## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

Ana Cláudia Schneider

## REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS APÓS BIORREMEDIAÇÃO DE GASOLINA COM ETANOL

Florianópolis Dezembro/2010



## ANA CLÁUDIA SCHNEIDER

## REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS APÓS BIORREMEDIAÇÃO DE GASOLINA COM ETANOL

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCCII.

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis Dezembro/2010

## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

## REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS APÓS BIORREMEDIAÇÃO DE GASOLINA COM ETANOL

### ANA CLÁUDIA SCHNEIDER

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCCII.

### Banca Examinadora:

Prof. Menry Xavier Corseuil, Dr.

(Orientador)

Profa. Alexandra Rodrigues Finotti, Dra.

(Membro da Banca)

Prof. Paulo Belli Filho, Dr. (Membro da Banca)

Florianópolis Dezembro/2010

A Deus, por me fazer continuar e à minha família, por estar sempre lá.

### **AGRADECIMENTOS**

À Petrobras e CNPq, pelo financiamento desta e demais pesquisas realizadas nesses mais de três anos no REMAS.

Ao professor Henry, pela orientação deste trabalho e pelo apoio nesses mais de três anos de pesquisa.

Ao professor Dr. Paulo Belli Filho e à professora Dra. Alexandra Rodrigues Finotti, por aceitarem fazer parte da minha banca.

A toda equipe do REMAS: Cris Nunes e Marilda, por me orientarem e ajudarem sempre que precisei; Alexandre, pela ajuda e amizade em vários idiomas; Daniele, por estar sempre solícita e ajudar com toda burocracia; Carlos, por mostrar sempre o lado polêmico das coisas; e a toda equipe de campo, laboratório, mestrandos e doutorandos por fazerem do REMAS uma verdadeira família.

Ao professor José Carlos e seu filho Alexandre, por me deixarem participar da construção de poços e serem sempre solícitos nas horas em que mais precisei.

À minha cunhada Ana Carina, pelas conversas, pelo apoio e por me acolher junto à família.

Aos meus amigos Pablo, Andreza, Rodrigo, Camile, Sato, Tetsuo, pelos anos de amizade e por tornarem a engenharia mais fácil de levar.

À minha família: meu pai (Divo), Carlos, Ana, Bárbara, Márcio, Soraia e Pedrinho por me convencerem a vir para Florianópolis e por me acolherem novamente depois de tanto tempo longe.

Ao amigo Mário do Rosário, pela ajuda sempre que necessária e por tornar este trabalho possível.

Aos meus professores: Sebastião (Economia e Gestão), Henrique (Controle de poluição atmosférica e Tópicos especiais no controle de poluição atmosférica), Daniel (Planejamento dos recursos hídricos), Maurício (Tratamento de água), Cátia (Avaliação de impacto ambiental), Carlos (Parasitologia), Pompêo (drenagem urbana e TCC I), Armando (Resíduos sólidos), Henry (Controle e poluição das águas), Masato (Geologia e Hidrologia), Péricles (Hidráulica I e Obras hidráulicas), Cláudia (Geoprocessamento), Ramon (Sistema de água de abastecimento e Instalações hidráulico prediais), Rubens (Cálculo A e B), Jorge (Física I e Experimental II), Maduro (Teórica B), por fazerem me apaixonar ainda mais pelo meu curso e por dividirem toda experiência que possuem com seus alunos.

No meio de toda dificuldade, existe sempre uma oportunidade. (Albert Einstein)

### **RESUMO**

Diversos estudos apontam a eficácia da injeção de nitrato na recuperação de aquíferos contaminados por gasolina comercial brasileira. O papel do nitrato é acelerar a biodegradação dos compostos tóxicos (BTEX) e do etanol, constituintes da gasolina brasileira. Apesar dos beneficios do nitrato na biodegradação, parte do nitrato injetado pode não entrar em contato com o substrato orgânico em função de diversos fatores (heterogeneidade do aquífero, excesso de nitrato injetado, etc.) e se tornar um contaminante da água subterrânea. Neste sentido, este trabalho avaliou uma tecnologia de baixo custo para o tratamento do nitrato dissolvido na água subterrânea, remanescente do processo de biorremediação. A tecnologia estudada tomou como base a desnitrificação biológica com injeções de um substrato orgânico (melado) para redução de nitrato. O estudo foi conduzido em escala de campo, na Fazenda Experimental Ressacada, onde são realizados estudos sobre biorremediação de derramamentos de hidrocarbonetos de petróleo e biocombustíveis. Os resultados demonstraram que, em menos de 20 dias, as concentrações de nitrato presentes na área experimental foram reduzidas em 80%, abaixo do limite do padrão de potabilidade. Concluiu-se que a utilização do melado pode minimizar os riscos da aplicação da tecnologia de injeção de nitrato, facilitando o licenciamento ambiental do projeto e da execução da biorremediação.

Palavras-chave: nitrato, desnitrificação, sacarose.

### **ABSTRACT**

Several studies indicate the effectiveness of nitrate injection on the recovery of aquifers contaminated by Brazilian gasohol. The role of nitrate is to accelerate the biodegradation of toxic compounds (BTEX) and ethanol, Brazilian gasohol constituents. Despite the benefits of nitrate on biodegradation part of it can't come into contact with the organic substrate depending on various factors (heterogeneity of the aguifer, excess nitrate injected, etc.), and become a contaminant of groundwater. Thus, this study evaluated a low-cost technology for the treatment of dissolved nitrate remaining in the process bioremediation. The technology studied was based on the biological denitrification with injections of an organic substrate (molasses) to nitrate reduction. The study was conducted at field scale, at the Ressacada Experimental Farm, which are conducted studies on bioremediation petroleum hydrocarbons and biofuels spills. The results showed that in less than 20 days, concentrations of nitrate present in the trial were reduced by 80%, below the limit of potability standards. It was concluded that the use of molasses can minimize the risks of applying nitrate injection technology, facilitating the environmental licensing of the project and implementation of bioremediation.

Key words: nitrate, denitrification, sucrose.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo do nitrogênio.	29
Figura 2 - Caminhos predominantes de remoção de nitrato	32
Figura 3 - Localização do experimento (nitrato)	35
Figura 4 - Esquema dos poços de monitoramento e injeção da	solução
de melado.	35
Figura 5 - Esquema dos poços multinível.	36
Figura 6 - Detalhe do tubo de coleta da água subterrânea	36
Figura 7 - Massa de nitrato em função do tempo até 38 mese	s após o
derramamento de gasolina	38
Figura 8 - Injeção da solução de melado.	40
Figura 9 - Profundidades de influência.	
Figura 10 – Concentração de nitrato na primeira seção de poços:	44
Figura 11 – Concentração de nitrato segunda seção de poços:	45
Figura 12 - Valores de k em função da concentração de nitrato	48
Figura 13 - Gráfico da distribuição espacial da concentração de	e acetato
19 dias após a injeção de melado.	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das Coletas 2 e 4 do PM46, nível 4,8m	. 45
Tabela 2 - Concentração de nitrato (mg/L) nos pontos de injeção	
Tabela 3 - Valores de k (mg/L.d) para cada ponto de amostragem	. 47
Tabela 4 - % de remoção de nitrato em quatro dias.	. 48

### ABREVIATURAS E SIGLAS

REMAS Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas. BTEX benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e

p-xileno.

CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

Tecnológico

PM Poço de monitoramento ANA Agência Nacional de Águas

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e

Biocombustíveis

EPA Environmental Protection Agency

CDC Center for Desease Control and Prevention CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

MS Ministério da Saúde

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

SNIS Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

EEA European Environment Agency DQO Demanda Química de Oxigênio

LIMA Laboratório Integrado de Meio Ambiente

EUA Estados Unidos da América

IA Iowa

RMSE Root Mean Square Error

## SUMÁRIO

1.	Introdução	25
2.	Objetivos	27
2.1.	Objetivo geral	27
2.2.	Objetivos específicos	27
3.	Fundamentação teórica	28
3.1.	O processo de biorremediação	28
3.2.	Contaminação de aquíferos por nitrato	28
3.3.	A remoção de nitrato de águas subterrâneas	30
3.4.	Evidências da remediação do nitrato	33
4.	Materiais e métodos	34
4.1.	Localização da área de estudo	34
4.2.	Campanhas de monitoramento	37
4.3.	Preparo da solução de melado	38
4.4.	Injeção do melado	39
4.5.	Análises	40
4.6.	Confecção das plumas de contaminação	41
4.7.	Cálculo de massa	41
5.	Resultados e discussões	
5.1.	Injeção em toda a área de análise	43
5.2.	Injeção pontual	46
6.	Conclusões	49
7.	Referências	50
8.	Apêndice A – Plumas de nitrato	56
9.	Apêndice B – Plumas de BTEX	58
10.	Apêndice C – Características da área experimental	
11.	Apêndice D – Dados das coletas 1 A 6	62
12.	Apêndice E – Concentração de acetato	76
13.	Apêndice F – Determinação dos coeficientes de degradação (k)	78
14.	Anexo A – Ordem de preferência dos receptores de elétrons	84

## 1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas têm sido apropriadas pelos setores econômicos dominantes e, apesar de existirem normas que verificam o padrão de potabilidade para as águas subterrâneas, pode-se dizer que elas encontram-se desprotegidas, no âmbito legal e institucional. A falta de fiscalização e controle, poços mal construídos ou abandonados, sem medidas de proteção são os principais fatores de poluição da água subterrânea no meio urbano, já no meio rural a principal fonte poluidora é o uso intensivo e desordenado de insumos químicos (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2006).

Há uma grande dependência da sociedade em relação ao petróleo, pois é a principal matriz energética em uso atualmente. Segundo o anuário estatístico da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2010), houve comercialização de mais de 25 milhões de m³ de gasolina C no ano de 2008. Devido ao grande consumo, há uma preocupação com os possíveis incidentes que podem ocorrer na produção, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados. A gasolina comercial brasileira é uma mistura de 75% de gasolina e 25% de etanol (Resolução nº 37, de 27 de junho de 2007, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), com o intuito de reduzir a poluição atmosférica e reduzir o consumo de petróleo.

Apesar de todos os benefícios do etanol no controle da poluição atmosférica, em contaminações subsuperficiais, a presença do etanol em derramamentos acidentais de gasolina pode influenciar significativamente o transporte e a transformação de hidrocarbonetos de petróleo em águas subterrâneas. Desde 1994, a Petrobras vem desenvolvendo estudos pioneiros relacionados com a problemática da contaminação de solos e águas subterrâneas por derivados de petróleo e a interferência do etanol em derramamentos subsuperficiais de gasolina. Estes estudos têm demonstrado que, em concentrações aquosas superiores a 10%, o etanol pode atuar como um cossolvente, aumentando de forma logarítmica a concentração do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) na água subterrânea, com risco potencial à saúde humana (POWERS et al., 2001 e CORSEUIL et al., 2004). A utilização do etanol como substrato preferencial pela comunidade bacteriana reduz a disponibilidade de receptores de elétrons e pode retardar a biodegradação dos compostos BTEX, aumentando o comprimento da pluma de contaminação (MACKAY et al., 2006 e CORSEUIL et al., 2000). Mais recentemente, a continuidade dos estudos de campo indicou que o etanol pode resultar também em um efeito positivo sobre o transporte e transformação dos BTEX no aquífero. Schneider et al. (2005) e Nunes e Corseuil (2005) observaram que a elevada biomassa remanescente da completa biodegradação do etanol passou a utilizar os BTEX como substrato principal, o que resultou no aumento da cinética de biodegradação destes contaminantes em até duas ordens de grandeza.

Considerando significativa influência do a etanol contaminações subsuperficiais, o sucesso da recuperação de águas subterrâneas contaminadas por derramamentos de gasolina com etanol está diretamente associado a uma rápida remoção do etanol, permitindo reduzir os efeitos negativos do etanol, maximizando os efeitos positivos (COSTA, 2008). Sabendo que o fator limitante para a biodegradação do etanol é a ausência de nutrientes, a utilização da biorremediação por injeção de nitrato é uma tecnologia eficaz (COSTA, 2008). Além disso, esta tecnologia já vem sendo utilizada há mais de duas décadas nos Estados Unidos, demonstrando bons resultados na recuperação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo (HUTCHINS et al., 1998; CUNNINGHAM et al., 2000; SCHREIBER & BAHR, 2002). A remediação por meio da bioestimulação *in situ*, que utiliza nitrato como receptor de elétrons, foi aplicada em estudos que visavam acelerar a biodegradação dos compostos BTEX em condições anaeróbias (HUTCHINS et al., 1998; CUNNINGHAM et al., 2000; SCHREIBER & BAHR, 2002). Estes estudos indicam que o nitrato pode atuar como receptor de elétrons, resultando na degradação anaeróbia dos compostos orgânicos via o processo de desnitrificação.

Apesar das vantagens da utilização do nitrato como receptor de elétrons e nutrientes no processo de biorremediação, a determinação da taxa de aplicação de nitrato de projeto muitas vezes não corresponde adequadamente às condições de campo e pontos de aplicação mais adequados para equilibrar a massa total de nitrato injetada com a massa de substrato orgânico disponível para o processo de desnitrificação. Desta forma, concentrações de nitrato acima do permitido pela legislação brasileira poderão sair da área de biorremediação, caso parte da massa injetada não entre em contato direto com os substratos orgânicos ou esteja presente em quantidade superior ao necessário para a reação. Altas concentrações de nitrato na água podem ser tóxicas para animais e crianças, pois o nitrato reduz a capacidade de transporte de oxigênio do sangue (EPA, 2008), fenômeno conhecido como metemoglobinemia. A ingestão de água com altas concentrações de nitrato também podem levar a abortos (CDC, 2005) e até mesmo câncer

(GRINSVEN et al., 2006). A Resolução CONAMA nº. 396, de abril de 2008, prevê que a máxima concentração permitida de nitrato, para consumo humano, em águas subterrâneas, é de 10mgN/L, ou seja, 44mgNO<sub>3</sub>-/L. A portaria 518 do MS também prevê este valor para potabilidade. De acordo com a resolução CONAMA nº. 420, de dezembro de 2009, em áreas com concentração de nitrato na água subterrânea acima de 10mgN/L deve ser realizado o diagnóstico ambiental, etapa que inclui investigação detalhada e avaliação de risco, às expensas do responsável, segundo as normas técnicas ou procedimentos vigentes.

Para viabilizar a aplicação desta técnica de biorremediação por injeção de nitrato, vê-se necessário uma forma de remover o nitrato remanescente da água subterrânea. Para isso, deve-se escolher um substrato que possua baixo custo, com elevada eficiência e que não seja tóxico de acordo com os padrões de potabilidade da água subterrânea, conforme a legislação brasileira.

Neste trabalho foi utilizado o melado como substrato orgânico para a remoção do nitrato da água subterrânea, em condições anóxicas, em experimento com escala real, na Fazenda da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), dando continuidade ao experimento de biorremediação de gasolina com etanol através da injeção de nitrato, financiado pela Petrobras.

### 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar a remoção de nitrato da água subterrânea pelo processo de desnitrificação, utilizando melado como substrato orgânico como auxiliar da utilização da tecnologia de biorremediação de gasolina com etanol através da injeção de nitrato.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a eficiência de remoção de nitrato da água subterrânea em resposta à injeção do substrato orgânico;
- Verificar se a remoção de nitrato da água subterrânea através da injeção de melado é uma tecnologia de baixo custo, tornando viável a tecnologia de biorremediação de gasolina com etanol através da injeção de nitrato.

## 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 3.1. O PROCESSO DE BIORREMEDIAÇÃO

Existem diversas maneiras de remediar águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos de petróleo, dentre elas, há o processo de biorremediação. Ela consiste em um processo de intervenção que visa acelerar a degradação dos contaminantes em atenuação processo natural monitorada. relação de biorremediação in situ injeta-se uma substância no aquífero com o objetivo de aumentar o crescimento microbiano que degradará os compostos de interesse. Para que ocorra essa degradação é necessário que haia disponibilidade de receptores de elétrons e nutrientes para os microorganismos. O processo de degradação dos compostos orgânicos de interesse ocorre por respiração dos microorganismos, em que o composto degradado atua como substrato, sendo simultaneamente o receptor de elétrons será reduzido (CHAPELLE, 2001). Os receptores de elétrons são escolhidos preferencialmente pelos microorganismos, obedecendo à seguinte ordem termodinâmica: O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Mn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>2</sub> (CHRISTENSEN, 2000), como pode ser observado através da energia livre de Gibbs (Anexo A). Sendo assim, em um processo de biorremediação, após esgotar o oxigênio disponível na água subterrânea, o receptor de elétrons mais favorável é o nitrato.

Costa (2008) realizou um experimento de biorremediação com injeção de nitrato em uma área contaminada com gasolina comercial brasileira (24% de etanol e 76% de gasolina), obtendo resultados satisfatórios de degradação dos compostos BTEX presentes na água subterrânea em relação à atenuação natural monitorada. Entretanto, há necessidade de que haja um controle do nitrato à jusante do processo, para que torne esta tecnologia viável.

## 3.2. CONTAMINAÇÃO DE AQUÍFEROS POR NITRATO

De acordo com o diagnóstico dos serviços de água e esgoto de 2008 (SNIS, 2010), o índice de tratamento dos esgotos gerado para o Brasil é de 35%, já a coleta de esgoto está em torno de 43%. O censo do IBGE de 2000 mostra que 16% da população brasileira possuem abastecimento de água por fontes de água subterrânea. Devido ao aumento da demanda de água pela população, à contaminação das águas superficiais e à ocupação de áreas desprovidas de abastecimento com águas superficiais (como o semi-árido) há um aumento da utilização de

águas subterrâneas para o abastecimento, gerando uma crescente preocupação com sua contaminação.

A contaminação das águas subterrâneas por nitrato pode ocorrer por diversas fontes, as quais podem ser melhor entendidas através do ciclo do nitrogênio (Figura 1). A falta de saneamento básico, em diversas regiões do país, e a utilização de fertilizantes na agricultura são importantes fatores que contribuem para a contaminação dos aquíferos por nitrato.

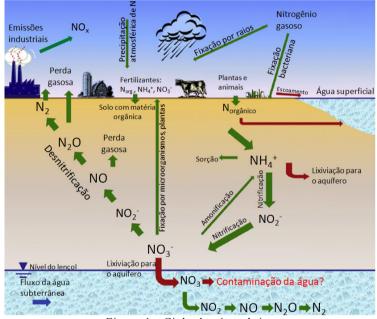


Figura 1 - Ciclo do nitrogênio. Fonte: Adaptado de Rivett et al. (2008).

A partir da Figura 1, pode-se observar que o nitrato pode formar não apenas nitrogênio gasoso, mas também o óxido nitroso  $(N_2O)$ , um gás estufa com grande potencial de aquecimento global. Entretanto, não foi efetuado nenhum estudo de coleta de gases na área experimental, pois o nitrato presente na água subterrânea é em pequena quantidade, para que a formação deste gás cause danos. Além disso, Da Silva e Corseuil (2008) observaram que a degradação dos compostos nessa área é efetuada pela desnitrificação, devido à grande quantidade de bactérias desnitrificantes presentes no solo, levando à formação preferencial do nitrogênio gasoso  $(N_2)$ .

A contaminação da água subterrânea por nitrato é uma preocupação mundial. A EPA (Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana) limita o nitrato na água subterrânea em 10mg N-NO<sub>3</sub>/L (44mg NO<sub>3</sub>/L) e adverte que, caso haja consumo por crianças abaixo de 6 meses em concentrações acima do permitido, causa séria doença (síndrome do bebê azul), podendo levar à morte. A União Européia e a Organização Mundial de Saúde possuem padrão de potabilidade para o nitrato de 11,3mg N-NO<sub>3</sub>-/L (50mg NO<sub>3</sub>-/L) e protegem todos os aquíferos para a contaminação de nitrato, independente do uso. Além disso, impõe que todos os aquíferos estejam com boa qualidade até o ano de 2015, incluindo o padrão para nitrato. A Agência Ambiental Européia mostra uma preocupação com a contaminação dos aquíferos por nitrato (EEA, 2008), pois monitora periodicamente os aquíferos de seu território. Em 2008 foi observado que, na ilha de Malta, mais de 50% dos aquíferos possuem concentrações superiores a 50mg NO<sub>3</sub>-/L. Diversos países, como a Espanha, Portugal, Alemanha, Itália, dentre outros, possuem cerca de 30% dos aquíferos com concentrações superiores a 50mg NO<sub>3</sub>/L. A EPA possui diversos programas para a proteção dos aquíferos, dentre eles destaca-se o programa de sistemas sépticos e a proteção das fontes de água, visando minimizar a contaminação dos aquíferos pelos sistemas sépticos, uma grande fonte de contaminação por nitrato.

Maior parte dos íons nitrato possui alta solubilidade em água, pois o nitrato é um íon poliatômico, com carga pequena e raio atômico relativamente pequeno, o que lhe confere uma baixa entalpia de hidratação. O nitrato possui uma relação carga/raio reduzida e, mesmo se combinado com cátions pequenos de carga elevada, possui energia de rede baixa, o que lhe confere alta solubilidade (SILVA et al., 2004). A alta solubilidade dos nitratos faz com que ele avance com o fluxo da água subterrânea. O benefício disso é que o nitrato, em tecnologias de biorremediação, entra facilmente em contato com os compostos a serem remediados, atuando como receptor de elétrons. A desvantagem é que o nitrato excedente do processo avança com o fluxo da água subterrânea, formando plumas de contaminação por nitrato a jusante do processo de biorremediação.

# 3.3. A REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

A remoção de nitrato da água subterrânea ocorre naturalmente pelo processo de desnitrificação, conforme apresentado na Figura 1. São

conhecidos mais de 40 gêneros de bactérias que fazem a desnitrificação, em que a respiração é dada pela completa oxidação de um substrato orgânico a gás carbônico ( $CO_2$ ) e água (LENGELER et al., 1999), como mostram as reações abaixo:

$$C_6H_{12}O_6 + 8NO_2^- + 8H^+ \rightarrow 6CO_2 + 4N_2 + 10H_2O$$
 Equação 1  $\Delta G^{\circ}$  = -3.144 kJ/mol de glicose

$$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- + 24H^+ \rightarrow 30CO_2 + N_2 + 42H_2O \qquad \qquad Equação~2 \\ \Delta G^{\circ \prime} = -2.657~kJ/mol~de~glicose$$

Devido ao crescente problema de contaminação de aquíferos por nitrato, existem diversos estudos sobre a remoção de nitrato em águas subterrâneas utilizando métodos *in situ*. Rivett et al. (2008) fez um estudo sobre a atenuação natural do nitrato através do processo de desnitrificação, salientando que contaminações destes aquíferos por compostos orgânicos podem auxiliar na redução das concentrações de nitrato. Eles abordam também a influência de diversos fatores neste processo, como a disponibilidade de nutrientes (para o crescimento dos microorganismos), pH (faixa ideal entre 5,5 e 8,0), temperatura (temperatura ótima na faixa de 25°C a 35°C), salinidade (altos valores de salinidade podem inibir a desnitrificação), substâncias inibidoras (metais pesados podem atuar como inibidores) e tamanho dos poros do solo (a relação superficie/volume deve ser elevada para que possa haver o crescimento microbiano).

Twomey et al. (2010) faz um alerta para a contaminação de aquíferos por nitrato devido à utilização de biocombustíveis nos Estados Unidos. A produção de biocombustíveis (especialmente o etanol) ocupa uma grande área de plantação, que utiliza nitrato como fertilizante. O nitrato, devido a sua alta solubilidade em água, é carreado aos corpos d'água e aquíferos, fugindo facilmente dos padrões de potabilidade. O estudo foca no número de pessoas afetadas pela contaminação da água por nitrato e o custo para seu tratamento (em kWh), em relação ao benefício do biocombustível.

Burgin e Hamilton (2007) avaliam o processo de remoção de nitrato na água não apenas pela desnitrificação, mas também pelo processo fermentativo. Dependendo dos receptores de elétrons e microorganismos presentes no solo, bem como a proporção entre carbono e nitrogênio, podem ocorrer diferentes processos, como mostra a Figura 2.

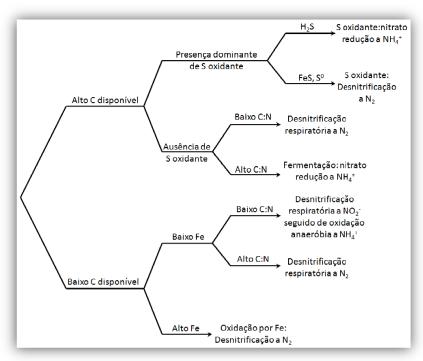


Figura 2 - Caminhos predominantes de remoção de nitrato. Fonte: Adaptado de Burgin e Hamilton (2007).

Carrol et al. (2009) fizeram diversos experimentos em microcosmos para avaliar os diversos métodos de remoção de nitrato em águas subterrâneas, a partir de um aquífero contaminado no Estados Unidos. O estudo comparou a atenuação natural monitorada com a biorremediação pela injeção de etanol e também metanol. Eles observaram que a desnitrificação foi o processo predominante na remoção do nitrato em todas as condições estudadas.

Roy et al. (2010) estudaram a relação entre C:N na remoção de nitrogênio em águas contaminadas por resíduos de camarão (que possuem altas concentrações de nitrato, nitrito e amônia) em um reator sequencial em batelada. Eles observaram que é importante que haja uma etapa aeróbia, para a conversão da amônia em nitrato. Foi constatado também experimentalmente que o nitrito e nitrato não se degradaram enquanto não houver a adição de uma fonte de carbono (adicionado por melado, na forma 1% v/v). A maior eficiência no processo de

desnitrificação foi observada quando se obteve uma relação de 10:1 na relação C:N no reator (pela adição de melado).

Ueda et al. (2006) utilizaram os resíduos de uma indústria de açúcar na remoção de nitrato da água subterrânea, na ilha de Myako (Japão). Eles utilizaram melado e bagaço de cana em uma coluna, com a inoculação de bactérias desnitrificantes presentes no solo do aquífero. A melhor relação C:N encontrada, neste caso, foi 2:1, pois quando há uma grande relação entre carbono e nitrogênio gera grande quantidade de matéria orgânica refratária (incluindo cor), fazendo-se necessária a inclusão de mais uma etapa no tratamento do efluente em relação a uma proporção menor.

Quan et al. (2005) compararam a remoção de nitrato, em um reator sequencial em batelada, através da injeção de melado com a injeção de metanol. Foi observado que a remoção de nitrato através da desnitrificação com melado como fonte de carbono em meio acidificado (em pH 3,6) foi mais eficiente que a utilização de metanol no processo de remediação, além de mais econômica. A acidificação foi efetuada para que se obtivesse melado hidrolisado, com maior quantidade de açúcar reduzido. A escolha do pH foi baseada em diversos experimentos, em diferentes pHs, sendo adotado o que dispusesse maior quantidade de açúcar hidrolisado por grama de melado. Mesmo com a adição de ácido sulfúrico ao melado, este processo é mais econômico que a utilização de metanol para a remoção de nitrato da água.

## 3.4. EVIDÊNCIAS DA REMEDIAÇÃO DO NITRATO

Há diversos caminhos para a remoção de nitrato de águas subterrâneas, como mencionado no capítulo 3.3, dependendo dos microorganismos presentes, receptores de elétrons e carbono disponíveis. A desnitrificação é o principal processo de remoção de nitrato em águas subterrâneas, entretanto há duas maneiras que o nitrato pode ser removido: via processo assimilativo, em que o nitrato é incorporado à célula, ou via processo dissimilativo, através da desnitrificação produzindo N<sub>2</sub> como subproduto da oxidação da matéria orgânica (BURGIN E HAMILTON, 2007). Na assimilação do nitrogênio (processo fermentativo), o nitrato é convertido em amônio, o qual é incorporado à célula (pois seu estado de oxidação é o mesmo do nitrogênio celular, igual a -3), em que o nitrato é utilizado como nutriente (RITTMANN e MCCARTY, 2001). A desnitrificação, processo respiratório dissimilativo que utiliza o nitrato como receptor de elétrons, ocorre em duas etapas (como mostrado pelas Equações 1 e 2),

através da atuação da enzima nitrato redutase, a qual é inibida pela presença de oxigênio molecular, motivo pelo qual estes organismos são anaeróbios facultativos (CHAPELLE, 2001). Em condições anaeróbias, caso ocorra o consumo total de nitrato, havendo matéria orgânica disponível, outros receptores de elétrons poderão ser utilizados.

A evidência imediata da remoção de nitrato do aquífero é a própria redução de sua concentração monitorada por meio de análises da água. Entretanto, em campo, isso nem sempre pode ser representativo. pois a variação da concentração depende do número de pontos analisados, da distribuição destes pontos, da heterogeneidade do aquífero e de processos físicos, como a diluição e dispersão. O monitoramento do nitrito pode ser interessante, pois a formação de nitrito é uma etapa da desnitrificação. Havendo condições favoráveis, os receptores de elétrons serão reduzidos, como mostra o Anexo A. Burgin e Hamilton (2007) afirmam que a remoção de nitrato pode ocorrer em presenca de ferro (Fe<sup>2+</sup> convertido a Fe<sup>3+</sup>) e enxofre (S<sup>0</sup> ou S<sup>2-</sup> convertidos a sulfato), portanto, o aumento da concentração destes produtos são evidências da remoção de nitrato da água subterrânea. Com a remoção do nitrato será esperada uma diminuição do potencial de oxirredução. Caso o processo ocorra por desnitrificação, de acordo com a Equação 3, será esperado aumento do pH. Espera-se também que ocorra aumento da biomassa, devido à reprodução dos microorganismos pela presenca de nutrientes e receptores de elétrons.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

## 4.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na Fazenda da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina, em Florianópolis, SC (Figura 3). Foi utilizado um estudo prévio de campo em escala real, efetuado por Costa (2008), de biorremediação de gasolina com etanol com injeção de nitrato, pois havia altas concentrações de nitrato à jusante da biorremediação, mostrando-se uma condição ideal para a realização deste experimento.



Figura 3 - Localização do experimento (nitrato). Fonte: Adaptado de Google Maps (2010).

A área de estudo é composta por 63 poços multinível, com cinco níveis de monitoramento (nas profundidades 2,3m, 2,8m, 3,8m, 4,8m e 5,8m), como mostram as Figura 4 e 5. A área total do experimento é de 840m² (20m de largura por 42m de comprimento).

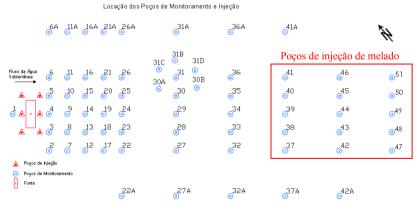


Figura 4 - Esquema dos poços de monitoramento e injeção da solução de melado.

No experimento realizado por Costa (2008) não existiam os poços da última linha (PM47 ao PM51 – Figura 4), pois foram instalados posteriormente, para garantir que o nitrato remanescente do processo de biorremediação permanecesse na área monitorada. A Figura 5 mostra um esquema dos poços multinível.

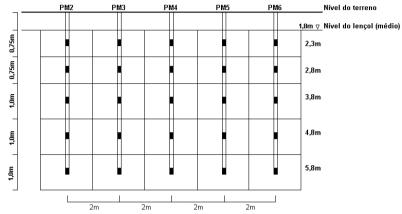


Figura 5 - Esquema dos poços multinível.

Cada poço é constituído por um cano de PVC (para suporte), em que cada nível é constituído por uma mangueira presa ao tubo de PVC no comprimento do nível desejado (Figura 6), com uma malha metálica de aço inoxidável no ponto de coleta.



Figura 6 - Detalhe do tubo de coleta da água subterrânea.

A análise das características do solo e velocidade da água subterrânea foi determinada por Costa (2008) e os dados encontram-se no Apêndice C.

#### 4.2. CAMPANHAS DE MONITORAMENTO

A água subterrânea foi coletada com bomba peristáltica (da marca *Millipore*, tipo *Easy Load*), com variador de velocidade. Foram utilizadas mangueiras do tipo *Masterflex*® *Tygon* para cada poço de monitoramento, pois não ocorrem reações entre a mangueira e amostra.

Ao todo, foram realizadas 5 campanhas de coleta para este experimento, conforme descrito abaixo:

- Coleta 1: efetuada em fevereiro de 2008, em toda a área experimental, em todos os níveis de monitoramento, visando à continuidade do experimento de Costa (2008), em que os dados foram utilizados para a escolha dos pontos de injeção do melado (onde não havia compostos BTEX a serem degradados, mas havia nitrato remanescente).
- Coleta 2: efetuada em abril de 2008, imediatamente antes da injeção de melado, em que foram analisados somente os ânions dos poços de injeção, com o objetivo de verificar a concentração de nitrato imediatamente antes da injeção de melado. Estão inclusos nesta coleta os dados da coleta do branco da nova linha de poços (PM47 ao PM51), pois foi efetuada logo em seguida.
- Coleta 3: efetuada em abril de 2008, quatro dias após a injeção de melado, apenas dos poços PM39 e PM44 (poços centrais), no nível 4,8m, visando verificar indícios da ocorrência da remoção de nitrato.
- Coleta 4: efetuada em maio de 2008, dezenove dias após a injeção de melado, em todos os níveis dos poços PM37 ao PM51, para verificar se ainda havia nitrato remanescente na água subterrânea.
- Coleta 5: efetuada em julho de 2008, setenta e seis dias após a injeção de melado, em todos os níveis dos poços PM37 ao PM51, com o objetivo de verificar os pontos que estavam com concentração de nitrato acima do permitido pela legislação.
- Coleta 6: efetuada em julho de 2008, 4 dias após a coleta
  5 (oitenta dias após a injeção de melado), apenas nos

poços que possuíam concentração de nitrato acima do permitido na coleta 5, com o objetivo de verificar se a injeção pontual de melado havia removido todo o nitrato naqueles pontos.

Os dados relevantes de todas as coletas encontram-se no Apêndice D.

#### 4.3. PREPARO DA SOLUÇÃO DE MELADO

A solução de melado injetada na água subterrânea para remediação do nitrato foi preparada com base na estequiometria do processo de desnitrificação da sacarose e na concentração de nitrato remanescente na água subterrânea. Costa (2008) injetou 39kg de nitrato (solução de nitrato de sódio), mas através do cálculo de massa observouse que a massa de nitrato remanescente na área era de aproximadamente 25% da massa total injetada. Esta massa remanescente não foi utilizada no processo de desnitrificação nos últimos 12 meses porque as plumas de nitrato (Apêndice A) estavam localizadas em região sem a presença de substratos orgânicos (Apêndice B).

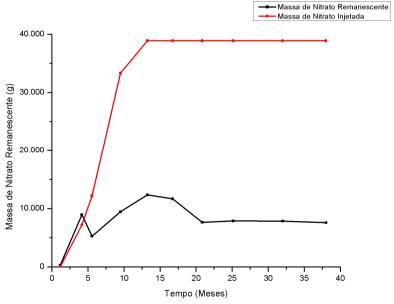


Figura 7 - Massa de nitrato em função do tempo até 38 meses após o derramamento de gasolina.

A demanda química de oxigênio (DQO) de 1g de melado foi determinada em laboratório (no LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente da UFSC), através do método colorimétrico, como sendo 1,3g. Considerando a sacarose como principal composto orgânico do melado, pode-se representar a reação de biodegradação em presença de nitrato através da seguinte equação, baseado na reação de desnitrificação utilizando a glicose como substrato orgânico (CHAPELLE, 2001), desconsiderando-se a produção de biomassa:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 9,6NO_3^- + 9,6H^+ \rightarrow 12CO_2 + 4,8N_2 + 15,8H_2O$$
 Equação 3

Assim a degradação de 1α de sacarose consome aproximadamente 1,74g de nitrato. Como havia aproximadamente 9kg de nitrato remanescente na área inteira, foram injetados 5,5kg nos poços de injeção marcados na Figura 4, levando em consideração o efeito de diluição devido a injeção e o fluxo da água subterrânea. Os 5,5kg de melado foram distribuídos igualmente entre os níveis e entre os pocos (considerando-se apenas as 2 primeiras linhas de injeção, pois a última linha de injeção estava sendo construída), ou seja, foram injetados 110g de melado por nível.

A solução de melado foi preparada com água subterrânea, coletada da mesma área, mostrada na Figura 3, mas distante da área de estudo para que não houvesse interferência do fluxo. Foram preparadas 27,5L de solução, colocando os 5,5kg de melado e completando o restante com água subterrânea, obtendo-se uma solução com concentração igual a 200g/L.

## 4.4. INJEÇÃO DO MELADO

A solução de melado foi colocada em uma pisseta (550mL por nível) preenchida completamente, para que se obtivesse um volume adequado pré-definido, e acoplada a uma bomba peristáltica (mesma bomba utilizada na coleta de água subterrânea – vide item 4.2). A Figura 8 mostra a injeção da solução de melado na água subterrânea.



Figura 8 - Injeção da solução de melado.

A solução de melado foi injetada em dois momentos:

- Nos poços PM37 ao PM46, em todos os níveis de monitoramento, imediatamente após a coleta 2;
- Nos poços que possuíam elevadas concentrações de nitrato (acima de 44mgNO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L), nos níveis em que a concentração estava elevada (PM38 3,8m, PM43 4,8m, PM44 3,8 e 5,8m, PM45 4,8m, PM46 5,8m, PM49 4,8m, PM50 4,8 e 5,8m, PM51 5,8m).

Em ambos os momentos foi utilizada a mesma solução de melado, com concentração igual a 200g/L.

#### 4.5 ANÁLISES

A coleta de amostra para análise dos ânions (acetato, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, fosfato e sulfato) foi efetuada por cromatografía iônica, com o cromatógrafo *Dionex* (modelo ICS1000 – *Ion Chromatography System*) e *Sampler* (modelo AS40 – *Automated Sampler*), equipado com detector de condutividade iônica. O método utilizado foi o *Chromatography with chemical suppression of eluent condutivity* do *Standart Methods* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992), com padrões da marca J.T.BAKER, em que as amostras foram analisadas logo após a coleta, pois o nitrato possui período de conservação curto (inferior à 48h).

As análises de ferro II e sulfeto foram efetuadas pelo método colorimétrico, com o espectrofotômetro da marca *HACH*, com os reagentes de mesma marca, tanto para a análise de ferro II, quanto para de sulfeto. O método utilizado para a análise do sulfeto foi o método colorimétrico azul de metileno e para o ferro II foi o método 1,10-fenantrolina para o ferro II, ambos do *Standard Methods* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992), com os reagentes 1 (ácido sulfúrico e oxalato de N,N-dimetil-p-fenilenodiamina) e 2 (azul de metileno), na proporção para analisar 25mL de amostra. Os reagentes utilizados para a análise de ferro II foram a 1,10-fenantrolina e bicarbonato de sódio, para um volume de 25mL de amostra.

A temperatura, pH, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial de oxirredução foram determinados no momento da coleta com uma célula de fluxo (*Flow Cell*, modelo QED – MP20, da marca *Micropurge*®).

# 4.6. CONFECÇÃO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO

As plumas de contaminação foram confeccionadas com o programa Surfer 8.0. Elas fornecem uma maneira visual de como varia a concentração do contaminante da área. As plumas são calculadas através dos dados de concentração, obtidos em coleta, de todos os poços, em todos os níveis de monitoramento. O método de interpolação utilizado é o da mínima curvatura, pois fornece uma pluma de maneira suavizada (em relação à interpolação linear), o que condiz mais com a realidade, e é o único método que extrapola os valores no cálculo. Os demais métodos trabalham apenas com os valores de máximo e mínimo extrapolação. fazer esta Para a interpolação, transformaram-se os dados de concentração em logaritmo da concentração, pois é uma maneira de normalizar os valores, reduzir a distância entre os máximos e mínimos, além de ser a maneira como é apresentada em outras referências bibliográficas (MACKAY, 2006).

## 4.7. CÁLCULO DE MASSA

O cálculo da estimativa de massa refere-se à massa do composto de interesse solubilizado em um volume pré-definido, isto é, trata-se da massa dissolvida do contaminante no aquífero. A escolha do método de interpolação depende de uma série de variáveis, como a natureza dos dados, a quantidade de valores, dentre outros. Nunes (2006) fez uma comparação entre três métodos de interpolação (regressão polinomial, inverso da distância ponderada e mínima curvatura), baseando-se no

erro médio quadrático (RMSE), e observou que o melhor método é o da mínima curvatura, pois apresenta o menor erro médio quadrático. Também foi observado um pronunciado efeito pepita no método da krigagem ordinária, impossibilitando sua utilização como método de interpolação. Segundo Cooper e Istok (1988), dados de concentração expressos em unidades de massa de soluto por unidade de volume de água do aquífero (mg/L) não representam acumulações verdadeiras e não possuem caráter aditivo. Para efetuar o cálculo de massa do contaminante no aquífero, há necessidade de converter os dados de concentração em variáveis aditivas por meio da multiplicação pela porosidade efetiva ( $\eta_e$ ) do meio, a qual representa o volume de vazios do meio poroso em estudo. Além disso, como a análise realizada foi bidimensional, as densidades volumétricas das concentrações (mg/L) foram convertidas em densidades por área do aquífero (g/m²) por meio da multiplicação pela espessura da pluma (profundidade de influência).

Por último, o cálculo da massa implica em definir uma área para a qual este cálculo deve ser efetuado. A massa é calculada através da integração apresentada na equação abaixo, utilizando-se o programa *Surfer 8.0*. Foi considerada uma superfície definida por uma região retangular estendendo-se de  $x_{min}$  a  $x_{máx}$  e  $y_{min}$  e  $y_{máx}$ :

$$Massa = \iint_{min}^{máx} f(x, y) dx dy$$
 Equação 4

Em que x e y são as coordenadas geográficas e f(x,y) é a função utilizada para a interpolação. O programa *Surfer* 8.0 realiza uma aproximação para obter as integrais unidimensionais através de algoritmos para integração numérica, dentre os quais foi escolhido o algoritmo de Simpson (WANG et al., 2005).

A profundidade de influência é determinada a partir do nível médio do lençol freático (obtidos por monitoramento) e dos níveis dos poços de monitoramento. O esquema abaixo (Figura 9) representa as profundidades de influência utilizadas para efetuar o cálculo de massa na área.

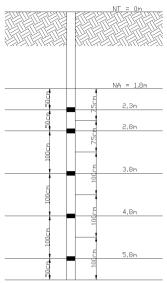


Figura 9 - Profundidades de influência.

#### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. INJEÇÃO EM TODA A ÁREA DE ANÁLISE

Em uma primeira análise, a partir das concentrações de nitrato medidas nos poços PM37 ao PM46 (indicados na Figura 4), injetou-se solução de melado em todos os poços e todos os níveis (110g por nível), inclusive nos que possuíam concentrações de nitrato inferiores ao permitido pela CONAMA 396 (44mgNO<sub>3</sub>-/L). Como foram injetados 5,5kg de melado (110g por nível), não haveria oxigênio disponível na área para que a degradação da matéria orgânica ocorresse em condições aeróbias. Na coleta efetuada 19 dias após a injeção, em todos os níveis dos poços PM37 ao PM51, observou-se que houve significativa redução das concentrações de nitrato e apenas três pontos de análise ainda estavam com concentrações de nitrato acima do permitido, dos 50 pontos amostrais (10 poços, 5 níveis por poço). Mais de 80% das amostras possuíam concentrações de nitrato inferiores a 15mg/L, bem inferior ao padrão de potabilidade.

A partir do cálculo de massa de nitrato dissolvido na água subterrânea, observou-se que houve uma redução da massa de nitrato em 70% com a injeção de melado, ou seja, foram removidos 1,2g de nitrato para cada grama de melado injetado em 19 dias. Considerando que o

preço médio do melado na área rural de Santa Catarina (no entorno da cidade de Florianópolis) é de R\$ 2,00 por quilograma de melado, o custo de material para remover 1kg de nitrato da água subterrânea é de R\$ 1,67. Comparando com o estudo de Carrol (2009), em experimento efetuado em microcosmos, utilizando 7,5mg de etanol para a remoção de 1mg de nitrato, observa-se que o custo de material para remover 1kg de nitrato é de R\$ 17,00 (considerando o litro do etanol como sendo R\$ 1,70), ou seja, dez vezes mais caro que a remoção através da injeção de melado.

As Figura 10 e 11 mostram gráficos boxplot, com mediana e percentis, das concentrações de nitrato imediatamente antes da injeção da solução de melado (coleta 2) e 19 dias após (coleta 4), nas duas últimas linhas de poços de monitoramento da área experimental (PM37 ao PM46, Figura 4). Esta análise está baseada na concentração de nitrato em 25 pontos amostrais por seção, uma vez que cada seção possui 5 poços multinível (5 níveis). Na seção PM37 - PM41, o valor da mediana da concentração de nitrato foi reduzido em 95% e, na seção PM 42 – PM46, em mais de 80%.

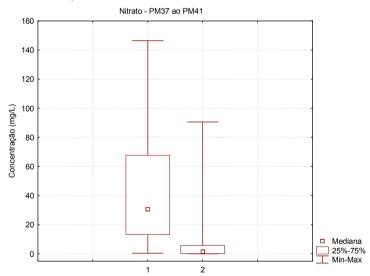


Figura 10 - Concentração de nitrato na primeira seção de poços:

- 1 imediatamente antes da injeção
- 2 19 dias após injeção de melado

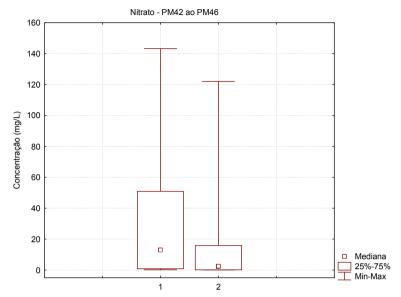


Figura 11 – Concentração de nitrato segunda seção de poços:

- 1 imediatamente antes da injeção
- 2 19 dias após injeção de melado

Os pontos que possuíam concentração de nitrato superior a 44mg/L devem-se ao fato de que mais nitrato chegou ao ponto analisado, devido ao fluxo da água subterrânea (processo advectivo) e heterogeneidade do aquífero. A remoção de nitrato com injeção de melado é um processo muito rápido e nos 19 dias de intervalo entre coletas houve tempo para que o nitrato fosse removido e mais nitrato chegasse ao ponto de coleta. As evidências de que ocorreram processos biológicos de degradação podem ser observados através dos dados de análise, como mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação das Coletas 2 e 4 do PM46, nível 4,8m.

Variáveis	Antes da injeção <sup>*</sup>	Após a injeção**
Acetato (mg/L)	0	17
Nitrato (mg/L)	45	16
Fosfato (mg/L)	0,1	2,2
Sulfato (mg/L)	0,0	3,8
pН	4,11	5,19
OD (mg/L)	3,16	1,38
ORP (mV)	+344	+23

\*Antes da injeção = Coleta 2; \*\*Após a injeção = Coleta 4.

O aumento do pH é um indício do processo de desnitrificação, bem como a redução da concentração de nitrato e a baixa concentração de oxigênio na água (pois a desnitrificação ocorre em condições anóxicas e o oxigênio é o receptor de elétrons mais favorável a ser consumido). A redução do potencial de oxirredução é indício de que está ocorrendo um processo de biorremediação, foi também observado durante a coleta grande quantidade de matéria orgânica na água. A produção de acetato ocorre devido à fermentação da sacarose, após a degradação do nitrato, em razão da presença de fonte de carbono e nutrientes disponíveis aos microorganismos. O Apêndice E mostra a concentração de acetato (em mg/L) obtidos na coleta 4, evidenciando o aparecimento de acetato nos pontos em que foi injetado melado (PM37 ao PM46) em relação aos demais poços (PM47 ao PM51).

#### 5.2. INJEÇÃO PONTUAL

Em uma segunda etapa, a partir dos dados da coleta 5, foram injetados 110g de melado (solução com concentração 200g/L) em cada ponto amostral que possuía concentração de nitrato superior ao permitido pela legislação (44mgNO<sub>3</sub>-/L). No terceiro dia após a injeção pontual do melado, foi efetuada nova coleta para verificar o processo de remoção de nitrato (coleta 6). Em todos os pontos injetados, a concentração de nitrato ficou abaixo do permitido pela legislação, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração de nitrato (mg/L) nos pontos de injeção.

Poço	Nível	Coleta 5	Coleta 6
PM38	3,8m	47	0
PM43	4,8m	55	1
PM44	3,8m	54	4
PM44	5,8m	48	1
PM45	4,8m	131	1
PM46	5,8m	52	0
PM49	4,8m	80	0
PM50	4,8m	54	0
PM50	5,8m	137	12
PM51	5,8m	71	38

A partir da Tabela 2, observa-se que a remoção de nitrato da água subterrânea através da injeção de melado é um processo rápido e eficaz,

pois deixou todos os pontos amostrais dentro do padrão previsto na CONAMA 396/2008 (44mg NO<sub>3</sub>/L) em apenas quatro dias.

Como a remoção do nitrato ocorreu em quatro dias, houve apenas duas coletas nesta etapa (uma antes e outra após a injeção de melado). Sendo assim, não foi possível efetuar um estudo detalhado da cinética de degradação do nitrato. Entretanto, será efetuada uma análise considerando apenas essas duas coletas, em que a estimativa da constante de degradação (k) é efetuada a partir da variação das concentrações no tempo, como se fosse um modelo cinético com decaimento de ordem zero (Apêndice F). Essa estimativa pode ser efetuada, pois não havia limitação no meio devido à grande disponibilidade de substrato, receptores de elétrons e microorganismos presentes da etapa anterior (McCARTY, 1972). Como a remoção de nitrato é muito rápida em relação ao fluxo da água subterrânea, pode ser modelado como se fosse um reator em batelada. Esta análise foi efetuada somente com base na concentração inicial e final de nitrato. pois não havia dados suficientes para efetuar um estudo da cinética microbiana. A Tabela 3 mostra os valores estimados de k (mg/L.d) para cada poco em que houve a injeção pontual.

Tabela 3 - Valores de k (mg/L.d) para cada ponto de amostragem.

Poço	Nível	k (mg/L.d)
PM38	3,8m	11,539
PM43	4,8m	13,590
PM44	3,8m	12,417
PM44	5,8m	11,622
PM45	4,8m	32,303
PM46	5,8m	12,882
PM49	4,8m	20,051
PM50	4,8m	13,575
PM50	5,8m	31,245

Com os valores de k obtidos, foi construído um gráfico de k em função da concentração inicial de nitrato (antes da injeção de melado), como pode ser observado na Figura 12.

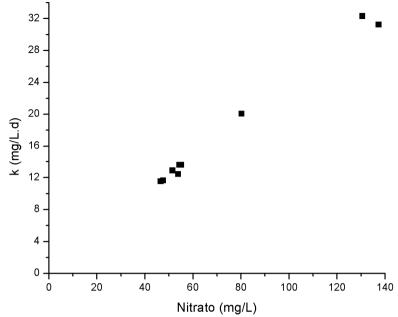


Figura 12 - Valores de k em função da concentração de nitrato.

Carrol et al. (2009) determinaram o processo de desnitrificação como sendo cinética de primeira ordem, com valores de k, em experimentos em microcosmos como sendo  $14,5 \pm 8,1$  ano<sup>-1</sup> e  $17,6 \pm 2,9$  ano<sup>-1</sup> para o metanol e etanol, respectivamente.

Fazendo uma análise da porcentagem de remoção do nitrato, observa-se que em apenas quatro dias houve remoção média de mais de 90% das concentrações de nitrato (Tabela 4).

Tabela 4 - % de remoção de nitrato em quatro dias.

Poço	Nível	% de remoção
PM38	3,8m	99,0
PM43	4,8m	98,4
PM44	3,8m	92,1
PM44	5,8m	97,6
PM45	4,8m	98,9
PM46	5,8m	100,0
PM49	4,8m	99,9
PM50	4,8m	99,9
PM50	5,8m	91,0
PM51	5,8m	46,0

#### 6. CONCLUSÕES

Este experimento mostra que é possível remover o nitrato excedente do processo de biorremediação através da injeção de um substrato orgânico como o melado. Foi observado que este processo é muito eficiente, pois remove mais de 90% da concentração de nitrato da água subterrânea em apenas quatro dias. A vantagem da utilização do melado em relação a demais substratos (metanol, etanol) é que se trata de uma tecnologia de baixo custo, com velocidade de remoção de nitrato elevada.

Através de injeções pontuais de melado, foi possível remover em todos os pontos de injeção o nitrato para concentrações inferiores ao permitido pela resolução CONAMA 396/2008, em quatro dias. A partir de dados experimentais, constatou-se que o valor da constante de degradação do nitrato é proporcional à concentração inicial de nitrato na água subterrânea. A utilização do melado pode viabilizar a tecnologia de remediação de bioestimulação com nitrato, que tem se mostrado altamente eficiente na recuperação de aquíferos contaminados por derramamento de gasolina com etanol.

Apesar da eficácia da utilização do melado, alguns cuidados devem ser tomados para evitar a injeção de substratos orgânicos em locais onde os compostos BTEX possam migrar. De forma análoga ao etanol, o melado pode ser utilizado como substrato orgânico preferencial pelos microorganismos em detrimento da biodegradação dos compostos BTEX. Isto poderia afetar negativamente a biorremediação dos hidrocarbonetos de petróleo e a recuperação da área contaminada.

Recomenda-se efetuar um estudo com a injeção contínua de melado, uma vez que a injeção de nitrato no processo de biorremediação é efetuada continuamente (no experimento em questão, por 9 meses). Recomenda-se também um estudo focando a quantidade de melado a ser injetada, pois neste experimento foram observadas evidências do processo fermentativo, que ocorre após o consumo total do nitrato, podendo ser minimizado ainda mais o custo desta tecnologia. Por fim, dependendo da quantidade de nitrato a ser removida e dos microorganismos presentes na área, recomenda-se monitorar os gases que forem produzidos, para garantir que a remoção de nitrato da água subterrânea não venha gerar gases estufa.

### 7. REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18 ed., Washington, DC, 1992.

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Org.). Ciclo hidrológico e as águas subterrâneas. Disponível em: <a href="http://www.ana.gov.br/gesta">http://www.ana.gov.br/gesta</a> oRecHidricos/InfoHidrologicas/mapasSIH/5-CicloHidroEAguaSubt.pdf Acesso em: 26 fev. 2010.

ANP. Dados relativos à venda pelas distribuidoras, dos derivados do petróleo por unidade da federação e produto no período 2000 a 2009: Anuário estatístico. Disponível em: <a href="http://www.anp.gov.br/">http://www.anp.gov.br/</a>>. Acesso em: 28 ago. 2010.

BURGIN, Amy J; HAMILTON, Stephen K. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways. **Journal Of Ecological Society Of America**: Frontiers in Ecology and the Environment, v. 2, n. 5, p.89-96, 2007.

CARROLL, Kenneth C. et al. Comparison of nitrate attenuation characterization methods at the Uranium mill tailing site in Monument Valley, Arizona. **Journal Of Hydrology**, n. 378, p.72-81, 2009.

CDC – Centers for Disease Control and Prevention. **Spontaneous Abortions Possibly Related to Ingestion of Nitrate-Contaminated Well Water – LaGrange County, Indiana, 1991-1994**. July 05, 1996 / n. 45, v. 26, p. 569-572. Acessado em: nov. 2010. Disponível em: <a href="http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00042839.htm">http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00042839.htm</a>

CHAPELLE, Francis H. **Groudwater microbiology and geochemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 477 p.

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.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas

subterrâneas e dá outras providências. Resolução n. 396, de 7 de abril de 2008. **Lex:** <a href="http://www.mma.gov.br">http://www.mma.gov.br</a>>.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009. Lex: <a href="http://www.mma.gov.br">http://www.mma.gov.br</a>.

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

CORSEUIL et al. Results of a Natural Attenuation Field Experiment for an Ethanol-Blended Gasoline Spill. **Proceedings Of The 2000 Petroleum Hydrocarbons And Organic Chemicals In Ground Water**: Prevention, Detection, And Remediation, Anaheim, California, p.24-31, 2000.

CORSEUIL et al. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, EUA, v. 38, n. 6, p.1449-1456, 2004.

COSTA, Ana Hilda Romero. **Bioestimulação com injeção de nitrato** em águas subterrâneas impactadas por derramamento de gasolina com etanol. 2008. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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

DA SILVA, M.L.B.; ALVAREZ, P.J.J. Enhanced Anaerobic Biodegradation of Benzene-Toluene-Ethylbenzene-Xylene-Ethanol Mixtures in Bioaugmented Aquifer Columns. **Applied and Environmental Microbiology**, n. 70, v. 8, p. 4720-4726, 2004.

- DA SILVA, M. L. B.; CORSEUIL, Henry Xavier. Monitoramento de áreas impactadas por derramamento de gasolina utilizando biologia molecular. **XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas ABAS**, Natal/RN, 2008.
- EEA European Environment Agency. **Present concentration of nitrate in groundwater bodies in European countries**. Acessado em: out. 2008. Disponível em: <a href="http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/present-concentration-of-nitrate-in-groundwater-bodies-in-european-countries">http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/present-concentration-of-nitrate-in-groundwater-bodies-in-european-countries</a>.
- EPA United States Environmental Protection Agency. **Nitrate**. Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/agriculture/ag101/impactnitrate.ht">http://www.epa.gov/agriculture/ag101/impactnitrate.ht</a> ml>. Acessado em: abril de 2008.
- GRINSVEN, Hans Jm Van et al. Does the evidence about health risks associated with nitrate ingestion warrant an increase of the nitrate standard for drinking water? **Environmental Health**, v. 5, n. 26, 2006.
- HUTCHINS, S.R.; MILLER, D.E. & THOMAS, A., Combined laboratory/field study on the use of nitrate for in situ bioremediation of a fuel-contaminated aquifer. **Environmental Science and Technology**, v.32, p.1832-1840, 1998.
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema IBGE de Recuperação de Dados Automática SIDRA. Acessado em: out. 2010. Disponível em: <a href="http://www.ibge.gov.br">http://www.ibge.gov.br</a>.
- LENGELER, J. W.; DREWS, G.; SCHLEGEL, H. G.. **Biology of the prokaryotes**. Stuttgart, Deutschland: Blackwell Science, 1999. 921 p.
- LITTLE, R.F., GUTIERREZ, M., JAFFE, E.S., PAU, A., HORNE, M., WILSON, W. HIV-associated non-Hodgkin lymphoma: incidence, presentation, and prognosis. **Journal of American Medical Association**, 285, 1880–1885, 2001.
- MACKAY 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**, EUA, v. 40, n., p.6123-6130, 2006.

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

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Resolução n. 37, de 27 de junho de 2007. **Lex:** http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis/loginAction.do?method=exibir Tela. Legislação federal.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilânica em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004 / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental — Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.

NUNES, C.C., CORSEUIL, H.X., A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol. **Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande, 2005.

NUNES, Cristina Cardoso. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol**. 2006. 244 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis, SC, 2006.

POWERS, Susan et al. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. **Environmental Science and Technology**, EUA, v. 1, n. 31, p.79-123, 2001.

QUAN, Zhe-xue et al. Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal. **Bioresource Technology**, n. 96, p.1690-1695, 2005.

REBOUÇAS, Aldo da C.; BRAGA, Benedito; TUNDISI, José Galizia. **Águas doces no Brasil**. 3. ed. São Paulo: Escrituras, 2006. 748 p.

RIVETT, Michael O. et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. **Water Research**, v. 42, p.4215-4232, 2008.

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

ROY, Dhiriti; HASSAN, Komi; BOOPATHY, Raj. Effect of carbon to nitrogen (C:N) ratio on nitrogen removal from shrimp production waste water using sequencing batch reactor. **Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology**, n. 37, p.1105-1110, 2010.

SCHNEIDER, M.R., CORSEUIL, H.X., SILVEIRA. Intemperismo da gasolina com etanol em sistemas subsuperficiais. **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande, 2005.

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

SILVA, L.A., MARTINS, C.R., ANDRADE, J.B. Porque todos os nitratos são solúveis? Química Nova, v. 27, n. 6, p.1016-1020, 2004.

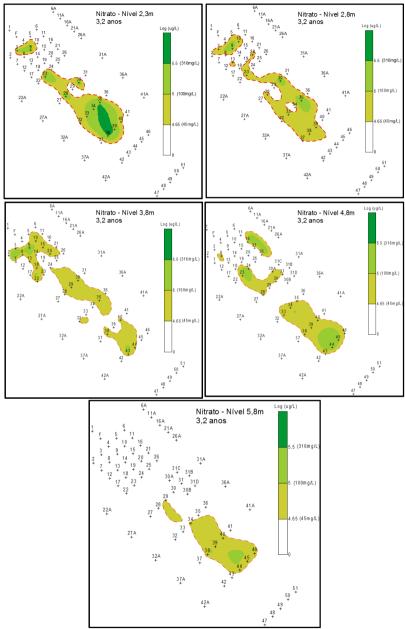
SNIS – Sistema Nacional de Informações de Saneamento. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto – 2008. Acessado em: out. 2008. Disponível em: <a href="http://www.snis.gov.br">http://www.snis.gov.br</a>>.

TWOMEY, Kelly M.; STILLWELL, Ashlynn S.; WEBBER, Michael E.. The unintended energy impacts of increased nitrate contamination from biofuels production. **Journal Of Environmental Monitoring**, v. 12, p.218-224, 2010.

UEDA, Tatsuki; SHINOGI, Yoshiyuki; YAMAOKA, Masaru. Biological nitrate removal using sugar-industry wastes. **Paddy And Water Environment**, n. 4, p.139-144, 2006.

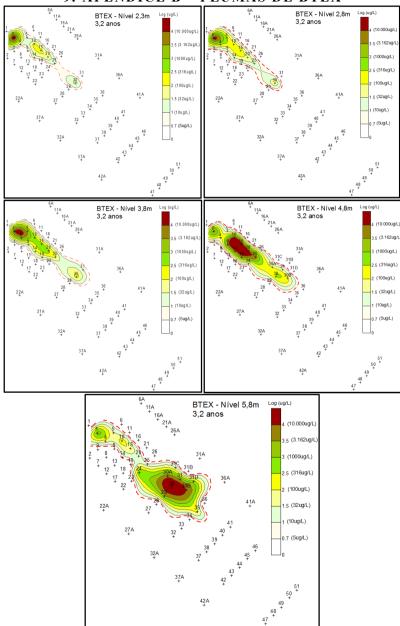
WANG, P.P., ZHENG, C. & GORELICK, S.M. A general approach to advective-dispersive transport with multirate mass transfer. **Advances in Water Resources**, v. 28, p.33-42, 2005.

# 8. APÊNDICE A - PLUMAS DE NITRATO



Fevereiro/2008 (antes da injeção de sacarose)

# 9. APÊNDICE B – PLUMAS DE BTEX



Fevereiro/2008 (antes da injeção de sacarose).

# 10. APÊNDICE C – CARACTERÍSTICAS DA ÁREA EXPERIMENTAL

Variável	Valor	Unidade
Porosidade efetiva	0,2	-
Velocidade da água	5,2 a 6,2	m/ano
Condutividade hidráulica	4,25.10 <sup>-4</sup>	cm/s
Temperatura da água	24 a 25	°C
pН	4,04 a 4,16	-
Potencial de oxirredução	+517 a +524	mV
Oxigênio dissolvido	2,3 a 5,2	mg/L
Nitrato	0,57 a 1,61	mg/L
Sulfato	2,87 a 4,44	mg/L
Sulfeto	0 a 3	μg/L
Ferro (II)	< 0,1	mg/L
Fosfato	< 0,01	mg/L
Metano	< 0,01	mg/L
Acidez	7,50 a 11,46	mgCaCO <sub>3</sub> /L
Condutividade	37 a 68	μS/cm
Solo	Predominante	mente arenoso

Fonte: Adaptado de Costa (2008).

# 11. APÊNDICE D – DADOS DAS COLETAS 1 A 6

Coleta	Poço	Níveis	T	рН	OD	ORP	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub>	Acetato	Fe II
Coleta	1 0Ç0		(°C)	•	(mg/L)	(mV)	(mg/L)	(µg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
		n = 2,3	26,95	3,80	4,75	397	3,78	0	23,59	0,00	0,01
		n = 2,8	26,51	3,89	2,11	396	1,89	4	47,84	0,30	0,02
1	PM37	n = 3,8	26,31	4,05	2,24	393	4,60	4	5,78	0,15	0,00
		n = 4,8	26,47	4,07	2,20	394	5,51	1	3,00	0,00	0,04
		n = 5,8	26,95	4,33	4,18	390	4,11	4	1,25	0,00	0,00
		n = 2,3	26,82	3,74	3,65	358	7,67	0	271,61	0,00	0,04
		n = 2,8	26,35	4,14	2,86	341	2,43	6	68,48	0,59	0,04
1	PM38	n = 3.8	26,03	3,93	1,90	343	2,04	0	59,71	0,00	0,00
		n = 4.8	26,03	3,81	1,95	346	2,26	11	61,33	0,00	0,09
		n = 5.8	26,05	3,86	1,92	344	2,31	2	70,06	0,00	0,02
		n = 2,3	27,55	3,73	4,17	358	4,16	0	242,38	0,00	0,06
		n = 2,8	27,35	4,03	1,81	346	2,76	0	84,24	0,00	0,03
1	PM39	n = 3.8	26,89	4,26	0,97	338	1,85	0	27,55	0,79	0,03
		n = 4,8	26,60	4,18	0,65	342	1,69	0	50,86	0,88	0,00
		n = 5.8	26,76	4,10	1,38	347	1,33	0	75,47	0,43	0,02
		n = 2,3	27,20	3,92	4,46	350	3,18	0	55,44	0,12	0,00
		n = 2,8	26,86	4,05	1,02	349	2,15	1	14,26	1,14	0,03
1	PM40	n = 3,8	26,58	3,88	1,36	355	2,22	0	48,05	1,63	0,00
		n = 4,8	27,38	4,01	2,05	352	2,21	5	50,25	0,61	0,01
		n = 5,8	27,73	4,21	1,23	347	1,18	6	62,51	0,00	0,03
		n = 2,3	26,98	3,84	4,42	352	2,04	5	27,05	0,35	0,01
		n = 2,8	26,44	4,01	2,93	355	2,13	4	15,91	0,82	0,02
1	PM41	n = 3,8	26,15	3,91	2,72	357	2,65	2	19,81	0,56	0,02
		n = 4,8	26,34	3,91	2,74	355	2,60	10	21,87	1,16	0,06
		n = 5,8	26,23	4,01	2,77	354	2,73	8	16,50	0,00	0,02
		n = 2,3	25,87	4,43	2,32	314	2,72	0	0,45	0,50	0,09
		n = 2,8	25,83	4,32	2,87	317	2,75	7	1,16	0,63	0,23
1	PM42	n = 3,8	25,45	4,55	0,88	321	3,39	1	3,54	0,44	0,02
		n = 4,8	25,72	4,23	3,73	327	3,82	0	5,57	0,19	0,03
		n = 5,8	25,63	4,17	0,75	320	4,35	2	3,74	0,18	0,01
		n = 2,3	26,32	4,38	1,40	326	2,57	0	0,73	2,02	0,09
		n = 2,8	25,73	4,45	0,23	340	1,74	0	1,20	0,24	0,00
1	PM43	n = 3,8	25,86	3,85	0,83	360	1,58	1	97,97	0,00	0,01
		n = 4,8	25,81	3,65	3,23	361	2,80	2	45,93	1,86	0,02
		n = 5,8	25,78	3,92	0,82	341	3,24	7	23,99	1,59	0,10

na = não analisado

			Т		OD	ORP	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> -	Acetato	Fe II
Coleta	Poço	Níveis	(°C)	pН	(mg/L)	(mV)	(mg/L)	(μg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
		n = 2,3	26,67	4,65	0,20	257	2,46	10	1,23	0,52	3,23
		n = 2,8	26,64	4,12	0,37	346	3,38	10	12,12	1,04	0,00
1	PM44	n = 3.8	26,39	4,20	0,53	350	1,37	11	55,28	0,12	0,01
		n = 4,8	26,27	3,60	3,53	357	3,13	9	161,33	0,00	0,01
		n = 5.8	26,56	3,94	0,96	350	2,86	15	62,78	0,00	0,07
		n = 2,3	26,15	4,38	0,51	329	2,41	7	0,20	0,25	0,01
		n = 2.8	26,05	4,51	0,87	316	3,86	5	4,60	0,12	0,09
1	PM45	n = 3.8	25,77	3,95	1,11	349	2,62	19	21,79	0,00	0,09
		n = 4,8	25,30	3,92	3,15	348	1,77	13	104,60	0,41	0,08
		n = 5.8	25,48	3,95	1,12	345	3,16	11	56,17	0,14	0,04
		n = 2,3	25,45	4,44	1,62	309	1,58	2	0,14	0,00	0,36
		n = 2.8	25,32	4,75	1,40	297	1,75	7	0,15	0,60	0,36
1	PM46	n = 3.8	25,06	4,20	2,23	340	2,86	10	14,53	1,40	0,05
		n = 4,8	24,94	4,11	3,16	344	2,65	2	44,99	0,13	0,02
		n = 5.8	25,04	4,21	2,20	350	2,73	3	62,73	0,00	0,02
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
1	PM47	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
1	PM48	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
1	PM49	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
1	PM50	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (μg/L)	NO <sub>3</sub> - (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
1	PM51	n = 3,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	3,28	na	8,87	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	1,53	na	30,69	0,00	na
2	PM37	n = 3.8	na	na	na	na	2,94	na	18,55	0,12	na
		n = 4.8	na	na	na	na	5,27	na	1,78	0,00	na
		n = 5,8	na	na	na	na	3,62	na	0,52	0,15	na
		n = 2,3	na	na	na	na	7,13	na	22,67	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	2,48	na	82,83	0,06	na
2	PM38	n = 3.8	na	na	na	na	2,03	na	67,71	0,36	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,30	na	63,94	0,00	na
		n = 5.8	na	na	na	na	2,18	na	74,08	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	4,74	na	104,24	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	2,57	na	146,43	0,00	na
2	PM39	n = 3.8	na	na	na	na	1,89	na	33,46	0,00	na
		n = 4.8	na	na	na	na	1,31	na	44,30	0,51	na
		n = 5.8	na	na	na	na	1,29	na	50,36	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	4,36	na	17,02	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	1,96	na	19,42	0,00	na
2	PM40	n = 3.8	na	na	na	na	2,20	na	32,39	0,00	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,04	na	117,78	0,00	na
		n = 5.8	na	na	na	na	0,97	na	77,57	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	0,76	na	0,77	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	2,12	na	7,29	0,06	na
2	PM41	n = 3.8	na	na	na	na	2,64	na	12,83	0,00	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,76	na	13,31	0,27	na
		n = 5.8	na	na	na	na	2,50	na	15,27	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,70	na	0,00	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	6,26	na	0,86	0,30	na
2	PM42	n = 3.8	na	na	na	na	2,59	na	5,45	0,00	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,45	na	12,97	0,60	na
		n = 5.8	na	na	na	na	4,22	na	5,20	0,00	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	na	na	na	na	2,00	na	1,19	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	5,70	na	0,15	0,00	na
2	PM43	n = 3,8	na	na	na	na	1,32	na	69,80	0,00	na
		n = 4,8	na	na	na	na	2,63	na	58,45	0,00	na
		n = 5.8	na	na	na	na	5,55	na	23,98	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	2,37	na	0,19	0,02	na
		n = 2,8	na	na	na	na	4,57	na	6,91	0,00	na
2	PM44	n = 3.8	na	na	na	na	2,58	na	58,12	0,21	na
		n = 4,8	na	na	na	na	1,51	na	143,19	0,00	na
		n = 5,8	na	na	na	na	2,77	na	50,84	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,27	na	0,15	0,00	na
		n = 2.8	na	na	na	na	1,50	na	1,44	0,00	na
2	PM45	n = 3.8	na	na	na	na	2,63	na	19,82	0,00	na
		n = 4,8	na	na	na	na	2,54	na	125,06	0,00	na
		n = 5,8	na	na	na	na	2,51	na	34,62	0,00	na
		n = 2,3	na	na	na	na	2,00	na	0,37	0,00	na
		n = 2,8	na	na	na	na	5,70	na	0,11	0,00	na
2	PM46	n = 3.8	na	na	na	na	1,32	na	13,47	0,00	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,63	na	35,13	0,00	na
		n = 5.8	na	na	na	na	5,55	na	64,84	0,00	na
		n = 2,3	25,49	4,28	2,75	409	na	0	na	na	0,00
		n = 2,8	25,37	4,37	3,28	398	na	0	na	na	0,00
2	PM47	n = 3.8	25,36	4,44	2,91	391	na	0	na	na	0,00
		n = 4.8	24,86	4,26	4,21	398	na	3	na	na	0,00
		n = 5.8	24,96	4,14	0,97	394	na	0	na	na	0,00
		n = 2,3	25,96	4,32	3,33	378	na	1	na	na	0,01
		n = 2,8	25,91	4,29	4,14	368	na	24	na	na	0,16
2	PM48	n = 3.8	25,43	4,32	2,18	366	na	3	na	na	0,03
		n = 4.8	25,47	4,25	3,60	364	na	6	na	na	0,02
		n = 5.8	25,89	4,33	2,13	355	na	5	na	na	0,01
	-	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	26,25	4,29	3,27	403	na	0	na	na	0,01
2	PM49	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
2   1   1   1		n = 4,8	25,91	4,20	1,45	414	na	14	na	na	0,10
		n = 5,8	26,06	4,25	1,89	410	na	10	na	na	0,06

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	26,50	4,37	2,81	394	na	3	na	na	0,01
		n = 2.8	26,00	4,35	3,17	375	na	8	na	na	0,02
2	PM50	n = 3.8	26,06	4,51	0,88	316	na	3	na	na	0,85
		n = 4.8	26,74	4,24	1,80	396	na	3	na	na	0,02
		n = 5.8	26,57	4,20	2,36	400	na	6	na	na	0,01
		n = 2,3	25,41	4,21	2,75	409	na	6	na	na	0,01
		n = 2,8	24,98	4,22	3,25	407	na	8	na	na	0,05
2	PM51	n = 3.8	24,84	4,25	3,94	400	na	14	na	na	0,11
		n = 4.8	24,66	4,29	3,84	407	na	8	na	na	0,07
		n = 5.8	24,49	4,28	0,39	403	na	8	na	na	0,06
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM37	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM38	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM39	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	25,14	4,36	0,96	0	6,87	na	30,91	8,85	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM40	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM41	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na on oli sa	na	na	na	na	na	na	na	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	pН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> - (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM42	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM43	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM44	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	24,18	4,16	1,81	55	1,07	na	117,63	2,79	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM45	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM46	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM47	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM48	n = 3,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3 PM49	n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na	
3	PM49	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM50	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
3	PM51	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	2,61	na	5,77	0,00	na
		n = 2.8	23,91	4,63	0,56	-128	0,52	na	0,65	40,91	na
4	PM37	n = 3.8	24,21	5,05	1,18	-58	1,29	na	9,67	3,15	na
		n = 4.8	24,22	4,88	0,67	-124	4,67	na	0,12	122,20	na
		n = 5.8	24,16	4,32	0,77	-96	4,63	na	0,34	94,41	na
		n = 2,3	na	na	na	na	5,56	na	5,27	0,24	na
		n = 2.8	25,80	4,44	0,68	-142	0,39	na	0,17	100,30	na
4	PM38	n = 3.8	25,02	5,32	0,40	-1147	0,51	na	10,91	7,20	na
		n = 4.8	24,37	4,46	0,40	-146	4,83	na	2,55	124,04	na
		n = 5.8	24,47	4,28	0,48	-137	4,36	na	0,19	131,71	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,34	na	1,82	7,11	na
		n = 2,8	24,43	4,57	0,60	-128	0,42	na	2,64	32,82	na
4	PM39	n = 3.8	24,69	4,41	0,41	-142	0,45	na	0,95	100,70	na
		n = 4,8	25,53	4,96	0,45	-83	0,59	na	9,13	1,91	na
		n = 5.8	25,30	4,50	0,50	-95	0,72	na	0,72	52,44	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,39	na	5,76	7,71	na
		n = 2,8	23,84	4,54	0,68	-144	0,12	na	0,76	36,38	na
4	PM40	n = 3.8	24,72	4,66	0,58	-134	0,47	na	0,05	21,91	na
		n = 4.8	24,48	5,39	0,73	-9	0,87	na	90,59	0,45	na
		n = 5.8	24,77	4,21	0,31	-93	6,00	na	18,86	116,15	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
4		n = 2.3	22,45	4,70	3,38	110	0,83	na	2,02	0,00	na
		n = 2.8	22,46	4,25	0,72	-128	0,37	na	0,07	32,38	na
	PM41	n = 3,8	23,27	4,20	0,60	-126	0,10	na	0,13	75,54	na
		n = 4,8	23,45	4,56	1,26	-66	12,01	na	1,57	87,14	na
		n = 5,8	23,66	4,38	1,46	-65	16,09	na	0,08	48,29	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,30	na	0,00	164,03	na
		n = 2.8	23,44	3,66	0,40	-50	18,49	na	0,00	1377,80	na
4	PM42	n = 3.8	23,02	4,32	0,60	-71	1,50	na	0,42	79,03	na
		n = 4,8	23,80	4,59	1,43	-27	1,40	na	6,08	30,14	na
		n = 5.8	23,94	4,40	1,96	-17	9,51	na	1,30	109,75	na
		n = 2,3	na	na	na	na	5,20	na	0,00	461,57	na
		n = 2.8	23,35	4,07	0,50	-87	3,18	na	0,07	268,97	na
4	PM43	n = 3.8	23,68	4,56	0,74	-39	1,93	na	12,95	39,27	na
		n = 4,8	23,54	4,76	1,05	-55	8,22	na	9,12	104,21	na
		n = 5,8	22,90	4,85	2,10	9	1,21	na	19,46	10,22	na
	PM44	n = 2,3	na	na	na	na	6,37	na	0,29	499,82	na
		n = 2.8	22,87	3,85	0,41	-30	14,42	na	0,06	1594,36	na
4		n = 3.8	23,72	5,11	0,52	85	2,44	na	22,04	19,49	na
		n = 4,8	22,92	4,06	1,99	131	0,94	na	122,09	0,08	na
		n = 5.8	23,49	5,15	1,32	54	0,50	na	21,64	9,02	na
	PM45	n = 2,3	na	na	na	na	0,31	na	0,13	21,68	na
		n = 2.8	23,38	3,93	0,31	-100	7,79	na	0,00	659,83	na
4		n = 3.8	23,35	5,04	0,41	-31	3,64	na	6,21	23,26	na
		n = 4,8	23,63	5,62	1,02	38	0,55	na	65,62	14,59	na
		n = 5.8	23,56	4,92	1,38	17	0,88	na	6,53	17,33	na
	PM46	n = 2,3	na	na	na	na	1,58	na	0,02	103,34	na
		n = 2.8	23,07	3,85	0,27	-65	10,03	na	0,13	723,35	na
4		n = 3.8	23,37	5,05	0,71	-39	0,70	na	2,38	3,02	na
		n = 4,8	23,18	5,16	1,70	-6	1,39	na	15,86	7,25	na
		n = 5,8	23,25	5,19	1,05	23	3,82	na	38,04	58,41	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,19	na	0,35	1,91	na
		n = 2,8	na	na	na	na	1,69	na	2,88	3,77	na
4	PM47	n = 3,8	na	na	na	na	3,04	na	2,24	0,68	na
		n = 4,8	na	na	na	na	3,75	na	0,84	2,43	na
		n = 5,8	na	na	na	na	3,16	na	1,42	1,41	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> - (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> - (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	na	na	na	na	1,33	na	0,53	0,51	na
4	PM48	n = 2.8	na	na	na	na	3,84	na	0,44	0,95	na
		n = 3.8	na	na	na	na	2,33	na	1,83	1,72	na
		n = 4.8	na	na	na	na	1,94	na	22,64	1,30	na
		n = 5,8	na	na	na	na	2,69	na	20,53	0,70	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,12	na	0,50	0,81	na
		n = 2.8	na	na	na	na	1,81	na	0,60	1,58	na
4	PM49	n = 3.8	na	na	na	na	2,24	na	1,94	0,00	na
		n = 4,8	na	na	na	na	1,27	na	72,08	0,17	na
		n = 5.8	na	na	na	na	2,28	na	77,47	0,15	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,24	na	0,70	4,13	na
		n = 2,8	na	na	na	na	1,39	na	0,08	1,92	na
4	PM50	n = 3.8	na	na	na	na	2,17	na	2,05	0,24	na
		n = 4,8	na	na	na	na	1,15	na	46,90	1,37	na
		n = 5.8	na	na	na	na	0,55	na	117,14	0,40	na
	PM51	n = 2,3	na	na	na	na	1,70	na	3,25	0,30	na
		n = 2,8	na	na	na	na	1,61	na	2,10	2,70	na
4		n = 3.8	na	na	na	na	1,91	na	1,55	0,97	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,21	na	10,15	0,06	na
		n = 5,8	na	na	na	na	2,11	na	74,51	0,00	na
	PM37	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	0,79	na	12,63	5,07	na
5		n = 3.8	na	na	na	na	1,35	na	27,27	0,24	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,21	na	0,62	0,19	na
		n = 5.8	na	na	na	na	0,41	na	0,03	43,97	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	0,55	na	40,09	2,27	na
5	PM38	n = 3.8	na	na	na	na	0,63	na	46,62	0,08	na
		n = 4.8	na	na	na	na	0,68	na	2,08	4,87	na
		n = 5,8	na	na	na	na	0,68	na	3,82	57,54	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	PM39	n = 2,8	na	na	na	na	0,53	na	23,89	0,64	na
5		n = 3,8	na	na	na	na	0,89	na	13,59	1,39	na
		n = 4.8	na	na	na	na	0,71	na	23,85	0,35	na
		n = 5.8	na	na	na	na	0,70	na	2,59	12,92	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> - (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
5	PM40	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	0,44	na	0,80	1,97	na
		n = 3.8	na	na	na	na	0,70	na	1,16	1,31	na
		n = 4.8	na	na	na	na	2,57	na	6,51	83,87	na
		n = 5,8	na	na	na	na	6,06	na	13,85	467,10	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	0,38	na	2,90	1,31	na
5	PM41	n = 3.8	na	na	na	na	0,24	na	0,11	0,51	na
		n = 4,8	na	na	na	na	0,29	na	0,15	4,29	na
		n = 5.8	na	na	na	na	1,05	na	9,99	4,42	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	1,93	na	0,04	245,74	na
5	PM42	n = 3.8	na	na	na	na	0,94	na	5,29	0,12	na
		n = 4,8	na	na	na	na	2,05	na	2,35	7,73	na
		n = 5.8	na	na	na	na	1,82	na	4,59	0,06	na
	PM43	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	0,22	na	0,05	65,97	na
5		n = 3.8	na	na	na	na	0,57	na	35,54	2,33	na
		n = 4.8	na	na	na	na	1,11	na	55,23	0,00	na
		n = 5.8	na	na	na	na	1,32	na	38,22	0,00	na
	PM44	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	21,74	4,75	0,45	-114	0,66	na	10,02	10,88	na
5		n = 3.8	21,85	5,35	0,35	59	0,50	na	53,93	0,06	na
		n = 4.8	22,14	4,36	0,49	-147	0,60	na	3,29	41,36	na
		n = 5.8	22,25	4,91	1,67	56	0,69	na	47,64	0,00	na
	PM45	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	0,37	na	0,17	56,17	na
5		n = 3.8	na	na	na	na	1,16	na	11,70	0,60	na
		n = 4.8	na	na	na	na	0,46	na	130,61	0,61	na
		n = 5.8	na	na	na	na	0,82	na	7,48	0,75	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	PM46	n = 2,8	na	na	na	na	0,11	na	0,06	51,01	na
5		n = 3.8	na	na	na	na	1,09	na	5,82	0,00	na
		n = 4,8	na	na	na	na	0,39	na	0,39	99,16	na
		n = 5,8	na	na	na	na	1,62	na	51,53	0,00	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> - (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
5		n = 2,3	20,54	5,05	0,38	204	1,18	na	0,31	0,09	na
		n = 2.8	21,11	5,06	2,81	222	1,36	na	3,67	0,37	na
	PM47	n = 3.8	21,40	4,66	3,20	234	2,12	na	2,12	0,42	na
		n = 4.8	21,28	4,87	0,63	194	3,12	na	0,71	0,08	na
		n = 5.8	22,04	4,47	0,93	200	3,00	na	1,00	0,00	na
		n = 2,3	20,61	4,85	0,40	217	1,15	na	0,25	1,25	na
		n = 2,8	21,38	4,97	0,36	206	3,73	na	0,56	0,13	na
5	PM48	n = 3.8	21,45	4,87	2,52	253	2,47	na	2,64	0,39	na
		n = 4.8	21,49	4,63	1,47	254	1,68	na	23,29	0,13	na
		n = 5.8	22,00	4,35	2,73	263	2,57	na	17,44	0,09	na
		n = 2,3	na	na	na	na	1,21	na	0,84	0,61	na
		n = 2,8	21,12	5,41	0,21	56	1,37	na	1,50	0,21	na
5	PM49	n = 3.8	21,81	4,90	2,00	242	1,73	na	2,14	0,29	na
		n = 4.8	21,93	4,46	0,70	275	0,98	na	80,28	0,00	na
		n = 5.8	21,59	4,20	2,57	275	2,00	na	0,00	0,00	na
	PM50	n = 2,3	20,42	5,17	0,29	141	1,00	na	0,16	0,80	na
		n = 2,8	21,12	5,18	0,82	109	1,34	na	0,32	0,04	na
5		n = 3.8	21,53	4,74	1,17	247	1,79	na	2,61	0,28	na
		n = 4.8	21,47	4,48	0,53	244	0,86	na	54,36	0,14	na
		n = 5.8	21,40	4,11	2,50	231	1,84	na	137,36	0,00	na
	PM51	n = 2,3	20,37	4,74	0,66	236	1,87	na	2,57	0,10	na
		n = 2,8	20,90	4,64	0,59	231	1,04	na	3,55	0,23	na
5		n = 3.8	21,58	4,72	0,33	238	1,45	na	1,66	0,05	na
		n = 4.8	21,45	4,79	0,30	225	1,85	na	14,37	0,24	na
		n = 5.8	21,30	4,31	1,50	240	1,71	na	70,67	0,16	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM37	n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM38	n = 3,8	na	na	na	na	22,21	na	0,46	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2</sup> - (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> - (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
		n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM39	n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM40	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Į.		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	PM41	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Į.		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	PM42	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6		n = 2.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Į.		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	PM43	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	23,09	na	0,87	na	na
Į.		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	PM44	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6		n = 3.8	na	na	na	na	16,67	na	4,26	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	22,03	na	1,15	na	na
	PM45	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	92,42	na	1,39	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na

na = não analisado

Coleta	Poço	Níveis	T (°C)	рН	OD (mg/L)	ORP (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	S <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> (mg/L)	Acetato (mg/L)	Fe II (mg/L)
6	PM46	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	0,00	na	na
6	PM47	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM48	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM49	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	23,92	na	0,08	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
6	PM50	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4.8	na	na	na	na	37,67	na	0,06	na	na
		n = 5,8	na	na	na	na	6,38	na	12,38	na	na
6	PM51	n = 2,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 2,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 3.8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 4,8	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		n = 5.8	na	na	na	na	21,02	na	38,17	na	na

na = não analisado

## 12. APÊNDICE E - CONCENTRAÇÃO DE ACETATO

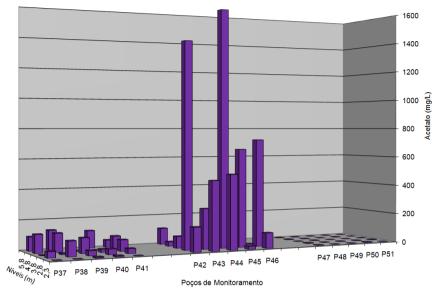
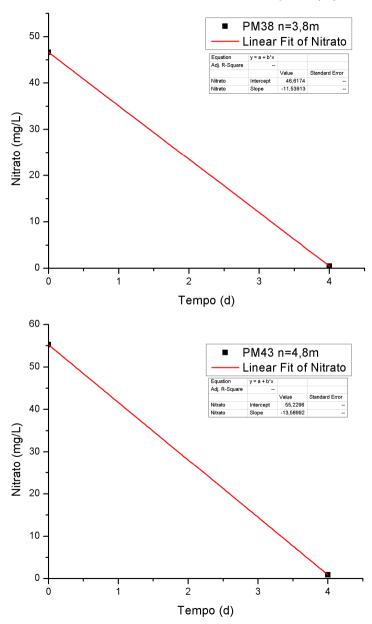
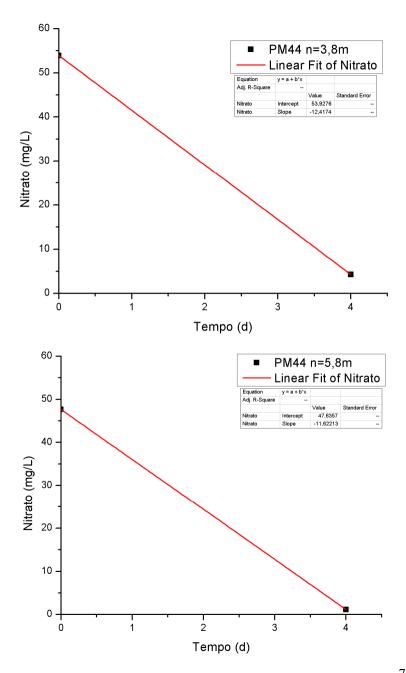
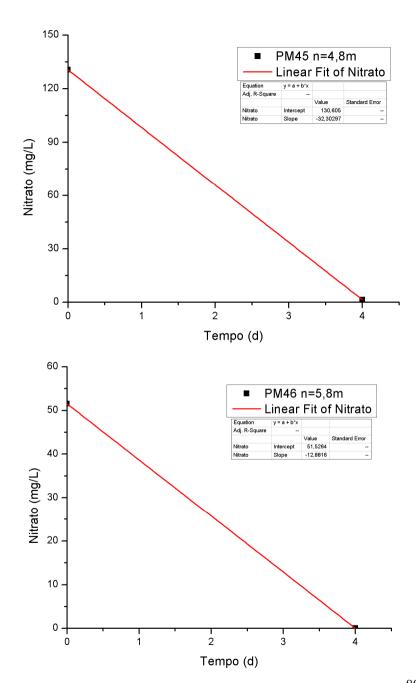


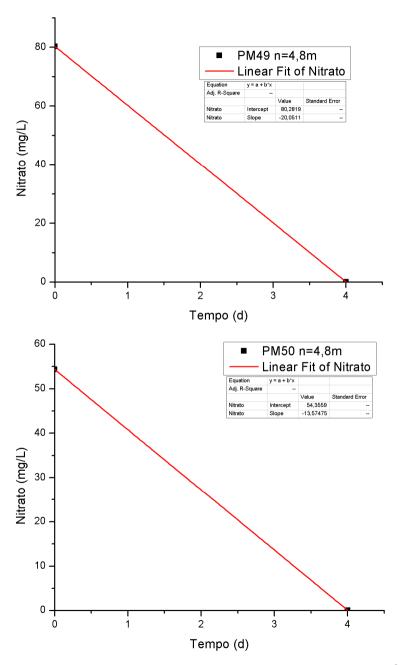
Figura 13 - Gráfico da distribuição espacial da concentração de acetato 19 dias após a injeção de melado.

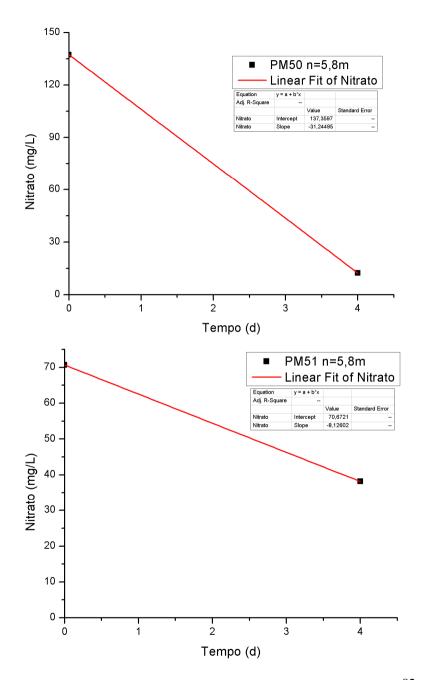
## 13. APÊNDICE F – DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DEGRADAÇÃO (K)











## 14. ANEXO A – ORDEM DE PREFERÊNCIA DOS RECEPTORES DE ELÉTRONS

Receptores de elétrons	Reações	ΔG° (kJ/mol de glicose)	Condições
$O_2$	$CH_2O_{(aq)} + O_{2(aq)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	-500	Respiração aeróbia
NO <sub>3</sub>	$CH_2O_{(aq)} + 0.8NO_{3(aq)} + 0.8H_{(aq)}^+ \rightarrow CO_{2(g)} + 0.4N_2 + 2H_2O_{(l)}$	-476	Desnitrificação
Mn <sup>4+</sup>	$CH_2O_{(aq)} + 2MnO_{2(aq)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2MnCO_{3(aq)}$	-392	Respiração anaeróbia
Fe <sup>3+</sup>	$CH_2O_{(aq)} + 4FeOOH_{(aq)} + 4HCO_3(aq) + 4H^{+}_{(aq)} \rightarrow 4FeCO_{3(aq)} + CO_{2(g)} + 7H_2O_{(l)}$	-168	Respiração anaeróbia
$SO_4^{2-}$	$CH_2O_{(aq)} + 0.5SO_4^{2-}_{(aq)} + 0.5H^+_{(aq)} \rightarrow CO_{2(g)} + 0.5HS^{(aq)} + H_2O_{(l)}$	-100	Respiração anaeróbia
$CO_2$	$CH_2O_{(aq)} \rightarrow 0.5CO_{2(g)} + 0.5CH_{4(g)}$	-92	Fermentação

Fonte: Adaptado de Christensen et al. (2000).