

Estudo da influência dos processos biológicos no comportamento da pluma de contaminação na água subterrânea em derramamentos de gasolina com etanol

Camila Correia Müller

Orientador: Prof. Henry Xavier Corseuil

2010/1



**Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS
NO COMPORTAMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO
NA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM DERRAMAMENTOS DE
GASOLINA COM ETANOL**

CAMILA CORREIA MÜLLER

**Trabalho apresentado à Universidade Federal de
Santa Catarina para Conclusão do Curso de
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental**

**Orientador
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2010**


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS BIOLÓGICOS
NO COMPORTAMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO
NA ÁGUA SUBTERRÂNEA EM DERRAMAMENTOS DE
GASOLINA COM ETANOL**

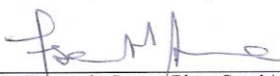
CAMILA CORREIA MÜLLER

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para Conclusão do
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária
e Ambiental – TCC II

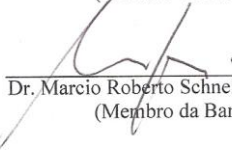
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil
(Orientador)



Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna
(Membro da Banca)



Dr. Marcio Roberto Schneider
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS, (SC)
JULHO/2010

Müller, Camila Correia

Estudo da influência dos processos biológicos no comportamento da pluma de contaminação na água subterrânea em derramamentos de gasolina com etanol.

Camila Correia Müller – Florianópolis, 2010. 58f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Título em inglês: Study of how biological processes influence the behavior of groundwater contamination plume in spills of gasoline with ethanol.

1. Condutividade hidráulica. 2. Fluxo subterrâneo. 3. Obstrução dos poros do solo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Airton e Ana, por todo apoio, amor, respeito e confiança que sempre tiveram nos caminhos que escolhi.

Ao Professor Henry, pela oportunidade de trabalhar no laboratório REMAS, pela concisa orientação e pelos sábios conselhos e caminhos que me ajudou a abrir.

A Cristina, por sua paciência em repassar seus conhecimentos.

Aos colegas e amigos do Laboratório REMAS, sempre dispostos a ajudar, trabalhar e dar boas risadas.

Aos professores do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, por toda dedicação em repassar seus valiosos conhecimentos.

Aos colegas de graduação, por todos os desafios, crescimento pessoal e profissional que juntos tivemos.

RESUMO

Quando ocorre um derramamento de gasolina no solo, como no caso de vazamentos de tanques de armazenamento em postos de gasolina, é provável que o lençol freático vizinho seja contaminado pelo combustível. A composição da gasolina brasileira, que contém 24% de etanol, faz com que esse processo de contaminação seja melhor avaliado. Neste estudo foi observado que em um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira, em uma área experimental, monitorada ao longo de 10 anos, a pluma de contaminantes na água subterrânea em um determinado momento saiu do eixo da direção preferencial do fluxo subterrâneo, desviando-se da área de monitoramento. Uma hipótese sobre essa mudança na migração dos compostos é a influência dos processos microbiológicos na obstrução dos poros do solo na fonte de contaminação na zona saturada, mais especificamente a produção de metano na respiração anaeróbia das bactérias. Neste estudo a direção do fluxo subterrâneo foi determinada por dados de piezômetros instalados na região e pela topografia do terreno. Por meio do cálculo de massa dos compostos pode-se determinar em qual profundidade as concentrações estavam mais elevadas. Plumões de BTEX, benzeno, brometo e metano foram plotados nos níveis onde ocorreram as maiores massas. A análise espacial do traçador brometo e o metano em baixas concentrações indicaram direção da pluma conforme a direção do fluxo subterrâneo observado pelos níveis piezométricos. A pluma de BTEX apresentou uma tendência de dispersão lateral perto da fonte, o que pode ter sido resultado da produção de metano, medido em fase gasosa na mesma região e pode ter diminuído a permeabilidade do meio. Cuidados adicionais quanto à direção da pluma devem ser tomados em investigações de derramamentos de gasolina com etanol, pois dispersões laterais significativas podem ocorrer por causa da presença de subprodutos metabólicos da degradação anaeróbica do etanol.

Palavras-chave: condutividade hidráulica, fluxo subterrâneo, obstrução dos poros do solo.

ABSTRACT

Gasoline spills in soil, as in the case of gas station storage tank leaks, frequently contaminates neighboring groundwater. This study observed that in a controlled release of Brazilian commercial gasoline (which contains 24% ethanol) in an experimental area, monitored over 10 years, the plume of contaminants in the groundwater at a given time travelled away from the axis of the underground preferential flow, deviating from the monitored area. One hypothesis about this change in the compound migration is the influence of microbiological processes on the soil clog in the saturated zone of the contamination source area, specifically the production of methane caused by the anaerobic respiration of bacteria. In this study, the direction of groundwater flow in this region was determined using the topography of the area and with data from piezometers installed in the region. By calculating compound mass, the depth where the compound concentration was highest was determined. Plumes of BTEX, benzene, bromide and methane were plotted at the levels that showed the largest compound masses. Spatial analysis of the tracer bromide and methane in low concentrations indicate that the direction of the plume is the same of the groundwater flow direction demonstrated by piezometric levels. The BTEX plume tended to side scatter near the source, which may have resulted from methane, which was measured in the gas phase at the same area and which may have decreased the permeability of the soil. Additional care should be taken regarding the direction of the plum in investigations of gasoline blended with ethanol spills because significant lateral dispersion can occur caused by the presence of metabolic byproducts from the anaerobic degradation of ethanol.

Key words: hydraulic conductivity, groundwater flow, soil clog.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos.....	3
2.3 Finalidade.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
3.1. Hidrologia subterrânea.....	3
3.1.1 Redes de fluxo.....	5
3.1.2 Coeficiente de permeabilidade - Lei de Darcy.....	5
3.2 Fatores que afetam a permeabilidade do meio poroso.....	6
3.2.1 Fatores físicos que alteram a permeabilidade do meio poroso.....	7
3.2.2 Fatores químicos que alteram a permeabilidade do meio poroso..	7
3.2.3 Fatores biológicos que alteram a permeabilidade do meio poroso	7
4 METODOLOGIA.....	12
4.1 Apresentação do local de estudo.....	12
4.1.1 Caracterização Hidrogeológica.....	16
4.1.2 Caracterização do solo e da água subterrânea.....	16
4.2 Tratamento de dados.....	17
4.2.1 Verificação da direção preferencial do fluxo subterrâneo na área de estudo.....	17
4.3 Distribuição dos compostos orgânicos em diferentes profundidades.....	18
4.3.1 Análise espacial da pluma de BTEX, brometo e metano.....	21
5 RESULTADOS.....	21
5.1 Análise do Fluxo.....	21
5.1.1 Análise do fluxo a partir da topografia do terreno.....	21
5.1.2 Análise do fluxo a partir das medições dos piezômetros.....	22
5.1.3 Relação entre a precipitação e o nível do lençol freático.....	25
5.2 Distribuição dos compostos orgânicos em diferentes profundidades.....	26
5.2.1 BTEX total.....	27
5.2.2 Brometo.....	27

5.2.3 Etanol.....	27
5.2.4 Metano.....	27
5.2.5 Oxigênio Dissolvido.....	28
5.3 Relação entre o metano produzido na degradação biológica e a mudança de direção de fluxo da água subterrânea.....	29
5.3.1 Brometo.....	29
5.3.2 BTEX total e Benzeno.....	35
5.3.3 Metano.....	45
6 CONCLUSÃO.....	50
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
8 APÊNDICE.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo Hidrológico. (Fonte: CPRM).....	4
Figura 2: Porção de uma Rede de Fluxo (Adaptado de CAPUTO, 1987)	5
Figura 3: Experimento de Darcy - Fluxo da água em uma coluna de areia.....	6
Figura 4: Distribuição típica dos processos de receptores de elétrons em aquíferos profundos (Adaptado de LOVLEY et al, 1994)	9
Figura 5: Distribuição típica dos processos de receptores de elétrons em aquíferos rasos (Adaptado de LOVLEY et al, 1994)	9
Figura 6: Localização da área de estudo	13
Figura 7: Vista geral da área experimental I: Monitoramento da atenuação natural.....	14
Figura 8: Vista geral dos poços de monitoramento	14
Figura 9: Localização dos poços de monitoramento	18
Figura 10: Delimitação da área para o cálculo de massa.....	19
Figura 11: Área de influência em relação às diferentes profundidades.	19
Figura 12: Mapa potenciométrico da Ressacada	22
Figura 13: Sentido e direção da água subterrânea em 12 de agosto de 2004.....	23
Figura 14: Direção da localização dos poços de monitoramento	24
Figura 15: Relação entre a precipitação e o nível do lençol freático.....	25
Figura 16: Porcentagem da massa de BTEX, Brometo, Etanol, Metano e Oxigênio Dissolvido ao longo do tempo.....	29
Figura 17: Brometo – 1,4 anos após o derramamento (coleta 7).....	30

Figura 18: Brometo – 1,9 anos após o derramamento (coleta 8)	30
Figura 19: Brometo – 2,7 anos após o derramamento (coleta 9)	31
Figura 20: Brometo – 3,1 anos após o derramamento (coleta 10)	31
Figura 21: Brometo – 3,8 anos após o derramamento (coleta 11)	32
Figura 22: Brometo – 5,7 anos após o derramamento (coleta 12)	32
Figura 23: Brometo – 6,6 anos após o derramamento (coleta 13)	33
Figura 24: Brometo – 7,6 anos após o derramamento (coleta 14)	33
Figura 25: Brometo – 8,5 anos após o derramamento (coleta 15)	34
Figura 26: Brometo – 9,5 anos após o derramamento (coleta 16)	34
Figura 27: BTEX – 1,4 anos após o derramamento (Coleta 7).....	35
Figura 28: Benzeno – 1,4 anos após o derramamento (Coleta 7).....	35
Figura 29: BTEX – 1,9 anos após o derramamento (Coleta 8).....	36
Figura 30: Benzeno – 1,9 anos após o derramamento (Coleta 8).....	36
Figura 31: BTEX – 2,7 anos após o derramamento (Coleta 9).....	37
Figura 32: Benzeno – 2,7 anos após o derramamento (Coleta 9).....	37
Figura 33: BTEX – 3,1 anos após o derramamento (Coleta 10).....	38
Figura 34: Benzeno – 3,1 anos após o derramamento (Coleta 10).....	38
Figura 35: BTEX – 3,8 anos após o derramamento (Coleta 11).....	39
Figura 36: Benzeno – 3,8 anos após o derramamento (Coleta 11).....	39
Figura 37: BTEX – 5,7 anos após o derramamento (Coleta 13).....	40
Figura 38: Benzeno – 5,7 anos após o derramamento (Coleta 13).....	40
Figura 39 :BTEX – 6,6 anos após o derramamento (Coleta 14).....	41
Figura 40: Benzeno – 6,6 anos após o derramamento (Coleta 14).....	41
Figura 41: BTEX – 7,6 anos após o derramamento (Coleta 15).....	42
Figura 42: Benzeno – 7,6 anos após o derramamento (Coleta 15).....	42
Figura 43: BTEX – 8,5 anos após o derramamento (Coleta 16).....	43
Figura 44: Benzeno – 8,5 anos após o derramamento (Coleta 16).....	43
Figura 45: BTEX – 9,5 anos após o derramamento (Coleta 17).....	44
Figura 46: Benzeno – 9,5 anos após o derramamento (Coleta 17).....	44
Figura 47: Metano – 1,9 anos após o derramamento (Coleta 8)	45
Figura 48: Metano – 2,7 anos após o derramamento (Coleta 9)	46
Figura 49: Metano – 3,1 anos após o derramamento (Coleta 10)	46
Figura 50: Metano – 3,8 anos após o derramamento (Coleta 11)	47
Figura 51: Metano – 5,7 anos após o derramamento (Coleta 13)	47
Figura 52: Metano – 6,6 anos após o derramamento (Coleta 14)	48
Figura 53: Metano – 7,6 anos após o derramamento (Coleta 15)	48
Figura 54: Metano – 8,5 anos após o derramamento (Coleta 16)	49
Figura 55: Metano – 9,5 anos após o derramamento (Coleta 17)	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição das campanhas de coletas ao longo de 10 anos de monitoramento.....	15
Tabela 2: Porcentagem de cada composto presente nos diferentes níveis de profundidade nos 10,5 anos de monitoramento.....	26

1 INTRODUÇÃO

Quando há um derramamento acidental de gasolina no solo, como no caso de vazamentos de tanques de armazenamento em postos de gasolina, é provável que o lençol freático vizinho seja contaminado pelo combustível. Visto que as águas subterrâneas são frequentemente utilizadas para o abastecimento humano e que os componentes da gasolina são extremamente nocivos à sua saúde, é de fundamental importância conhecer o comportamento da pluma de contaminação da gasolina nas águas subterrâneas para que possíveis pontos contaminados de captação de água sejam identificados.

No Brasil a gasolina comercial contém 24% de etanol. Estudos anteriores comprovaram que a presença deste combustível aumenta a solubilidade da gasolina na água. Esse fenômeno resulta em um maior alcance da pluma (região) de contaminação da gasolina com etanol quando comparada a uma pluma de contaminação de gasolina pura. Isto é um fator negativo, pois a gasolina com etanol poluirá uma área maior. O etanol age como um co-solvente, aumentando significativamente a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo e influenciando a degradação, migração e destino dos contaminantes (CORSEUIL et al., 2004). Por outro lado, o etanol é mais fácil de ser degradado pelos microrganismos. O número de bactérias presentes no solo aumenta com a degradação do etanol, pois este é fonte de fácil energia para os microrganismos. Essa biomassa, então, degradará os compostos da gasolina, chamados de BTEX's. Este fenômeno acelera os processos de biodegradação, o que é um fator positivo do processo.

No presente estudo foi observado que em um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira, monitorado ao longo de 10 anos, a pluma de contaminantes na água subterrânea em um determinado momento saiu do eixo da direção preferencial do fluxo subterrâneo, desviando-se da área de monitoramento.

Uma hipótese para explicar o fato acima é que em condições anaeróbias, outros compostos são utilizados no metabolismo microbiano, como o nitrato, o ferro, o sulfato e o dióxido de carbono. Nesse processo de degradação um dos produtos formados é o gás metano. Se for gerado em quantidades significativas, esse gás pode se acumular nos espaços vazios do solo, entre os grãos, e criar barreiras impedindo que a água passe. Assim, a água “procura” outros caminhos podendo mudar a direção do fluxo de escoamento subterrâneo no local. Outra suposição seria que alterações no lençol freático teriam

influenciado no comportamento da pluma dos hidrocarbonetos de petróleo.

Para estudar esta hipótese foram analisados dados de 18 campanhas de monitoramento realizadas ao longo de 10 anos, em uma fazenda experimental em Florianópolis, no sul da ilha. Ao todo são 51 poços com 5 níveis de profundidade cada um, o que resulta em 255 amostras de água por coleta. Para melhor entendimento do comportamento da pluma de contaminação, as concentrações medidas dos BTEX's, do metano e do traçador brometo foram interpoladas a fim de gerar imagens da área de contaminação.

A pesquisa faz parte do projeto “Avaliação de Impactos de Derramamentos de Combustíveis em Solo e Águas Subterrâneas” realizado pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS), pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES). A fundação/entidade gestora é a Fundação de Amparo à Pesquisa e Extensão Universitária (FEESC). A sua importância se dá em proporcionar um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem quando um aquífero é contaminado com gasolina adicionada de etanol. O principal benefício do trabalho é de poder prever os possíveis efeitos do etanol em áreas reais contaminadas e desta forma apoiar a tomada de decisões sobre as ações de intervenção. A população é beneficiada, pois, se um poço de captação subterrânea for identificado como contaminado, ele deverá ser fechado, evitando que a comunidade seja intoxicada. E para a indústria ou empresa responsável pela contaminação o estudo é importante para uma melhor escolha e eficiência da tecnologia de remediação e conseqüente redução de custos da despoluição da área impactada.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a importância dos processos microbiológicos no comportamento da pluma de contaminação na água subterrânea em um experimento com derramamento controlado de gasolina com etanol.

2.2 *Objetivos específicos*

- Determinar a direção do fluxo subterrâneo da região nos dez anos de monitoramento através de medições de nível potenciométrico da área experimental e da topografia da região;
- Avaliar a relação entre o metano produzido na degradação biológica da gasolina com etanol e o comportamento da pluma de contaminação nas águas subterrâneas do experimento;
- Avaliar a direção principal da pluma de contaminação.

2.3 *Finalidade*

A finalidade deste trabalho é determinar se plumas de hidrocarbonetos monoaromáticos dissolvidos podem sofrer alterações de direção em função da presença de subprodutos metabólicos da degradação do etanol, direções estas diferentes do fluxo natural da água subterrânea determinado pelas cotas piezométrica na região em análise.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. *Hidrologia Subterrânea*

Segundo Fetter (1994), hidrologia é o estudo da água e de uma visão ampla sobre ela. A hidrologia reporta a ocorrência, distribuição, movimento e química de todas as águas da terra. A hidrogeologia compreende a inter-relação dos elementos geológicos e os processos concernentes à água.

A fisiografia, geologia superficial, e a topografia de uma bacia hidrográfica, juntamente com a vegetação, influenciam a relação entre a precipitação da bacia e o escoamento resultante. A criação e a distribuição da precipitação são fortemente influenciadas pela magnitude das montanhas e a característica da topografia. Águas de escoamento superficial e águas subterrâneas são agentes geológicos que modelam a forma do terreno. O fluxo e a química das águas subterrâneas são fortemente dependentes da geologia. A Figura 1 representa o ciclo da água e a interferência dos elementos da bacia hidrográfica no seu escoamento.



Figura 1: Ciclo Hidrológico. (Fonte: CPRM)

Segundo o Sistema Nacional de Informações Geocientíficas, hidrogeologia é o ramo da hidrologia que estuda o armazenamento, circulação e distribuição da água na zona saturada das formações geológicas, tendo em conta as suas propriedades físicas e químicas, a interação com o meio físico e biológico e suas reações à ação do homem.

A gravidade é a força predominante no movimento das águas subterrâneas. Os processos que envolvem as águas da subsuperfície geram energia em forma mecânica, térmica ou química (HEATH). Como a quantidade de energia varia espacialmente, a água subterrânea é forçada a se mover de uma região a outra como forma de tentar eliminar esse diferencial de energia. Assim, o fluxo subterrâneo é controlado pelas leis da física e da termodinâmica. Sob condições naturais, o fluxo subterrâneo move-se entre as rochas permeáveis e solos dos lugares mais altos para os lugares mais baixos, até que atinja a superfície topográfica e desembogue em uma fonte ou através de descargas ao longo das margens de um lago, estuário, lagoa, canal, rio ou mar (FETTER, 1994).

As águas subterrâneas normalmente encontram-se escondidas no subsolo. Esse fato dificulta a visualização de sua ocorrência e movimento. Esta dificuldade afeta adversamente a habilidade de entender e de lidar efetivamente com os problemas da água no subsolo (HEATH). Uma maneira de melhor entender o escoamento subterrâneo é através do uso de redes de fluxo, que são mapas que ajudam a ilustrar as condições de movimento nos sistemas de água subterrânea.

3.1.1 Redes de fluxo

Os estudos de redes de fluxo auxiliam na visualização bidimensional da direção, do sentido e da velocidade do escoamento subterrâneo ao longo da região analisada (Figura 2). Essas redes consistem em dois conjuntos de linhas: um conjunto, referido como linhas equipotenciais, que conecta pontos de cargas totais iguais e que representam a altura da superfície freática, ou a superfície potenciométrica de um aquífero confinado. As linhas equipotenciais auxiliam na visualização do movimento das águas subterrâneas. O segundo conjunto é referido como linhas de fluxo, que é uma linha imaginária que traça o caminho que uma partícula percorreria no escoamento através do aquífero (FETTER, 1994).

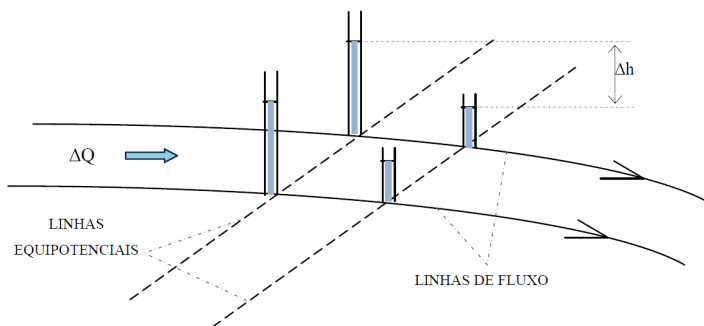


Figura 2: Porção de uma Rede de Fluxo (Adaptado de CAPUTO, 1987)

Em aquíferos isotrópicos as linhas de fluxo são perpendiculares às linhas equipotenciais. Já nos aquíferos anisotrópicos essas linhas se cruzam em um ângulo governado pelo grau de anisotropia e a orientação da carga hidráulica (FETTER, 1994).

3.1.2 Coeficiente de permeabilidade - Lei de Darcy

A permeabilidade é a propriedade que o solo apresenta de permitir o escoamento da água através dele, sendo seu grau de permeabilidade expresso pelo coeficiente de permeabilidade. A determinação do coeficiente de permeabilidade é feita por meio da lei experimental de Darcy (CAPUTO, 1988).

Darcy concluiu, com suas pesquisas, que a vazão do escoamento era proporcional à seção transversal (A) do filtro, à diferença de cargas hidráulicas ($h_1 - h_2 = \Delta h$), entre os piezômetros 1 e 2 (Figura 3) e

inversamente proporcional à distância (L) entre os piezômetros 1 e 2 (FEITOSA et al., 2008).

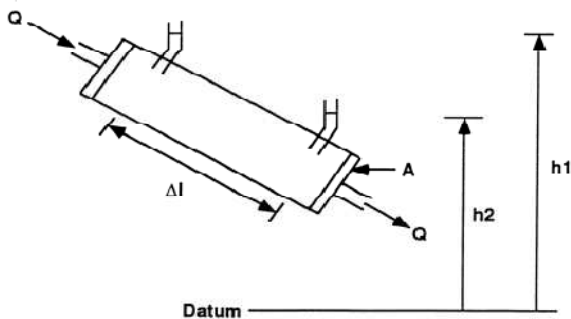


Figura 3: Experimento de Darcy - Fluxo da água em uma coluna de areia

A fórmula de Darcy é escrita como:

$$Q = K \cdot A \frac{(h_1 - h_2)}{L} \qquad \text{Equação 1}$$

Sendo *K* o coeficiente de condutividade hidráulica do meio permeável, que envolve propriedades físicas, não só do solo, como também do fluido (VARGAS, 1981). A diferença de cargas hidráulicas ($h_1 - h_2$) dividida pelo comprimento (*L*) representa a taxa de perda de carga pela distância percorrida é chamada de gradiente hidráulico.

3.2 Fatores que afetam a permeabilidade do meio poroso

A evolução da diminuição da condutividade hidráulica saturada de um meio poroso em função do tempo é um fenômeno físico, causado por uma mudança na capacidade dos poros de conduzir água. A obstrução dos poros do solo é a redução na capacidade de um solo em conduzir os líquidos devido a uma diminuição no tamanho dos poros, diminuição dos canais de escoamento ou da perda na interconexão desses poros (REATA-LANDA, 2007).

Os processos físicos, químicos e biológicos, sozinhos ou associados, podem causar reduções da condutividade hidráulica em

meios porosos (BAVEYE et al, 1998). Estes processos serão analisados em detalhe a seguir.

3.2.1 Fatores físicos que alteram a permeabilidade do meio poroso

A compactação do solo por sobrecargas e a migração de partículas entre os poros do solo são os principais fatores físicos que podem diminuir potencialmente o espaço entre os grãos de solo e diminuir a permeabilidade da região de estudo (MCGAUHEY e WINNEBERGER, 1964, 1965 e MCGAUHEY e COROA, 1967 apud BAVEYE et al, 1998). Segundo Baveye et al (1998) o último processo é provavelmente o mais relevante uma vez que o meio poroso está saturado. RINCK-PFEIFFER et al (2000) observaram em ensaios de colunas em laboratório que sob circunstâncias de fluxo saturado, as águas de infiltração com uma concentração elevada de sólidos suspensos conduzem à obstrução dos poros em consequência do processo de filtração das partículas. Os sólidos suspensos aderiram às superfícies na entrada das colunas, formando depósitos nos poros, diminuindo a condutividade hidráulica e a porosidade efetiva da zona de infiltração.

3.2.2 Fatores químicos que alteram a permeabilidade do meio poroso

A geometria dos espaços do poro está vinculada com as propriedades químicas das partículas do solo ou dos materiais que compõem o aquífero assim como as propriedades do fluido percolado. A concentração de eletrólitos, a fração de compostos orgânicos na fase aquosa, o pH, o potencial redox, a composição dos minerais na fase sólida e as reações químicas de precipitação e dissolução afetam a forma e a estabilidade dos poros do solo e consequentemente influenciam o valor da condutibilidade hidráulica do meio (BAVEYE et al, 1998).

Além dos mecanismos físicos e químicos que são capazes de alterar a permeabilidade de um meio poroso existem também as interferências microbiológicas que podem alterar a condutividade hidráulica do local.

3.2.3 Fatores biológicos que alteram a permeabilidade do meio poroso

Segundo Baveye et al (1998) os processos de obstrução biológica dos poros do aquífero variam no tempo e no espaço e podem interferir

na condutividade hidráulica de um meio poroso. Este fenômeno é um mecanismo físico, causado por uma mudança na capacidade dos poros de conduzir água. Esta diminuição na capacidade pode ser o resultado de uma diminuição no tamanho dos poros e de suas interconexões, ou mesmo de um preenchimento completo dos poros.

Receptores de elétrons em solos saturados

A evolução da obstrução dos poros do solo causada por microrganismos acontece no tempo e no espaço. A caracterização das sucessões espaço-temporal das comunidades microbianas auxilia no entendimento deste processo. Este conhecimento auxilia na identificação dos microrganismos e dos mecanismos responsáveis pela diminuição da condutividade hidráulica do aquífero (BAVEYE et al, 1998). Para entender o problema da baixa capacidade de drenagem entre os poros é importante conhecer as condições de oxidação e redução, a natureza do metabolismo microbiano e o grau de anaerobiose do sistema.

Para obtenção de energia os microrganismos transferem elétrons de um doador de elétrons, como o carbono orgânico ou os compostos inorgânicos reduzidos, como os sulfitos, para os compostos receptores de elétrons. Na respiração microbiana os elétrons são transferidos diretamente para compostos inorgânicos que atuam como receptores finais de elétrons. Receptores de elétrons são compostos que são oxidados e incluem oxigênio, nitrato, Mn(IV), Fe(III), sulfato ou dióxido de carbono. Assim, para que os microrganismos cresçam no meio, um ou mais destes compostos devem estar presentes no ambiente (CHAPELLE, 1993).

No caso de derramamentos de gasolina com etanol, para que os microrganismos utilizem os compostos orgânicos do combustível como fonte de energia, os receptores de elétrons devem estar dissolvidos na água na região contaminada, provocando a respiração microbiana. Em águas subterrâneas o perfil das reações de redução da matéria orgânica pelos receptores de elétrons foi observado por Lovley et al (1994) como mostra as Figura 4 e Figura 5.

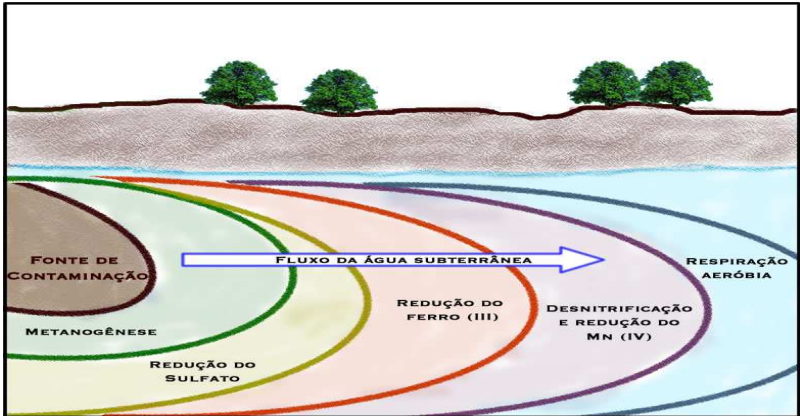


Figura 4: Distribuição típica dos processos de receptores de elétrons em aquíferos profundos (Adaptado de LOVLEY et al, 1994)



Figura 5: Distribuição típica dos processos de receptores de elétrons em aquíferos rasos (Adaptado de LOVLEY et al, 1994)

Dessa forma as bactérias que irão degradar a matéria orgânica são classificadas de acordo com o receptor de elétrons que utilizam para a sua respiração (BAVEYE et al, 1998). Na biodegradação aeróbia, o oxigênio dissolvido (O_2) é o receptor de elétrons e na degradação anaeróbia, os receptores de elétrons são: o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}), o manganês (Mn^{4+}) o íon ferro (Fe^{3+}) e o dióxido de carbono (CO_2) (WIEDEMEIER et al., 1999b). De acordo com a teoria termodinâmica, um doador de elétrons irá reduzir o oxidante mais forte

disponível no meio, maximizando a liberação da energia (BAVEYE, 1998).

Em sistemas abertos, com fonte contínua de matéria orgânica dissolvida e de receptores de elétrons, todas as etapas de reações de redução que ocorrem sequencialmente em sistemas fechados poderiam teoricamente acontecer em zonas sucessivas e espaciais de forma contígua ao longo do sentido do fluxo (CHAMP et al., 1979 apud por BAVEYE et al 1998).

Entretanto, se a taxa de fluxo diminui em consequência da obstrução dos poros do solo sob o fluxo gravitacional, a taxa de decaimento da oxidação em uma certa profundidade torna-se eventualmente maior do que a taxa de introdução do oxidante. Sob estas circunstâncias, a matéria orgânica do sistema submete-se sucessivamente aos estágios metabólicos acima descritos, terminando com a produção de metano (BAVAYE et al, 1998).

Acumulação celular

A condutibilidade hidráulica de um meio poroso saturado é uma função das propriedades físicas do meio poroso, tais como o volume e tamanho dos canais dos poros de condução de água e a rugosidade das paredes desses poros, a viscosidade e a densidade do fluido percolado (BAVEYE et al, 1998). Teoricamente, a presença de células bacterianas nos solos pode alterar essas propriedades e desse modo afetar a condutividade hidráulica do meio. Em ensaios de campo com a liberação controlada de compostos de petróleo (benzeno, tolueno e *o*-xileno) com e sem etanol em condições sulfato redutoras, Ferris et al (2008) observaram que na região da pluma de contaminação onde o etanol estava presente houve crescimento substancial de microrganismos na zona de injeção, o que levou a uma série de mudanças biogeoquímicas na região de contaminação. Durante o experimento o nível do lençol freático na rota da pluma com etanol variou periodicamente. Esse aumento do nível da água foi associado com a diminuição da permeabilidade causada pelo aumento de microrganismos da pluma com etanol, o que não foi observado na pluma sem etanol.

Efeito da obstrução dos poros na taxa de infiltração na zona saturada

Feyen et al (1998) analisaram o efeito da obstrução dos poros pelo ar durante infiltração em solo argilo arenoso. Os ensaios foram feitos em colunas tri e bidimensionais para duas condições de

infiltração: uma com drenagem de ar, onde as bolhas estavam livres para passar da zona úmida para o topo da coluna e a outra com o ar confinado na zona saturada onde a única saída era pela superfície do solo. No ensaio saturado foi constatado que a pressão de ar aumentou com o tempo até atingir um nível constante e que ela oscilava localmente, pois o ar escapava pela superfície do solo e que a taxa de infiltração variou inversamente com a pressão de água. Por fim, no experimento confinado a pressão do ar confinado na areia aumenta em função do tempo, flutuando localmente durante todo o período de infiltração como resultado da intermitência da fuga do ar pela superfície do solo. Quando a pressão do ar atingia certo valor o ar preso no solo escapava aumentando imediatamente a taxa de infiltração. Quando a pressão do ar caiu a um determinado nível o ar começou a se acumular novamente aumentando a pressão de ar. Esse ciclo foi observado durante todo o experimento.

As bolhas de ar podem ser introduzidas no sistema, carreadas pelo fluxo subterrâneo ou podem ser resultado das atividades biológicas do local. A seguir será abordada a formação de gases devido aos processos biogênicos.

Processos Biogênicos

As bolhas de ar que se formam devido aos processos biológicos ou que são carreadas pelo fluxo subterrâneo em solos saturados podem se acumular entre os grãos em consequência de mecanismos puramente físicos. Se a presença de bolhas de gás em um meio poroso for significativa a ponto de ficarem presas na matriz porosa, elas podem causar uma redução na condutividade hidráulica local, pois as bolhas diminuem o tamanho dos poros por onde a água passa (BAVEYE, 1998).

A seguir falaremos da metanogênese, processo que tem como produto final os gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Metanogênese

A degradação complexa da matéria orgânica em metano e dióxido de carbono é um processo que ocorre em ambientes anóxicos, onde a entrada de oxigênio, nitrato, sulfato, ferro oxidado ou manganês é limitada (SCHINK, 1997).

A metanogênese é o último processo na seqüência das reações de redução que ocorrem no ambiente. Teoricamente, em um sistema com matéria orgânica dissolvida no meio líquido em movimento e em

processo de metanogênese, as bolhas de metano e dióxido de carbono podem se formar e conseqüentemente diminuir a permeabilidade.

Em estudos de campo, Kellner et al (2005) observaram que as alterações no volume de bolhas formadas por processos biológicos na zona saturada alteraram o nível do lençol freático, a quantidade de água na zona não saturada e a estimativa aparente do volume de água. Neste experimento as bolhas presas nos poros do solo variaram espacialmente, não sendo constantes para toda área. O estudo indicou que a formação do gás metano teve impacto significativo na condutividade hidráulica.

Feris et al (2008), em estudo de campo com liberação controlada de gasolina com e sem etanol, observou que na região onde o etanol estava presente houve crescimento significativamente maior de bactérias responsáveis pela metanogênese do que no experimento da gasolina sem etanol. Isto indica que em derramamentos de gasolina com etanol onde há entrada limitada de receptores de elétrons a produção de metano pelo processo de metanogênese provavelmente aconteça.

Por este motivo em derramamentos de gasolina com etanol esse processo de respiração bacteriana deve ser considerado e seus possíveis efeitos no comportamento da pluma de contaminação necessitam de um melhor entendimento a fim de otimizar a recuperação da área contaminada e evitar que possíveis pontos receptores consumam uma água carregada em substâncias nocivas à saúde humana.

4 METODOLOGIA

4.1 Apresentação do local de estudo

A área em estudo situa-se na fazenda experimental da Ressacada, propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. Está localizada no sul da ilha de Santa Catarina, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz, no município de Florianópolis, Santa Catarina, Brasil (Figura 6).

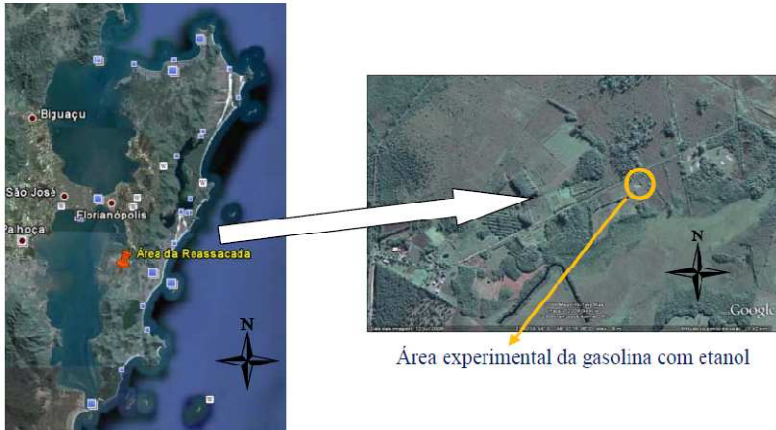


Figura 6: Localização da área de estudo

Em dezembro de 1998 foram derramados controladamente 100 litros de gasolina comercial brasileira (24% de etanol). Antes do derramamento da gasolina, foi adicionado ao ambiente subterrâneo uma solução aquosa contendo 1 Kg de brometo de potássio (KBr). O brometo foi utilizado como traçador por ser uma substância conservativa, não biodegradável, e por não estar presente na água subterrânea antes do derramamento. O papel do traçador é de auxiliar na avaliação da direção do fluxo e da velocidade da água subterrânea (SCHNEIDER, 2005).

A vista geral da área experimental I é mostrada na Figura 7. Nesta área foram instalados 51 poços de monitoramento para acompanhar o movimento da água subterrânea e pluma de contaminação da gasolina com etanol. Cada um desses poços possui cinco pontos de amostragens distribuídos em 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros de profundidade em relação à superfície do terreno. A distribuição e a identificação dos poços são mostradas na Figura 8.



Figura 7: Vista geral da área experimental I: Monitoramento da atenuação natural

Localção dos Poços de Monitoramento

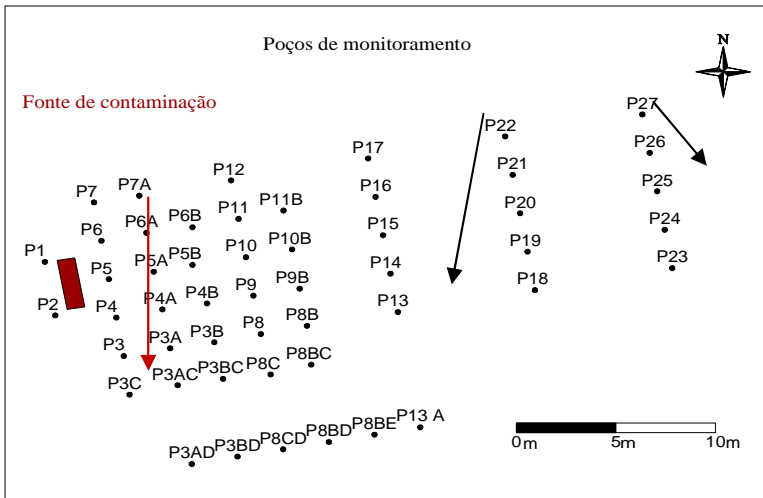


Figura 8: Vista geral dos poços de monitoramento

Entre dezembro de 1998 e maio de 2009 foram coletadas amostras de água subterrânea em cinco níveis de profundidade para o monitoramento do experimento. Ao todo foram realizadas 18 campanhas de monitoramento (Tabela 1). Foram analisados os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), o etanol, o traçador

brometo, os parâmetros físico-químicos (Temperatura, pH, Oxigênio Dissolvido, Potencial de oxidação-redução, ferro, Salinidade, Sulfeto, Alcalinidade e Acidez), o metano e os ânions dissolvidos na água subterrânea (Acetato, Cloreto, Nitrito, Nitrato, Fosfato, Sulfato).

Tabela 1: Distribuição das campanhas de coletas ao longo de 10 anos de monitoramento

Número da Coleta (monitoramento)	Data	Tempo após a liberação do combustível		
		Dias	Meses	Anos
1	Dez/1998	14	0,5	0,0
2	Jan/1999	51	1,7	0,1
3	Mar/1999	113	3,7	0,3
4	Mai/1999	168	5,5	0,5
5	Ago/1999	251	8,3	0,7
6	Out/1999	328	10,8	0,9
7	Abr/2000	497	16,3	1,4
8	Nov/2000	708	23,3	1,9
9	Ago/2001	974	32,0	2,7
10	Jan/2002	1127	37,1	3,1
11	Out/2002	1370	45,0	3,8
12	Dez/2003	1821	59,9	5,0
13	Ago/2004	2065	67,9	5,7
14	Jul/2005	2409	79,2	6,6
15	Jul/2006	2774	91,2	7,6
16	Jun/2007	3109	102,2	8,5
17	Mai/2008	3467	114,0	9,5
18	Mai/2009	3828	125,9	10,5

4.1.1 *Caracterização Hidrogeológica*

Os parâmetros hidrogeológicos da área experimental foram determinados por meio de experimentos de campo, de laboratório e de levantamento topográfico planialtimétrico pela empresa Geodésia. O solo foi caracterizado na camada da subsuperfície como areia fina, cinza, com granulometria uniforme e teor de silte e argila menor que 5%. Também foi realizada a análise da porosidade efetiva (n_e) do solo saturado, quantificada em 20%. Para a avaliação da condutividade hidráulica foi realizado o ensaio de carga pela empresa Geodésia, Estudos, projetos e Assessoria Ltda, em níveis variáveis de profundidade, em três pontos próximos da área experimental, o que indicou um condutividade hidráulica média de $6,6 \cdot 10^{-5}$ cm/s (FERNANDES, 2002).

4.1.2 *Caracterização do solo e da água subterrânea*

A caracterização do solo e da água subterrânea foi realizada em diferentes pontos amostrais. No solo, foram determinados o teor de carbono orgânico e de nutrientes. As amostras de solo foram coletadas nas seguintes profundidades: 0,82; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 metros para análise de carbono orgânico total e de nutrientes (cálcio, magnésio, manganês, potássio, sódio, ferro, enxofre, cobre e alumínio). As análises foram feitas pelo laboratório físico-químico e biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Os resultados mostram baixo teor de carbono orgânico de 0,06% nos níveis 2,5 a 3,5 metros e baixas concentrações de nutrientes.

As análises de solo apresentam para cálcio, magnésio, manganês, alumínio, potássio, ferro, cobre e enxofre os seguintes valores médios respectivamente: 0,2 mg/L; 0,1 mg/L; 0,7 mg/L; 0,4 mg/L; 5 mg/L; traços; 0,005 mg/L; 0,01 mg/L. As análises das amostras da água subterrânea, coletadas nas profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 metros, apresentam os seguintes resultados: temperatura entre 17 - 24°C; pH entre 5,0 - 5,3; potencial de oxidação-redução entre +32 a +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 mg/L; fosfato entre 0,05 - 0,54 mg/L, metano igual a 0,01 mg/L e alcalinidade entre 4 - 30 mg/L (NUNES, 2006).

4.2 Tratamento de dados

Para atender os objetivos do trabalho o estudo será dividido em três partes principais:

4.2.1 Verificação da direção preferencial do fluxo subterrâneo na área de estudo

Dois métodos foram utilizados para determinar a direção preferencial da água subterrânea. No primeiro deles foi verificado o escoamento superficial em relação à topografia do terreno. E no segundo foi utilizado dados de medição do nível do lençol freático de três piezômetros instalados ao redor da área de monitoramento.

A. Determinação do escoamento superficial em relação à topografia do terreno

As curvas de nível da região foram transportadas como mapa de base para o software Surfer 8.0. O mapa de base possui apenas duas dimensões; X e Y. As coordenadas X e Y definem as posições dos símbolos e as extensões do mapa de base. Os valores de Z são os valores de dados, neste caso é a elevação do ponto, associada a uma respectiva localização de X e Y. Para obtenção dos valores de Z foi utilizado o comando digitalizar, onde coordenadas da mesma altitude foram selecionadas e manualmente cada valor de altitude foi inserido. Esse procedimento foi repedido para as curvas de nível a cada 0,1 metros numa altitude que variou de 2,4 a 4,94 metros acima do nível do mar. As informações vetoriais do mapa, direção e magnitude do escoamento subterrâneo, foram derivadas a partir dos dados de X, Y e Z. A ferramenta utilizada foi a *grid vector map* para obtenção destas informações. As informações contidas neste mapa são setas que apontam na direção do fluxo e seu comprimento é proporcional à magnitude ou à declividade da encosta.

B. Análise dos piezômetros

Três piezômetros foram instalados ao redor da área de monitoramento; PZ1, PZ2 e PZ3 (Figura 9). A medição do nível de água nos poços foi realizada de julho de 1998 a agosto de 2008. Os dados do monitoramento foram colocados no modelo matemático bidimensional

SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) para simulação do mapa potenciométrico da região de estudo. As simulações foram feitas mensalmente. Quando houve mais de uma medição no mesmo mês fez-se a média da carga hidráulica no mesmo piezômetro para este período e este novo valor foi utilizado para determinar o fluxo regional. Ao todo foram realizadas 93 simulações da direção do fluxo no período entre julho de 1998 e agosto de 2008.

O modelo matemático SCBR utiliza a equação de Darcy para meios porosos e considera o método de volumes finitos na solução da equação do escoamento bidimensional. O resultado destas simulações foram 93 mapas com a velocidade da água subterrânea, a direção e o sentido do fluxo. Para determinar a direção do fluxo predominante e a velocidade média na região foi feita uma média de todos os valores simulados. A resultante foi adotada então como a direção preferencial da área e a velocidade média da água subterrânea.

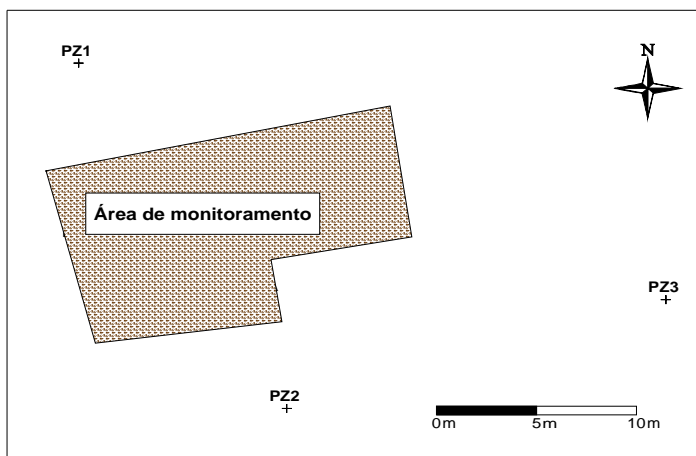


Figura 9: Localização dos poços de monitoramento

4.3 *Distribuição dos compostos orgânicos em diferentes profundidades*

Com o objetivo de avaliar a distribuição espacial dos compostos, as suas massas foram calculadas em relação ao tempo e ao espaço. Para o cálculo da massa a área superficial considerada foi aquela delimitada pelos poços de monitoramento (Figura 10). A área experimental foi

dividida em cinco seções horizontais que representam os cinco níveis de profundidade (Figura 11). O nível do lençol freático variou de 0,7 a 1,8 metros abaixo do nível do terreno, o que implica em ausência de fluxo e massa para o primeiro nível de monitoramento em algumas coletas.

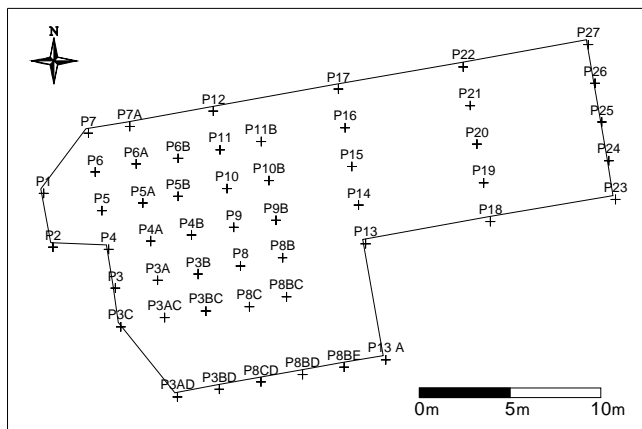


Figura 10: Delimitação da área para o cálculo de massa

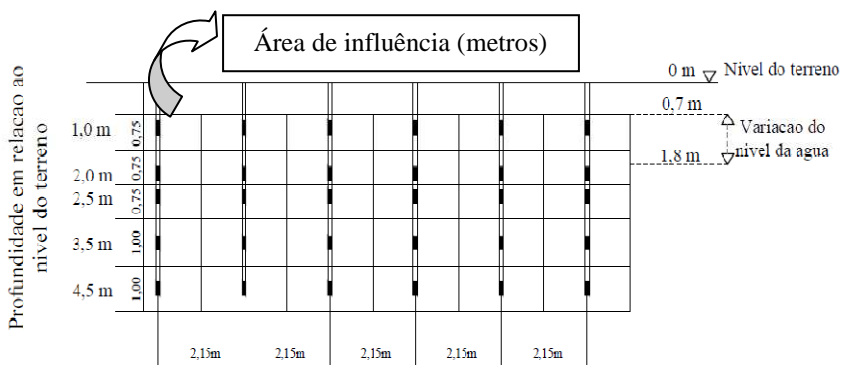


Figura 11: Área de influência em relação às diferentes profundidades

Os dados de concentração obtidos pelas análises de campo quando expressos em unidades de massa como $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1} devem ser transformados em variáveis aditivas multiplicando-os pela porosidade do meio, já que segundo Cooper e Istok (1988b), sem essa transformação elas não representam acumulações verdadeiras, não

possuindo, portanto, um caráter aditivo. Além disso, as densidades volumétricas das concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1}), por serem produto de uma análise bidimensional, tiveram que ser convertidas em densidades por área do aquífero (mg.m^{-2} ou g.m^{-2}) por meio da multiplicação pela espessura da pluma.

Para o cálculo da massa dos contaminantes e subprodutos metabólicos fez-se uso do programa Surfer 8.0, que trabalha com os dados integrando as variáveis x e y , como mostra a equação 2. Ele considera uma superfície definida por uma região retangular estendendo-se de x_{\min} a x_{\max} e y_{\min} e y_{\max} .

$$\text{Massa} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \int_{y_{\min}}^{y_{\max}} f(x, y) dx dy \quad \text{Equação 2}$$

Sendo x e y coordenadas geográficas e $f(x,y)$, a função utilizada para a interpolação, a função escolhida foi a mínima curvatura, por apresentar menor erro médio quadrático, segundo Nunes e Corseuil (2007). O Surfer 8.0, faz uma aproximação para obter as integrais unidimensionais através de algoritmos para integração numérica. O algoritmo escolhido foi o de Simpson (WANG et al., 2005; YENIGÜI, 2006), representado abaixo pelas equações 3 e 4.

$$\text{Área: } A_i = \frac{\Delta x}{3} [G_{i,1} + 4G_{i,2} + 2G_{i,3} + 4G_{i,4} + \dots + 2G_{i,nCol-1} + G_{i,nCol}]$$

Equação 3

$$\text{Massa} = \frac{\Delta y}{3} [A_1 + 4A_2 + 2A_3 \dots + 2A_{nCol-1} + A_{nCol}] \quad \text{Equação 4}$$

A_i é a área total correspondente, representando a soma das áreas das diversas malhas (G) nas diversas colunas $nCol$. Os Δx e Δy são as distâncias incrementais no plano horizontal.

Por meio da função $C = \max(a, 0)$, os dados foram tratados em relação aos possíveis valores negativos da interpolação, a fim de zerar os valores menores que zero. E também limitamos a área a ser interpolada, com os poços extremos observados, conforme mostra a Figura 10. Esta delimitação foi feita por meio do comando *blankfile* do programa Surfer 8.0 (NUNES, 2006), o que restringiu a área para que fosse realizado o cálculo da massa, reduzindo influências de pontos não monitorados.

4.3.1 Análise espacial da pluma de BTEX, brometo e metano

Plumas de BTEX total, benzeno, brometo e metano foram elaboradas nos cinco níveis de profundidade, nas 18 campanhas de monitoramento, com auxílio do software Surfer 8.0. O método utilizado na interpolação foi o da mínima curvatura (NUNES; CORSEUIL, 2005) para obtenção das plumas de concentração.

A superfície gerada através do método da mínima curvatura é análoga a uma fina camada linear elástica que passa por cada ponto dos valores de dados com uma quantidade mínima de flexão, o que resulta na geração de mapas com contornos suaves. Este método não é um interpolador exato, seus dados não são exatamente fieis à realidade.

Os produtos desta etapa foram mapas com a identificação da ocorrência de maiores concentrações dos compostos BTEX total, benzeno, brometo e metano ao longo do tempo.

5 RESULTADOS

5.1 Análise do Fluxo

A análise da direção do fluxo subterrâneo foi feita de duas maneiras. A primeira delas a partir da topografia do terreno com o auxílio do software Surfer 8.0 e a segunda com o modelo matemático bidimensional SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco).

5.1.1 Análise do fluxo a partir da topografia do terreno

A análise do fluxo a partir da topografia do terreno parte da hipótese de que o fluxo subterrâneo move-se entre as rochas permeáveis e os solos dos lugares mais altos para os lugares mais baixos, até que atinja a superfície topográfica e desemboque em uma fonte ou através de descargas ao longo das margens de um lago, estuário, lagoa, canal, rio ou mar (FETTER, 1994) e que a gravidade é a força predominante no movimento das águas subterrâneas.

A área escolhida localizada na Fazenda Ressacada ao redor da área de monitoramento compreende altitudes entre 2,40 e 4,94 metros acima do nível do mar. Para determinação do fluxo subterrâneo a partir da topografia do terreno fez-se uso do programa Surfer 8.0. As informações vetoriais do mapa, direção e magnitude são derivadas a

partir dos dados de altitude fornecidos ao programa. As setas apontam para o sentido jusante e o comprimento da flecha depende da magnitude ou declividade da encosta. As curvas de nível da região de estudo foram transportadas, com intervalos de 0,1 metros, para o software Surfer 8.0. Com a ferramenta *grid vector map* pode-se determinar a direção e a magnitude do escoamento subterrâneo. A construção do mapa potenciométrico da Ressacada a partir das curvas de nível está representado na Figura 12. A área desenhada em branco representa a região dos poços de monitoramento.

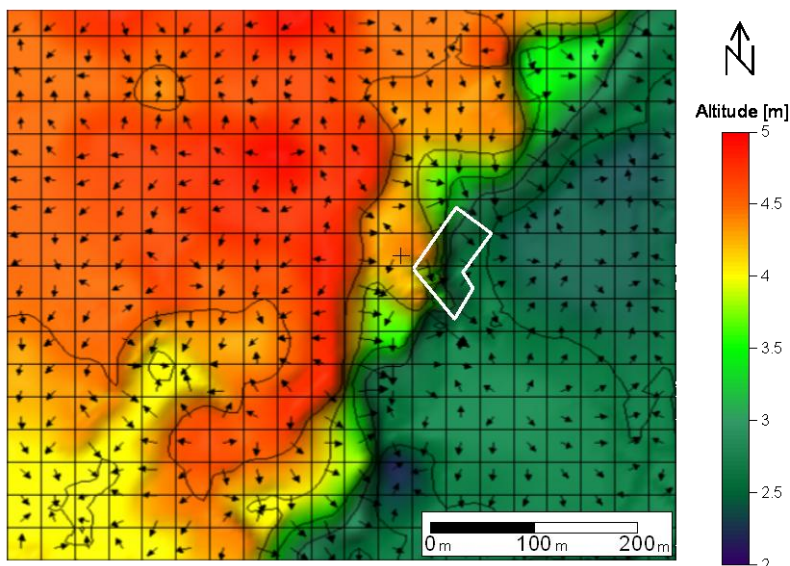


Figura 12: Mapa potenciométrico da Ressacada

5.1.2 Análise do fluxo a partir das medições dos piezômetros

Os níveis da água nos piezômetros PZ1, PZ2 e PZ3 foram medidos de julho de 1998 a agosto de 2008. O monitoramento das variações dos níveis dos poços piezométricos permitiu a construção de mapas potenciométricos a partir do modelo matemático bidimensional SCBR. Em cada leitura as cargas hidráulicas dos três piezômetros foram colocadas nos dados de entrada do modelo SCBR. Com a simulação, o modelo calcula a velocidade da água subterrânea e indica a direção e o sentido do fluxo. Para estimar a velocidade e direção média da água

subterrânea utilizou-se uma leitura dos piezômetros por mês. A média dos resultados foi adotada como direção e velocidade média da área.

A Figura 13 ilustra a metodologia empregada em cada conjunto de dados do nível de água nos piezômetros PZ1, PZ2 e PZ3 obtidos através de um monitoramento realizado no dia 12 de agosto de 2004. Em todas as 93 amostras de monitoramentos realizadas no período de julho de 1998 a agosto de 2008 foi utilizado o mesmo método. Para este dia de monitoramento a velocidade calculada da água subterrânea foi de 4,65 m/ano e a direção 15,87 ° a partir da linha horizontal. Figura 13: Sentido e direção da água subterrânea em 12 de agosto de 2004

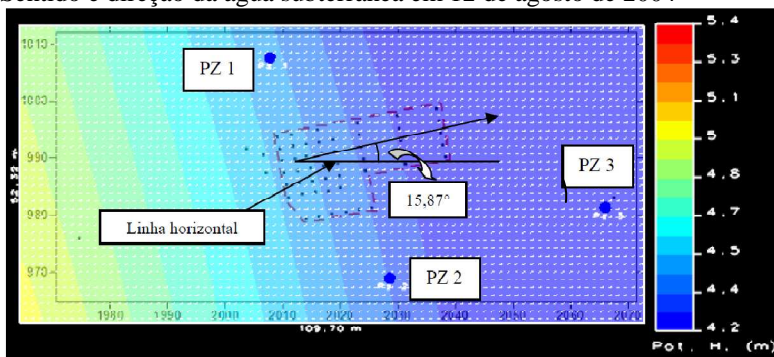


Figura 13: Sentido e direção da água subterrânea em 12 de agosto de 2004

Foram analisadas 93 amostras de monitoramento em intervalos mensais no período de julho de 1998 a agosto de 2008. Para determinação da direção predominante do fluxo subterrâneo foi calculada a média das 93 direções encontradas. A resultante das direções foi de 10,2° em relação à horizontal e a velocidade média de fluxo encontrada foi de $1,3 \cdot 10^{-5}$ cm/s (4,2 m/ano). Esta direção coincide com o alinhamento dos poços de monitoramento que é de 10,0° em relação com a horizontal (Figura 14). A localização das linhas dos poços subterrâneos está paralela à direção preferencial do fluxo subterrâneo na área de monitoramento.

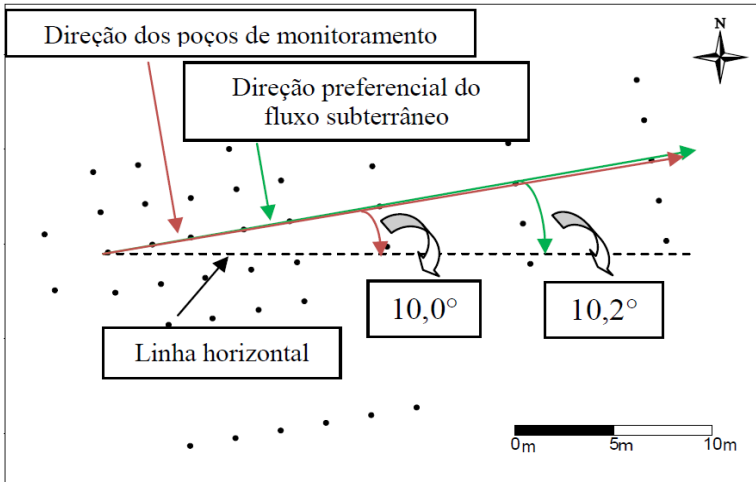


Figura 14: Direção da localização dos poços de monitoramento

5.1.3 Relação entre a precipitação e o nível do lençol freático

A Figura 15 representa a relação entre a precipitação mensal e a variação do nível do lençol freático ao longo dos anos na região de estudo. Os valores da variação do nível da água subterrânea são aqueles medidos no piezômetro um (PZ1) localizado perto da fonte de contaminação. É possível observar que o lençol freático varia até um metro ao longo dos meses do ano. No verão, com níveis mais elevados de outubro a março, e no inverno níveis mais baixos, de maio a outubro. Essa variação pode contribuir para as mudanças na direção do fluxo da água subterrânea na Ressacada.

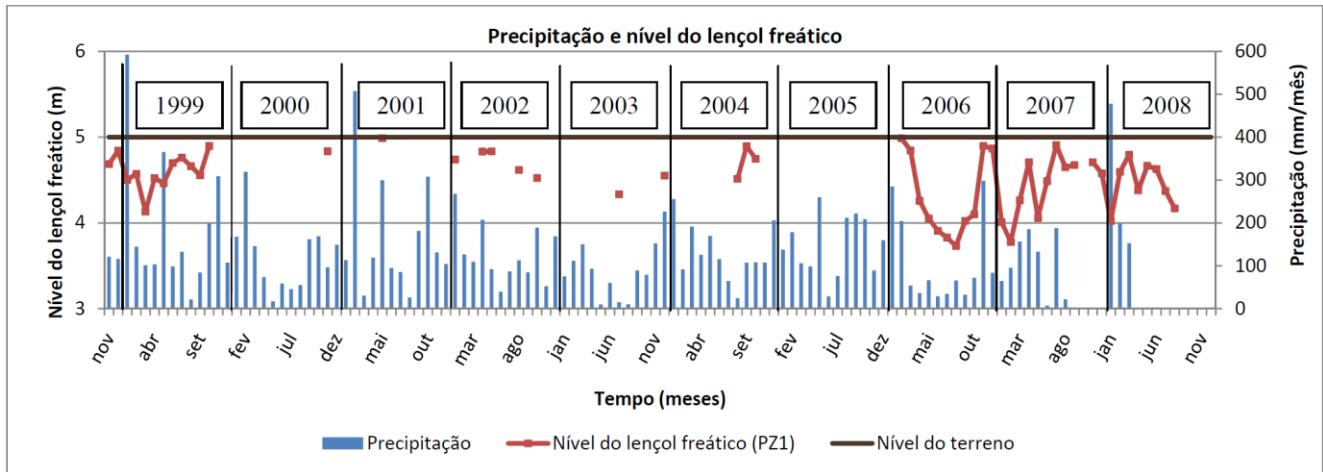


Figura 15: Relação entre a precipitação e o nível do lençol freático

5.2 Distribuição dos compostos orgânicos em diferentes profundidades

A fim de melhor entender o comportamento do movimento da pluma de contaminação na área estudada e melhor direcionar a análise entre a relação do metano produzido na degradação biológica e a mudança de direção do fluxo da água subterrânea, foi realizado o cálculo de massa dos BTEX total, etanol, metano e brometo com auxílio do software Surfer 8.0. Para o cálculo da massa, a área superficial considerada foi aquela delimitada pelos poços de monitoramento (Figura 10). A área experimental foi dividida em cinco seções horizontais que representam os cinco níveis de profundidade (Figura 11). Os resultados do cálculo da massa por nível e por coleta para os compostos BTEX total, brometo, etanol e metano estão apresentados no Apêndice A.

Para a análise espacial dos compostos e a localização das maiores concentrações encontradas durante todo o experimento somou-se a massa calculada de todas as coletas no mesmo nível. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os valores em porcentagem da massa calculada em cada nível de monitoramento.

Tabela 2: Porcentagem de cada composto presente nos diferentes níveis de profundidade nos 10,5 anos de monitoramento

Composto	Nível de profundidade a partir da superfície do terreno (m)				
	1,0	2,0	2,5	3,5	4,5
BTEX total	12%	43%	38%	6%	1%
Brometo	18%	37%	25%	11%	9%
Etanol	6%	70%	23%	0%	0%
Metano	7%	42%	41%	7%	3%
Oxigênio Dissolvido	23%	24%	21%	16%	17%

Os níveis 2,0 e 2,5 metros foram o que apresentaram as maiores massas de BTEX, brometo, metano e etanol. As maiores concentrações de oxigênios foram medidas nos níveis mais superficiais. A seguir será apresentada a análise individual da distribuição dos compostos em diferentes profundidades.

5.2.1 *BTEX total*

A maior distribuição do BTEX total se deu nos níveis 2,0 e 2,5 metros, 43 e 38% respectivamente. A maior massa encontrada foi de 198 g 2,7 anos após o derramamento controlado no nível 2,5. A concentração da massa nos níveis 2,0 e 2,5 metros ocorre em função da posição do LNAPL (Compostos de Fase Líquida Leve Não Aquosa). Os LNAPL's são líquidos com baixa solubilidade em água e menos densos que a água. Por este motivo a gasolina "flutua" em cima da água, acompanhando o nível do lençol freático e a baixa ocorrência de BTEX nos níveis mais profundos já era esperada.

5.2.2 *Brometo*

A maior distribuição do brometo se deu nos níveis 2,0 e 2,5 metros, 37 e 25% respectivamente. A maior massa encontrada foi de 147 g 1,5 anos após o derramamento controlado no nível 2,0 metros. Assim como o BTEX, as concentrações nos níveis mais profundos foram reduzidas, o que significa que o fluxo seguiu caminho horizontal e não migrou verticalmente para as camadas inferiores.

5.2.3 *Etanol*

A maior distribuição do etanol se deu nos níveis 2,0 e 2,5 metros, 70 e 23% respectivamente. A maior massa encontrada foi de 7268 g 1,5 anos após o derramamento controlado no nível 2,0 metros. Aos 2,7 anos após o derramamento a massa do etanol já estava quase que esgotada na região. Praticamente toda a massa do etanol ficou nas profundidades 2,0 e 2,5 metros e o composto não foi detectado nos níveis mais profundos. O comportamento da sua pluma foi semelhante ao BTEX e ao brometo, com fluxo horizontal acompanhando o nível do lençol freático.

5.2.4 *Metano*

A maior distribuição do metano se deu nos níveis 2,0 e 2,5 metros, 42 e 41% respectivamente. A maior massa encontrada foi de 1853 g 2,7 anos após o derramamento controlado no nível 2,0 metros. A ocorrência mais elevada do BTEX aconteceu neste mesmo momento o que indica que o aumento do metano pode ter sido correspondente a sua produção devido à biodegradação dos compostos BTEX e etanol. As

baixas concentrações medidas nos níveis inferiores suportam esta suposição, pois as massas dos compostos orgânicos foram reduzidas nas áreas mais profundas.

5.2.5 *Oxigênio Dissolvido*

A maior distribuição do oxigênio dissolvido se deu nos níveis 1,0 e 2,0, 23 e 24% respectivamente. A maior massa encontrada foi de 527 g, valor medido na primeira campanha de monitoramento no nível 2,0. Isto era esperado, pois o oxigênio é o primeiro receptor de elétrons utilizado na degradação da matéria orgânica. A ocorrência de maiores concentrações de oxigênio dissolvido nos níveis mais próximos à superfície era esperada, pois ele é recarregado no meio pelo processo de difusão na interface água e atmosfera e é dificilmente repostos nos níveis mais profundos.

Matéria orgânica e processos biológicos

Os níveis 2,0 e 2,5 apresentaram a maior massa para o BTEX total, etanol, brometo e metano. O brometo e o etanol tiveram suas maiores concentrações 1,5 anos após o derramamento. Já o BTEX total e o metano, em 2,7 anos após o derramamento. A maior massa de BTEX total e metano foram medidas ao mesmo momento o que indica que onde ocorreram as maiores concentrações de matéria orgânica o processo de biodegradação era a metanogênese. Os níveis de oxigênio mais elevados foram encontrados nas áreas mais perto da superfície e diminuíram com o aumento da profundidade. Esse resultado já era esperado, uma vez que o oxigênio é consumido e em níveis mais profundos ele é dificilmente repostos. Já perto da superfície a sua recarga acontece pelo processo de difusão na interface da atmosfera e do nível do lençol freático.

A Figura 16 apresenta a variação das massas dos compostos anteriormente discutidos. O oxigênio tem sua maior concentração na primeira campanha de monitoramento e vai se esgotando gradativamente ao longo do tempo. O etanol avança antes do BTEX e do brometo e sua maior massa é detectada em 1,5 anos e aos 3,1 anos está esgotado na região. O pico de BTEX, brometo e metano acontece concomitantemente o que indica que a pluma de BTEX acompanha o fluxo da área e que o metano é o produto da sua degradação.

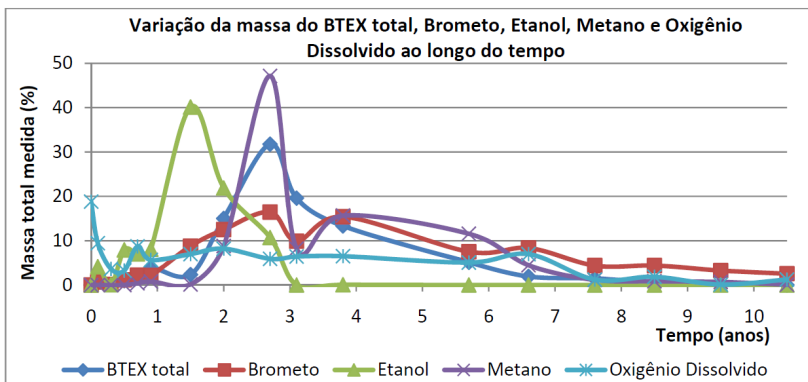


Figura 16: Porcentagem da massa de BTEX, Brometo, Etanol, Metano e Oxigênio Dissolvido ao longo do tempo.

5.3 Relação entre o metano produzido na degradação biológica e a mudança de direção de fluxo da água subterrânea

Como o resultado do cálculo de massa dos compostos BTEX total, etanol, brometo e metano mostrou que as maiores concentrações desses compostos estão localizadas nos níveis 2,0 e 2,5 metros, estas profundidades foram escolhidas para análise da distribuição espacial de suas respectivas concentrações. As plumas de BTEX total, benzeno, brometo e metano foram plotadas nos dois níveis de profundidade: 2,0 e 2,5 metros abaixo do nível do terreno nas 18 campanhas de monitoramento. O nível 2,5 metros apresentou melhores resultados de plumas de concentrações dos compostos e será apresentado a seguir.

O método utilizado para interpolação de dados e obtenção de plumas de concentração foi o da mínima curvatura e o software foi o Surfer 8.0. Os dados utilizados foram transformados em Log de $\mu\text{g/L}$, pois esta transformação apresentou melhores resultados. Para os valores medidos iguais a zero, por não existir um valor em logaritmo correspondente, adotou-se uma concentração muito baixa igual a $0,00001 \mu\text{g/L}$ para todos os compostos analisados. Foram deixados vazios os pontos onde não houve medições.

5.3.1 Brometo

O brometo de potássio foi utilizado como traçador por ser uma substância conservativa, não biodegradável, e por não estar presente na

água subterrânea antes do derramamento. O papel do traçador é de auxiliar na avaliação da direção do fluxo e da velocidade da água subterrânea. Os valores de corte escolhidos de concentração do brometo foram 0,01; 0,1; 1,0; 10,0; 31,6 e 100,0 mg/L. A seguir são apresentados os resultados da interpolação de dados do nível 2,5 para o brometo.

Brometo - Nível -2,5 m 1,4 anos

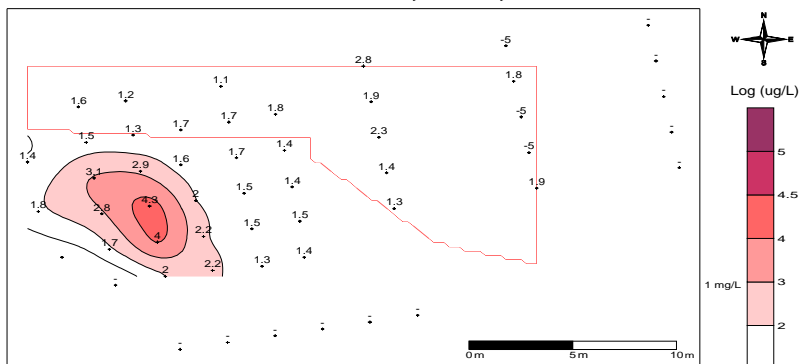


Figura 17: Brometo – 1,4 anos após o derramamento (coleta 7)

Brometo - Nível -2,5 m 1,9 anos

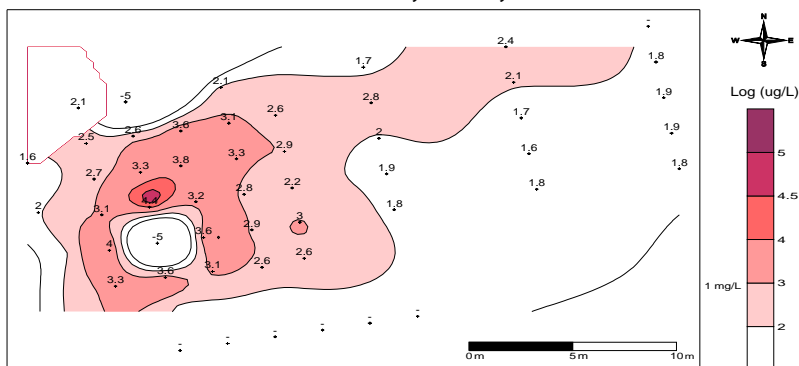


Figura 18: Brometo – 1,9 anos após o derramamento (coleta 8)

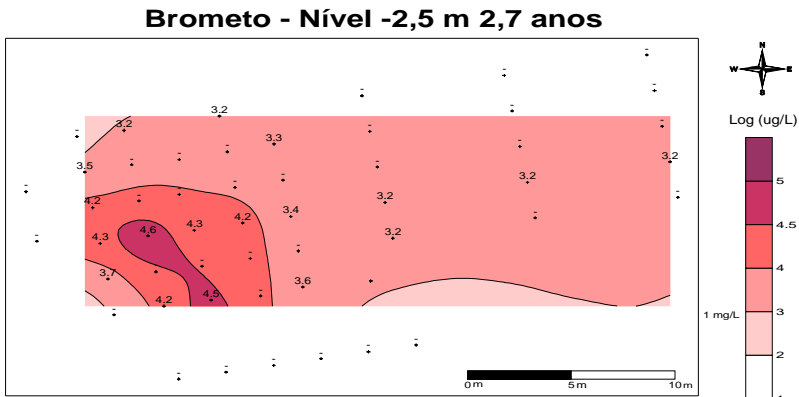


Figura 19: Brometo – 2,7 anos após o derramamento (coleta 9)

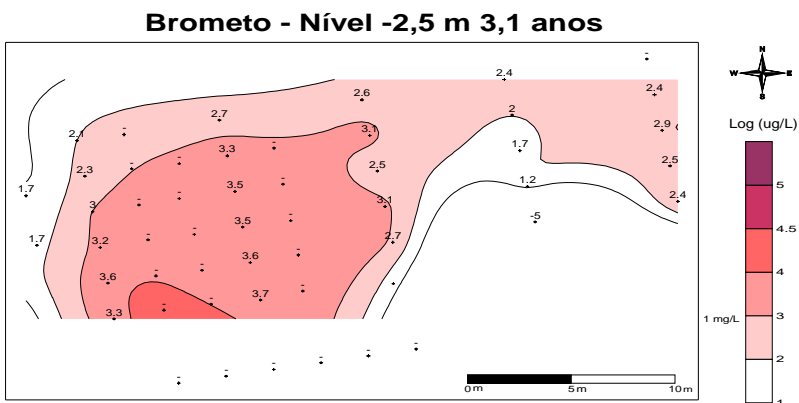


Figura 20: Brometo – 3,1 anos após o derramamento (coleta 10)

Brometo - Nível -2,5 m 3,8 anos

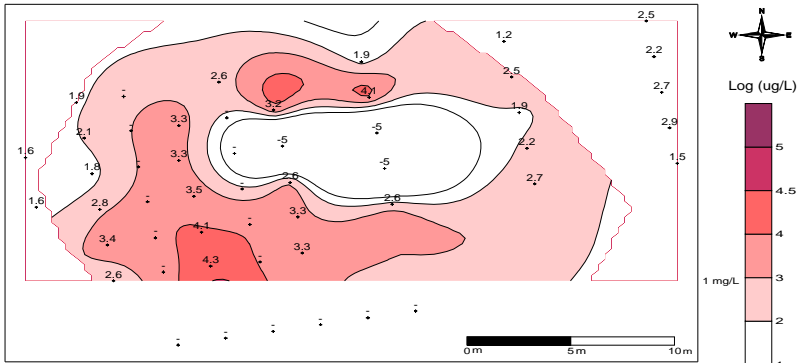


Figura 21: Brometo – 3,8 anos após o derramamento (coleta 11)

Brometo - Nível -2,5 m 5,7 anos

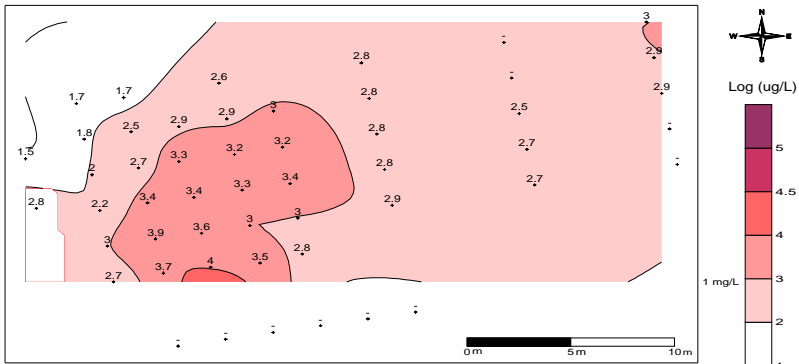


Figura 22: Brometo – 5,7 anos após o derramamento (coleta 12)

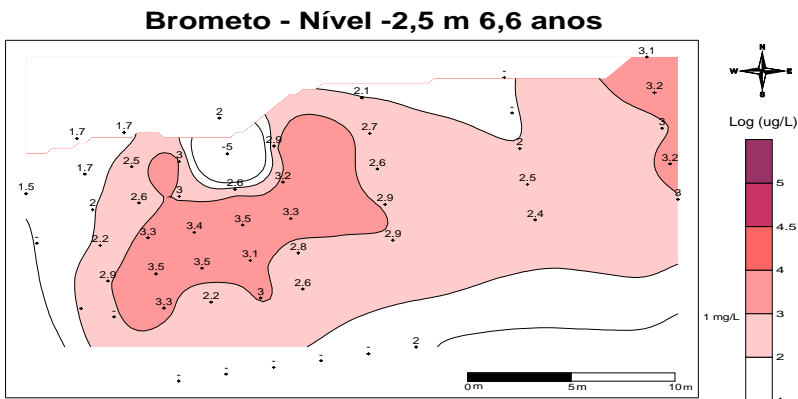


Figura 23: Brometo – 6,6 anos após o derramamento (coleta 13)

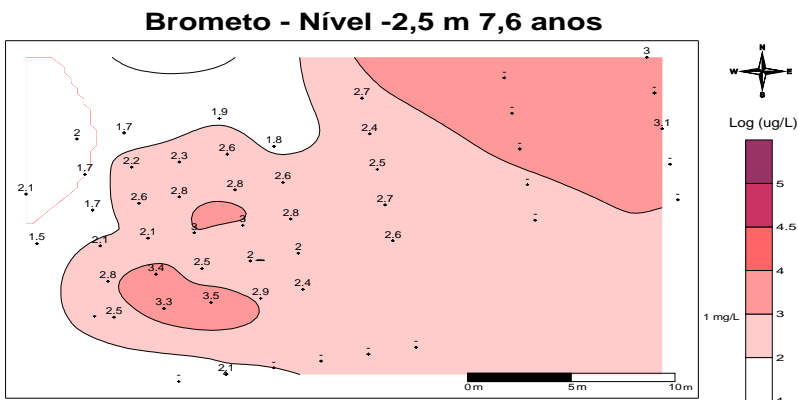


Figura 24: Brometo – 7,6 anos após o derramamento (coleta 14)

Brometo - Nível -2,5 m 8,5 anos

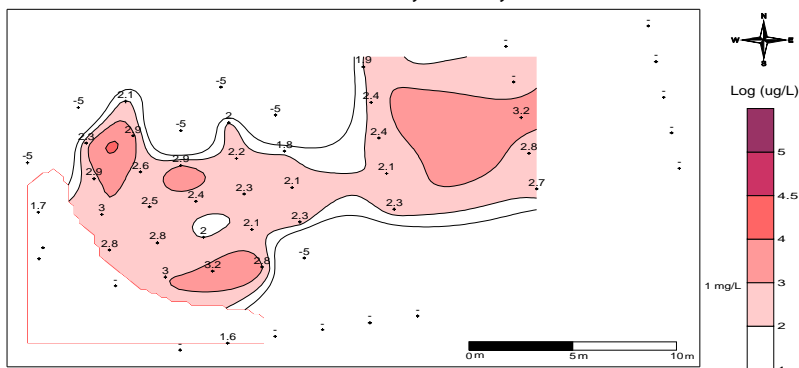


Figura 25: Brometo – 8,5 anos após o derramamento (coleta 15)

Brometo - Nível -2,5 m 9,5 anos

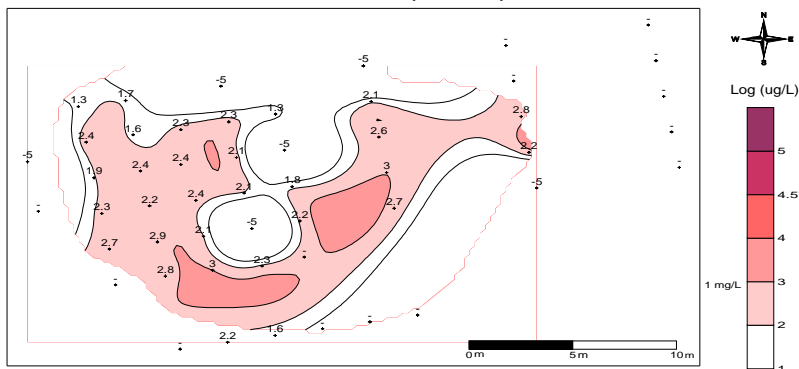


Figura 26: Brometo – 9,5 anos após o derramamento (coleta 16)

Em 1,4 anos a direção da pluma de brometo está concentrada e aparentemente existe uma dispersão transversal significativa (Figura 17). A parte jusante da pluma de brometo nos momentos 1,9; 2,7, 3,1; 3,8; 5,7 e 6,6 anos indica direção do fluxo subterrâneo conforme observado pelos níveis piezométricos. No entanto a região da pluma mais perto da fonte de injeção continua com a aparente tendência de dispersão transversal apontando para fora da área de monitoramento (Figura 18, Figura 19, Figura 20, Figura 21, Figura 22 e Figura 23). Nos tempos 1,9; 3,8 e 6,6 anos houve regiões no interior da pluma onde o brometo não foi detectado (Figura 18, Figura 21 e Figura 23). Este fato indica que pode ter ocorrido algum tipo de obstrução e o escoamento

subterrâneo pode ter desviado da área com menor permeabilidade. Nos tempos 7,6; 8,5 e 9,5 anos a pluma de brometo indica direção do escoamento subterrâneo (Figura 25 e Figura 26). No tempo 9,5 anos também houve a ocorrência de uma zona livre de brometo (Figura 26).

5.3.2 BTEX total e Benzeno

Os valores de corte escolhidos para a concentração do BTEX total foram 300; 1000; 3000 e 10000 µg/L e para o Benzeno 1, 10, 300; 1000; 3000 e 10000 µg/L. A seguir são apresentados os resultados da interpolação de dados do nível 2,5 para o BTEX total e para o Benzeno.

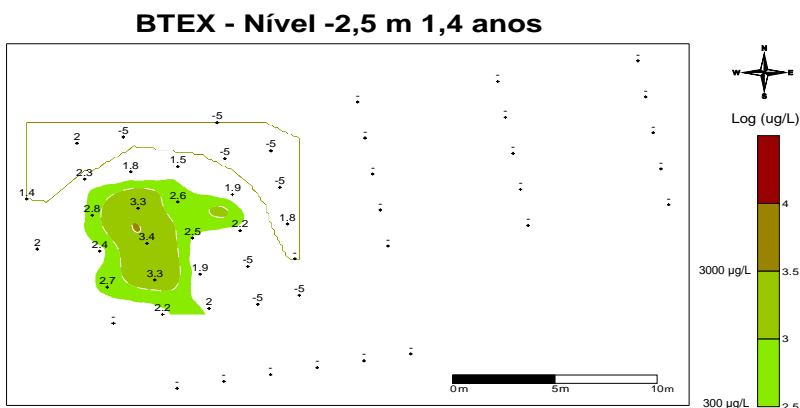


Figura 27: BTEX – 1,4 anos após o derramamento (Coleta 7)

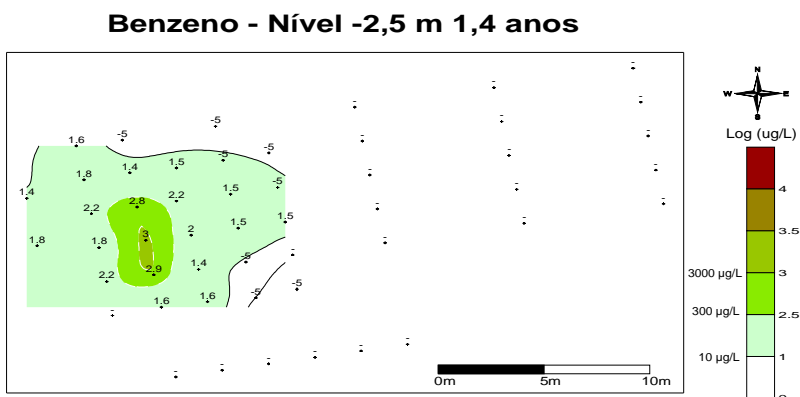


Figura 28: Benzeno – 1,4 anos após o derramamento (Coleta 7)

BTEX - Nível -2,5 m 1,9 anos

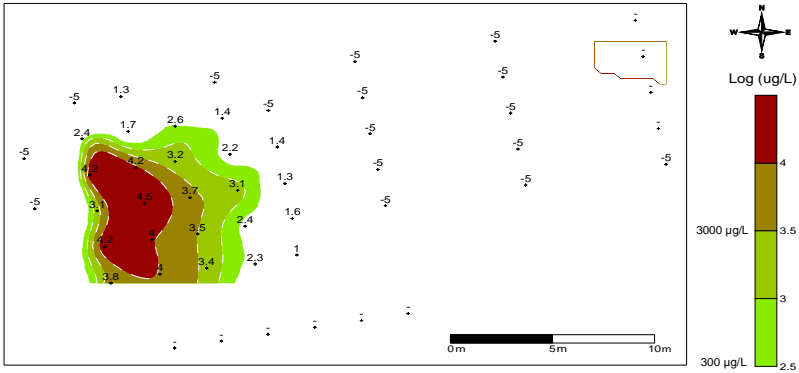


Figura 29: BTEX – 1,9 anos após o derramamento (Coleta 8)

Benzeno - Nível -2,5 m 1,9 anos

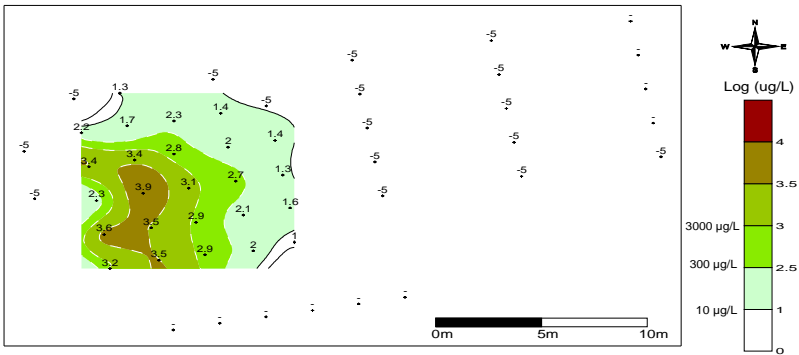


Figura 30: Benzeno – 1,9 anos após o derramamento (Coleta 8)

BTEX - Nível -2,5 m 2,7 anos

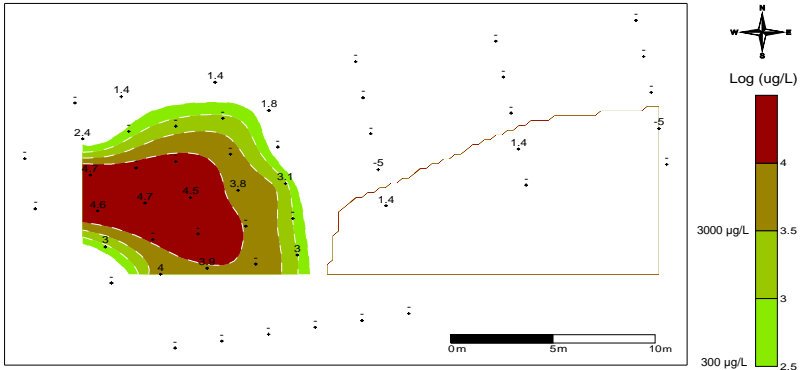


Figura 31: BTEX – 2,7 anos após o derramamento (Coleta 9)

Benzeno - Nível -2,5 m 2,7 anos

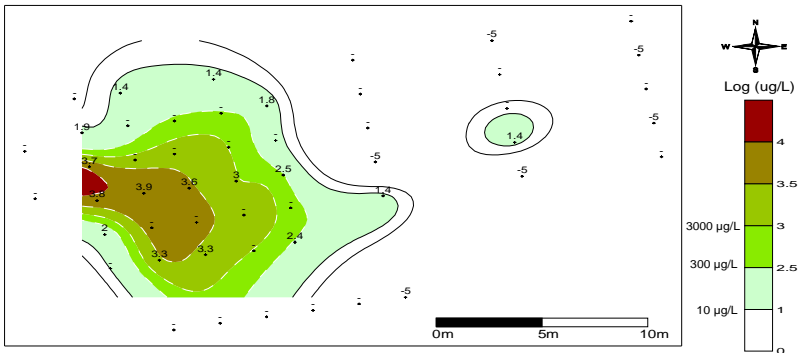


Figura 32: Benzeno – 2,7 anos após o derramamento (Coleta 9)

BTEX - Nível -2,5 m 3,1 anos

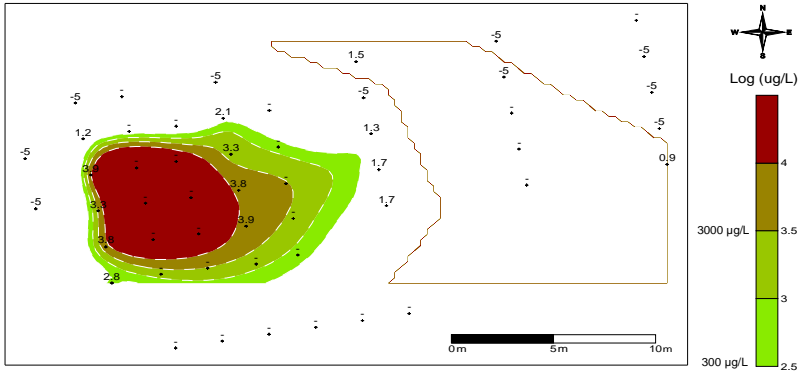


Figura 33: BTEX – 3,1 anos após o derramamento (Coleta 10)

Benzeno - Nível -2,5 m 3,1 anos

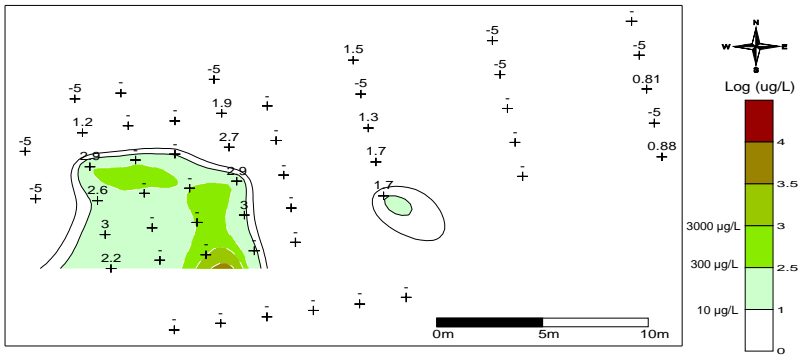


Figura 34: Benzeno – 3,1 anos após o derramamento (Coleta 10)

BTEX - Nível -2,5 m 3,8 anos

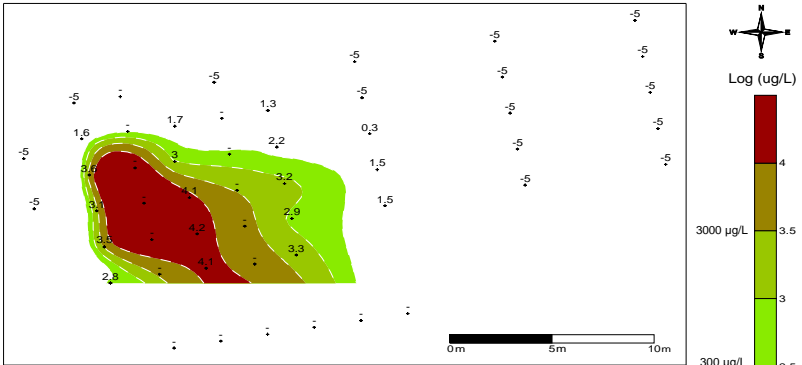


Figura 35: BTEX – 3,8 anos após o derramamento (Coleta 11)

Benzeno - Nível -2,5 m 3,8 anos

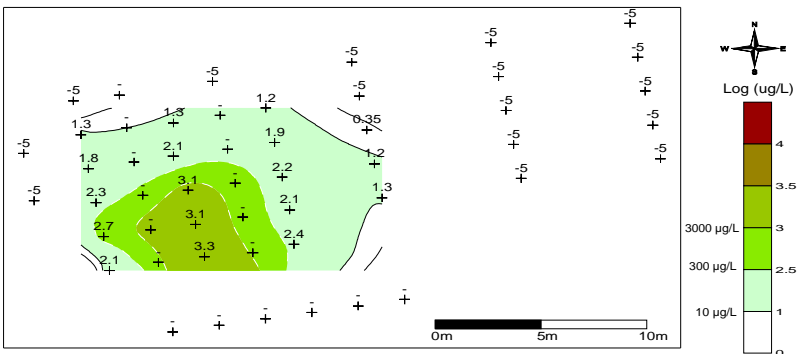


Figura 36: Benzeno – 3,8 anos após o derramamento (Coleta 11)

BTEX - Nível -2,5 m 5,7 anos

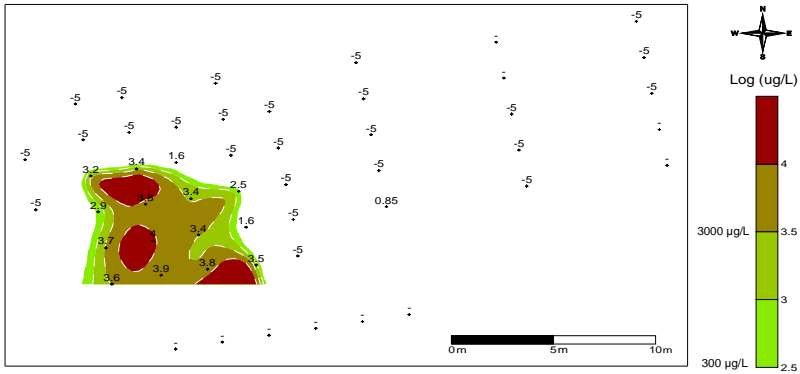


Figura 37: BTEX – 5,7 anos após o derramamento (Coleta 13)

Benzeno - Nível -2,5 m 5,7 anos

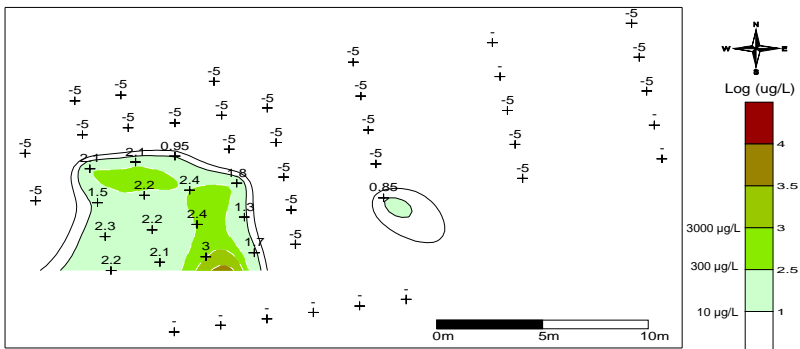


Figura 38: Benzeno – 5,7 anos após o derramamento (Coleta 13)

BTEX - Nível -2,5 m 7,6 anos

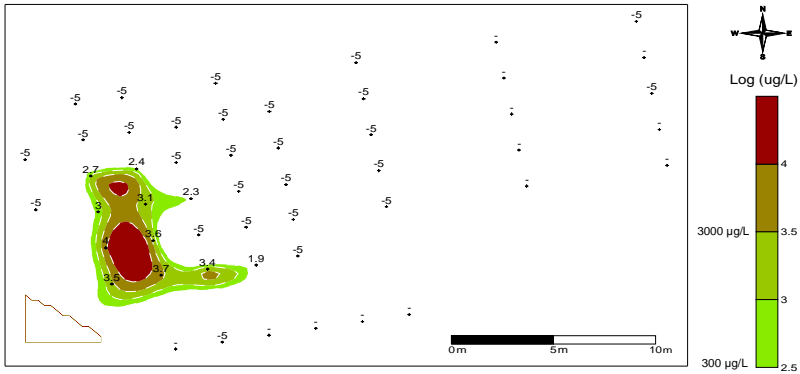


Figura 41: BTEX – 7,6 anos após o derramamento (Coleta 15)

Benzeno - Nível -2,5 m 7,6 anos

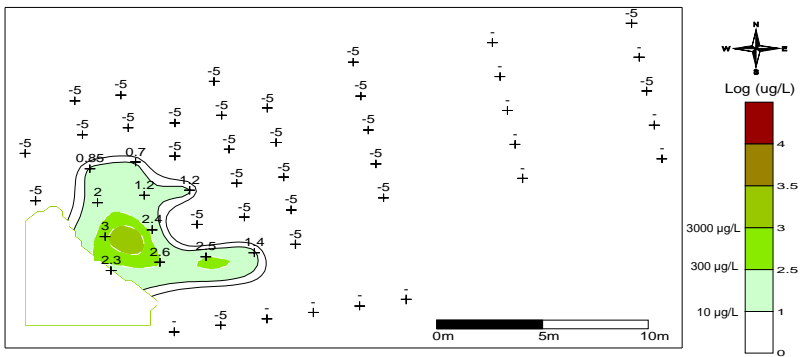


Figura 42: Benzeno – 7,6 anos após o derramamento (Coleta 15)

BTEX - Nível -2,5 m 8,5 anos



Figura 43: BTEX – 8,5 anos após o derramamento (Coleta 16)

Benzeno - Nível -2,5 m 8,5 anos

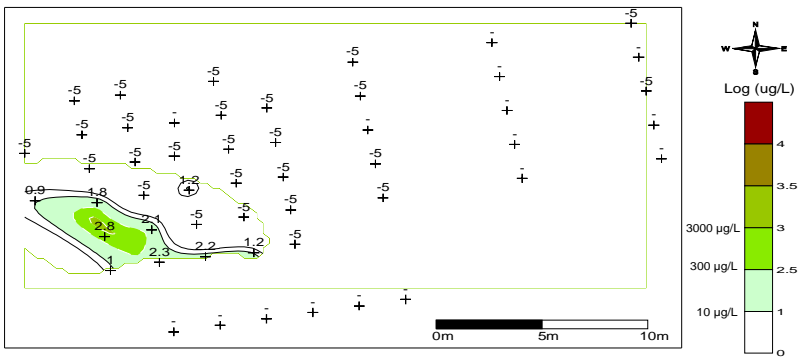


Figura 44: Benzeno – 8,5 anos após o derramamento (Coleta 16)

BTEX - Nível -2,5 m 9,5 anos

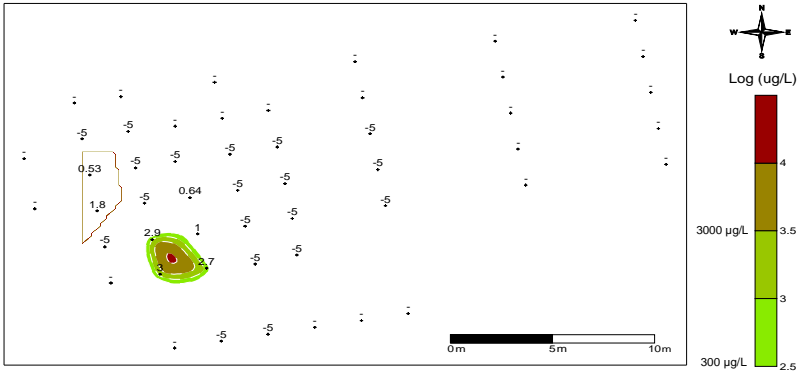


Figura 45: BTEX – 9,5 anos após o derramamento (Coleta 17)

Benzeno - Nível -2,5 m 9,5 anos

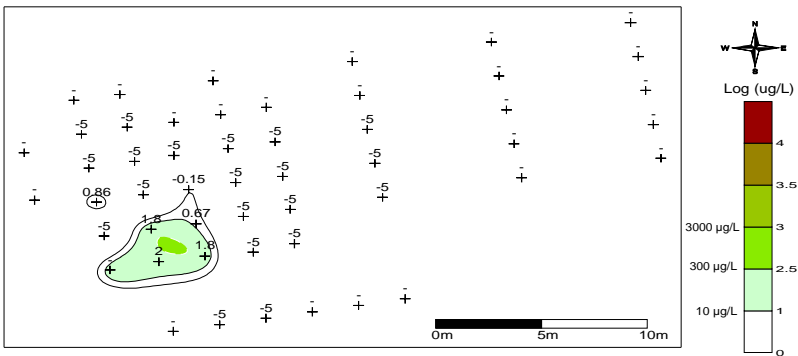


Figura 46: Benzeno – 9,5 anos após o derramamento (Coleta 17)

A parte à jusante da pluma de BTEX total e de Benzeno nos momentos 1,4; 1,9 e 2,7 anos aponta no sentido do escoamento subterrâneo determinado anteriormente pelas medições dos piezômetros. No entanto a parte ao sul da pluma parece tender a uma dispersão lateral para fora da área de monitoramento (Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32).

Com o resultado da interpolação de dados medidos em 3,1 anos após o derramamento a pluma de contaminantes aparenta ter retornado para a direção do escoamento (Figura 33 e Figura 34). Nos tempos 3,8;

5,7; 6,6; 7,6 e 8,5 anos as plumas parecem seguir a mesma tendência dos momentos 1,4; 1,9 e 2,7 anos; a parte jusante da pluma de BTEX total e de Benzeno aponta no sentido do escoamento subterrâneo, no entanto a parte sul da pluma parece tender a apontar para fora da área de monitoramento (Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44). Em 9,5 anos após o derramamento as plumas de BTEX e de benzeno estão bem reduzidas e localizadas. A direção da pluma parece acompanhar a direção do escoamento subterrâneo (Figura 45 e Figura 46).

5.3.3 Metano

O metano é o subproduto da degradação anaeróbica. Como ele não está presente naturalmente na área de estudo a sua presença indica que a matéria orgânica está sendo degradada pelo processo da metanogênese. A seguir serão feitas duas análises em relação ao metano:

1. Como traçador; a pluma de baixas concentrações (0,1 mg/L) indica onde a pluma de BTEX e etanol esteve, pois como ele não é natural da região de estudo ele acontece junto com a pluma da matéria orgânica.
2. Na forma de gás em concentrações maiores que 22,4 mg/L, concentração de saturação. Neste caso será avaliada a hipótese de o gás bloquear os poros do solo diminuindo assim a permeabilidade no local.

Os valores de corte escolhidos para a concentração do metano foram 0,001; 0,1; 22,4 e 100 mg/L. A seguir são apresentados os resultados da interpolação de dados do nível 2,5 para o metano.

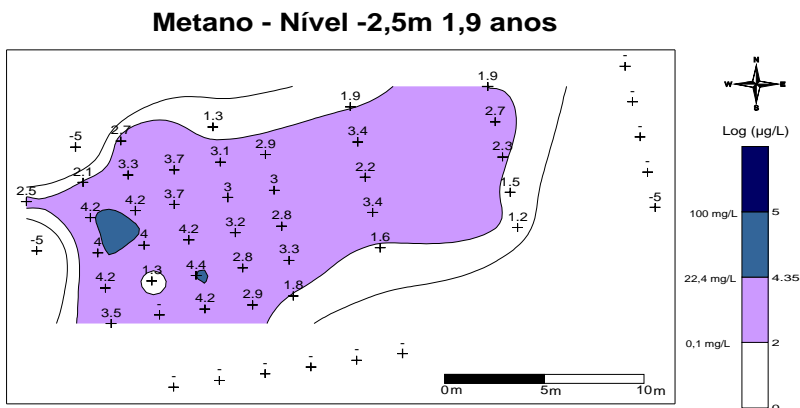


Figura 47: Metano – 1,9 anos após o derramamento (Coleta 8)

Metano - Nível -2,5m 2,7 anos

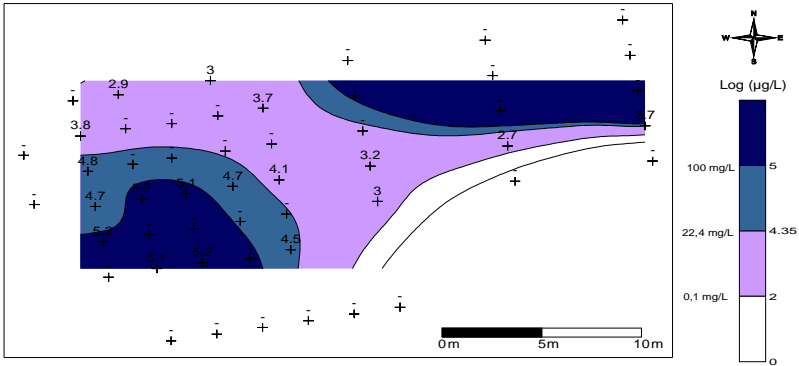


Figura 48: Metano – 2,7 anos após o derramamento (Coleta 9)

Metano - Nível -2,5m 3,1 anos

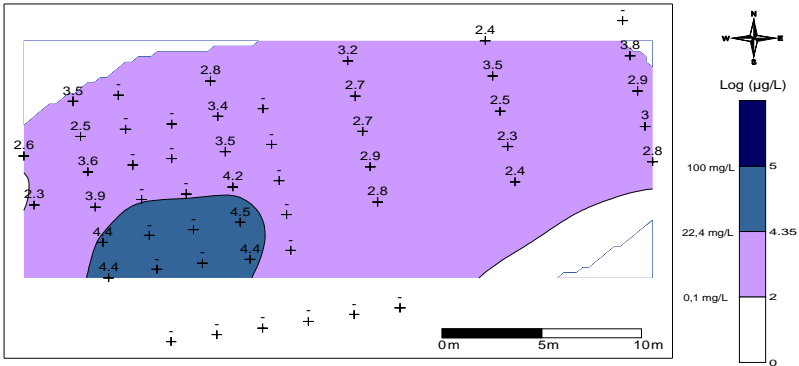


Figura 49: Metano – 3,1 anos após o derramamento (Coleta 10)

Metano - Nível -2,5m 3,8 anos

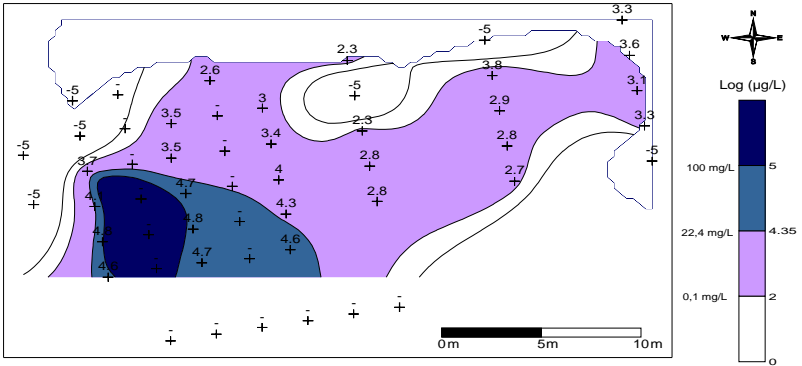


Figura 50: Metano – 3,8 anos após o derramamento (Coleta 11)

Metano - Nível -2,5m 5,7 anos

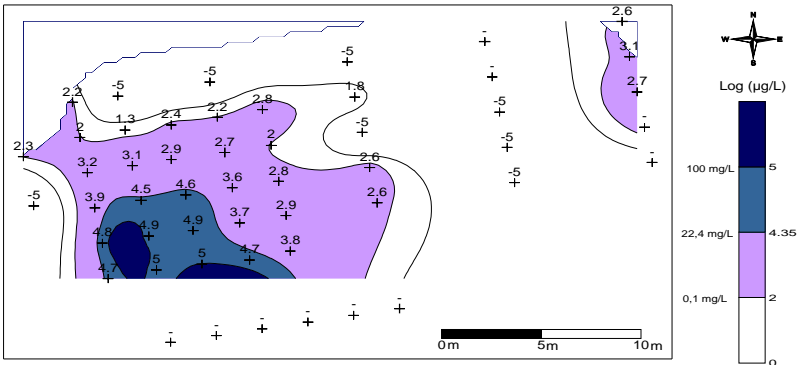


Figura 51: Metano – 5,7 anos após o derramamento (Coleta 13)

Metano - Nível -2,5m 6,6 anos

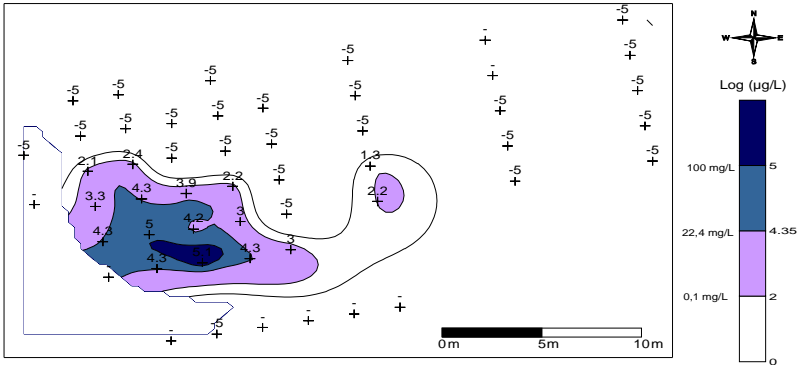


Figura 52: Metano – 6,6 anos após o derramamento (Coleta 14)

Metano - Nível -2,5m 7,6 anos

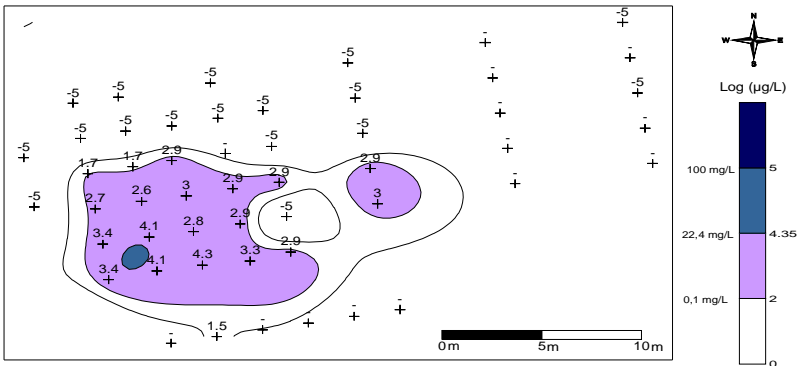


Figura 53: Metano – 7,6 anos após o derramamento (Coleta 15)

3,1; 3,8; 5,7; 6,6; 7,6; 8,5 e 9,5 anos a pluma de metano em baixas concentrações, em todas as coletas, aponta a mesma direção do sentido do fluxo subterrâneo determinado com a análise dos piezômetros. A região onde as maiores concentrações foram medidas é perto da fonte e mais especificamente nos poços localizados mais ao sul da área (Figura 49, Figura 50, Figura 51, Figura 52, Figura 53, Figura 54 e Figura 55).

6 CONCLUSÃO

A análise do fluxo subterrâneo a partir dos dados de topografia utilizando o software Surfer 8.0 foi inconclusiva. Já o estudo do fluxo utilizando o modelo bidimensional SCBR mostrou que a direção média do fluxo subterrâneo é praticamente a mesma da linha de disposição dos poços subterrâneos, com uma diferença de $0,2^\circ$ na direção anti-horária.

Com o cálculo da massa foi possível conhecer em que profundidades as concentrações mais altas ocorreram. Os níveis 2,0 e 2,5 metros apresentaram a maior massa para o BTEX total, etanol, brometo e metano. O brometo e o etanol tiveram suas maiores concentrações 1,5 anos após o derramamento. Já o BTEX total e o metano, em 2,7 anos após o derramamento. Isto indica que onde ocorreram as maiores massas de matéria orgânica o processo de biodegradação era a metanogênese. Plumas de brometo e metano em baixas concentrações indicaram a mesma direção do fluxo subterrâneo conforme observado pelos níveis piezométricos.

A análise da distribuição espacial do BTEX, benzeno, brometo e metano mostrou que a direção das plumas é a mesma do fluxo subterrâneo observado pelos níveis piezométricos. No entanto uma aparente dispersão lateral pode ter ocorrido na parte sul das plumas de BTEX, brometo e metano. Houve áreas dentro da pluma do traçador onde o brometo não foi detectado o que indica uma possível obstrução dos poros do solo, por alterações na condutividade hidráulica do meio causadas pela presença de gás metano, forçando o brometo a seguir outros caminhos. Este fato pode ter impedido o não avanço dos BTEX na mesma direção do metano.

O espalhamento da pluma do metano na área é um indicativo de que o etanol migrou inicialmente na direção do fluxo preferencial. As áreas onde foram detectadas as maiores medições inicialmente estavam localizadas ao centro e também perto da fonte do derramamento e

movem-se gradativamente em direção ao sul, junto com a pluma de BTEX e benzeno.

A dispersão lateral da pluma de BTEX pode ter ocorrido por duas possibilidades:

- É possível que tenha ocorrido uma mudança da direção do fluxo subterrâneo pela produção de metano no processo de biodegradação dos BTEX.
- A influência da biodegradação diferenciada nas áreas onde o etanol avançou e produziu acetato, o que poderia ter produzido uma biomassa em concentrações diferentes, ocasionando o mesmo efeito do metano na alteração da forma da pluma.

O estudo indica que existe uma diferença entre o deslocamento do brometo, do metano e da pluma de BTEX. A explicação é ainda especulativa, mas em pesquisas futuras essa interferência deve ser melhor investigada e cuidados devem ser tomados para avaliar os fenômenos que podem causar alterações no transporte destes contaminantes. Cuidados adicionais quanto à direção da pluma devem ser tomados em investigações de derramamentos de gasolina com etanol, pois dispersões laterais significativas podem ocorrer por causa da presença de sub-produtos metabólicos da degradação anaeróbica do etanol.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAVEYE, P., VANDEVIVERE, P., HOYLE, B. L., DELEO, P. C. and De LOZADA, D. S. (1998), **Environmental impact and mechanisms of the biological clogging of saturated soils and aquifer materials**, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 28(2), 123-191.

CAPUTO, H. P., **Mecânica dos Solos e suas Aplicações**. Fundamentos. v. 1, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6o. edição.1988.

CAPUTO, H. P., **Mecânica dos Solos e suas Aplicações**. Mecânica das Rochas – Fundações – Obras de Terra. v. 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 6o. edição.1987.

CHAPELLE, F.H. **Groundwater microbiology & geochemistry**. New York, NY : J. Wiley & Sons, Inc. 1993. 424p.

CORSEUIL, H.X., KAIPPER, B.I.A., FERNANDES, M. **Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol**. *Water research*, v. 38, n. 6, p.1449-1456, 2004.

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

CPRM, **Serviços Geológicos do Brasil**. Disponível em: < www.cprm.gov.br >. Acesso em: 8 de novembro de 2009.

FEITOSA, Fernando A.C. et al. **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. 3 ed. rev. e ampl. – Rio de Janeiro: CPRM: LABHID, 2008. 812p.

FERIS, K., MACKAY, D., SIEYES, N., CHAKRABORTY, I., EINARSON, M., HRISTOVA, K, SCOW, K. (2008) **Effect of Ethanol on Microbial Community Structure and Function During Natural Attenuation of Benzene, Toluene, and o-Xylene in a Sulfate-reduction Aquifer**. *Environmental Science and Technology*, 42, 2289-2294.

FERNADES, M. **Atenuação da Contaminação de Aquíferos submetidos a derramamentos de gasolina.** 2002. 212 f. Tese (Doutorado) – Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

FEYEN, J., WANG, Z., GENUCHTEN, M. T., NIELSEN, D.R., **Air entrapment effects on infiltration rate and flow instability.** *Water Resources Research*, v. 34, n 2, p 213-222, fevereiro 1998.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology.** 3ª ed. Ed. Prentice Hall., 1994.

HEATH, R.C. **Hidrologia Básica de Água Subterrânea.** (U. S. Geological Survey Water Supply Paper 2220). 81p.

KELLNER, E., WADDINGTON, J.M., PRICE, J.S., 2005. **Dynamics of biogenic gas bubbles in peat: potential effects on water storage and peat deformation.** *Water Resources Research* 41, 2005.

LOVLEY, D.R., CHAPELLE, F.H., WOODWARD, J. C., **Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater.** *Environ. Sci. Technol.*, 28(7), 1205–1210, 1994.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. **A importância da biodegradação anaeróbica em aquíferos impactados por gasolina e etanol.** Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p.1-7, 2005.

NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. **Importância do Etanol na Atenuação Natural de Águas Subterrâneas Impactadas por Gasolina.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.12 - nº3 - jul/set 2007, p. 380-386.

NUNES, C.C. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol.** 2006. 273p. Tese (Doutorado em engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2006.

RINCK-PFEIFFER, Stéphanie et al. **Interrelationships between biological, chemical, and physical processes as an analog to clogging in aquifers storage and recovery (ASR) wells.** Wat. Res. v. 34, n. 7, p. 2110-2118, 2000.

SCHINK, B., **Energetics of Syntrophic Cooperation in Methanogenic Degradation.** Microbiology and Molecular Biology Reviews, v. 6, n. 2, p.1262-280, Jun 1997.

SCHNEIDER, M. **Intemperismo de Fontes de Contaminação em Aquíferos Impactados por Derramamentos de Gasolina com Etanol e a Influência sobre o Risco à Saúde Humana.** 2005. 176p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis (UFSC), 2005.

Sistema Nacional de Informações Geocientíficas. Disponível em: <http://e-geo.ineti.pt/>. Acessado em 30 de agosto de 2009.

VARGAS, M. **Introdução a Mecânica dos Solos.** Sao Paulo: McGraw-Hill Book Company, 1981.

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

WIEDEMEIER, T.H., WILSON, J.T., KAMPBELL, D.H. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuels contamination dissolved in ground water.** Air Force Center for Environmental Excellence. Texas: Brooks AFB, Revision 0, v. 1, 295 p., 1999b.

8 APÊNDICE

Apêndice A: Cálculo de massa dos compostos BTEX total, Etanol, Brometo e Metano

Massa em gramas do BTEX total ao longo do tempo para os cinco níveis de profundidade

Coleta	Tempo (anos)	BTEX total (g)				
		n1	n2	n2,5	n3,5	n4,5
1	0,0	0,13	0,01	0,01	0,01	0,02
2	0,1	18,87	0,41	0,37	0,43	0,43
3	0,3	DI	0,70	0,29	0,67	0,13
4	0,5	12,53	0,59	0,08	0,70	0,18
5	0,7	0,73	21,03	4,46	0,58	0,44
6	0,9	7,13	41,76	6,25	0,38	0,31
7	1,5	3,23	21,27	7,76	0,78	0,00
8	2,0	5,84	124,53	76,02	3,55	0,85
9	2,7	103,91	124,23	197,90	17,55	2,11
10	3,1	9,94	106,78	105,61	52,53	0,25
11	3,8	3,92	103,62	70,82	4,46	4,28
13	5,7	0,33	36,80	33,93	0,97	0,00
14	6,6	0,93	13,58	11,35	0,91	0,44
15	7,6	0,00	5,38	14,63	0,92	0,02
16	8,5	0,03	0,79	7,53	0,48	0,03
17	9,5	0,01	0,78	2,16	0,01	0,00
18	10,5	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00

Massa em gramas do Etanol ao longo do tempo para os cinco níveis de profundidade

Coleta	Tempo (anos)	Etanol (g)				
		n1	n2	n2,5	n3,5	n4,5
1	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,1	1015,85	3,60	3,95	6,23	0,00
3	0,3	DI	9,44	3,95	3,43	4,63
4	0,5	261,05	1707,60	2,96	7,00	0,00
5	0,7	3,93	1248,61	499,35	0,00	0,00
6	0,9	DI	1982,83	36,54	DI	DI
7	1,5	193,04	7268,22	2501,03	67,47	0,00
8	2,0	4,06	2675,54	2789,78	0,00	0,00
9	2,7	0,00	69,70	0,00	0,00	0,00
10	3,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11	3,8	0,00	0,00	15,72	0,00	0,00
13	5,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	6,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	7,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
16	8,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
17	9,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
18	10,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Massa em gramas do Brometo ao longo do tempo para os cinco níveis de profundidade

Coleta	Tempo (anos)	Brometo (g)				
		n1	n2	n2,5	n3,5	n4,5
1	0,0	0,35	0,12	0,17	0,15	0,08
2	0,1	4,94	0,76	0,51	9,00	0,00
3	0,3	NA	1,41	0,53	1,12	0,00
4	0,5	15,79	7,81	0,87	0,47	0,00
5	0,7	29,72	15,38	2,39	0,56	0,00
6	0,9	8,56	34,57	1,93	0,57	0,47
7	1,5	10,73	146,48	28,86	1,26	0,91
8	2,0	64,88	130,60	64,57	4,10	3,84
9	2,7	43,76	75,18	80,43	77,09	75,92
10	3,1	43,76	93,15	65,62	6,25	3,03
11	3,8	56,76	102,35	139,51	15,62	15,94
13	5,7	29,14	61,24	51,42	16,42	2,97
14	6,6	60,76	60,80	35,23	17,29	4,93
15	7,6	NA	29,21	33,84	20,86	10,11
16	8,5	3,05	16,28	18,33	29,86	26,70
17	9,5	5,41	10,04	10,68	19,15	24,85
18	10,5	5,69	5,19	8,29	13,99	21,81

Massa em gramas do metano ao longo do tempo para os cinco níveis de profundidade

Coleta	Tempo (anos)	Metano (g)				
		n1	n2	n2,5	n3,5	n4,5
1	0,0	NA	NA	NA	NA	NA
2	0,1	NA	NA	NA	NA	NA
3	0,3	NA	NA	NA	NA	NA
4	0,5	NA	NA	NA	NA	NA
5	0,7	2,44	29,60	1,52	0,00	0,00
6	0,9	16,45	42,15	6,63	0,00	2,12
7	1,5	6,22	6,58	0,00	0,00	0,00
8	2,0	41,47	326,12	123,94	229,62	18,83
9	2,7	321,32	1853,28	1644,95	137,83	1,46
10	3,1	58,97	272,33	312,81	25,65	18,53
11	3,8	89,55	498,03	531,64	78,46	117,17
13	5,7	29,79	353,65	490,02	59,05	38,81
14	6,6	16,47	119,96	197,56	24,95	16,65
15	7,6	0,00	12,55	61,58	11,76	11,20
16	8,5	0,00	14,61	19,29	4,74	33,89
17	9,5	0,00	10,31	10,36	11,12	27,83
18	10,5	0,00	0,23	1,34	0,94	3,82

DI = Dados Insuficientes

NA = Não analisado