	60,7	0	27

TABELA A.6 - Valores máximos obtidos no experimento da sulfato-redução, utilizados na elaboração dos gráficos dos parâmetros benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e BTEX Total.

Tempo (meses)	Benzeno ($\mu\text{g/L}$)	Benzeno (C/C ₀)	Tolueno ($\mu\text{g/L}$)	Tolueno (C/C ₀)	Etilbenzeno ($\mu\text{g/L}$)	Etilbenzeno (C/C ₀)	Xilenos ($\mu\text{g/L}$)	Xilenos (C/C ₀)	BTEX Total ($\mu\text{g/L}$)	BTEX Total (C/C ₀)
2,3	52	0,00	36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	88	0,00
3,5	692	0,04	544	0,03	94	0,07	405	0,05	1732	0,04
5,5	2854	0,17	21849	1,29	272	0,22	6123	0,81	7493	0,17
6,6	16514	0,97	16253	0,96	1060	0,87	3885	0,52	37712	0,88
9,2	15708	0,92	21893	1,29	1067	0,88	10170	1,35	20771	0,48
11,9	12244	0,72	19368	1,14	1089	0,89	6189	0,82	39466	0,92