

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**EVOLUÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NA ÁREA DO VAZAMENTO DE ÓLEO CRU
NA REPAR (2000): ESTUDO DO SISTEMA “BANHADO 4” E APLICAÇÃO DO
MÉTODO DE POLARIZAÇÃO INDUZIDA NA INVESTIGAÇÃO DA
BIODEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS**

CLARISSA LOVATO MELO

VOLUME I

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Fernando Spinelli Pinto (UFPEL)
Prof. Dra. Márcia Martinelli (UFRGS)
Prof. Dr. Michel Chouteau (UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL)

**Tese de Doutorado apresentada como requisito para obtenção do
Título de Doutor em Ciências.**

Porto Alegre, novembro de 2006.

Dedico essa tese aos meus pais,
Ciro e Rose

“O que acontecer com a terra acontecerá com os filhos da terra. O homem não teceu a teia da vida, ele é apenas um fio. O que ele fizer à teia, estará fazendo a si mesmo”

Ted Perry, inspirado em palavras de índio chefe Seattle

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração desta tese.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto, a quem devo grande parte de minhas conquistas profissionais, pela sua dedicação e amizade.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por ter me acolhido ao longo de 12 anos. Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, em especial ao Robertinho e à Denise.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa concedida durante os 4 anos de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES por ter proporcionado o desenvolvimento da pesquisa no exterior e pela bolsa concedida.

À PETROBRAS, especialmente à REPAR, pela permissão à execução dos meus estudos e à Universidade Petrobrás pela oportunidade de concluir esta tese. À Coordenação de SMS da Universidade Petrobrás, meus colegas Helton, Lemos, Digna, Roberto, Vitoretti, Irapuan, Adriana, Juliana, Geraldo, Fernando, Larissa, Cristiane e os Ricardos pela ajuda e principalmente por ter agüentado minhas lamúrias nos últimos tempos.

A École Polytechnique de Montréal, ao Prof. Dr. Denis Millette e em especial, ao Prof. Dr. Michel Chouteau, pela acolhida em Montréal e orientação nos estudos de geofísica. Também aos meus colegas e amigos Maria, Abdearrezak, Erwan, Maxime, Benoit, Bernard, Melissa, Camille, Martine e Olivier.

Ao Prof. Dr. Nelson Luna Caicedo pelos seus ensinamentos.

À equipe do Projeto IGEO-REPAR, em especial ao amigo Pirita e à Alexandra Finotti.

Aos colegas da sala 101 pela amizade, coleguismo e alegria no ambiente de trabalho.

À Melissa, Flávio, Rose, Andréa, Bárbara pelas sugestões, experiências e conhecimentos trocados e pela amizade. Ao Marchezan, pela ajuda na hora do “aperto”.

À Mônica, Luan e Germana, pelos bons momentos que me proporcionaram em Montreal e pela grande amizade.

Um agradecimento especial à minha família que muitas vezes se privou do meu convívio para que esse trabalho fosse realizado. Aos meus pais, pelo incentivo e apoio aos meus estudos e pelo amor incondicional.

RESUMO

Esta tese abrange uma série de estudos relacionados ao maior vazamento (cerca de 4 milhões de litros) de óleo cru em área continental ocorrido no Brasil, no ano de 2000, na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). A evolução da contaminação na área é aqui discutida, enfatizando-se o sistema Banhado 4 e a aplicação do método de polarização induzida na investigação da biodegradação de hidrocarbonetos, a qual foi testada em laboratório. Após o vazamento, a área afetada, constituída principalmente por banhados, sofreu uma série de intervenções. No setor *Scraper*-Banhado 1, onde diagnosticou-se a maior quantidade de óleo infiltrada (43.000 L de óleo em fase livre), foi implementado um sistema de drenagem subterrânea com recolhimento do óleo em caixas de coleta. Após 10 meses da instalação do sistema de drenagem subterrânea, os dados indicaram que o volume de fase livre reduziu em cerca de 87%. No Banhado 4, um sistema de taipas (barreiras) permitiu a inundação da área para remoção de parte do contaminante por diferença de densidade. Diversos monitoramentos foram realizados em toda a área e a eficiência das técnicas de remediação também pôde ser avaliada. A redução da contaminação em toda a área foi confirmada estatisticamente. A partir de 2003 um novo plano de monitoramento direcionou as investigações para as áreas do *Scraper* e do Banhado 4 e análises de parâmetros de biodegradação de hidrocarbonetos foram incluídas. Na área do *Scraper*-Banhado 1, os monitoramentos realizados neste período indicam que o solo atua como fonte de contaminantes, liberando-os para o aquífero através da infiltração da água pluvial. O Banhado 4 representa um sistema bastante diferenciado em relação aos demais banhados contaminados pelo vazamento por ser influenciado pela dinâmica hidrológica do rio Barigui. A contaminação é maior nas camadas superficiais, entretanto também existe em profundidade. Um modelo de distribuição dos contaminantes é proposto considerando a fonte de contaminantes em profundidade. Sua ascensão às camadas superficiais é controlada essencialmente pela dinâmica do rio Barigui. O processo de biodegradação anaeróbica no Banhado 4 é identificado pela redução de sulfato e Fe^{3+} . O experimento em colunas indicou que a resistividade elétrica foi mais eficiente para demonstrar a biodegradação do que a cargabilidade aparente. A geofísica foi amparada por parâmetros físico-químicos que mostraram uma melhor aplicabilidade nos testes de laboratório do que quando utilizados em campo.

ABSTRACT

The present thesis involves a number of studies related to the largest oil spill (around 4 million litres) in continental area in Brazil in 2000, in Presidente Getulio Vargas Refinery (REPAR). The evolution of the contamination in the area is here discussed emphasising the Banhado 4 system and the application of the induced polarisation method (IP) to investigate the biodegradation of hydrocarbons tested in laboratory. After the oil spill, the affected area, which is basically a system of wetlands, underwent a series of interventions. In the Scraper-Banhado 1 sector, where the largest oil infiltration was detected (43000 L of free phase LNAPL), an underground drainage system was implemented to direct the oil to collection boxes. After 10 months, the results indicated that the free phase LNAPL reduced around 87%. In Banhado 4, a system of barriers allowed the drowning of the area so that part of the contamination could be removed through density difference. A lot of monitoring was carried out all through the area and the efficiency of the applied remediation techniques could also be evaluated. The reduction of the contamination was statistically confirmed. From 2003 onwards a new monitoring plan directed the investigations to Scraper and Banhado 4 areas and hydrocarbon biodegradation parameters were included. In Scraper-Banhado 1 area, the monitoring indicates that the soil acts as a source of contaminants, releasing them to the aquifer through infiltration of the rain water. Banhado 4 represents a different system compared to other wetlands in the area because it is influenced by the hydrological dynamics of the Barigui River. Contamination is largest in the upper layers, but it also happens in the bottom. A distribution model of contaminants is proposed considering the source of contamination in the bottom. Their uplifting to higher layers is controlled essentially by the dynamics of the Barigui River. The anaerobic biodegradation process in Banhado 4 is identified by the sulphate and Fe^{3+} reduction. The column experiment indicated that electric resistivity was more efficient than chargeability to monitor the biodegradation. The geophysics was supported by physico-chemical parameters that demonstrated better applicability in laboratory than in field tests.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Localização da área de estudo.	27
FIGURA 2 - Mapa geológico da região.	29
FIGURA 3 - Bacia do arroio Saldanha.	31
FIGURA 4 - Vista aérea do Banhado 4 na época do vazamento.	34
FIGURA 5 - Mapa da área do <i>scraper</i> e parte superior do arroio Saldanha.	37
FIGURA 6 - Mapa da área do Banhado 4.	38
FIGURA 7 - Processos físicos causadores da dispersão mecânica em escala microscópica.	48
FIGURA 8 - Potenciais redox (Volts) para os diferentes processos de biodegradação considerando pH neutro.	61
FIGURA 9 - Vista em planta de uma pluma de hidrocarbonetos típica, sofrendo biodegradação.	66
FIGURA 10 - Zonas de receptores de elétrons na subsuperfície.	68
FIGURA 11 - Modelo conceitual da evolução geoquímica da água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos de petróleo.	74
FIGURA 12 - Perfil esquemático de um poço de monitoramento simples.	83
FIGURA 13 - Perfil esquemático de um poço de monitoramento multi-nível típico.	84
FIGURA 14 - Esquema da sondagem para coleta de amostras de solo em torno de poço de monitoramento multi-nível.	85
FIGURA 15 - Perfil cromatográfico do óleo derramado.	86
FIGURA 16 - Teores de hidrocarbonetos no óleo Cusiana.	87
FIGURA 17 - Porcentagem das concentrações de BTEX no óleo Cusiana.	89
FIGURA 18 - Projeto do sistema de retirada de óleo em fase livre.	91
FIGURA 19 - Curvas de retenção dos fluidos em sistema trifásico relacionadas com a altura de produto no poço de monitoramento.	92
FIGURA 20 - Curva de pressão-saturação solo P2	96

FIGURA 21- Curva de pressão-saturação solo P5 B	96
FIGURA 22- Malha utilizada no cálculo de volume de fase livre com dados de outubro de 2000.	99
FIGURA 23- Gráfico da variação de volume de óleo por área em função da variação da altura de produto no poço de monitoramento.	99
FIGURA 24- Malha utilizada no cálculo do volume de fase livre com dados de agosto de 2001	101
FIGURA 25- Histograma das concentrações de THP ($\mu\text{g/L}$) no <i>scraper</i> e nos Banhados 1, 2 e 3 obtidas nos monitoramentos de outubro/2000, agosto/2001, abril/2002.	105
FIGURA 26- Poços de monitoramento da água subterrânea e pontos de coleta de solo selecionados para amostragem no PMD.	112
FIGURA 27- Comparação das análises químicas de março de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	120
FIGURA 28- Comparação das análises químicas de julho de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	125
FIGURA 29- Comparação das análises químicas de novembro de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	130
FIGURA 30- Comparação das análises químicas de abril de 2004 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	135
FIGURA 31- Perfis de poços de monitoramento localizados entre o Banhado 4 e o rio Barigüi.	147
FIGURA 32- Perfis de poços de monitoramento localizados no Banhado 4.	148

FIGURA 33- Sistema de taipas do Banhado 4. (A) construção das taipas em dezembro de 2000; (B) detalhe do sistema que permite o controle do nível d'água para manejo do sistema.	152
FIGURA 34- Mapa do banhado 4 com localização das taipas , dos poços do PMG e dos poços do PMD.	153
FIGURA 35- Comparação das concentrações de BTEX na água subterrânea do Banhado 4 nas campanhas efetuadas antes e após a implantação do sistema de remediação.	154
FIGURA 36- Comparação das análises químicas de março de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	158
FIGURA 37- Comparação das análises químicas de julho de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	160
FIGURA 38- Comparação das análises químicas de novembro de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	162
FIGURA 39- Comparação das análises químicas de abril de 2004 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.	164
FIGURA 40- Comparação das proporções relativas dos HPAs nas amostras do solo com as do óleo original. C= amostras rasas; B= amostras intermediárias; A: amostras profundas.	176
FIGURA 41- Medidas de pH obtidas nas campanhas de monitoramento do PMD.	179
FIGURA 42- Concentrações de Fe ⁺² obtidas nas campanhas de monitoramento do PMD.	181

FIGURA 43- Concentrações de sulfato obtidas nas campanhas de monitoramento do PMD.	184
FIGURA 44- Medições de P.I. no domínio temporal: a) Injeção de uma corrente pulsada com polaridade alternada e voltagens secundárias (V_s) medidas quando da interrupção desses pulsos. b) Curva de relaxação P.I.	203
FIGURA 45- Foto da distribuição dos eletrodos na coluna.	204
FIGURA 46- Etapas da montagem das colunas: a) introdução da areia no fundo da coluna; b) posicionamento dos eletrodos na argila contaminada; c) preenchimento final com o solo contaminado; d) areia introduzida na extremidade superior da coluna.	206
FIGURA 47 - Saídas de água através das mangueiras até os recipientes de vidro.	207
FIGURA 48 - As três colunas abastecidas pelos reservatórios.	207
FIGURA 49- Esquema da configuração dos eletrodos para as disposições Wenner e Dipolo-Dipolo.	210
FIGURA 50- Resistividades elétricas obtidas nas três colunas no período do ensaio, utilizando a configuração Wenner.	216
FIGURA 51- Resistividades elétricas obtidas nas três colunas no período do ensaio, utilizando a configuração dipolo-dipolo.	217
FIGURA 52- Medidas de condutividade elétrica nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento.	219
FIGURA 53 - Solução obtida após circular na coluna 1.	220
FIGURA 54 - Solução obtida após circular na saída da coluna 2.	220
FIGURA 55- Medidas de pH nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento nas 3 colunas.	221
FIGURA 56- Resistividades elétricas normalizadas das três colunas (configuração Wenner).	223
FIGURA 57- Resistividades elétricas normalizadas das três colunas (configuração dipolo-dipolo).	224

FIGURA 58 - Medidas de salinidade nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento nas 3 colunas.	225
FIGURA 59 - Medidas de oxigênio dissolvido (OD) nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento nas 3 colunas.	227
FIGURA 60 - Cargabilidade das três colunas (configuração Wenner).	228
FIGURA 61 - Cargabilidade das três colunas (configuração dipolo-dipolo).	229

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Valores de condutividades hidráulica obtidos nos ensaios de permeabilidade.	36
TABELA 2- Distribuição dos poços de monitoramento e presença de óleo em fase livre.	39
TABELA 3 - Porosidade efetiva de alguns materiais.	45
TABELA 4- Valores da constante de Henry para hidrocarbonetos de petróleo.	52
TABELA 5- Análise elementar de um óleo cru típico.	53
TABELA 6- Potencial de biodegradação para hidrocarbonetos de petróleo.	55
TABELA 7- Reações de meia-célula para alguns hidrocarbonetos de petróleo.	59
TABELA 8- Reações de meia-célula para receptores de elétrons.	60
TABELA 9- Reações estequiométricas de biodegradação do benzeno e tolueno utilizando diferentes processos de receptores de elétrons.	65
TABELA 10- Condições para ocorrência de cada processo de biodegradação.	73
TABELA 11- Relação da massa de receptores de elétrons removidos ou subprodutos metabólicos produzidos do total de BTEX degradado, fatores de utilização BTEX.	76
TABELA 12- Tendências nas concentrações de contaminantes, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo.	79
TABELA 13- Concentrações de hidrogênio para processos redox.	81
TABELA 14- Parâmetros analíticos, limites mínimos de quantificação e forma de obtenção dos dados.	81
TABELA 15- Concentrações de BTEX no óleo derramado (CG/PID).	87
TABELA 16- Resultados de HPAs individuais no óleo derramado (CG/EM).	88
TABELA 17- Determinação do teor de metais no óleo derramado (Fluorescência de raios X- FRX).	89
TABELA 18- Dados medidos em ensaio de panela de pressão e dados do ajuste da equação de VanGenuchten (1980).	97

TABELA 19- Características físicas do óleo derramado e parâmetros de extrapolação	97
TABELA 20- Dados da malha e resultados do cálculo de volume da fase livre.	100
TABELA 21- Planilha de cálculo do volume de óleo livre com dados da campanha de agosto de 2001	101
TABELA 22- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Ponto Zero nas campanhas de monitoramento de outubro/00 e agosto/01.	108
TABELA 23- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Ponto Zero nas campanhas de monitoramento de agosto/01 e abril/02.	108
TABELA 24- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Scraper e Banhados 1, 2 e 3 nas campanhas de monitoramento de outubro/00 e agosto/01.	109
TABELA 25- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Scraper e Banhados 1, 2 e 3 nas campanhas de monitoramento de agosto/01 e abril /02.	109
TABELA 26- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Banhado 4 nas campanhas de monitoramento de outubro/00 e agosto/01.	110
TABELA 27- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Banhado 4 nas campanhas de monitoramento de agosto/01 e abril/02.	110
TABELA 28- Profundidades das amostras de solo coletadas no Scraper e Banhado 1.	111
TABELA 29- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de março de 2003.	117
TABELA 30- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de março de 2003 e profundidades de coleta.	118
TABELA 31- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de julho de 2003.	122
TABELA 32- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de julho de 2003 e profundidades de coleta.	123

TABELA 33- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de novembro de 2003.	127
TABELA 34- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de novembro de 2003 e profundidades de coleta.	128
TABELA 35- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de abril de 2004.	132
TABELA 36- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de abril de 2004 e profundidades de coleta.	133
TABELA 37 - Coeficientes de partição, extraídos de Charbeneau (2000) e coeficiente de distribuição (K_d) para alguns hidrocarbonetos aromáticos no Scraper e Banhado 1, calculados em função do conteúdo de carbono orgânico do solo.	141
TABELA 38 - Valores de massa específica do solo (ρ_b), porosidade efetiva (n_e), retardo (R), velocidade de percolação da água subterrânea (v_x) e velocidade dos contaminantes (v_c) para o setor <i>Scraper</i> -Banhado1.	142
TABELA 39- Análises físicas e químicas de solo do tipo GLEISSOLO.	150
TABELA 40- Concentrações de THP (mg/kg) em amostras de solo coletadas em intervalos de 40 cm de profundidade nas locações dos poços de monitoramento multi-níveis.	155
TABELA 41- Profundidades (m) dos filtros dos poços multi-níveis.	156
TABELA 42- Número de ocorrência das diferentes concentrações de THP nas amostras de solo do Banhado 4.	165
TABELA 43- Número de ocorrências de BTEX nas amostras de solo e água subterrânea do Banhado 4.	168
TABELA 44 - Concentrações médias (md) e porcentagem (%) de BTEX das amostras A, B e C do solo do Banhado 4 nos monitoramentos de março, julho e novembro de 2003 e abril de 2004.	169
TABELA 45- Coeficientes de partição, extraídos de Charbeneau (2000) e coeficiente de distribuição (K_d) calculados em função do conteúdo de carbono orgânico do solo para o Banhado 4.	170

TABELA 46- Valores de massa específica do solo (ρ_b), porosidade efetiva (n_e), retardo (R), velocidade de percolação da água subterrânea (v_x) e velocidade dos contaminantes (v_c) para o Banhado 4.	170
TABELA 47- Número de ocorrências de HPAs nas amostras de solo e água subterrânea do Banhado 4.	173
TABELA 48- Médias das concentrações dos HPAs no solo por profundidade das amostras por campanha de amostragem.	174
TABELA 49- Número de ocorrência das diferentes concentrações de THP na água subterrânea nos poços multi-níveis do Banhado 4.	176
TABELA 50 - Receita de nutrientes adicionados às colunas 1 e 2.	208
TABELA 51- Quadrupolos interligados de acordo com as configurações Wenner e Dipolo-Dipolo verticais.	211

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1- Valores de referência da lista Holandesa.	114
QUADRO 2- Número de ocorrências de cada composto HPAs nas amostras de solo e na água subterrânea.	139
QUADRO 3- Enquadramento do Banhado 4 no esquema de tipologia dos banhados	145
QUADRO 4- Análises de THP Fractionado do solo antes da realização do experimento.	214

SUMÁRIO

VOLUME I

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	22
1.2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	25
1.3 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS	26
1.3.1 Localização da área e acessos	26
1.3.2 Clima	27
1.3.3 Geologia Regional	27

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DESCRIÇÃO GERAL DO ACIDENTE, SÍNTESE DO PRIMEIRO TRABALHO DE AVALIAÇÃO DO PONTO ZERO.	30
2.1.1 Introdução	30
2.1.2 Características físicas da área	32
2.1.3 Contaminação da área	35
2.1.4 Avaliação dos resultados	40
2.1.5 Conclusões e recomendações	41
2.2. ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO	42
2.2.1 Introdução	42
2.2.2 Mecanismos abióticos de atenuação natural	43
2.2.2.1 <i>Introdução</i>	43
2.2.2.2 <i>Processos Físicos</i>	44
2.2.2.3 <i>Processos Químicos</i>	48
2.2.3 Biodegradação intrínseca de hidrocarbonetos de petróleo	53
2.2.3.1 <i>Introdução</i>	53
2.2.3.2 <i>Microrganismos x Hidrocarbonetos de Petróleo</i>	56
2.2.3.3 <i>Termodinâmica</i>	58

2.2.3.4	<i>Potencial Redox</i>	60
2.2.3.5	<i>Cinética da Biodegradação</i>	61
2.2.3.6	<i>Processos de Biodegradação para Hidrocarbonetos de Petróleo</i>	64
2.2.3.7	<i>Capacidade de Biodegradação</i>	75
2.2.4.	Avaliação da biodegradação passiva através de dados analíticos	77
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS		
3.1	INTRODUÇÃO	82
3.2	AMOSTRAGEM	83
CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO ÓLEO DERRAMADO E ESTUDO DA FASE LIVRE.		
4.1	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO ÓLEO DERRAMADO	86
4.1	O ÓLEO EM FASE LIVRE NA ÁREA DO <i>SCRAPER</i>	89
4.1.1	Descrição sintética do sistema de retirada de fase livre	90
4.2.2	Introdução do cálculo de volume de óleo em fase livre e síntese do protocolo	91
4.2.3	Cálculos	95
4.2.3.1	<i>Parâmetros do solo</i>	95
4.2.3.2	<i>Dados do contaminante</i>	97
4.2.4	Resultados	98
4.2.4.1	<i>Cálculo do volume com dados de fase livre de outubro de 2000</i>	98
4.2.4.2	<i>Cálculo do volume com dados de fase livre de agosto de 2001</i>	100
4.2.5	Discussão dos resultados	102
4.2.6	Conclusões	103

CAPÍTULO 5: EVOLUÇÃO GERAL DA CONTAMINAÇÃO NO PONTO ZERO NOS DOIS PRIMEIROS ANOS E OS FOCOS DE CONTAMINAÇÃO PERSISTENTE NA ÁREA DO *SCRAPER* E DO BANHADO 1

5.1 EVOLUÇÃO GERAL DA CONTAMINAÇÃO NO PONTO ZERO NOS DOIS PRIMEIROS ANOS	104
5.2 OS FOCOS DE CONTAMINAÇÃO PERSISTENTE NA ÁREA DO <i>SCRAPER</i> E DO BANHADO 1	111
5.2.1 Introdução	111
5.2.2 Apresentação dos dados e avaliação geral das campanhas de monitoramento com relação aos valores da Lista Holandesa.	115
5.2.3 Análise dos dados	136
5.2.4 Conclusões	143

CAPÍTULO 6: ESTUDO DO BANHADO 4

6.1 INTRODUÇÃO AOS BANHADOS	144
6.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DO BANHADO 4	146
6.3 O SISTEMA DE REMEDIAÇÃO	151
6.4 ESTUDOS PRELIMINARES DO PMD	155
6.5 COMPARAÇÃO GERAL DAS CAMPANHAS (AVALIAÇÃO EM RELAÇÃO AOS VALORES DE REFERÊNCIA)	157
6.5.1 Março de 2003	157
6.5.2 Julho de 2003	159
6.5.3 Novembro de 2003	161
6.5.4 <i>Abril de 2004</i>	163
6.6 DISTRIBUIÇÃO DE THP, BTEX, HPAS E PARÂMETROS DE BIORREMEDIAÇÃO NO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA	165
6.6.1 Distribuição dos contaminantes no solo no entorno dos poços multi-	165

níveis do banhado	
6.6.2 Distribuição dos contaminantes na água dos poços multi-níveis	177
6.6.3 Distribuição dos parâmetros de controle da biodegradação na água dos poços do Banhado 4	178
6.7 DISCUSSÕES	
6.7.1 Distribuição dos contaminantes: o controle exercido pelo rio Barigüi	185
6.7.2 Evolução da biodegradação	189
6.7.3 Biodegradação em banhado e a distribuição dos HPAs no solo	192
6.8 CONCLUSÕES	194

CAPÍTULO 7: RESPOSTA GEOFÍSICA À BIODEGRADAÇÃO.

7.1 INTRODUÇÃO	197
7.2 ESTADO DA ARTE: RESPOSTA GEOFÍSICA AOS EFEITOS DA BIODEGRADAÇÃO	198
7.3 O MÉTODO ELÉTRICO DE POLARIZAÇÃO INDUZIDA (P.I.)	199
7.4 METODOLOGIA	203
7.4.1 Colunas	203
7.4.2 Nutrientes	208
7.4.3 Medições Geofísicas	209
7.4.4 Medições de Parâmetros Físico-químicos	212
7.4.5 Análises dos Contaminantes	213
7.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES	213
7.6 CONCLUSÕES	230

CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	238
-----------------------------------	-----

VOLUME II

ANEXO A: ANÁLISES QUÍMICAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA NO PONTO ZERO, REFERENTES ÀS CAMPANHAS DE OUTUBRO/2000, AGOSTO/2001 E ABRIL/2002.	256
ANEXO B: PLANO DE MONITORAMENTO DIAGNÓSTICO: ANÁLISES QUÍMICAS DE SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA NO BANHADO 4.	264
ANEXO C: MÉDIAS ARITMÉTICAS E PONDERADAS DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAS DAS AMOSTRAS DO SOLO DO BANHADO 4 NAS CAMPANHAS DO PMD.	291
ANEXO D: PARÂMETROS OBTIDOS NA EXPERIÊNCIA EM COLUNAS	296

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Esta Tese foi elaborada como trabalho de conclusão do curso de doutoramento junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O trabalho abrange uma série de estudos relacionados ao maior vazamento (cerca de 4 milhões de litros) de petróleo em área continental ocorrido no Brasil, em 16 de julho de 2000, no *scraper* da refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), no município de Araucária, estado do Paraná. A dissertação de mestrado da mesma autora (Melo 2001) foi realizada com dados levantados, no Ponto Zero, nos meses de julho, agosto e outubro de 2000. O Ponto Zero corresponde à área contaminada compreendida entre o ponto exato do vazamento, o *scraper* da REPAR, e o local onde o óleo passou até o rio Barigüi. No Ponto Zero, o óleo contaminou, inicialmente, terrenos secos situados em encosta, e atingiu o arroio Saldanha, cujo canal não deu vazão ao óleo, ocorrendo a contaminação de suas margens e de uma série de banhados existentes até sua foz, no rio Barigüi.

A presente tese enfoca a evolução da contaminação no Ponto Zero, a partir de uma série de estudos realizados, após a referida dissertação, ao longo dos últimos 5 anos que, com exceção da avaliação de risco ambiental, serão aqui integrados e discutidos em suas concepções, bases científicas e/ou técnicas e efetividade. O enfoque principal desta tese é dado à biodegração nos sistemas contaminados, mais especialmente os banhados, sistemas onde água subterrânea e superficial interagem intensamente e a investigação dos processos de biodegradação intrínseca é muito complexa, exigindo estudos muito detalhados que, na presente tese, incluiu uma técnica de aceleração do processo (bioestimulação) testada em laboratório, verificando-se sua resposta através do método geofísico.

A seqüência de trabalhos realizados no Ponto Zero pode ser dividida em 3 fases. A primeira fase engloba a avaliação inicial do solo e água (Melo 2001), seguida pela implementação de sistemas de remediação a partir das recomendações do referido trabalho e por campanhas de monitoramento – o Plano de Monitoramento Geral (PMG) – voltadas para

os acompanhamentos da evolução geral da contaminação em todo o Ponto Zero e da eficiência dos sistemas de remediação implantados em duas áreas específicas: área do *scraper* e o Banhado 4.

Esta primeira fase inclui as campanhas de monitoramento realizadas em outubro de 2000, agosto de 2001 e abril de 2002. Esta última campanha incluiu a análise de uma série de parâmetros adicionais objetivando, além do acompanhamento geral da evolução da contaminação, a realização de uma avaliação de risco ambiental para todo o Ponto Zero.

A segunda fase de estudos no Ponto Zero foi direcionada a investigações mais detalhadas sobre a evolução de focos de contaminação persistente que se encontravam nas áreas do *scraper* e do Banhado 4. Assim, foi implementado o Plano de Monitoramento Diagnóstico (PMD), cujas campanhas de amostragem foram realizadas em março de 2003, julho de 2003, novembro de 2003 e abril de 2004. A mudança no objetivo implicou uma modificação significativa dos pontos de amostragem, especialmente no Banhado 4, onde foram então instalados 10 poços multi-níveis. Assim, uma comparação direta dos dados do PMG com o PMD não é possível, de modo que seus dados são tratados separadamente. Com os dados colhidos em abril de 2004, foi realizada uma nova avaliação de risco ambiental, abrangendo desta feita apenas as áreas do *scraper* e Banhado 4.

A terceira fase consistiu dos estudos efetuados na École Polytechnique da Université de Montréal enfocando a utilização de métodos geofísicos para investigação da evolução da biodegradação em solo contaminado do Banhado 4.

Os trabalhos efetuados no Ponto Zero foram, portanto, abrangentes em alguns casos, muito específicos em outros, assim como um dado local foi estudado em diferentes fases com objetivos distintos em cada uma delas. A reunião do conjunto de trabalhos neste volume não é, portanto, uma tarefa simples. A melhor solução encontrada foi a organização apresentada a seguir. No volume I:

O Capítulo 1 apresenta os objetivos e a justificativa do trabalho e aspectos fisiográficos da área de estudo.

O Capítulo 2 consiste de uma revisão bibliográfica dividida em duas partes. A primeira sintetiza a dissertação de mestrado de Melo (2001) por representar o ponto de partida

desta tese. A segunda é direcionada a um dos enfoques principais do trabalho, a biodegradação dos contaminantes.

No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos empregados nos diversos estudos, com exceção da avaliação de risco, que não será discutida na presente tese e da parte da geofísica que por ser extremamente específica, é apresentada no Capítulo 7 juntamente com os resultados obtidos por esta técnica.

O Capítulo 4 inicia-se com a caracterização do óleo derramado seguida pelos estudos efetuados sobre o óleo em fase livre na área do *scraper* e sobre a eficiência do sistema de remediação aí implantado.

No Capítulo 5 é apresentado o tratamento estatístico dos dados do PMG, que permite uma visão geral da evolução da contaminação nos dois primeiros anos após o acidente e abrange todo o Ponto Zero. O capítulo é completado com os dados do PMD para as áreas do *scraper* e Banhado 1.

Os Capítulos 6 e 7 são inteiramente voltados para o Banhado 4, seguindo a ordem cronológica dos trabalhos efetuados neste local. O Capítulo 6 inclui a caracterização geológica, pedológica e hidrogeológica deste ambiente, seguida pela recapitulação do panorama inicial da contaminação, passando para a implantação do sistema de remediação e avaliação de sua eficiência com dados do PMG, até os estudos mais detalhados efetuados com dados do PMD, onde se insere o estudo da biodegradação dos contaminantes. No Capítulo 7 é apresentado o estudo geofísico realizado em laboratório com amostras de solo deste local e a suas implicações nas interpretações efetuadas no capítulo antecedente.

O Capítulo 8 apresenta as principais conclusões e recomendações do trabalho.

No volume II os anexos são apresentados.

Atendendo à exigência da CAPES de apresentação imediata da tese, resultados de alguns estudos que estão em andamento não serão apresentados nesta tese. No experimento de colunas, a contagem bacteriana no solo foi realizada com amostras coletadas antes da introdução de nutrientes e será realizada nas amostras coletadas após o término do experimento. As análises químicas finais referentes às amostras de solo das colunas não foram concluídas. Contava-se também com um novo plano de monitoramento dando continuidade ao PMD e que deverá realizar-se nos próximos meses.

1.2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

No Ponto Zero, o óleo contaminou terrenos com características geológicas bastante diversificadas, como rochas sedimentares em encostas relativamente inclinadas e secas ou aluviões em banhados. O percurso do óleo ocorreu de diversas formas: (a) totalmente livre, no caso das encostas, (b) completamente canalizado pelo arroio Saldanha, (c) afetado por represamentos que criaram verdadeiras piscinas, e (d) extravasando o canal deste arroio e contaminando os banhados ao longo do mesmo. Neste contexto, a contaminação do solo e da água subterrânea ocorreu de diferentes formas e, conseqüentemente, diferentes técnicas de avaliação e remediação foram utilizadas, conforme os casos. Assim, o Ponto Zero representou e ainda representa um vasto campo experimental onde foram utilizadas inúmeras técnicas de avaliação ambiental, avaliação de risco, monitoramento e remediação da contaminação. O caso do vazamento da REPAR representa, portanto, uma experiência inédita no Brasil, por suas dimensões, pela diversidade de ambientes contaminados e, mais particularmente, pela existência de banhados contaminados.

Os objetivos desta tese originam-se de perguntas latentes na equipe da UFRGS que vem realizando o trabalho no Ponto Zero. Onde os métodos conhecidos se mostraram insuficientes e pode ser oferecida uma contribuição totalmente nova? Quais são os acertos, quais são os erros e que lições se pode tirar desta experiência?

A resposta à primeira das perguntas relaciona-se a uma das maiores dificuldades encontradas ao longo do trabalho: a avaliação da evolução da biodegradação. Nos ambientes contaminados existentes no Ponto Zero, mais particularmente nos banhados, as técnicas convencionais baseadas na evolução de parâmetros tais como OD, nitrato, sulfato, etc mostraram uma aplicabilidade bastante limitada devido a fatores como, por exemplo, as freqüentes oscilações do nível d'água e a ampla heterogeneidade do subsolo, sendo que este último é particularmente complicador na correlação entre diferentes poços visando compreender a evolução espacial dos processos. Neste sentido, com o apoio do Dr. Denis Millette, consultor da PETROBRAS, foi estabelecida uma cooperação com o Prof. Dr. Michel Chouteau (École Polytechnique - Université de Montréal) e desenvolvido um projeto (com

bolsa sanduíche da CAPES) com o objetivo de testar a aplicabilidade de métodos geofísicos na avaliação da biodegradação.

As respostas à segunda pergunta transcendem amplamente os níveis dos diferentes trabalhos técnicos que foram realizados no Ponto Zero. Os objetivos específicos são: (a) integrar os resultados das diversas campanhas de monitoramento, de modo a obter-se um panorama geral da evolução ambiental no Ponto Zero discutindo-o à luz da literatura científica sobre os processos envolvidos nesta evolução, com ênfase nos banhados contaminados; (b) avaliar as eficiências dos sistemas de remediação empregados; (c) sistematizar toda a experiência adquirida no Ponto Zero de modo que ela represente uma contribuição, ao mesmo tempo, científica, técnica e prática que possa ser útil em casos de outros acidentes.

1.3 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

1.3.1 Localização da área e acessos

A Refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR localiza-se no município de Araucária, região metropolitana de Curitiba, Paraná, inserida na folha topográfica SG 22-XD-IV-I-NE-C (COMEC/MINEROPAR,1997), entre as coordenadas geográficas 25°32'30" e 25°35'30" latitude sul, 49°26'15" e 49°18'45" longitude oeste. Partindo de Curitiba, o principal acesso à refinaria faz-se através da BR 116, cerca de 20 km a sudoeste, seguindo então na direção oeste, pela BR 476, por aproximadamente mais 10 km (Fig. 1).

O Ponto Zero localiza-se na porção sul da refinaria e é limitada pelas coordenadas UTM 664400, 664800 leste e 7168800, 7170200 norte (FIG. 1). O acesso à área é feito pelo interior da refinaria, seguindo na direção sul através da Rua 3, até um portão localizado próximo a indústria de fertilizantes Ultrafertil. Após o portão, segue-se por uma estrada vicinal aproximadamente 1 km até chegar ao *scraper* da refinaria. A mesma estrada permite o acesso às demais partes do Ponto Zero até o rio Barigüi.

1.3.2 Clima

A região metropolitana de Curitiba caracteriza-se por ter um clima mesotérmico, sem estação seca, com verões quentes e com média do mês mais quente superior a 22°C. A altura média da precipitação anual esta compreendida entre 1250 e 2000 mm, com chuvas bem distribuídas durante o ano.

1.3.3 Geologia Regional

As unidades geológicas reconhecidas na área do Ponto Zero são o Complexo Gnáissico-Migmatítico, a Formação Guabirotuba e os Depósitos Recentes (FIG. 2).

O Complexo Gnáissico-Migmatítico é constituído por migmatitos com paleossoma de biotita gnaisses, biotita-hornblenda gnaisses, e hornblenda-gnaisses.

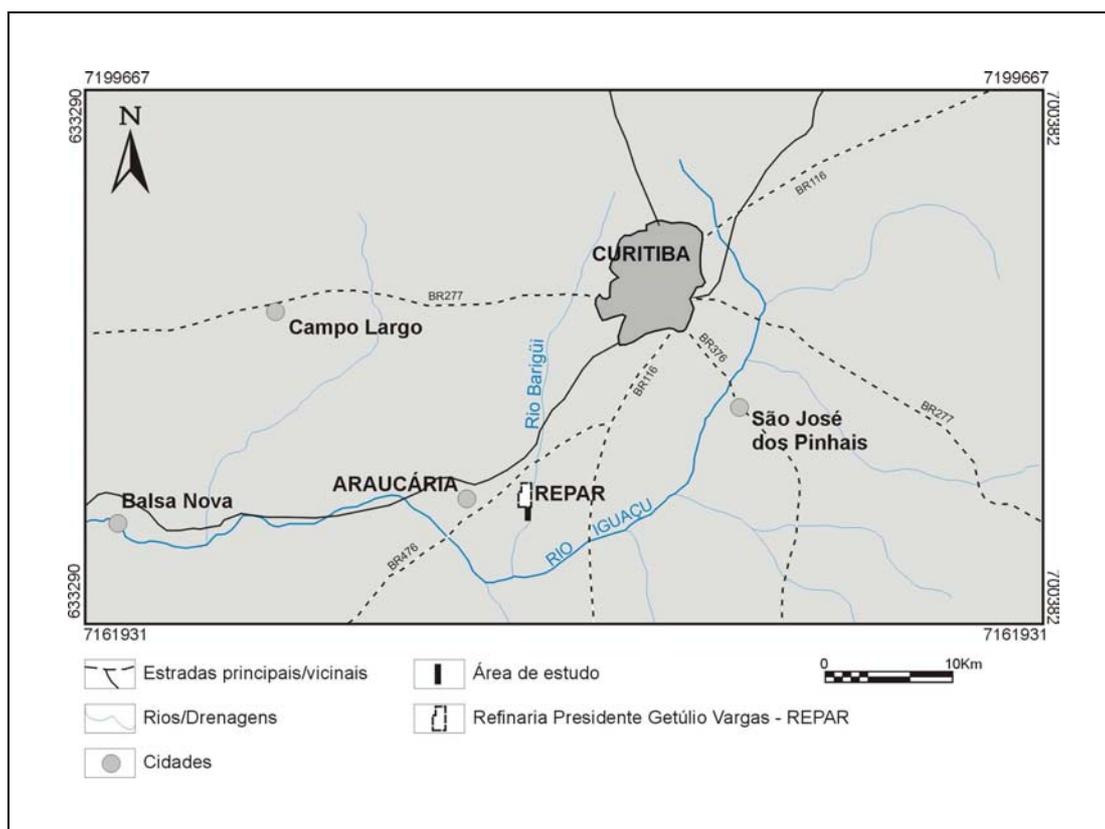


FIGURA 1- Localização da área de estudo.

Subordinadamente ocorrem intercalações de quartzitos, de rochas metamáficas e meta-ultramáficas, localmente com veios de quartzo e zonas de alteração hidrotermal (COMEC/MINEROPAR 1997). Os gnaisses e migmatitos têm coloração cinza esbranquiçada a cinza escuro ou róseo, com intercalações de bandas félsicas de composição granodiorítica a granítica e de bandas máficas. Essas rochas representam o embasamento para os sedimentos da Formação Guabirota.

A Formação Guabirota (Bigarella & Salamuni, 1962) representa os sedimentos da Bacia de Curitiba, formados provavelmente durante o Pleistoceno. Essa formação constitui um conjunto de leques aluviais e de depósitos fluviais cuja espessura máxima raramente ultrapassa os 60 metros. A origem da Bacia de Curitiba é associada ao soerguimento da Serra do Mar, sendo correlacionada às demais bacias de tipo semi-graben existentes sobre a serra nos Estados de São Paulo (Bacia de Taubaté) e do Rio de Janeiro (Bacias de Rezende e de Itaboraí). A Bacia de Curitiba é caracterizada por sedimentos pouco consolidados, formados em climas semi-árido a úmido (Marini, 1967), como resultado do extenso manto de intemperismo que se desenvolvera sobre as litologias pré-cambrianas. Os sedimentos da Formação Guabirota constituem argilas, arcósios, margas, areias e cascalhos. As argilas são os litotipos predominantes, apresentando-se intercalados com lentes de arcósios. São comuns intercalações de argila roxa com arenitos arcosianos conglomeráticos e crostas de laterita de pequena espessura.

Os Depósitos Recentes estão representados por sedimentos de origem continental constituídos principalmente por sedimentos arenosos e aluviões fluviais. Os depósitos aluvionares fluviais constituem-se de cascalhos e areias de granulometria média a grossa, com seixos subarredondados e subangulosos de quartzo, gradando para areia, areia com matriz argilosa e argila plástica cinza no topo. Estes depósitos atingem espessuras médias de 3 m, sendo capeados por solos hidromórficos com espessura de cerca de 1 m.

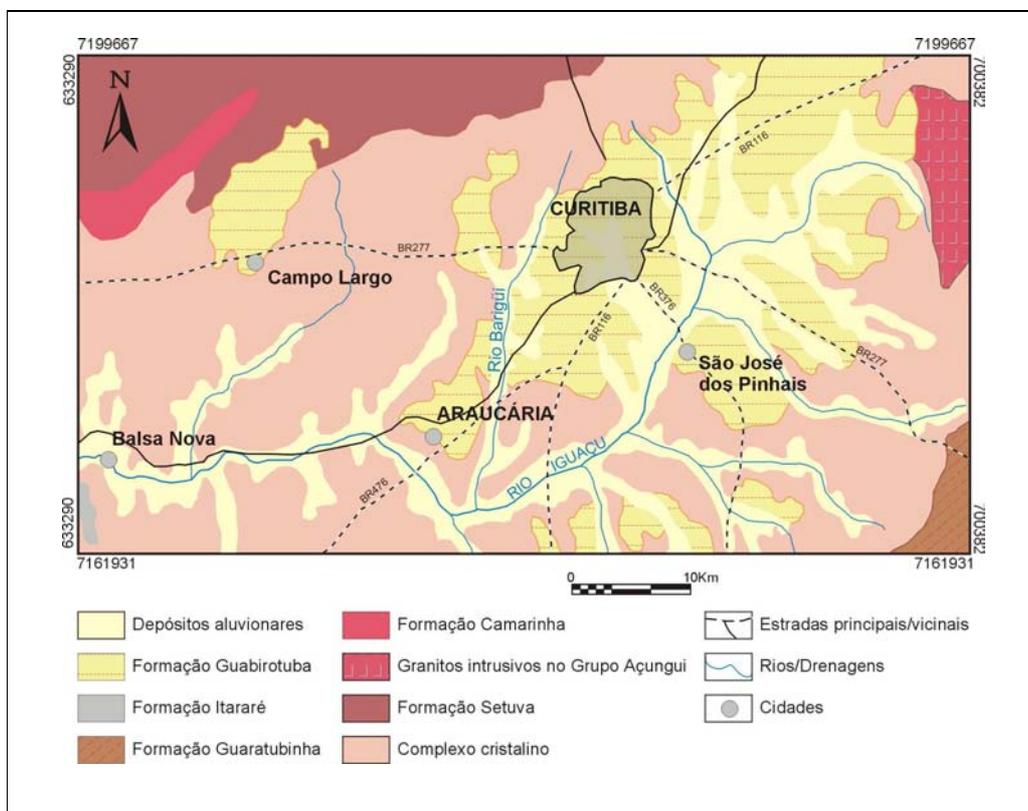


FIGURA 2- Mapa geológico da região (modificado de Mônaco *et al.* 1974).

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. DESCRIÇÃO GERAL DO ACIDENTE, SÍNTESE DO PRIMEIRO TRABALHO DE AVALIAÇÃO DO PONTO ZERO.

2.1.1 Introdução

A partir do ponto de ruptura, o *scraper* da REPAR, o óleo escoou por uma encosta e atingiu o arroio Saldanha. Ao longo dos 2,25 km de extensão deste arroio, o óleo extravasou o canal, contaminando uma série de banhados aí existentes, até chegar ao rio Barigüi, afluente do rio Iguaçu. O óleo foi contido cerca de 40 km a jusante, já no rio Iguaçu, no município de Balsa Nova. A área de estudo compreende desde o *scraper* até a foz do arroio Saldanha, sendo denominada Ponto Zero. Os objetivos do estudo foram: (1) avaliar o grau de comprometimento do lençol freático; (2) estimar o tempo para o contaminante infiltrado atingir, via fluxo subterrâneo, o rio Barigüi; (3) fornecer subsídios para a elaboração de um projeto de descontaminação.

Os trabalhos de campo foram iniciados pela delimitação da superfície impactada (FIG. 3) e levantamento plani-altimétrico do seu entorno, resultando em quatro plantas na escala 1:500 e uma na escala 1:1000. Um total de 18 réguas linimétricas foram instaladas nas drenagens da bacia do arroio Saldanha para medição das vazões em diferentes condições pluviométricas.

Para estudo do lençol freático, foram instalados e nivelados topograficamente 88 poços de monitoramento (PMs), com profundidade média de 2 a 3 m. A leitura do nível d'água (N.A.) e a medida de espessura de óleo em fase livre foram efetuadas com medidor eletrônico de interface entre água e óleo. Ensaios de permeabilidade foram efetuados pelo método *Slug Tests* (Bouwer & Rice, 1976) em 26 PMs (FIG. 4 e 5). Os dados obtidos nestes ensaios foram tratados com o aplicativo AQTESOLV (Dussield *et al.*, 1989). O modelamento do fluxo subterrâneo foi efetuado com o software FLOWPATH II (Franz & Guiguer, 1989).

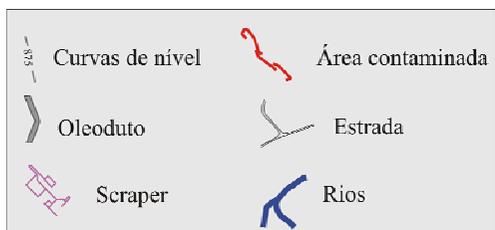
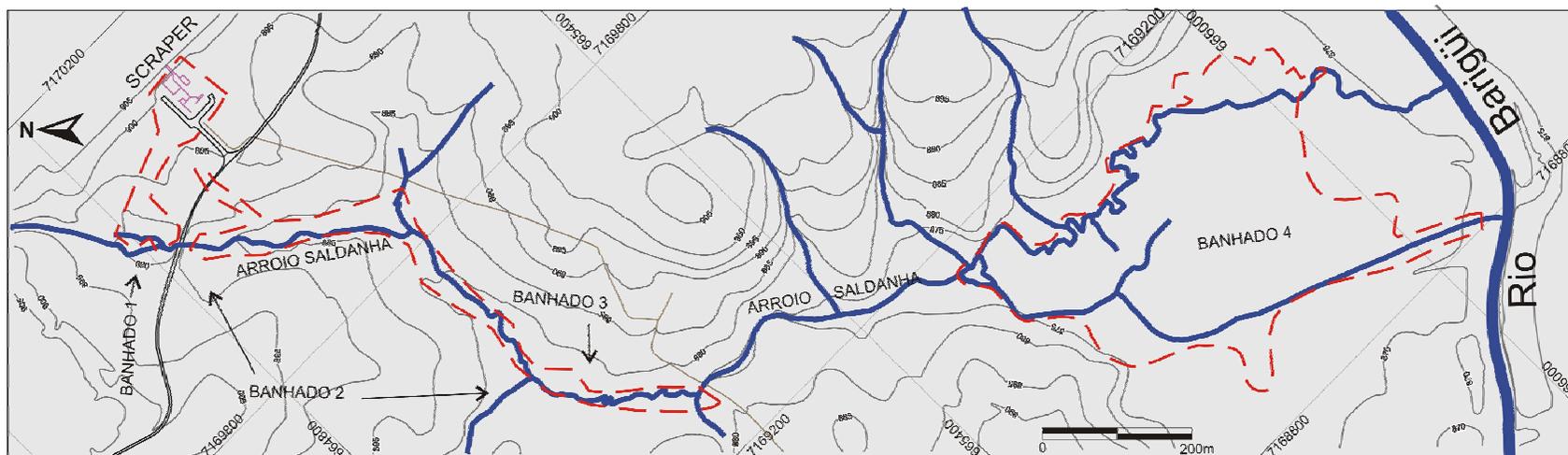


FIGURA 3- Bacia do arroio Saldanha.

Os parâmetros de qualidade da água (pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez, salinidade e condutividade elétrica) foram determinados em todos os PMs utilizando-se um multimedidor HORIBA U10. A amostragem de água para análise química foi efetuada nos PMs sem óleo em fase livre, após esgotamento, utilizando-se um amostrador de polipropileno para cada amostragem. Os frascos com as amostras de água foram acondicionados em isopor com gelo até a entrega aos laboratórios para análise química. As análises de THP (total de hidrocarbonetos de petróleo) foram realizadas na REPAR, sendo a extração por n-hexano e a análise por CG-DIC (Cromatografia Gasosa - Detecção por Ionização em Chama). As análises de BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno) foram efetuadas na SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná), com extração por Purge & Trap e análise por CG-EM (Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa).

O estudo pedológico foi efetuado a partir das descrições dos perfis nas 88 locações de PMs, de 10 trincheiras efetuadas para amostragem contínua de solo com coleta em anéis metálicos e, também, de 7 furos efetuados para amostragem para análise de contaminante. As análises de propriedades físicas e químicas do solo foram realizadas no Laboratório de Análises de Solo, Água e Resíduos, da UFRGS, sendo as análises químicas realizadas pelo método Walkley-Black com calor externo. As análises de THP foram realizadas na REPAR, com extração por n-hexano e análise por CG-DIC. Os compostos BTEX foram analisados pelo SENAI-PR pelo método Headspace-CG.

2.1.2 Características físicas da área

No Ponto Zero, as cotas máxima e mínima são, respectivamente, 906 m próximo ao *scraper*, e 867 m na margem do rio Barigüi, caracterizando um desnível de 39 m e um gradiente hidráulico de 1,73%, considerado alto.

O arroio Saldanha, com comprimento aproximado de 2.250 m, foi dividido em quatro segmentos distintos (FIG. 3). O primeiro segmento, a jusante da zona de derrame, é constituído por uma drenagem bem encaixada com cerca de 300 m de comprimento. O segundo segmento (englobando os Banhados 1, 2 e 3) é formado por um banhado com extensão de 1000 m e largura de 20 a 100 m. As equipes atuantes na área convencionaram subdividir este banhado em três partes (FIG. 3). O Banhado 1 tem o seu limite inferior no aterro da estrada. O Banhado 2 estende-se deste aterro até um ponto entre as referências de nível (RNs) 06 e 07, onde ocorre o

principal estrangulamento natural do banhado. O Banhado 3 estende-se daí até o local onde, de fato, termina o banhado natural e o arroio Saldanha é atravessado pelo duto. No terceiro segmento, o vale tem direção NNW-SSE e estende-se por cerca de 400 m, sendo bem encaixado e não havendo banhados. O quarto segmento situa-se na planície de inundação do rio Barigüi, sendo denominado Banhado 4 (FIG.4). Em condições pluviométricas normais, as vazões do arroio Saldanha nos RNs 02, 14 e 17 foram 1,86 L/s, 2,77 L/s e 5,24 L/s, respectivamente. Em período chuvoso, obteve-se vazões 10 vezes maiores.

As encostas da bacia do arroio Saldanha são constituídas por sedimentos da Formação Guabirota compostos por argilas e, subordinadamente, areias de granulometria variada, com presença constante de matéria orgânica e óxidos de ferro associados. Rochas do embasamento, muito alteradas, afloram em locais muito restritos e foram raramente encontradas nas sondagens. Nos banhados, ocorrem sedimentos aluvionares atuais. Nos banhados 1 e 2 predominam sedimentos argilosos de cores variadas, sendo comuns grãos de quartzo e feldspatos de diversos tamanhos. A partir do Banhado 3, observa-se um aumento das frações arenosas. No Banhado 4, sedimentos finos são observados mais superficialmente, em profundidade a granulometria aumenta ocorrendo materiais mais arenosos. A presença de matéria orgânica é observada também nos banhados, principalmente na superfície.



FIGURA 4 – Vista aérea do Banhado 4 na época do vazamento.

A unidade de solo predominante na área é da classe dos Alissolos, porém, ao longo das drenagens, existe a formação de solos hidromórficos (banhados) da classe dos Gleissolos. A classe dos Alissolos apresenta perfis característicos de solos minerais, com textura argilosa, ricos em matéria orgânica. A classe dos Gleissolos compreende solos hidromórficos de coloração acinzentada com pontos ou manchas de cor ou tonalidade diferentes. Nesses solos, em qualquer circunstância, a água do solo pode se elevar por ascensão capilar, atingindo a superfície do mesmo.

A profundidade do N.A. é pouco variável nos Banhados 1, 2, 3 e 4, onde as médias observadas foram, respectivamente, 0,81 m, 0,58 m, 0,53 m e 0,81 m (dados da campanha de monitoramento de outubro de 2000). Na encosta do *scraper*, a profundidade do N.A. situa-se entre 1,70 m e 2,80 m diminuindo gradualmente em direção aos banhados. Na parte leste da encosta, entretanto, mesmo nas cotas mais altas, a profundidade do N.A. é pequena, com valores entre 0,35 e 0,79 m, o que se deve, provavelmente, à menor declividade desta vertente.

Os valores de condutividade hidráulica (TAB. 1), obtidos em metade dos ensaios de permeabilidade efetuados, são compatíveis com argilas. Os ensaios restantes forneceram

valores de condutividade hidráulica da ordem de 10^{-4} e 10^{-3} cm/s, correspondendo a materiais como silte arenoso ou, eventualmente, areia. Observa-se, quanto à distribuição espacial dos resultados, que os valores mais baixos de condutividade hidráulica concentram-se na encosta do *scraper* e no Banhado 1. O Banhado 4 destaca-se como a área de maior condutividade hidráulica.

Para efeito da simulação do escoamento subterrâneo, a área foi subdividida em setor 1 (encosta do *scraper* e Banhados 1, 2 e 3) e setor 2 (Banhado 4). Considerou-se os aquíferos como livres e que o sistema de drenagem superficial representa a porção aflorante das águas subterrâneas, fixando-se, a partir das leituras das régua, uma condição de contorno com carga hidráulica constante. No setor 1, atribuiu-se uma porosidade de 25%. No setor 2, considerou-se uma porosidade de 25% nas áreas marginais elevadas e de 40% na várzea. A partir do levantamento geofísico (Braum, 2000) posicionou-se a base do aquífero na camada denominada Sequência 1. Na encosta do *scraper* e Banhado 1, obteve-se velocidades lineares da ordem de 3 m/ano, atingindo, localmente, 8 m/ano. As velocidades são sistematicamente maiores nos Banhados 2 e 3, variando até 16 m/ano. O setor 2 é caracterizado pelas velocidades mais baixas no Ponto Zero; sendo inferiores a 1 m/ano na parte contaminada do Banhado 4.

2.1.3 Contaminação da área

A área no entorno imediato do *scraper* foi toda coberta pelo óleo que, a partir daí, seguiu quatro fluxos superficiais distintos (FIG. 5). O fluxo 1 deslocou-se pela encosta até atingir o Banhado 1. O fluxo 2 seguiu pela encosta, paralelamente ao acesso ao *scraper*, e interceptou a estrada geral, onde se somou ao óleo que foi canalizado pela estrada (fluxo 3).

No local onde os fluxos se uniram, parte do óleo extravasou as margens da estrada e seguiu pela encosta, no rumo sul, sendo aqui considerado como uma continuação do fluxo 2. O fluxo 3 foi canalizado pelo acesso ao *scraper* e, ao atingir a estrada geral, seguiu pela mesma até desviar-se para o arroio Saldanha, tanto a jusante como a montante do bueiro sob a estrada. O fluxo 4 foi, aparentemente, muito bem canalizado pela drenagem, contaminando uma superfície extremamente pequena e atingindo o Banhado 2 já em sua parte intermediária.

TABELA 1- Valores de condutividades hidráulica obtidos nos ensaios de permeabilidade.

Poço de Monitoramento (PM)	Profundidade total do tubo(cm)	Profundidade do NA estático (cm)	Altura de água no poço (cm)	Condutividade Hidráulica (cm/s)
PM C	303,0	148,0	155,0	9,1839E-06
PM F	193,5	36,0	157,5	1,1494E-05
PM 00	607,0	240,0	367,0	1,5677E-05
PM 03	256,0	168,0	88,0	4,1530E-06
PM 12	202,0	73,0	129,0	2,2146E-05
PM 14	304,0	145,0	159,0	3,7050E-04
PM 15	202,0	60,0	142,0	2,6190E-04
PM 29	301,0	70,0	231,0	1,1743E-05
PM 33	212,0	48,0	164,0	1,9689E-05
PM 34	150,0	49,5	100,5	4,5660E-03
PM 35	201,0	95,0	106,0	3,5177E-05
PM 39	263,0	70,0	193,0	6,2680E-05
PM 41	200,0	66,0	134,0	1,0480E-04
PM 52	204,0	104,0	100,0	1,1840E-04
PM 56	275,0	189,0	86,0	3,1530E-04
PM 59	161,5	69,0	92,5	6,0710E-04
PM 62	300,0	78,0	222,0	4,02E-04
PM 66	260,0	117,0	143,0	3,1499E-05
PM 70	134,0	64,5	69,5	6,3400E-04
PM 76	217,0	59,0	158,0	1,6440E-04

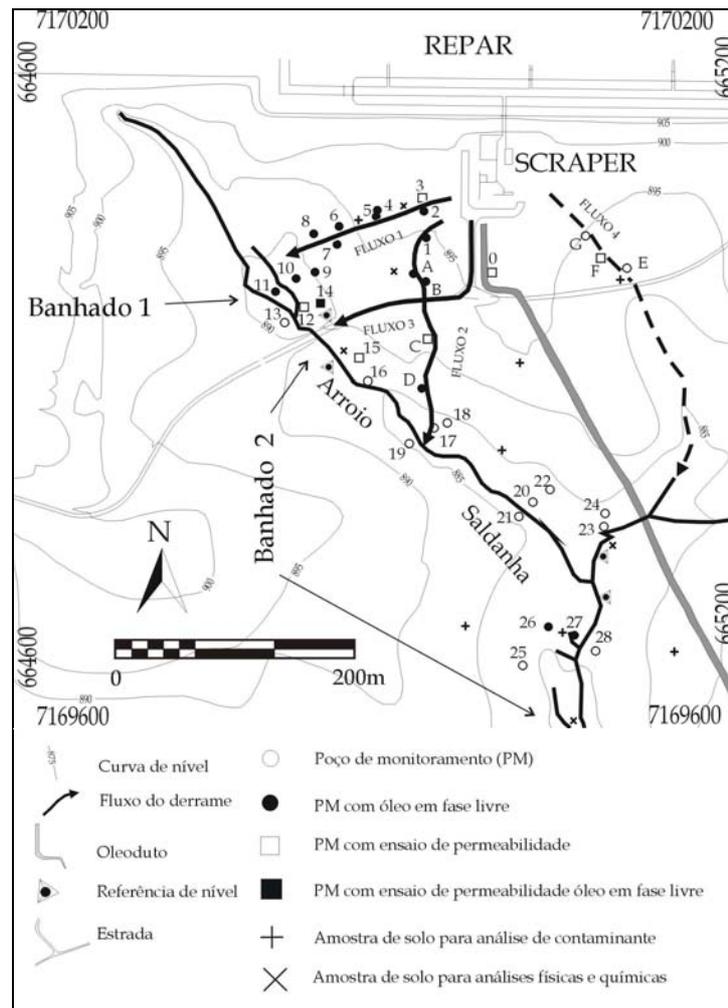


FIGURA 5- Mapa da área do *scraper* e parte superior do arroio Saldanha.

No Banhado 1, as marcas na vegetação indicaram que o óleo foi parcialmente represado, acumulando-se uma lâmina com 0,50 m de espessura. Nos Banhados 2 e 3, o canal fluvial não foi suficiente para dar vazão ao óleo, ocorrendo extravasamentos. As marcas no solo indicam uma faixa de contaminação contínua.

No segmento entre os Banhados 3 e 4 o óleo foi totalmente canalizado. Ao atingir o Banhado 4 (FIG. 6), o óleo extravasou novamente o canal e espalhou-se na várzea. A superfície total contaminada foi de 17,70 ha, sendo: 1,20 ha no entorno do *scraper* e encosta; 3,0 ha no conjunto de Banhados 1, 2 e 3; e 13,5 ha no Banhado 4.

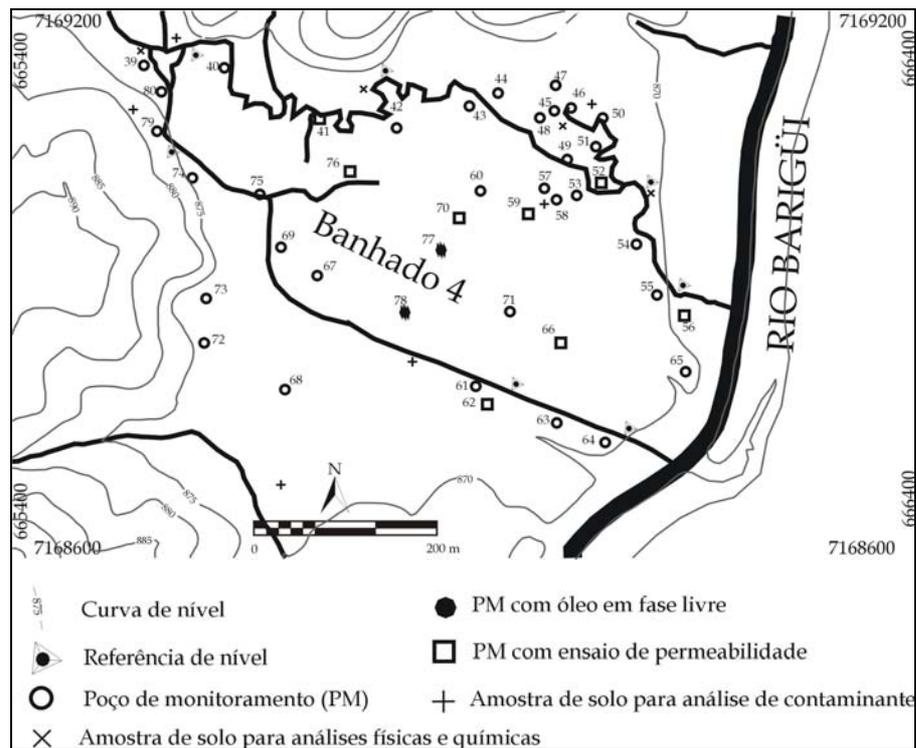


FIGURA 6- Mapa da área do Banhado 4.

A presença de óleo em fase livre foi constatada principalmente nos PMs situados ao longo dos fluxos 1 e 2 e no Banhado 1 (TAB. 2). As maiores espessuras de fase livre, valores de até 23 cm, concentraram-se nos PMs ao longo do fluxo 1, mais especialmente nos PMs nas partes superiores da encosta. Nas demais áreas, os valores máximos foram de 5 cm, 3 cm e 1 cm, respectivamente, nos Banhados 1, 2 e 4. O cálculo do volume de óleo em fase livre foi efetuado com base no modelo de sistemas trifásicos que considera saturações simultâneas de óleo, ar e água na região da fase livre. Na utilização do modelo, foi seguido o protocolo de cálculo de Parker *et al.* (1996) que se baseia na equação de Van Genuchten (1980), ajustando curvas de pressão/saturação de forma parametrizada para sistemas bifásicos e extrapolando-as para um sistema trifásico.

A presença de óleo em fase livre somente é significativa na área englobando o *scraper*, fluxos 1 e 2 e Banhado 1, onde o volume total foi calculado em cerca de 43.000 litros, concentrando-se a maior parte do óleo nas partes mais próximas ao *scraper*.

A contaminação da área é evidente, portanto as análises de contaminante tiveram como objetivo principal distinguir os locais onde o óleo atingiu o freático, daqueles onde se

encontra preferencialmente no solo e os possíveis controles sobre sua distribuição, visando orientar os trabalhos de remediação.

TABELA 2- Distribuição dos poços de monitoramento e presença de óleo em fase livre.

Local	nº de PMs	PMs com fase livre
Fluxo 1	9	8
Fluxo 2	4	3
Fluxo 3	1	-
Fluxo 4	3	-
Banhado 1	5	3
Banhado 2	20	2
Banhado 3	4	-
Banhado 4	49	2

Os maiores teores de hidrocarbonetos no solo (com valores até 47.235 mg/Kg) foram obtidos em amostras coletadas nos banhados. As curvas de pressão-saturação indicam teores altos de saturação residual (da ordem de 30% ou mais), característica dos solos com alto teor de argila o que aumenta a retenção do contaminante. Altos teores de saturação residual são indicativos da dificuldade de entrada de ar e, conseqüentemente, de oxigênio para o solo, retardando, portanto, a degradação do contaminante. O teor de carbono orgânico foi bastante alto em algumas amostras, até 2,85%, o que é um indicativo de maior potencial de retardo e retenção dos contaminantes menos móveis no solo. Fora dos banhados, constatou-se uma nítida tendência do contaminante concentrar-se no horizonte B do solo. A comparação de diferentes análises numa mesma amostra de solo indicou valores de BTEX significativamente menores do que os de THP, o que se explica pela facilidade com que os BTEX são lixiviados para a água e, também, por serem os compostos mais voláteis do óleo. Muito possivelmente, estes resultados se devem à presença dos HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), em função destes apresentarem alto coeficiente de retardo, muita afinidade com a matéria orgânica e baixa solubilidade e volatilidade. Desta forma, é possível inferir que há maior presença de HPAs no solo e de BTEX na água.

Segundo a Lista de Referência Holandesa (VROM, 1994), com valores STI, o valor de intervenção de THP na água subterrânea é de 600 µg/L, considerando-se uma porcentagem de 10% de matéria orgânica e 25% de argila. No Ponto Zero, a contaminação do freático é evidente na área do *scraper* e Banhado 1 indicada pela presença de óleo em fase livre

na maioria dos PMs desta área. Já no Banhado 2, as concentrações de THP na água subterrânea situaram-se entre 281 µg/L e 38.830 µg/L, distribuindo-se irregularmente nos 20 PMs aí instalados. No Banhado 3, duas das quatro amostras apresentaram valores de THP acima dos limites de intervenção da lista holandesa. No Banhado 4 foram analisadas 37 amostras de água das quais em 21, a concentração foi inferior a 600 µg/L. As mais altas concentrações de THP nessa área foram de 9.351 µg/L e 5.100 µg/L. Os compostos BTEX mostraram um panorama idêntico ao de THP onde as concentrações diminuem gradualmente em valores absolutos e frequência de detecção em direção ao Banhado 4.

2.1.4 Avaliação dos resultados

A superfície contaminada foi delimitada, desde as partes próximas ao *scraper*, de onde o óleo seguiu 4 fluxos distintos, até as áreas de banhados, onde o extravasamento dos canais principais acarretou no espalhamento lateral do óleo e contaminação das margens. A superfície contaminada totaliza 17,70 hectares, um valor bem abaixo da estimativa inicial.

No que tange à infiltração do óleo no subsolo e contaminação do freático, as 4 áreas do Ponto Zero foram caracterizadas por comportamentos muito distintos. Na primeira área (incluindo o *scraper*, os fluxos 1 e 2 e o Banhado 1) ocorreu a maior infiltração de óleo com o freático claramente contaminado. Observou-se uma relação direta entre a maior profundidade do N.A. e o volume de óleo infiltrado. No *scraper* e na encosta, onde o N.A. é mais profundo, infiltrou-se a maior quantidade de óleo; no Banhado 1, a menor profundidade do N.A. e, conseqüentemente, a maior saturação de água no solo, restringiu a infiltração de óleo. Por outro lado, em relação aos demais banhados, a infiltração no Banhado 1 foi grande, o que se deve, provavelmente, à alta pressão de carga associada ao barramento parcial do fluxo do óleo ocorrido neste banhado. A infiltração foi insignificante ao longo dos fluxos 3 (estrada compactada) e 4 (vertente leste, onde o N.A. é bastante raso).

Na segunda área, que inclui os Banhados 2 e 3, a contaminação do freático ocorreu de forma mais localizada. As características do solo e as baixas condutividades hidráulicas representaram um importante obstáculo à infiltração do contaminante que se encontra, em sua maior parte, adsorvido às partículas do solo. Os pontos onde o contaminante atingiu o freático não são conectados entre si e correspondem a locais isolados, onde a espessura da lâmina superficial de óleo foi maior, permitindo uma infiltração localizada de difícil quantificação.

Na terceira área, correspondente ao segmento do arroio Saldanha onde o vale é bem encaixado, o óleo foi bem drenado superficialmente e não se infiltrou no subsolo.

Na quarta área, correspondente ao Banhado 4, os extravasamentos dos dois canais principais acarretaram na contaminação de 13,5 ha de solo. Constatou-se a ausência de fase livre na maioria dos PMs e as análises químicas da água forneceram, em mais da metade das amostras, baixas concentrações de THP. O grande espalhamento lateral do óleo representou um fator restritivo à infiltração de grandes volumes, de modo que a maior parte do óleo infiltrado teria sido adsorvida às partículas do solo situadas acima do freático. Por outro lado, as escavações efetuadas para remoção do contaminante têm produzido óleo em fase livre. Esta aparente incoerência é explicada pelos valores de condutividade sistematicamente maiores do que os obtidos nos demais banhados. Esta característica do subsolo neste banhado implica numa grande mobilidade do contaminante. Assim, a infiltração de água pluvial e as oscilações do nível freático são capazes de promover a retirada de parte do óleo adsorvido, acarretando na formação de fase livre e contaminação do freático, o que explica a produção de óleo em parte das escavações. Por outro lado, sob o ponto de vista da descontaminação, esta mobilidade representa uma característica extremamente favorável para remoção do contaminante.

Quanto ao deslocamento do contaminante através do fluxo subterrâneo, a grande quantidade de dados gerados pela malha de PMs e pela geofísica permitiram que o modelamento deste fluxo fosse efetuado com uma margem de erro muito pequena. O tempo necessário para que o óleo infiltrado na área do *scraper* e Banhado 1 possa atingir, via fluxo subterrâneo, o rio Barigüi é da ordem de 50 anos.

2.1.5 Conclusões e recomendações

Em relação à contaminação do freático, concluiu-se que as duas áreas críticas no Ponto Zero são a área do *scraper*, incluindo a encosta e o Banhado 1, devido à quantidade de óleo infiltrado (43.000 litros aproximadamente) e a área do Banhado 4, onde o óleo, inicialmente retido no solo, está sendo gradualmente mobilizado para o freático. Nestas duas áreas, o contaminante pode ser praticamente removido do subsolo, com exceção do óleo residual que se degradará naturalmente.

Para a área do *scraper* e Banhado 1, em função do gradiente hidráulico, associado à declividade do terreno e às profundidades do nível d'água observadas nos PMs, recomendou-se a

implantação de um sistema de drenagem subterrânea seguindo, aproximadamente, as curvas de nível. Um ligeiro caimento da drenagem permitiria o recolhimento do óleo em caixas de coleta na extremidade mais baixa de cada drenagem. Para acelerar o processo de descontaminação, a implementação de trincheiras para injeção de nutrientes/bactérias aceleraria a degradação do óleo.

Na área do Banhado 4, em função de características específicas, tais como terreno de banhado a ser preservado, superfície contaminada relativamente grande, contaminante alojado principalmente no solo e boa mobilidade do contaminante, recomendou-se a inundação, restrita à área contaminada, com uma lâmina d'água centimétrica. Isto propiciaria duas formas associadas de remoção do contaminante, a primeira consistindo na ascensão por diferença de densidade da fração LNAPL (*light non-aqueous phase liquids*) do contaminante através da coluna d'água e sua coleta na superfície; a segunda induzindo-se o fluxo subterrâneo para uma barreira reativa onde materiais, tais como carvão ativado, retirariam o óleo por adsorção. Um manejo adequado do banhado inundado permitiria a otimização da remoção do contaminante.

Nas áreas dos banhados 2 e 3, a topografia plana e a baixa condutividade desfavorecem a implantação de sistema de drenagem por trincheiras e o deslocamento do óleo infiltrado em caso de inundação da área. Por outro lado, a infiltração ocorreu em locais restritos e em volumes muito reduzidos. Neste sentido, técnicas de reabilitação envolvendo a remoção do solo para descontaminação podem acarretar em mais danos do que benefícios. Recomendou-se, portanto, apenas a adição superficial de nutrientes que acelerassem o processo de degradação do contaminante.

2.2. ATENUAÇÃO NATURAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

2.2.1 Introdução

A atenuação natural, também chamada de remediação passiva ou intrínseca, refere-se à redução observada nas concentrações e massa de contaminantes no subsolo, através de uma série de processos físicos, químicos e biológicos que atuam sem a intervenção humana. Estes processos *in-situ* incluem biodegradação, dispersão, diluição, sorção, volatilização, e estabilização química e biológica, transformação ou destruição de contaminantes (U.S.EPA; 1999).

O comportamento dos contaminantes na subsuperfície dificulta o processo de atenuação natural, visto que esses compostos xenobióticos podem existir em diferentes fases e se distribuírem tanto no solo, como na água ou no ar.

As alterações abióticas e bióticas dos contaminantes irão determinar sua persistência e impacto no ecossistema. Os processos abióticos ocorrem sem a participação dos microrganismos ou de suas enzimas enquanto que a degradação biótica se dá através de processos bioquímicos mediados pelos microrganismos (Moreira *et al.*, 2002).

Os processos abióticos de atenuação natural afetam o comportamento e transporte dos xenobióticos na subsuperfície e, embora reduzam a concentração dos contaminantes, não irão reduzir sua massa total na subsuperfície (Wiedemeier *et al.*, 1999).

A biodegradação passiva (ou intrínseca) refere-se ao processo de atenuação natural através da utilização de microrganismos para degradação dos contaminantes. Portanto, é fundamentada nos processos de biodegradação natural sendo um dos principais mecanismos de atenuação natural atuando no sentido de destoxificar e reduzir a massa e concentração dos contaminantes na subsuperfície.

Os processos de atenuação natural serão discutidos neste trabalho, enfatizando-se a biodegradação passiva de hidrocarbonetos de petróleo já que foi monitorada na área do vazamento de petróleo ocorrido na Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR, em Araucária-PR, no ano de 2000. A avaliação inicial da contaminação do subsolo foi apresentada em Melo (2001) e Melo *et al.* (2003).

2.2.2 Mecanismos abióticos de atenuação natural

2.2.2.1 Introdução

O comportamento e transporte dos contaminantes orgânicos na subsuperfície são controlados pelas características físicas e químicas do composto e pelas propriedades do meio através do qual está migrando.

Estes processos de atenuação natural, chamados abióticos por não contar com a participação de microrganismos, são considerados mecanismos não-destrutivos, visto que há uma redução na concentração dos contaminantes, mas não na massa total no sistema.

2.2.2.2 Processos Físicos

Os processos físicos que controlam a dinâmica dos contaminantes na subsuperfície incluem advecção e dispersão de contaminantes e serão apresentados a seguir:

Advecção

O transporte advectivo consiste na migração dos contaminantes dissolvidos na subsuperfície através do fluxo de água subterrânea.

A velocidade do fluxo da água subterrânea (Lei de Darcy) pode ser usada para estimar o tempo de transporte do contaminante, como pode ser observado a seguir:

$$v_x = -\frac{k}{n_e} \frac{dH}{dL} \qquad t = \frac{x}{v_x}$$

Onde: v_x = velocidade de fluxo (L/T)

k = condutividade hidráulica (L/T)

n_e = porosidade efetiva (L³/L³)

dH/dL = gradiente hidráulico

t = tempo (T)

x = distância percorrida

Desta forma, é possível observar que a velocidade da água subterrânea e dos contaminantes dissolvidos está diretamente relacionada com certas propriedades hidrogeológicas.

A condutividade hidráulica da zona saturada, talvez uma das variáveis mais importantes, é a capacidade de percolação de um fluido num determinado meio poroso. As variações na condutividade hidráulica da subsuperfície irão influenciar o comportamento e transporte dos contaminantes que buscarão caminhos preferenciais para migrarem. Através de

testes de aquífero é possível estimar a transmissividade e o armazenamento do aquífero, e quantificar a condutividade hidráulica.

A porosidade efetiva é o volume de vazios interconectados disponível para o fluxo de água subterrânea. A TAB. 3 mostra a porosidade efetiva de materiais componentes de aquíferos naturais.

TABELA 3 - Porosidade efetiva de alguns materiais (*mod. de Domenico e Schwartz, 1990*).

Matriz do Aquífero	Porosidade Efetiva
Argila	0,01 - 0,2
Argila arenosa	0,03 - 0,2
Silte	0,01 - 0,3
Areia fina	0,01 - 0,3
Areia média	0,15 - 0,3
Areia grossa	0,2 - 0,35
Cascalho fino	0,15 - 0,25
Cascalho grosso	0,1 - 0,25
Arenito	0,1 - 0,4
Siltito	0,01 - 0,35
Calcário	0,01 - 0,24

O gradiente hidráulico é a razão entre as variações de carga hidráulica e distância percorrida paralela à direção do fluxo. Mapas potenciométricos de superfície, construídos a partir das medidas de nível d'água de poços piezométricos, são usados para estimar a direção da migração da pluma de contaminantes e para calcular os gradientes hidráulicos.

Dispersão Hidrodinâmica

A dispersão é o processo pelo qual a pluma de contaminantes propaga-se para fora da direção principal do fluxo de água subterrânea reduzindo as concentrações do contaminante.

Os processos de difusão molecular e dispersão mecânica atuam nesse sentido e são discutidos a seguir:

Difusão Molecular

A difusão molecular ocorre em fluxos de água subterrânea extremamente baixos, portanto pode ser ignorada em águas subterrâneas com altas velocidades de fluxo (Davis *et al.*, 1993). Neste processo, o contaminante é distribuído devido ao movimento térmico, migrando de zonas de altas concentrações para zonas de baixas concentrações. Por ser um fenômeno de diluição de componentes solúveis, é o principal formador da fase dissolvida.

A 1ª e 2ª Leis de Fick descrevem o processo difusivo do contaminante dissolvido, respectivamente sob condições de equilíbrio e variando com o tempo.

1ª Lei de Fick :

$$F = -D_{mol} \frac{dC}{dx}$$

2ª Lei de Fick:

$$\frac{dC}{dt} = -D_{mol} \frac{d^2C}{dx^2}$$

onde: F = fluxo de massa do soluto por área de unidade de tempo (M/T)

D = coeficiente de difusão molecular (L²/T)

C = concentração do soluto (M/L³)

dC/dx = gradiente de concentração (M/L³/L)

dC/dt = variação da concentração com o tempo (M/T).

Fetter (1988) propôs um coeficiente de difusão molecular efetiva considerando que o processo de difusão é mais lento em meios porosos que em sistemas abertos.

$$D^* = wD$$

D^* = coeficiente de difusão molecular efetiva

D = coeficiente de difusão molecular

w = coeficiente empírico determinado em laboratório (varia de 0,01 a 0,5)

Dispersão Mecânica

A dispersão do contaminante pode ocorrer devido ao movimento mais rápido de algumas moléculas do soluto em relação a outras que são transportadas com velocidades de fluxo mais baixas.

A heterogeneidade do meio poroso é a principal causa da dispersão mecânica de contaminantes. As variações de tamanho dos poros, os trajetos tortuosos e a fricção da água subterrânea durante o fluxo, são processos responsáveis pelo mecanismo de dispersão (FIG. 7). Quanto mais longo o trajeto do fluxo, mais lenta será a velocidade média da água subterrânea e dos contaminantes nela dissolvidos.

A dispersão mecânica pode ser calculada através da seguinte equação:

$$D_{mec} = \alpha_x v_x$$

onde: D_{mec} = dispersão mecânica

α_x = dispersividade (L)

v_x = velocidade média do fluxo de água subterrânea (L/T)

A dispersividade representa a distribuição de um contaminante através de um dado comprimento de fluxo e é dependente da escala da pluma de contaminante.

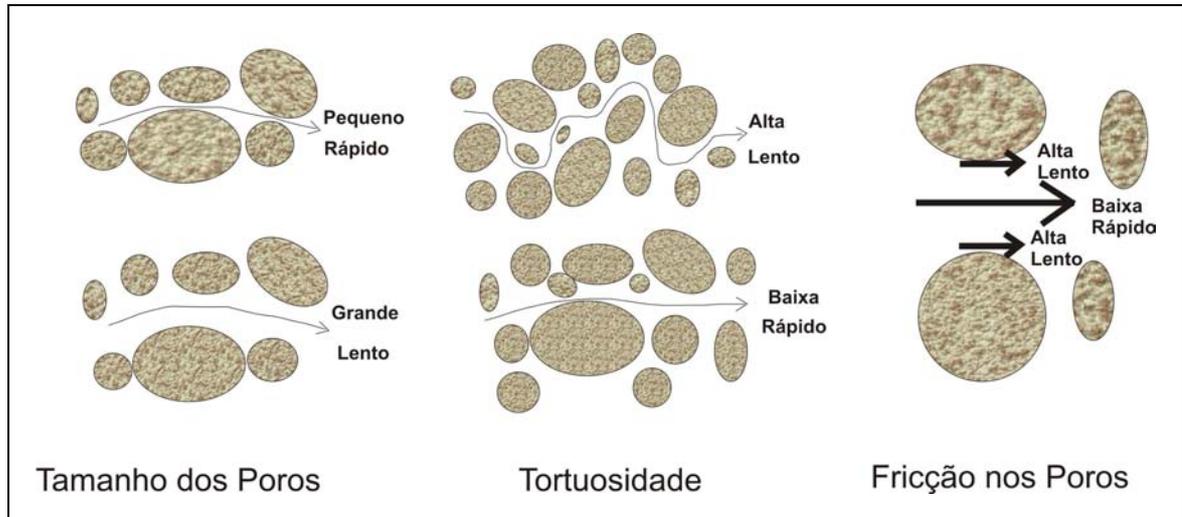


FIGURA 7- Processos físicos causadores da dispersão mecânica em escala microscópica.

Gelhar *et al.* (1992) propôs um método para estimar a dispersividade longitudinal e a dispersividade transversal:

$$\alpha_x = 0,83(\log_{10} L_p)^{2,414} \quad \alpha_T = 0,1\alpha_x$$

onde: α_x = dispersividade longitudinal (L)

α_T = dispersividade transversal (L)

L_p = escala (comprimento da pluma - L)

A dispersividade vertical (α_z) é estimada como $0,05 \alpha_x$ (ASTM,1995) ou $0,1 \alpha_T$ (Newell et al., 1996).

2.2.2.3 Processos Químicos

Os processos químicos de atenuação natural de hidrocarbonetos de petróleo incluem sorção, diluição (recarga) e volatilização. A hidrólise não será discutida visto que os

efeitos desse processo na água subterrânea são pouco conhecidos para os hidrocarbonetos de petróleo. Os outros mecanismos químicos serão discutidos a seguir:

Sorção

A sorção é o processo pelo qual ocorre a separação de moléculas do contaminante que se fixam na superfície dos minerais do solo retardando sua migração em relação ao fluxo médio de água subterrânea. Em decorrência deste processo, ocorre uma redução das concentrações de contaminantes dissolvidos na água subterrânea. É uma reação reversível, portanto, o contaminante também pode se desprender das partículas do solo e entrar novamente em solução.

Deviny *et al.* (1990) afirma que o fenômeno de hidrofobicidade controla o comportamento de muitos contaminantes orgânicos nos solos. Devido à natureza apolar dos hidrocarbonetos há uma forte tendência destes compostos aderirem-se às partículas do solo, principalmente quando há matéria orgânica e argilo-minerais, pois possuem grandes áreas superficiais.

A distribuição do composto orgânico na matriz do aquífero é expressa a partir das concentrações adsorvidas no solo e dissolvidas na água subterrânea através do coeficiente de distribuição:

$$K_d = \frac{C_a}{C_l}$$

onde: K_d = coeficiente de distribuição (mL/g)

C_a = concentração adsorvida ($\mu\text{g/g}$)

C_l = concentração dissolvida ($\mu\text{g/mL}$)

Os coeficientes de distribuição devem ser normalizados em relação ao conteúdo de carbono orgânico total da matriz do aquífero. Conhecendo o K_{oc} de cada contaminante e a fração de carbono orgânico presente na matriz do aquífero é possível determinar o coeficiente de distribuição da seguinte forma:

$$K_d = K_{oc} f_{oc}$$

no qual: K_d = coeficiente de distribuição (L³/M).

K_{oc} = coeficiente de adsorção do solo normalizado para o conteúdo de carbono orgânico total (L³/M).

f_{oc} = fração de carbono orgânico total (mg carb. org./ mg de solo)

A velocidade de um contaminante dissolvido que está em retardo em relação ao fluxo de água subterrânea é então calculada:

$$v_c = \frac{v_x}{R} = \frac{v_x}{1 + \rho_s K_d / n}$$

v_c = velocidade do contaminante (L/T)

v_x = velocidade média do fluxo de água subterrânea. (L/T)

R = coeficiente de retardo

ρ_s = densidade do solo (M/L³)

K_d = coeficiente de distribuição (L³/M)

n = porosidade (L³/L³)

A diferença entre a velocidade da água subterrânea e o contaminante, causada pela sorção é estimada através do coeficiente de retardo como mostra a equação:

$$R = \frac{v_x}{v_c}$$

onde: R = coeficiente de retardo (adimensional)

v_x = velocidade média do fluxo de água subterrânea.

v_c = velocidade média do contaminante paralela ao fluxo de água subterrânea.

Diluição (Recarga)

A recarga do aquífero, seja pela infiltração de água precipitada ou superficial, não irá apenas contribuir para a diluição da pluma de contaminação, mas também alterar a geoquímica do sistema, promovendo processos de biodegradação adicionais que serão discutidos posteriormente.

A relação para estimar a quantidade de diluição causada pela recarga é limitada a alguns casos, visto que considera a mistura completa entre a água da recarga e a água subterrânea, o que ocorre em aquíferos não-confinados e pouco espessos. Esta relação é:

$$C_L = C_0 \exp\left(-\frac{RL}{T_h (V_D)^2}\right)$$

onde: C_L = concentração na distância L da origem assumindo a mistura completa da recarga com a água subterrânea.

C_0 = concentração na origem ou a uma distância $L=0$.

R = recarga misturando-se com água subterrânea (L/T).

L = comprimento da área de mistura da recarga e água subterrânea (L).

V_D = Velocidade de Darcy da água subterrânea (L/T).

T_D = Espessura do aquífero (L).

Volatilização

Os contaminantes podem ser removidos da água subterrânea para gases do solo através da volatilização. Larson e Weber (1994) afirmam que os fatores que contribuem para a volatilização são as concentrações dos contaminantes e suas mudanças com a profundidade, a constante de Henry e o coeficiente de difusão do contaminante, os coeficientes de transporte de massa do contaminante, a sorção, e a temperatura da água subterrânea. A Lei de Henry governa o particionamento do contaminante entre a fase líquida e gasosa. É expressa por:

$$C_a = HC_l$$

onde: C_a = concentração no ar (atm)

H = Constante de Henry (atm.m³/mol)

C_l = concentração na água

Os valores da constante de Henry para hidrocarbonetos de petróleo são apresentados na TAB. 4, considerando temperaturas entre 20 e 25°C.

TABELA 4- Valores da constante de Henry para hidrocarbonetos de petróleo.

	Composto	Constante da Lei de Henry (20-25°C) (atm.m ³ /mol)
BTEX	Benzeno	5,29E-03
	Etilbenzeno	7,69E-03
	Tolueno	6,25E-03
	Xilenos	6,97E-03
HPAs	Acenafteno	7,71E-03
	Acenaftileno	1,14E-04
	Antraceno	6,75E-02
	Benzo(b)Fluoranteno	2,01E-05
	Benzo(g,h,i)Perileno	1,40E-07
	Benzo(k)Fluoranteno	1,07E-08
	Benzo(a)Antraceno	1,38E-08
	Benzo(a)Pireno	1,39E-09
	Criseno	1,18E-08
	Dibenzo(a,h)Antraceno	3,81E-07
	Fluoranteno	6,70E-02
	Fluoreno	1,17E-04
	Indeno(1,2,3,c,d)Pireno	5,07E-12
	Naftaleno	1,18E-03
	Fenantreno	6,05E-03
Pireno	7,00E-09	

2.2.3 Biodegradação intrínseca de hidrocarbonetos de petróleo

2.2.3.1 Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos na qual os principais constituintes são os hidrocarbonetos, com composições moleculares constituídas quase que exclusivamente por carbono e hidrogênio, como é possível observar na TAB. 5 (Thomas J.E., 2001).

TABELA 5- Análise elementar de um óleo cru típico.

Carbono	83 - 87%
Hidrogênio	11 - 14%
Nitrogênio	0,11 - 1,7%
Oxigênio	0,1 - 2%
Enxofre	0,06 - 8%
Metais	Até 0,3%

Dentre os hidrocarbonetos de petróleo, os maiores problemas de contaminação nos solos e águas subterrâneas são atribuídos aos hidrocarbonetos aromáticos, pois são geralmente mais tóxicos que os alifáticos e possuem maior mobilidade em água. A alta solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX- benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) faz com que esses compostos concentrem-se nas águas subterrâneas enquanto que os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) adsorvem-se às partículas do solo. Porém, a presença de hidrocarbonetos alifáticos em locais contaminados por petróleo, deve ser considerada. Suas frações mais leves (< C5), por exemplo, são as mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico

volátil. Além disso, a abundância relativa dos hidrocarbonetos alifáticos num óleo bruto típico é em torno de 25 a 50% enquanto que a dos hidrocarbonetos aromáticos, entre 18 a 25% (Gabardo, 2006).

Entretanto, muitos destes compostos orgânicos podem ser degradados, transformados por microrganismos para uma forma benigna ou imobilizados permanentemente, através da utilização de uma fonte de carbono, receptores de elétrons e nutrientes minerais. Estas reações de biodegradação são ditas de caráter biogeoquímico, pois todas são reações químicas que ocorrem em ambientes geológicos e são catalisadas por microrganismos (NRC, 2003).

Segundo Borden *et al.* (1995) e Corseuil e Alvarez (1996), o conceito de biodegradação intrínseca é o fenômeno que envolve o uso de microrganismos endógenos que possuem a capacidade de degradar compostos perigosos, tais como os hidrocarbonetos de petróleo, dentro de aquíferos, transformando-os em dióxido de carbono e água.

A disponibilidade dos compostos orgânicos para a biodegradação intrínseca depende de sua fase química, ou seja, apenas os compostos orgânicos dissolvidos ou adsorvidos irão biodegradar (Wiedemeier *et al.*, 1999). Os compostos orgânicos que ocorrem como NAPL não são considerados disponíveis para a biodegradação devido à sua toxicidade e à ausência, na NAPL, de outros compostos (oxigênio, nitrato...) necessários para completar o processo.

Misturas de hidrocarbonetos de petróleo irão se submeter simultaneamente à degradação dos compostos aromáticos e alifáticos, sendo esses últimos mais susceptíveis à biodegradação. Segundo Westlake *et al.* (1978), os *n*-alcanos são os componentes do óleo mais susceptíveis ao ataque microbiano.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), mais freqüentemente encontrados dissolvidos na água subterrânea, são altamente biodegradáveis. Em geral, compostos com estruturas moleculares simples podem ser mais facilmente transformados pelo metabolismo microbiano.

Compostos com estruturas moleculares mais complexas, como os HPAs devido à sua hidrofobicidade, aos seus altos coeficientes de adsorção e à sua toxicidade são mais recalcitrantes embora também possam ser degradados pelos microrganismos. Estes compostos, por permanecerem adsorvidos às partículas de solo/sedimento, biodegradam mais lentamente. Estudos em solos contaminados por HPAs mostram que cerca de 80 % da remediação desses compostos foi causada por processos físicos e químicos e que a biodegradação foi efetiva somente para antraceno e fenantreno (Yong *et al.*, 1991).

Wiedemeier *et al.* (1999) afirmam que a resistência à biodegradação aumenta de acordo com o aumento do peso molecular do composto, entretanto isso é compensado pela propensão dos hidrocarbonetos mais pesados a permanecerem presos às superfícies minerais, o que dificulta sua migração a receptores potenciais.

Segundo Gabardo (2006), a resistência à biodegradação aumenta na seguinte ordem: n-alcenos, alcenos ramificados, hidrocarbonetos aromáticos (2, 3, 4 e 5 anéis), cicloalcenos (naftênicos), heterocompostos (contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre) e asfaltenos. Portanto, óleos parafínicos (leves) com suas elevadas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos são mais facilmente biodegradáveis que óleos pesados. A TAB. 6 apresenta os potenciais de biodegradação para alguns hidrocarbonetos de petróleo.

A biodegradação dos compostos orgânicos consiste em uma série de reações de oxidação e redução, onde os contaminantes são transformados em subprodutos metabólicos gerando energia para o desenvolvimento microbológico. O resultado desse processo é a redução da concentração e massa dos contaminantes e uma migração lenta da pluma de contaminação em relação à média de velocidade do fluxo de água.

TABELA 6- Potencial de biodegradação para hidrocarbonetos de petróleo (*modificado de NRC, 2003*).

Hidrocarbonetos de Petróleo	Mecanismos de interação entre microrganismos-contaminante	Tipo (s) de alteração do contaminante	Susceptibilidade de transformação microbiológica*	
			Aeróbica	Anaeróbica
BTEX	Carbono e fonte de doadores de elétrons	Mineralização para CO ₂	1	2
Óleo combustível, gasolina de baixo peso molecular	Carbono e fonte de doadores de elétrons	Mineralização para CO ₂	1	2
Óleos de alto peso molecular e HPAs	Carbono e fonte de doadores de elétrons	Mineralização para CO ₂ ou parcialmente degradados	1, 2	2, 4

* Susceptibilidade de transformação microbiana sob condições aeróbicas (presença de oxigênio) e anaeróbicas (ausência de oxigênio): 1 = facilmente mineralizado ou transformado; 2 = degradado ou transformado sob circunstâncias estreitas; 3 = metabolizado parcialmente quando um segundo substrato está presente (cometabolizado); 4 = resistente.

BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos; HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Algumas evidências têm sido utilizadas para demonstrar a ocorrência da biodegradação intrínseca (ex.: National Research Council, 1994; Wiedemeier *et al.*, 1995, 1996). São elas:

- Bases de dados históricos mostrando a estabilização da pluma de contaminação e/ou perda de massa de contaminantes conforme o tempo. Indicam que a pluma está sendo atenuada, mas não necessariamente que a massa do contaminante está sendo destruída.
- Dados analíticos, químicos e geoquímicos, como a redução de receptores e doadores de elétrons e o aumento da concentração de subprodutos metabólicos. São evidências claras que a massa de contaminante está sendo destruída e não simplesmente atenuada por algum processo de transporte.
- Dados microbiológicos podem indicar quais microrganismos são capazes de biodegradar em determinado *local* e as taxas de biodegradação do processo.

2.2.3.2 *Microrganismos x Hidrocarbonetos de Petróleo*

Ambientes subsuperficiais contém uma grande variedade de microrganismos que podem modificar a química da água subterrânea. Estes microrganismos subsuperficiais, devido ao seu pequeno tamanho e adaptabilidade são capazes de catalisar diversas reações promovendo a atenuação natural (NRC, 2003). Segundo Freeze e Cherry (1979), os microrganismos que degradam os hidrocarbonetos de petróleo são capazes de suportar altas pressões de fluidos, variações de pH de 1 a 10, temperaturas de 0 a 75° C e salinidades superiores às da água do mar.

De acordo com Gabardo (2006), alguns microrganismos que degradam hidrocarbonetos de petróleo são: *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Streptomyces*.

Os microrganismos subsuperficiais respondem à introdução dos compostos orgânicos solúveis na água subterrânea formando distintas comunidades bacterianas que utilizam esses compostos como substrato de crescimento primário, obtendo energia para seu desenvolvimento. Durante essas reações, os compostos orgânicos liberam elétrons (doadores de elétrons ou oxidantes) a outro grupo de elétrons (receptores de elétrons ou redutores) fornecendo energia para o crescimento dos microrganismos (Wiedemeier *et al.*, 1999).

De acordo com estes autores, os microrganismos autóctones, por estarem mais bem adaptados às condições físicas e químicas do meio superficial, apresentam vantagens ao facilitarem a biodegradação, em relação àqueles introduzidos artificialmente na subsuperfície.

As reações de redução e oxidação de elétrons (reações redox) ocorrem simultaneamente. O doador de elétron (D) perde n elétrons (e^-) e é oxidado enquanto que o receptor de elétron (R) ganha n elétrons e é reduzido:



Os microrganismos sintetizam ATP (trifosfato de adenosina) através do processo de respiração, absorvendo energia produzida da quebra (oxidação) de moléculas. Uma vez sintetizado, o ATP poderá ser empregado em qualquer função ativa de uma célula. Na respiração, os elétrons são transportados até alcançarem o substrato do receptor de elétron. A última molécula a receber os elétrons é chamada receptor terminal de elétron. A necessidade de produção de ATP obriga todos os microrganismos a terem um ou mais pares de doadores de elétrons e receptores. A quantidade de energia produzida dependerá dos doadores de elétrons e receptores utilizados (NRC, 2003).

Os microrganismos podem utilizar uma ampla escala de doadores de elétrons incluindo compostos inorgânicos e orgânicos, como os hidrocarbonetos de petróleo. Já os receptores de elétrons são mais limitados. O oxigênio dissolvido (O_2), o nitrato (NO_3^-), o ferro férrico (Fe III), o sulfato (SO_4^{2-}), o manganês mangânico (Mn IV) e o dióxido de carbono (CO_2), desenvolvem o papel de receptores de elétrons.

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo ocorrerá até que todos os contaminantes que estejam biologicamente disponíveis aos microrganismos tenham sido oxidados, mas pode ser limitada pela disponibilidade de receptores de elétrons (Wiedemeier *et al.*, 1999). Portanto, a taxa de biodegradação é limitada pelos receptores de elétrons, porém a introdução de nutrientes tais como amônia, fosfato e nitrato facilita a reciclagem dos contaminantes (Miller, 1990).

A degradação microbiana de contaminantes requer a presença de nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio, além de pequenas quantidades de zinco, cálcio, manganês, magnésio, ferro, sódio e enxofre para o crescimento bacteriano (Arora *et al.*, 1982). Segundo Atlas (1981), a adição de nutrientes estimula mais a degradação dos hidrocarbonetos alifáticos saturados do que a dos hidrocarbonetos aromáticos. Entretanto, a adição de nutrientes aumenta a biomassa total disponível para degradação de todos os compostos (Riser-Roberts, 1998). Alguns

nutrientes podem estar presentes em *locais* contaminados, mas muitas vezes não existem nas quantidades requeridas para estimular a biodegradação (Sims e Bass, 1984).

Durante as reações que promovem a biodegradação, os contaminantes são transformados em uma série de subprodutos intermediários, por vezes mais tóxicos que o composto original, até serem finalmente mineralizados. Como exemplo, é possível citar a fitotoxicidade das aminas e H₂S produzidos em reações anaeróbicas ou ainda, os ácidos carboxílicos (orgânicos) produzidos da oxidação de alcanos e de outros hidrocarbonetos alifáticos que também podem ser tóxicos.

Dos muitos subprodutos gerados a partir da biodegradação dos compostos orgânicos, é possível citar o dióxido de carbono, água, nitrogênio gasoso, ferro ferroso (Fe II), sulfeto de hidrogênio, metano, entre outros.

A biodegradação pode ser limitada pelas altas concentrações de metais pesados potencialmente tóxicos, como Pb, Hg, Cd e Cr, contidas nos contaminantes. Estes metais pesados, se presentes em concentrações superiores a 1 mg/L, podem inibir a atividade microbiana (Corseuil *et al.*, 1996).

A matéria orgânica presente no solo pode absorver os contaminantes e diminuir a velocidade de biodegradação de alguns compostos, como os HPAs (Manilal *et al.*, 1991). Os contaminantes ou seus subprodutos também podem formar complexos com as frações húmicas do solo que não serão facilmente degradáveis (Alexander, 1994).

2.2.3.3 Termodinâmica

De acordo com Bouwer (1994) os hidrocarbonetos podem ser completamente degradados ou destoxificados, quando são utilizados como doadores de elétrons primários no metabolismo bacteriano. Por outro lado, os receptores de elétrons utilizados preferencialmente pelos microrganismos são aqueles que fornecem maiores quantidades de energia livre durante a respiração.

A partir de um suprimento adequado de carbono orgânico e receptores de elétrons, os microrganismos são capazes de promover reações redox termodinamicamente possíveis (Stumm and Morgan, 1981; Chapelle, 1993) porém, facilitarão apenas aquelas que produzam energia.

A energia produzida pelos microrganismos pode ser quantificada pela reação de energia livre de Gibbs, considerando pressão e temperatura constantes:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{f, \text{produtos}}^\circ - \sum \Delta G_{f, \text{reagentes}}^\circ$$

Na qual: ΔG_r° : energia livre de reação num estado padrão (expresso em kcal/mol e⁻).

$\Delta G_{f, \text{produtos}}^\circ$: energia livre de formação para produtos num estado padrão.

$\Delta G_{f, \text{reagentes}}^\circ$: energia livre de formação para reagentes num estado padrão.

Portanto, é possível estimar a quantidade de energia livre que é consumida ou produzida durante a reação. Se ΔG_r° for menor que zero a reação é exotérmica, produz energia transformando os reagentes em produtos. Quando ΔG_r° for maior que zero a reação é endotérmica, havendo necessidade de introduzir energia no sistema.

Para obter energia para produção e manutenção da célula através de compostos orgânicos, os microrganismos devem unir uma reação endotérmica (reação de oxidação dos doadores de elétrons) a uma reação exotérmica (reação de redução dos receptores de elétrons). As TAB. 7 e 8 apresentam reações de meia-célula para alguns doadores de elétrons e receptores e os valores calculados de energia livre de reação (ΔG_r°).

TABELA 7- Reações de meia-célula para alguns hidrocarbonetos de petróleo (doadores de elétrons) (*modificado de Wiedemeier et al., 1999*).

Reação de meia-célula	ΔG_r° (kcal/mol e ⁻)
Oxidação do Benzeno: $12 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow 6\text{CO}_2 + 30\text{H}^+ + 30\text{e}^-$	-7,0
Oxidação do Tolueno: $14 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \Rightarrow 7\text{CO}_2 + 36\text{H}^+ + 36\text{e}^-$	-6,9
Oxidação do Etilbenzeno: $16 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \Rightarrow 8\text{CO}_2 + 42\text{H}^+ + 42\text{e}^-$	-6,9
Oxidação do <i>m</i> -Xileno: $16 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \Rightarrow 8\text{CO}_2 + 42\text{H}^+ + 42\text{e}^-$	-6,8
Oxidação do Naftaleno: $20 \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_8 \Rightarrow 10\text{CO}_2 + 48\text{H}^+ + 48\text{e}^-$	-6,9

TABELA 8- Reações de meia-célula para receptores de elétrons (*modificado de Wiedemeier et al., 1999*).

Reação de meia-célula	ΔG_r° (kcal/mol e ⁻)
Respiração aeróbica: $4e^- + 4H^+ + O_2 \Rightarrow 2H_2O$	-18,5
Denitrificação: $5e^- + 6H^+ + NO_3^- \Rightarrow 0,5 N_2 + 3H_2O$	-16,9
Dissolução/redução da Pirolusita: $2e^- + 4H^+ + MnO_2 \Rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	-8,6
Redução do Fe(III) : $e^- + Fe^{3+} \Rightarrow Fe^{2+}$	-17,8
Redução do Sulfato: $8e^- + 9,5H^+ + SO_4^{2-} \Rightarrow 0,5HS^- + 0,5H_2S + 4H_2O$	5,3
Metanogênese: $8e^- + 8H^+ + CO_2(g) \Rightarrow CH_4(g) + 2H_2O$	5,9

2.2.3.4 Potencial Redox

O potencial redox (Eh) da água subterrânea é a medida da voltagem produzida pela transferência de elétrons e indica a tendência de uma solução, aceitar ou transferir elétrons.

Na água subterrânea o potencial redox varia entre 400 e 800 mV porém tende a diminuir quando os receptores de elétrons são consumidos durante a biodegradação. Portanto, o potencial redox (Eh) é um indicador da diminuição de energia do sistema e deve ser interpretado qualitativamente (FIG. 8). Como os microrganismos são forçados a utilizar outros receptores de elétrons com capacidade de oxidação menor, a energia do sistema começa diminuir de acordo com o consumo do oxigênio.

Reações de biodegradação exotérmicas ($\Delta G_r^\circ < 0$) equivalem a potenciais redox positivos, ou seja, quanto menos redutora for a reação, maior será a energia produzida pelos microrganismos durante o processo de oxidação dos compostos orgânicos.

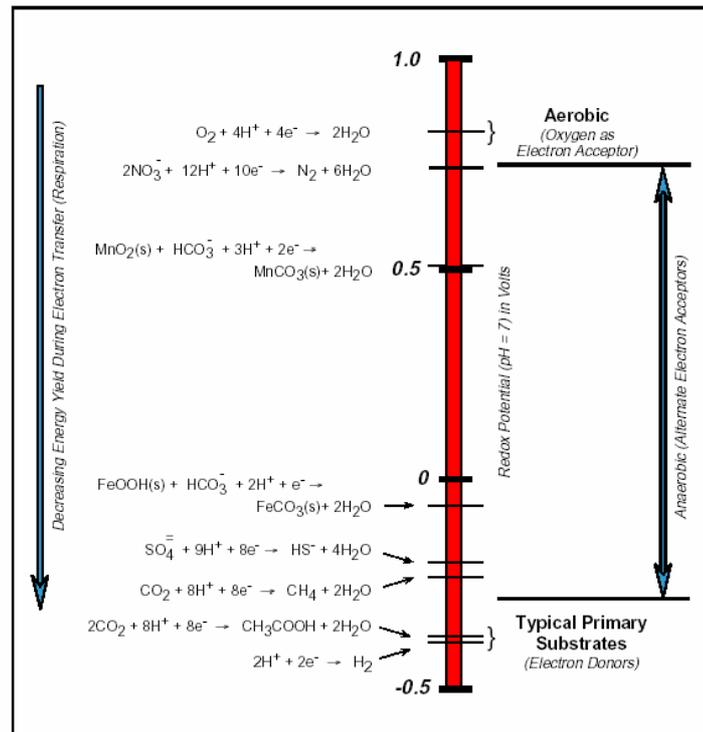


FIGURA 8- Potenciais redox (Volts) para os diferentes processos de biodegradação considerando pH neutro (Apud.: Azadpour-Keeley *et al.*, 1999).

2.2.3.5 Cinética da Biodegradação

A aplicação de modelos cinéticos tem sido utilizada para quantificar as taxas de biodegradação dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea a partir de dados de campo.

Os modelos geralmente usados são: decaimento de primeira ordem, reação instantânea e cinética Monod. Serão apresentados brevemente, a seguir:

Modelo de Decaimento de Primeira Ordem

O modelo de decaimento de primeira ordem assume que a degradação do contaminante é proporcional à sua concentração na água subterrânea. A partir do início do transporte do contaminante pelo fluxo de água subterrânea, as reações de degradação vão ocorrendo em diferentes tempos. Portanto, a taxa de biodegradação depende da concentração do

contaminante na água subterrânea e do tempo médio de reação de cada composto individual. A distância percorrida pelo contaminante será controlada pela taxa de reação e pela velocidade do fluxo de água subterrânea.

A expressão usada para o decaimento de primeira ordem é descrita a seguir com as taxas de decréscimo do composto orgânico, expressas em termos de meia-vida:

$$C = C_0 e^{-kt} \qquad t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Onde: C = concentração biodegradada do composto

C_0 = concentração inicial

K = taxa de decréscimo do composto (unidades de 1/tempo)

Segundo Wiedemeier *et al.* (1999) a cinética de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo é adequadamente descrita por esse modelo e geralmente utilizada para esses compostos. Entretanto, há algumas limitações que devem ser observadas como a não-consideração da disponibilidade de receptores de elétrons ou doadores e a dificuldade de transferência das taxas de decaimento determinadas em laboratório para situações de campo. Além disso, o modelo não assume a biodegradação de constituintes dissolvidos na zona fonte.

Modelo de Reação Instantânea

O modelo de reação instantânea foi desenvolvido por Borden e Bedient (1986) para simulação da biodegradação aeróbica e posteriormente foi adaptado por outros pesquisadores para as reações de biodegradação anaeróbicas.

O modelo considera as altas taxas de utilização do contaminante e do oxigênio pelos microrganismos e o tempo necessário para biodegradação, quase instantâneo em relação à velocidade de fluxo de água subterrânea. Assume que a biodegradação ocorre na zona fonte sendo limitada apenas pela quantidade de receptores de elétrons disponíveis.

As variações na concentração do contaminante devido à biodegradação podem ser expressas como:

$$\Delta C_R = -\frac{O}{F} \quad (18)$$

Onde: ΔC_R = variação na concentração do contaminante devido à biodegradação.

O = concentração de oxigênio

F = fator de utilização

Este modelo é limitado para situações em que a cinética microbiana é mais rápida em relação ao fluxo de água subterrânea.

Modelo da Cinética Monod

O modelo da cinética Monod ou Michelis-Menten baseia-se no pressuposto de que a taxa de crescimento bacteriano está relacionada com a concentração do substrato primário (composto orgânico).

A equação de Monod (1949) é apresentada abaixo:

$$\mu = \mu_{\max} \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \quad (19)$$

Onde: μ = taxa de crescimento (T^{-1})

μ_{\max} = taxa de crescimento máximo

S = concentração do substrato (mg/L)

K_s = constante de meia-saturação ou concentração limite de crescimento do substrato.

Monod (1949) assume na relação acima que: a) a população bacteriana é homogênea; b) mutações e seleção natural são insignificantes; c) todas as bactérias estão disponíveis; d) o crescimento é limitado apenas pelo substrato primário; e) o crescimento

bacteriano é interrompido quando a concentração do substrato primário atinge zero; f) a produção microbiana é independente da concentração do substrato primário.

A redução das concentrações de contaminantes pode ser expressa através da cinética Monod como:

$$\Delta C = M_t \mu_{\max} \left(\frac{C}{K_C + C} \right) \Delta T \quad (20)$$

Onde: C = concentração do contaminante

M_t = concentração microbiana total

μ_{\max} = taxa de utilização máxima do contaminante por unidade de massa de microrganismos

K_C = constante de meia-saturação do contaminante.

A estimativa dos parâmetros de biodegradação necessários (taxa de crescimento máximo e constante de meia-saturação) torna o modelo da cinética Monod difícil de usar.

2.2.3.6 Processos de Biodegradação para Hidrocarbonetos de Petróleo

A biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo ocorre principalmente através do metabolismo primário. O uso dos compostos orgânicos como substratos de crescimento primário, promove a degradação e produz energia para os microrganismos. As reações redox envolvem a transferência de doadores de elétrons para receptores de elétrons nas quais, ambos são considerados substratos de crescimento primário.

A presença ou ausência de oxigênio dissolvido e de receptores de elétrons é o fator determinante para estabelecer as condições em que a oxidação biológica dos hidrocarbonetos de petróleo ocorrerá. As reações que podem acontecer são a biodegradação aeróbica, na qual o

oxigênio dissolvido é usado como receptor terminal de elétron, e a biodegradação anaeróbica, que ocorre na ausência de oxigênio. A TAB. 9 apresenta a estequiometria da biodegradação do benzeno e do tolueno utilizando diferentes receptores de elétrons.

Sob condições aeróbicas, os microrganismos irão degradar os hidrocarbonetos até que todo o oxigênio dissolvido seja consumido. Com a ausência de oxigênio dissolvido, os microrganismos anaeróbicos começam a atuar, utilizando outros receptores de elétrons na seguinte ordem de preferência: nitrato, manganês (IV), Fe(III), sulfato, e finalmente, dióxido de carbono. À medida que cada receptor de elétron vai se esgotando, o próximo receptor de elétron é utilizado e as reações fornecem cada vez menos energia aos microrganismos envolvidos no processo.

TABELA 9- Reações estequiométricas de biodegradação do benzeno e tolueno utilizando diferentes processos de receptores de elétrons.

Processos de Receptores de Elétrons	Reações de Biodegradação	
	Benzeno ^(a)	Tolueno ^(b)
Oxigênio	$C_6H_6 + 7,5O_2 \leftrightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	$C_7H_8 + 9O_2 \leftrightarrow CO_2 + 4H_2O$
Nitrato	$C_6H_6 + 6NO_3^- + 6H^+ \leftrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3N_2$	$C_7H_8 + 7,2NO_3^- + 7,2H^+ \leftrightarrow 7CO_2 + 7,6H_2O + 3,6N_2$
Fe(III)	$C_6H_6 + 30Fe(OH)_3 + 60H^+ \leftrightarrow 6CO_2 + 30Fe^{2+} + 78H_2O$	$C_7H_8 + 36Fe(OH)_3 + 72H^+ \leftrightarrow 7CO_2 + 36Fe^{2+} + 94H_2O$
Sulfato	$C_6H_6 + 3,75SO_4^{2-} + 7,5H^+ \leftrightarrow 6CO_2 + 3,75H_2S + 3H_2O$	$C_7H_8 + 4,5SO_4^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow 7HCO_3^- + 2,25HS^- + 0,25H^+$

Fontes: (a): Wiedemeier *et al.*(1999)

(b): Corseuil *et al.* (1996)

Biodegradação Aeróbica de Hidrocarbonetos de Petróleo

O oxigênio é um excelente receptor de elétron, pois fornece grandes quantidades de energia aos microrganismos, degradando os compostos orgânicos rapidamente. Borden (1994) afirma que quase todos os tipos de hidrocarbonetos de petróleo podem ser biodegradados sob condições aeróbicas. Porém, o oxigênio dissolvido é rapidamente consumido devido à respiração microbiana, e também, se as concentrações dos compostos orgânicos presentes forem suficientemente altas. Borden e Bedient (1986) constataam que as taxas de biodegradação aeróbica serão mais limitadas pelo suprimento de oxigênio do que pela concentração de nutrientes.

A biodegradação evolui dos limites para o centro da pluma de hidrocarbonetos dissolvidos. Desta forma, o oxigênio dissolvido é geralmente consumido nos limites da pluma, tornando-se cada vez mais escasso à medida que a biodegradação avança para o centro da pluma. O oxigênio dissolvido vai então, sendo substituído por outros receptores de elétrons, estabelecendo-se assim, condições anaeróbicas de biodegradação no interior da pluma de contaminação (FIG. 9). Uma vez que o sistema torna-se anaeróbico, os microrganismos aeróbicos não desempenham mais seu papel na degradação dos contaminantes do centro da pluma.

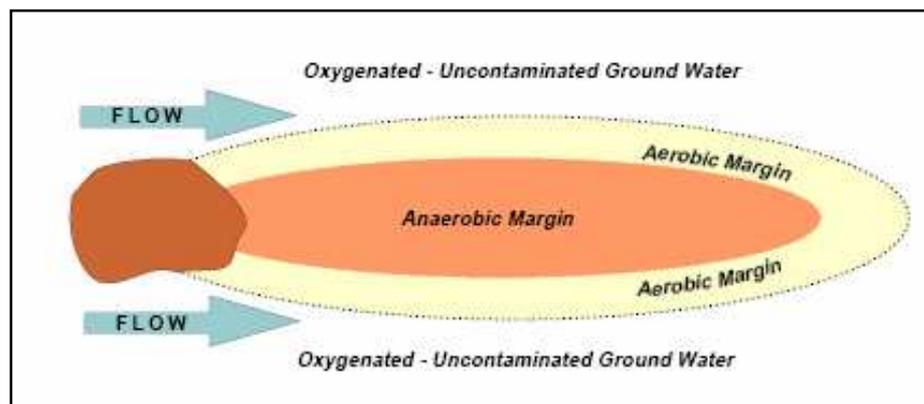


FIGURA 9- Vista em planta de uma pluma de hidrocarbonetos típica sofrendo biodegradação. (Fonte: *Apud* Azadpour-Keeley *et al.*, 1999).

Para que a biodegradação aeróbica possa ocorrer, algumas condições devem prevalecer:

- Presença de bactérias aeróbicas;
- Concentrações de oxigênio dissolvido superiores a 0,5 mg/L;
- Presença de carbono orgânico biodegradável;
- Condições oxidantes;
- Concentrações de hidrogênio inferiores a 0,1M.

A redução nas concentrações de oxigênio dissolvido dentro da pluma pode ser, portanto, uma forte indicação de que a biodegradação de hidrocarbonetos está ocorrendo via respiração aeróbica.

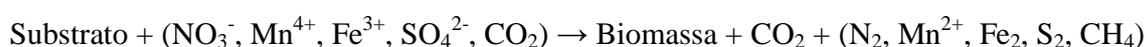
Biodegradação Anaeróbica de Hidrocarbonetos de Petróleo

Embora as reações anaeróbicas sejam mais lentas que as aeróbicas, são mecanismos comuns e destrutivos em *locais* contaminados, em termos de massa total de contaminantes biodegradados naturalmente.

O rápido esgotamento de oxigênio dissolvido causado pela respiração dos microrganismos estabelece condições anaeróbicas no interior da pluma de contaminação.

O desenvolvimento da biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo através do metabolismo anaeróbico está sujeito às condições ambientais prevaletentes no *local*. A ausência de oxigênio dissolvido, a disponibilidade de fontes de carbono, receptores de elétrons e nutrientes essenciais são fundamentais para o processo. Além disso, o tipo de receptor de elétron presente, pH, temperatura, salinidade e potencial redox determinarão quais processos irão dominar (Wiedemeier *et al.*, 1999). A competição microbiana juntamente com os fatores ambientais, influenciará nos processos de biodegradação anaeróbica que tipicamente devem iniciar pela denitrificação, seguida pela redução de Mn(IV), redução de Fe(III), redução de sulfato e metanogênese.

Riser-Roberts (1998) propõe uma reação esquemática geral para os vários receptores de elétrons:



As condições redox do sistema determinarão a seqüência dos receptores de elétrons de acordo com o potencial redox e a capacidade de oxidação de cada reação (Zehnder e Strumm, 1988).

Segundo Lovley (1994b), a biodegradação anaeróbica pode se desenvolver em plumas de contaminantes em que o oxigênio tenha se extenuado, conduzindo a formação de cinco diferentes zonas à jusante, cada qual com um diferente receptor terminal de elétron atuando. O modelo, porém, não considera a ocorrência concomitante dos processos de biodegradação A FIG. 10 mostra a zonação ideal dos receptores de elétrons proposta a partir de uma fonte de contaminação de água subterrânea.

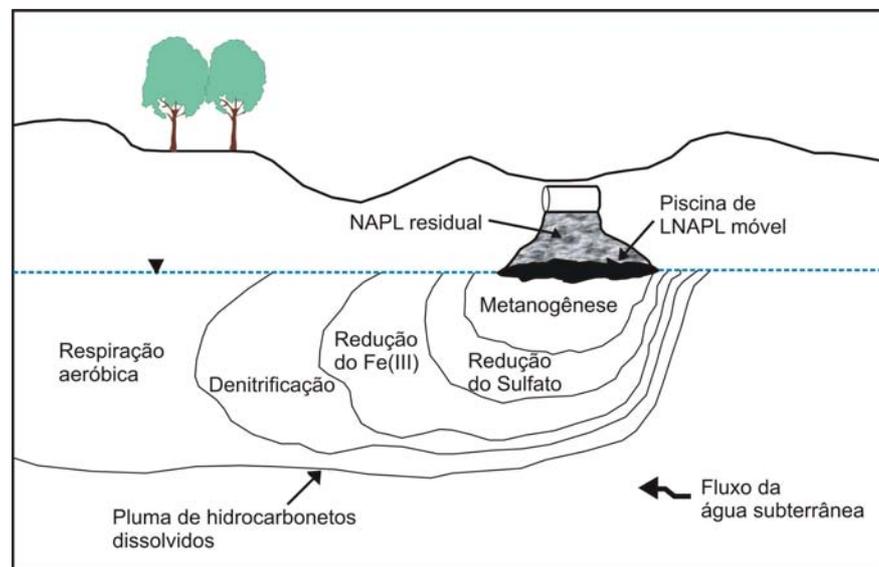


FIGURA 10- Zonas de receptores de elétrons na subsuperfície (modificada de Wiedemeier *et al.*, 1999).

Salanitro *et al.* (1997) observaram a degradação de compostos BTX sob uma variedade de condições aeróbicas e anaeróbicas. Estes autores afirmam que a degradação de BTEX em aquíferos é controlada por processos aeróbicos e é limitada pelo influxo de oxigênio através das flutuações do lençol freático, chuva e franja capilar da zona vadosa. Entretanto, eles consideram que a degradação dos compostos BTX pode ocorrer sob diversas outras variedades de condições anaeróbicas.

De acordo com Wiedemeier *et al.* (1999) um outro modelo conceitual envolveria a degradação parcial dos compostos BTEX por bactérias aeróbicas e a posterior mineralização dos

seus produtos pelas bactérias anaeróbicas. Neste pressuposto enquadram-se os relatos de Aronson e Howard (1997) e Kazumi *et al.* (1997) de que a biodegradação anaeróbica do benzeno não ocorreu por completo ou, que ocorreu após longos períodos de incubação. Segundo Wiedemeier *et al.* (1999), deve-se considerar que este modelo faz menos sentido do ponto de vista termodinâmico, visto que se um microrganismo aeróbico fosse capaz de quebrar um anel monoaromático, ele não liberaria os subprodutos para outros microrganismos.

Após o oxigênio, o nitrato é o receptor terminal de elétron que mais fornece energia. Se o nitrato for abundante na água subterrânea, haverá o desenvolvimento de zonas em que os microrganismos utilizam o nitrato como receptor de elétron (NRC, 2003). Desta forma, os microrganismos irão mineralizar os hidrocarbonetos de petróleo via denitrificação.

Alguns estudos afirmam que a biodegradação via denitrificação têm se mostrado eficiente até mesmo para HPAs com mais baixos pesos moleculares. (McNally *et al.*, 1998; Mihelcic e Luthy, 1988). Enquanto certos autores sugerem que o benzeno seja recalcitrante sob condições de denitrificação (Kuhn *et al.*, 1988; Evans *et al.* 1991 a,b; e Hutchings *et al.*, 1991), outros afirmam que a biodegradação deste composto ocorre sob estas condições (Major *et al.*, 1988; Kukor e Olsen, 1989 e Morgan *et al.*, 1993).

Norris *et al.* (1994) sugerem que a biodegradação dos BTEX sob condições de denitrificação ocorre na seguinte ordem: tolueno, *p*-xileno, *m*-xileno, etilbenzeno, e finalmente *o*-xileno.

Starr e Gillham (1993) consideram as seguintes condições para que ocorra biodegradação via redução de nitrato:

- Presença de bactérias redutoras de nitrato no aquífero afetado;
- Presença de nitrato;
- Carbono orgânico biodegradável deve estar presente;
- Predomínio de condições redutoras leves.

Além disso, as concentrações de hidrogênio devem ser inferiores a 0,1 nM. Se não houver essas condições, provavelmente será outro tipo de biodegradação anaeróbica que ocorrerá.

A relação entre o nitrato e os compostos BTEX nas plumas de contaminantes é semelhante à relação destes com o oxigênio dissolvido. Ambos receptores de elétrons são rapidamente consumidos, portanto a disponibilidade de nitrato pode ser um fator limitante durante a denitrificação (Wiedemeier *et al.*; 1999).

Após a depleção do nitrato, se o Mn (IV) estiver presente na matriz dos minerais subsuperficiais, zonas redutoras deste elemento podem se desenvolver. O Mn (IV), quando utilizado como receptor de elétron durante a degradação anaeróbica do carbono orgânico, é reduzido a Mn(II). Portanto as concentrações de Mn (II) podem ser utilizadas como um indicador da degradação anaeróbica ocorrendo via redução do Mn (IV). Embora seja importante em alguns sistemas de aquíferos, não há muito conhecimento sobre as condições de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo sob condições redutoras de Mn (IV).

Com o esgotamento do Mn (IV), a redução do Fe (III) irá prevalecer quando houverem óxidos de ferro na subsuperfície (NRC, 2003). Segundo Lovley (1991), as melhores formas de Fe (III) para redução microbiológica são hidróxidos de Fe (III), oxi-hidróxidos de Fe (III) e óxidos de Fe (III). O Fe (III) nestas formas está presente em grandes quantidades em ambientes sedimentares, fornecendo um extenso reservatório de receptores de elétrons para a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo.

Estudos no aquífero de Bemidji, Minnesota, contaminado com óleo cru, indicam que os compostos BTEX foram biodegradados principalmente em zonas redutoras de Fe(III) (Baedecker *et al.*, 1989; 1993; Lovley *et al.*, 1989).

Lovley (1991) afirma, a partir de pesquisas realizadas com a redução isolada de ferro, que os microrganismos devem estar em contato direto com o Fe (III) para facilitar sua redução. Segundo o autor, a redução de Fe (III) pode formar vários minerais contendo Fe (II), tais como magnetita. Portanto, sob esta forma, o Fe (II) produzido não seria mensurável na água subterrânea.

Para ocorrer a biodegradação a partir da redução do Fe (III), as seguintes condições devem estar presentes (Wiedemeier *et al.*; 1999):

- Ocorrência de bactérias redutoras de Fe (III) no aquífero afetado e em contato direto com o ferro;
- Fe (III) disponível biologicamente;
- Carbono orgânico biodegradável,
- Predomínio de condições redutoras.
- Concentrações de hidrogênio entre 0,2 e 0,8 nM.

Wiedemeier *et al.*(1999) ressalta que se houver Fe (III) disponível biologicamente na matriz do aquífero, a oxidação de BTEX via redução de Fe (III) irá resultar em altas concentrações de Fe (II) na água subterrânea, dentro e próximo da pluma de contaminação. Estas

concentrações de Fe (II) na água subterrânea podem ser medidas para determinar se Fe (III) está sendo usado como um receptor de elétron. Portanto, áreas com concentrações elevadas de hidrocarbonetos de petróleo quando associadas àquelas com altas concentrações de Fe (II) em relação ao *background*, podem indicar que a biodegradação via redução de Fe (III) esteja ocorrendo.

A redução no Eh juntamente com a exaustão de oxigênio dissolvido e nitrato favorecerão o início da oxidação dos hidrocarbonetos de petróleo via bactérias redutoras de sulfato.

A biodegradação dos compostos BTEX via redução do sulfato pode ser limitada, pois os microrganismos responsáveis por estas reações são sensíveis a condições ambientais como temperatura, nutrientes e pH (Zehdner, 1978).

Lovley *et al.* (1995) afirma que sob condições de redução do sulfato, o benzeno é mineralizado a dióxido de carbono e água sem produtos intermediários tais como fenol e acetato.

Alguns autores afirmam que o benzeno parece ser recalcitrante sob condições redutoras de sulfato. Segundo Chapelle *et al.* (1996) o tolueno foi metabolizado e mobilizado numa zona redutora de sulfato num *local* de vazamento de petróleo, o que não ocorreu com o benzeno. Reinhard *et al.* (1997), através da injeção de compostos BTEX, sulfato e nitrato num aquífero arenoso, observou em amostras periódicas das zonas de injeção que, sob condições redutoras de sulfato, o tolueno e os xilenos foram completamente transformados em 72 dias, enquanto que a perda de benzeno foi incerta.

Outros autores, porém, demonstram que a biodegradação via redução do sulfato é eficiente para HPAs com baixos pesos moleculares (Coates *et al.*, 1997).

As condições necessárias para ocorrer redução do sulfato são:

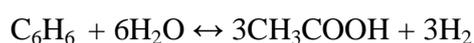
- Presença de bactérias redutoras de sulfato no aquífero;
- Presença de sulfato;
- Presença de carbono orgânico biodegradável;
- Predomínio de condições redutoras;
- Concentrações de hidrogênio entre 1,0 e 4,0 nM.

Se não houver essas condições, provavelmente a metanogênese resultará na biodegradação dos hidrocarbonetos.

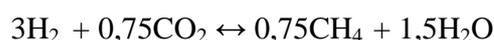
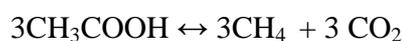
A metanogênese em um aquífero contaminado envolve dois processos: a fermentação e a respiração.

A fermentação não requer receptores de elétrons, pois os compostos orgânicos atuam ao mesmo tempo como doadores de elétrons e receptores e são convertidos em compostos inócuos como acetato, água, dióxido de carbono e hidrogênio dissolvido através de reações catalisadas pelos microrganismos. Desta forma, o benzeno é transformado em acetato e hidrogênio. A energia útil dos subprodutos de fermentação é utilizada então, por diferentes microrganismos para a respiração. Os microrganismos usam o hidrogênio dissolvido e o acetato como substratos metabólicos e produzem metano, dióxido de carbono e água. De acordo com Chapelle (1993), o carbono presente no CO₂ e no acetato serve como receptor terminal de elétron, tornando a respiração metanogênica, um dos mais importantes caminhos respiratórios encontrados nos ambientes anaeróbicos subsuperficiais.

A fermentação do benzeno para acetato e hidrogênio ocorre da seguinte forma:



O metano é então produzido a partir do acetato e do hidrogênio gerados na reação de fermentação do benzeno:



As condições para que a metanogênese ocorra são:

- Presença de bactérias metanogênicas no aquífero;
- Presença de dióxido de carbono;
- Presença de carbono orgânico biodegradável,
- Predomínio de condições fortemente redutoras.
- Concentrações de hidrogênio superiores a 5 nM.

A metanogênese produz pequenas quantidades de energia para os microrganismos, portanto, termodinamicamente, não é a reação de biodegradação mais favorecida em ambientes

redutores, mas pode ocorrer na ausência de outros receptores de elétrons ou após estes terem sido exauridos.

Em ambientes subsuperficiais, há uma competição entre bactérias redutoras de sulfato e bactérias metanogênicas, portanto, em aquíferos que contêm altas concentrações de sulfato, a metanogênese não é observada.

A presença de metano na água subterrânea, em altas concentrações relativas ao background, é um bom indicador da fermentação porque é o único composto orgânico no ciclo do carbono que é termodinamicamente estável (Wiedemeier *et al.*; 1999).

A metanogênese ocorre com potenciais redox muito baixos e que diminuem cada vez mais enquanto as concentrações de metano aumentam. Ao contrário das outras reações, limitadas pela quantidade de receptores de elétrons, a metanogênese se perpetua até que todo carbono orgânico tenha sido consumido. Isto ocorre porque o dióxido de carbono, que é o receptor terminal de elétron, além de existir em grandes quantidades na maioria dos sistemas de aquíferos, é também produzido durante esta reação.

A TAB. 10 sumariza as condições necessárias para ocorrência de cada processo de biodegradação num aquífero afetado por hidrocarbonetos de petróleo.

TABELA 10- Condições para ocorrência de cada processo de biodegradação.

Condições determinantes da ocorrência das reações no aquífero afetado					
Processos de Biodegradação	Bactérias	Receptor de elétron disponível biologicamente	Carbono Orgânico Biodegradável	Condições Redox	Conc. de Hidrogênio
Respiração aeróbica	Aeróbicas	O ₂ dissolvido (>0,5 mg/L)	Sim	Oxidantes	< 0,1M
Denitrificação	Redutoras de nitrato	NO ₃ ⁻	Sim	Levemente Redutoras	< 0,1 nM
Redução do Fe(III)	Redutoras de Fe (III) e em contato direto com o ferro	Fe (III)	Sim	Redutoras	entre 0,2 e 0,8 nM.
Redução do sulfato	Redutoras de sulfato	SO ₄ ²⁻	Sim	Redutoras	entre 1 e 4 nM
Metanogênese	Metanogênicas	CO ₂	Sim	Fortemente redutoras	> 5 nM

Bouwer e McCarty (1984) propõem um modelo conceitual de evolução geoquímica da água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos de petróleo (FIG. 11). Os autores consideram no modelo, um aquífero que contenha todos os receptores de elétrons biologicamente disponíveis, os nutrientes necessários e o potencial redox positivo. A partir da introdução de compostos orgânicos, a biodegradação inicia, assumindo uma seqüência ideal respeitando as condições exigidas para ocorrência de cada reação. Esta seqüência é representada inicialmente pela respiração aeróbica, seguida pela denitrificação, redução de Fe(III), redução de sulfato, e finalmente metanogênese. À medida que cada processo de biodegradação vai ocorrendo, os subprodutos metabólicos gerados pelas reações aumentam enquanto que os receptores de elétrons diminuem. Segundo os autores, há uma variação temporal e espacial dos processos de biodegradação dominantes, sendo a respiração aeróbica o processo mais distante da área fonte e a metanogênese, o mais próximo.

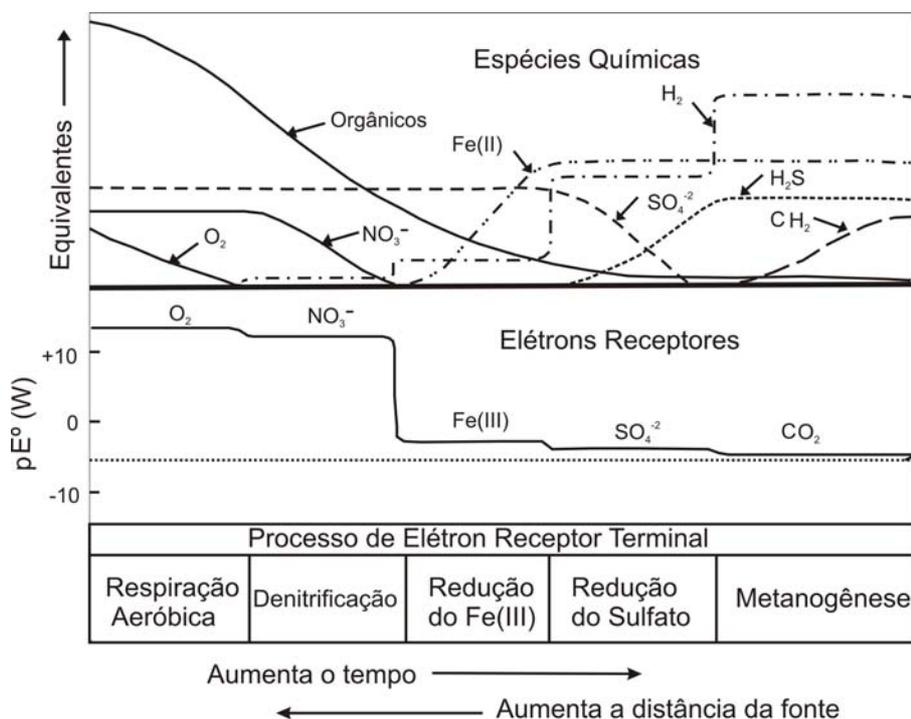


FIGURA 11- Modelo conceitual da evolução geoquímica da água subterrânea contaminada por hidrocarbonetos de petróleo (modificada de Bower e McCarty, 1984).

Vroblecky e Chapelle (1994) afirmam que as variações temporais e espaciais dos processos de receptores de elétrons dependem da recarga de água subterrânea que pode introduzir quantidades suficientes de oxigênio provocando mudanças no potencial redox. Os autores concluem que mesmo após a depleção dos receptores de elétrons, com o aquífero sob condições metanogênicas, a introdução de oxigênio a partir da água da chuva pode, por exemplo, levar a reprecipitação de Fe(III) a partir da oxidação do Fe(II) anteriormente produzido. À medida que o lençol freático é rebaixado, saindo da zona de redução do ferro, processos menos eficientes, como a redução do sulfato, começam a atuar. Neste estudo, a introdução de oxigênio não foi suficiente para alterar o potencial redox de forma a promover a respiração aeróbica.

2.2.3.7 Capacidade de Biodegradação

A capacidade de biodegradação é a quantidade de contaminação que um determinado processo de receptor de elétron pode degradar e pode ser estimada baseada na estequiometria individual de cada composto BTEX. Considera para tal, o fator de utilização para cada processo de receptor terminal de elétron.

O fator de utilização (TAB. 11), apresentado a seguir, é a média da quantidade de receptores de elétrons consumidos ou dos subprodutos gerados durante a biodegradação dos compostos BTEX, de acordo com a estequiometria individual de cada composto. Portanto, é possível observar, por exemplo, que no processo de respiração aeróbica, são consumidos 3,14 mg de O₂ para oxidar 1 mg de BTEX. Já no processo de redução de Fe (III), são gerados 21,8 mg de Fe (II) a cada grama de BTEX biodegradada.

A partir de cálculos da capacidade de biodegradação realizados para 38 *locais* contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, Wiedemeier *et al.*; (1999) estimou a relativa importância dos mecanismos de biodegradação dos compostos BTEX. Os autores concluíram que a biodegradação anaeróbica, especificamente a redução de sulfato e a metanogênese são os mecanismos mais importantes de biodegradação em *locaiss* contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.

TABELA 11- Relação da massa de receptores de elétrons removidos ou subprodutos metabólicos produzidos do total de BTEX degradado, fatores de utilização BTEX (*modificado de Wiedemeier et al.; 1999*).

Processos de receptor terminal de elétron	Massa média dos receptores de elétrons em relação ao total de BTEX	Massa média dos subprodutos metabólicos em relação ao total de BTEX	Fator de Utilização BTEX F (mg/mg)
Respiração aeróbica	3,14:1	—	3,14
Denitrificação	4,9:1	—	4,9
Redução do Fe(III)	—	21,8:1	21,8
Redução do sulfato	4,7:1	—	4,7
Metanogênese	—	0,78:1	0,78

A capacidade de biodegradação é expressa da seguinte forma:

$$EBC = \frac{|C_B - C_p|}{F}$$

Na qual:

EBC_x = capacidade de biodegradação para um dado processo de receptor terminal de elétron (mg/L);

C_B = média da concentração de receptor de elétron ou subproduto metabólico de *background* (mg/L);

C_p = concentração mínima medida (geralmente na fonte) de receptores de elétrons ou subprodutos metabólicos (mg/L);

F = Fator de utilização dos BTEX (mg/mg)

2.2.4. Avaliação da biodegradação passiva através de dados analíticos

As mudanças provocadas pela biodegradação dos contaminantes são mensuráveis na química da água subterrânea e indicam o mecanismo de degradação do contaminante que pode estar ocorrendo na área afetada.

Vários parâmetros analíticos da água subterrânea são utilizados para avaliar a ocorrência da biodegradação e também na identificação dos microrganismos predominantes e do processo geoquímico que ocorre no local.

À medida que a biodegradação avança, reduções nas concentrações dos doadores de elétrons (hidrocarbonetos de petróleo) e dos receptores de elétrons (oxigênio dissolvido, nitrato e sulfato) e o aumento das concentrações dos subprodutos metabólicos (manganês (II), Fe(II), metano) em relação às concentrações de *background*, podem fornecer evidências da ocorrência de um determinado processo. As tendências nas concentrações dos contaminantes, de receptores de elétrons e de subprodutos metabólicos durante a biodegradação são apresentadas na TAB. 12.

As interpretações acerca dos receptores de elétrons e dos subprodutos metabólicos devem levar em consideração as propriedades intrínsecas do sistema, como pH, Eh, temperatura, condutividade elétrica etc.

As concentrações de oxigênio dissolvido diminuem durante a respiração aeróbica, fornecendo evidências da ocorrência desse processo quando abaixo do *background* em áreas com contaminação dissolvida. Quando superiores a 0,5 mg/L, essas concentrações impedem a atuação dos microrganismos anaeróbicos. Como a energia do sistema diminui com o consumo de oxigênio, a redução do Eh pode evidenciar qual o processo de biodegradação que é atuante no sistema.

Após o esgotamento do oxigênio dissolvido, as reduções das concentrações de nitrato podem fornecer evidências da denitrificação, que é o primeiro processo anaeróbico a ocorrer no *local*, desde que existam condições no sistema para isso.

Embora o Fe(III) e o Mn(IV) sejam os receptores de elétrons utilizados pelos microrganismos, as concentrações desses compostos disponíveis biologicamente são difíceis de serem obtidas. Por esse motivo, o aumento das concentrações dos subprodutos, Fe(II) e Mn(II), gerados nessas reações são utilizados para confirmar a redução dos receptores de elétrons e a efetividade da biodegradação.

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é produzido durante a redução do sulfato. Embora medições das concentrações de sulfato sejam mais comumente utilizadas como indicadores do processo, elevadas concentrações de sulfeto de hidrogênio em relação às concentrações de *background* também suportam a ocorrência da redução de sulfato.

Como o dióxido de carbono ocorre naturalmente em muitos sistemas de aquíferos, é utilizado muitas vezes, como receptor de elétron em ambientes anaeróbicos. Portanto, suas concentrações devem ser interpretadas com cuidado, visto que esse composto também é um subproduto metabólico. Se o CO_2 não for completamente removido pelo sistema natural de tamponamento do aquífero, suas concentrações podem ser superiores às de *background*.

O tamponamento do aquífero, ou seja, a capacidade que um sistema aquoso tem para neutralizar ácidos sem perturbar de forma extrema as atividades biológicas que nele decorrem pode ser representado pela alcalinidade. Portanto, a alcalinidade é um importante parâmetro na manutenção do pH da água subterrânea já que tampona o sistema contra ácidos gerados durante a respiração microbiana.

O aumento na alcalinidade causado pela produção de dióxido de carbono durante a biodegradação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos pode identificar porções biologicamente ativas de uma pluma de contaminantes.

Morel and Hering (1993) afirmam que as mudanças na alcalinidade são mais pronunciadas durante a respiração aeróbica, a desnitrificação, a redução de Fe(III), e a redução de sulfato, e menos pronunciadas durante a metanogênese.

TABELA 12- Tendências nas concentrações de contaminantes, receptores de elétrons e subprodutos metabólicos durante a biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo (*modificada de Wiedemeier et al. (1999)*).

Analito	Tendência na concentração do analito durante a biodegradação	Processos de receptores terminais de elétrons provocando as tendências
Hidrocarbonetos de Petróleo	Diminui	Respiração aeróbica, denitrificação, redução do Mn(IV), redução do Fe(III), redução do sulfato, metanogênese.
Oxigênio dissolvido	Diminui	Respiração aeróbica
Nitrato	Diminui	Denitrificação
Manganês (II)	Aumenta	Redução do manganês (IV)
Fe (II)	Aumenta	Redução do Fe(III)
Sulfato	Diminui	Redução do sulfato
Metano	Aumenta	Metanogênese
Potencial redox	Diminui	Respiração aeróbica, denitrificação, redução do Mn(IV), redução do Fe(III), redução do sulfato e metanogênese.
Alcalinidade	Aumenta	Respiração aeróbica, denitrificação, redução do Fe(III) e redução do sulfato.

A atividade biológica no solo é muito afetada pelo pH através da disponibilidade de nutrientes e da tolerância dos organismos às variações de pH. Embora as bactérias geralmente prefiram ambientes com pH neutro ou levemente alcalino, há organismos que toleram variações de pH (Wiedemeier, 1999). Entretanto, a atividade bacteriana pode ser inibida pela diminuição do

pH provocada por ácidos orgânicos e carbônicos intermediários produzidos pela biodegradação (Riser-Roberts, 1998).

O pH do sistema pode ainda influenciar a solubilidade, a mobilidade e as formas ionizadas dos contaminantes (JRB Associates, Inc., 1984). A redução do pH pelos ácidos orgânicos produzidos pelos microrganismos causa a dissolução dos grãos minerais tornando a água rica em íons em solução (McMahon e Chapelle, 1991).

A concentração dos íons em solução no sistema pode ser obtida através da condutividade que é a medida da habilidade da água subterrânea em conduzir eletricidade. Portanto, o aumento da condutividade elétrica no sistema pode estar relacionado com o aumento dos íons dissolvidos gerados pela biodegradação (Wiedemeier, 1999).

A temperatura do sistema afeta a natureza física e a composição do petróleo, a atividade das bactérias e, portanto, as taxas de biodegradação (Atlas, 1994). Geralmente, se a temperatura aumenta, a adsorção vai diminuir e disponibilizar os compostos orgânicos para degradação, aumentando, desta forma, as taxas de biodegradação (JRB Associates, Inc., 1984). A cada 10°C de aumento de temperatura, a atividade biológica é aproximadamente o dobro (Thibault e Elliott, 1979). No Brasil, as temperaturas da água subterrânea variam de 20 a 25 °C e são altamente favoráveis para a biodegradação (Corseuil *et al.*, 1996).

Entretanto, a solubilidade do oxigênio dissolvido é diretamente afetada pela temperatura. Quanto maior a temperatura da água subterrânea, menor a dissolução do oxigênio. Walworth e Reynolds (1995) afirmam que a biodegradação de solos contaminados por petróleo é eficaz em regiões mais frias.

As concentrações de hidrogênio podem indicar o processo redox predominante, visto que elas limitam a disponibilidade de receptores de elétrons e a presença de produtos finais do metabolismo microbiano (Chapelle *et al.*, 1995).

A TAB. 13 mostra as concentrações de hidrogênio necessárias para ocorrência de cada processo de receptor terminal de elétron.

A TAB. 14 apresenta os parâmetros analíticos, os limites mínimos de quantificação e a forma de obtenção dos dados químicos e geoquímicos de solo/sedimento e água subterrânea a serem obtidos para a verificação e acompanhamento dos processos de biodegradação.

TABELA 13- Concentrações de hidrogênio para processos redox (*modificada de Lovley et al., 1994 e Chapelle et al., 1995*).

Processo Redox	Concentração de Hidrogênio Dissolvido	
	nM	µg/L
Denitrificação	< 0,1	< 0,2 x 10 ⁻³
Redução do Fe(III)	0,2 – 0,8	0,4 -1,6 x 10 ⁻³
Redução do Sulfato	1 - 4	2 – 8 x 10 ⁻³
Metanogênese	5 -20	10 – 40 x 10 ⁻³

TABELA 14- Parâmetros analíticos, limites mínimos de quantificação e forma de obtenção dos dados (*modificado de Wiedemeier et al., 1999*).

Amostras	Parâmetros Analíticos	Limite Mínimo de Quantificação	Obtenção dos Dados
Solo/Sedimento	Hidrocarbonetos Aromáticos (BTEX)	1 mg/kg	Laboratório
	Carbono Orgânico Total (COT)	0,1%	Laboratório
	Fe(III)disponível biologicamente	50 mg/kg	Laboratório
	Hidrocarbonetos Aromáticos na NAPL	–	Laboratório
Água Subterrânea	Hidrocarbonetos Aromáticos (BTEX)	1µg/L	Laboratório
	Oxigênio Dissolvido	0,2 mg/L	Campo
	Nitrato	0,1 mg/L	Laboratório
	Mn(II)	0,5 mg/L	Campo
	Fe(II)	0,5 mg/L	Campo
	Sulfato	5 mg/L	Campo
	Sulfeto de Hidrogênio	5 mg/L	Campo
	Metano	1µg/L	Laboratório
	Dióxido de Carbono	5 mg/L	Campo
	Alcalinidade	50 mg/L	Campo
	Potencial Redox	±300 mV	Campo
	pH	0,1	Campo
	Temperatura	0°C	Campo
	Condutividade Elétrica	50µS/cm ²	Campo
Carbono Orgânico Total	0,1 mg/L	Laboratório	
Hidrogênio	0,1 nM	Campo	

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

No presente trabalho também foram utilizados os dados levantados pelo primeiro trabalho de avaliação efetuado no Ponto Zero. Os materiais e métodos então utilizados foram descritos no Capítulo II. Nas linhas abaixo são descritos os materiais e métodos dos trabalhos subsequentemente efetuados. Estes foram realizados ao longo de 4 anos. Neste período, foram implementados três planos de monitoramento com objetivos bastante distintos. Conseqüentemente, os pontos de amostragem foram sendo modificados ao longo do tempo, assim como os parâmetros analisados e as técnicas analíticas empregadas. Para simplificar este capítulo, as localizações dos pontos de amostragem e os resultados analíticos são fornecidos nos capítulos em que serão utilizados, e os métodos analíticos constam nos anexos.

O primeiro plano de monitoramento foi implementado no ano seguinte ao vazamento e foi direcionado ao acompanhamento da evolução da contaminação e avaliação da eficácia dos sistemas de remediação implementados. Os poços de monitoramento amostrados foram os mesmos construídos em 2000, a amostragem foi efetuada em agosto de 2001. Foram analisados os seguintes parâmetros: THP, profundidade do nível d'água e espessura de fase livre. As análises de THP foram efetuadas pelo SENAI-PR nas campanhas de janeiro e abril de 2001 e pela REPAR na campanha de agosto de 2001.

Em abril de 2002, foi efetuada uma amostragem objetivando uma avaliação de risco ambiental. As amostras de solo e água foram analisadas para TPH, THP fracionado, HPAs, BTEX, nitrito, nitrato, nitrogênio orgânico, nitrogênio amoniacal, P, Fe^{+2} , sulfato e K. As análises foram efetuadas pelo Laboratório INNOLAB do Rio de Janeiro.

Em 2003, foi implementado um novo plano visando ao monitoramento das áreas com contaminação persistente, sendo realizadas 4 campanhas (março, julho e novembro de 2003 e abril de 2004). Nas 3 primeiras, os parâmetros analisados foram idênticos, na última campanha foram analisados parâmetros adicionais nas amostras de solo visando à realização de uma avaliação de risco. Diversos dos locais anteriormente amostrados não foram mais incluídos neste novo plano. Por outro lado, foram construídos novos poços de monitoramento no Banhado 4, sendo 10 poços multi-níveis dentro do banhado e mais 2 poços locados entre o banhado e o rio Barigüi.

3.2 AMOSTRAGEM

As técnicas de amostragem foram essencialmente as mesmas em todas as campanhas dos planos de monitoramento e seguiram os protocolos normalmente utilizados e descritos em Melo (2001).

A amostragem da água subterrânea foi efetuada a partir de poços de monitoramento. Para instalação dos poços simples, o solo foi perfurado com trado mecânico até cerca de 1 m abaixo do lençol freático, procurando-se evitar a ausência d'água em períodos de seca. Os PMs foram construídos com revestimento e filtro geomecânico ou PVC de 2" instalados em perfurações com 100 mm de diâmetro (trados de 4"). O tamanho da abertura do filtro e o material do pré-filtro, geralmente areia média, foram estabelecidos com base nas amostras de solo coletadas durante a sondagem. Imediatamente acima do pré-filtro, foi colocado um selo de bentonita, para garantir a vedação do poço, finalizando-o com cimento até a superfície ou acima desta (FIG. 12).

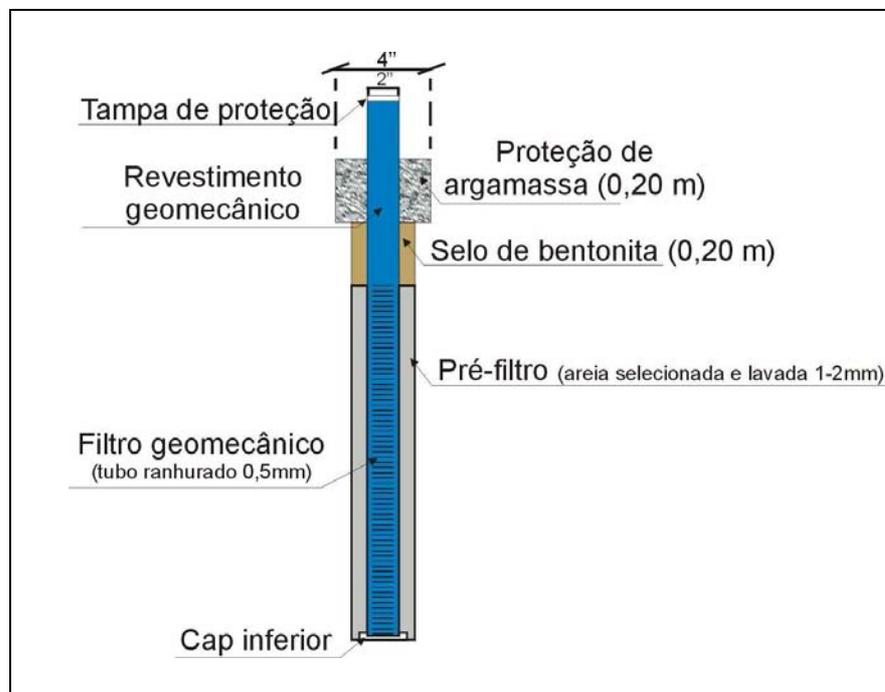


FIGURA 12- Perfil esquemático de um poço de monitoramento simples.

Modificações mais significativas nas técnicas de amostragem da água subterrânea foram introduzidas a partir da campanha de março de 2003. A instalação dos poços multi-níveis no Banhado 4 seguiu as recomendações de HYDROGÉO PLUS (2002). Os locais para instalação dos poços foram determinados por topografia e os mesmos ficaram distribuídos segundo duas linhas paralelas à direção geral do banhado. Nos locais selecionados foram efetuadas sondagens e amostragem de solo para análises químicas com o objetivo de verificar até que profundidade existia contaminação. A amostragem foi realizada em intervalos de 40cm, até atingir 2 m de profundidade, coletando-se, desta forma, 5 amostras por local.

As amostras de solo foram encaminhadas para análise de THP (Total de Hidrocarbonetos de Petróleo) no Laboratório de Química Orgânica da UFRGS.

Em cada um dos 10 locais foi instalado um poço multi-nível (FIG. 13). Os filtros ficaram posicionados da seguinte forma: no poço A, acima do limite inferior da contaminação do solo; no poço B, entre o filtro dos poços A e C; no poço C, entre 40 e 60 cm da superfície do solo. Os poços de monitoramento foram nivelados topograficamente e desenvolvidos, retirando-se a água cerca de 24 horas antes de sua utilização.

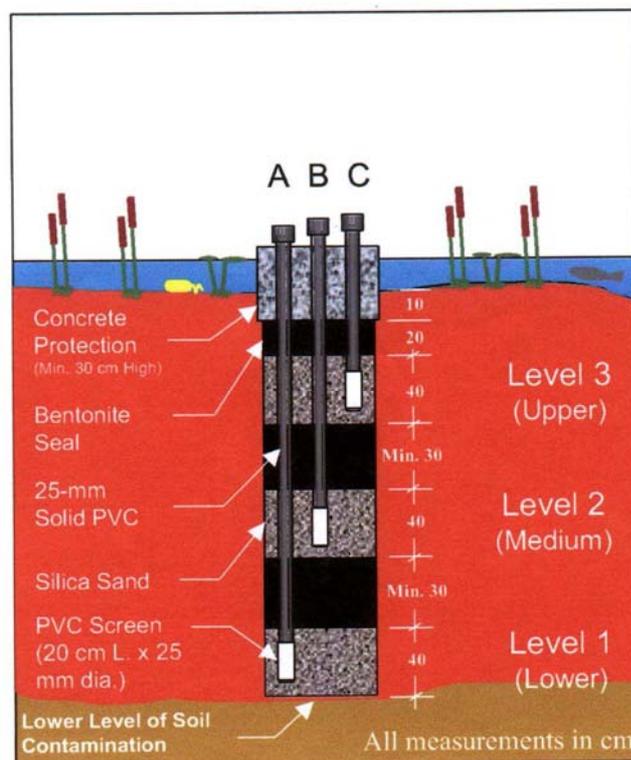


FIGURA 13 - Perfil esquemático de um poço de monitoramento multi-nível típico (apud HYDROGEO PLUS, 2002).

A amostragem da água foi efetuada com sistema de bombeamento manual Waterra que consiste em um tubo semi-flexível com uma válvula-de-pé e um mecanismo de bombeamento na superfície. Os parâmetros de contaminação analisados foram THP, BTEX, HPAs. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório do Instituto de Química da UFRGS. Os parâmetros nitrato, sulfato e Fe^{2+} foram determinados pelo Laboratório do Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas da UNESC. Com auxílio de um HORIBA foram determinados os parâmetros geoquímicos Eh, pH, OD, condutividade elétrica e temperatura. Para verificar a possível existência de óleo em fase livre foi utilizado um medidor de interface.

Desde o acidente, a amostragem de solo foi efetuada nas seguintes campanhas: outubro de 2000 (Melo 2001), abril de 2002 e nas 4 campanhas do último plano de monitoramento (março, julho e novembro de 2003 e abril de 2004). Nas primeiras duas campanhas, efetuou-se um furo de sondagem em cada local de amostragem. A partir de março de 2003, passou-se a preparar amostras compostas. Para uma dada profundidade foram preparadas amostras compostas de solo de 5 furos em torno dos poços de monitoramento (FIG.14). No caso no Banhado 4, as profundidades foram: (1) solo superficial, a 20cm da superfície; (2) posição intermediária e; (3) imediatamente acima do limite inferior da contaminação. Na área do scraper, as profundidades foram: (1) entre 0 e 20cm; (2) intermediária e; (3) na zona do nível d'água. Assim, de cada local foram analisadas 3 amostras compostas para THP, BTEX, HPAs. Na campanha de abril de 2004 foi analisado THP fracionado objetivando a segunda análise de risco.

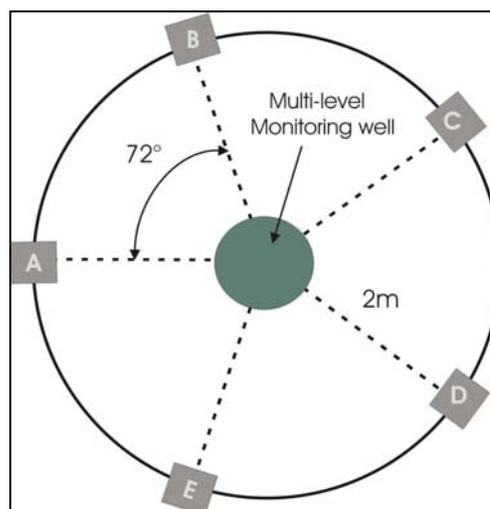


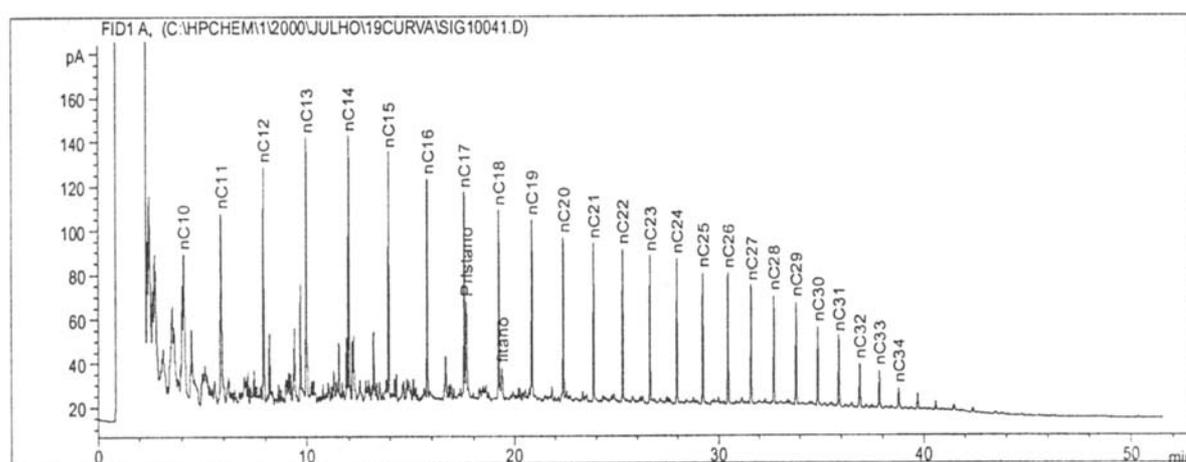
FIGURA 14 - Esquema da sondagem para coleta de amostras de solo em torno de poço de monitoramento multi-nível (*apud* HYDROGEO PLUS, 2002).

CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO ÓLEO DERRAMADO E ESTUDO DA FASE LIVRE.

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO ÓLEO DERRAMADO

A caracterização completa do óleo do vazamento foi realizada pelo Cenpes (Centro de Pesquisa da Petrobras). Cerca de 24 horas após o acidente, foram coletados 5 L do óleo do vazamento, exatamente no ponto de ruptura do duto (*scraper*) e enviado ao Cenpes para ser analisado. Os resultados obtidos são descritos a seguir:

O óleo Cusiana, de origem colombiana, é um óleo leve ($^{\circ}\text{API} = 41$) com alto teor parafínico, na faixa de C10 a C34 (FIG.15), alto conteúdo de enxofre total. (2100 ppm), conteúdo de nitrogênio total de 326 mg/kg e acidez fraca ($<0,1$ mg KOH/g). Apesar do alto conteúdo de enxofre total, o óleo tem alta potencialidade para degradação bacteriana.



Óleo Cusiana

FIGURA 15- Perfil cromatográfico do óleo derramado (*Apud.* CENPES, 2000).

O óleo apresentou uma percentagem alta de compostos saturados (71%), seguida da fração de aromáticos (18%), resinas (10%) e asfaltenos (1%) (FIG. 16). As concentrações de THP foram da ordem de 1002 mg/g, sendo que 41,8 mg/g foram as concentrações de BTEX, 16 mg/g as concentrações de HPAs, 109 mg/g as concentrações de alcanos. As TAB. 15 e 16 apresentam a distribuição dos BTEX e HPAs individuais do óleo, respectivamente. Observa-se a

presença de todos os compostos monoaromáticos analisados, com predomínio de tolueno e m+p-xilenos (FIG. 17). Entre os poliaromáticos, predominaram alquilnaftalenos, alquilfenantrenos e alquilfluorenos. Não foi observada a presença de Benzo(a)pireno no óleo.

As análises de metais pesados indicam altas concentrações de chumbo no óleo Cusiana. A TAB. 17 apresenta as concentrações de metais pesados presentes no óleo derramado.

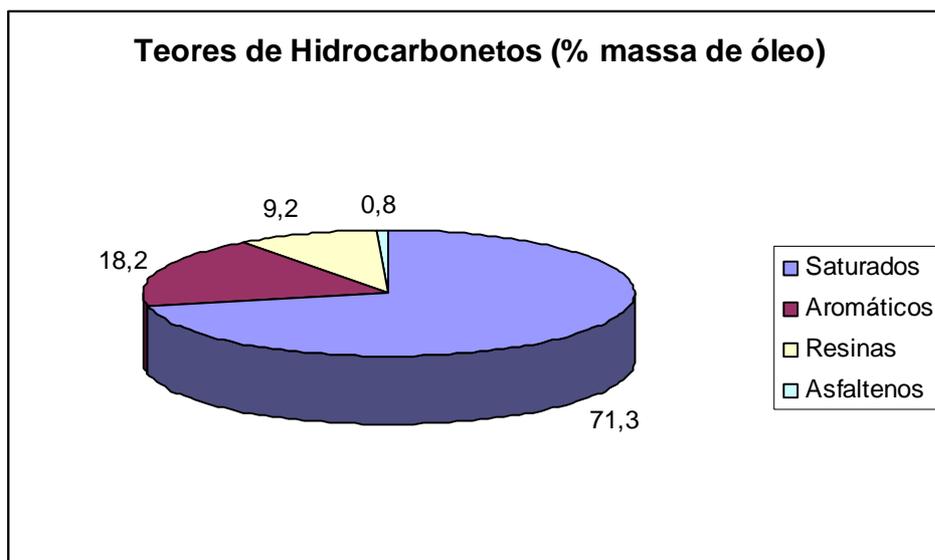


FIGURA 16- Teores de hidrocarbonetos no óleo Cusiana.

TABELA 15- Concentrações de BTEX no óleo derramado (CG/PID).

Composto	Concentrações (mg/g de petróleo)
Benzeno	2,1
Tolueno	12,9
Etilbenzeno	2,3
M+p Xilenos	19,2
O-Xileno	5,3

TABELA 16- Resultados de HPAs individuais no óleo derramado (CG/EM).

Composto	Concentrações (µg/g de petróleo)
Naftaleno	982,5
2 metil naftaleno	3200,7
1 metil naftaleno	1257,0
C2 naftaleno	3243,7
C3 naftaleno	2299,6
C4 naftaleno	1087,7
Acenafteno	4,7
Acenaftileno	7,6
Fluoreno	105,3
C1 fluoreno	193,0
C2 fluoreno	288,7
C3fluoreno	231,1
Fenantreno	269,7
C1 fenantrenos	1104,7
C2 fenantrenos	818,8
C3 fenantrenos	456,7
C4 fenantrenos	113,7
Antraceno	1,9
Fluoranteno	15,2
Pireno	13,5
C1 pirenos	91,3
C2 pirenos	135,3
Benzo(a)antraceno	3,5
Criseno	21,7
C1 criseno	99,4
C2 criseno	107,8
Benzo(b)fluoranteno	5,7
Benzo(k)fluoranteno	Nd
Benzo(a)pireno	Nd
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Nd
Dibenzo(a,h)antraceno	Nd
Benzo(ghi)perileno	2,3
Somatório HPAs	16163

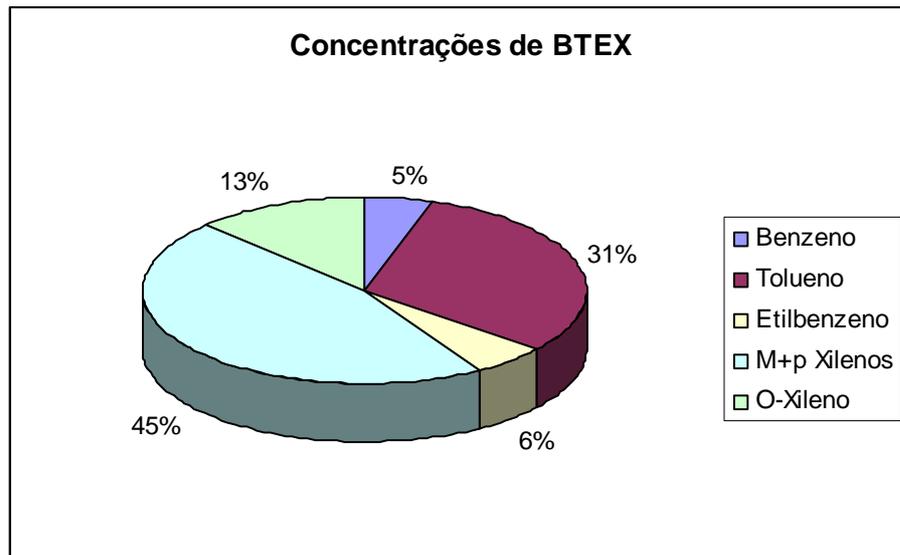


FIGURA 17- Porcentagem das concentrações de BTEX no óleo Cusiana.

TABELA 17- Determinação do teor de metais no óleo derramado (Fluorescência de raios X-FRX).

Metais	Concentrações (mg/kg)
Chumbo	< 10
Zinco	<2
Cobre	<1
Níquel	3
Ferro	3
Manganês	<2
Vanádio	5
Bário	<5
Cálcio	9
Fósforo	<15
Silício	<100

4.2 O ÓLEO EM FASE LIVRE NA ÁREA DO *SCRAPER*

Melo (2001) diagnosticou o Setor Scraper-Banhado1 como uma das áreas mais problemáticas no Ponto Zero, devido à presença de óleo em fase livre na maioria dos poços de

monitoramento então instalados. Em função das condições topográficas do local sugeriu-se a construção de um sistema de drenagem subaérea, que foi implementado ainda no ano 2000. Desde então, a evolução da contaminação e a eficiência do sistema de remediação foram acompanhadas a partir da coleta e análise química de amostras de água subterrânea e solo (Capítulo 5), e pelo monitoramento do óleo em fase livre que é abordado neste capítulo.

4.2.1 Descrição sintética do sistema de retirada de fase livre

O projeto de drenagem foi baseado nas seguintes premissas: rebaixar e controlar o nível do aquífero no local para permitir a saída de óleo com maior facilidade, interceptar a drenagem superficial que passaria sobre a área a ser controlada e poderia alterar o nível do freático se infiltrasse na área, injeção de água em algumas das trincheiras e recolhimento em outras para acelerar a remoção da fase residual por solubilização e injeção de água com nutrientes para remoção por aceleração da biodegradação.

A concepção do projeto (FIG. 18) envolve quatro tipos de canais, as trincheiras de drenagem de óleo (indicadas como A), os canais de drenagem de água superficial (C1), os drenos subterrâneos para controle e drenagem do lençol freático (D) e as trincheiras para injeção de nutrientes (B). A injeção de nutrientes nunca foi efetuada pela REPAR.

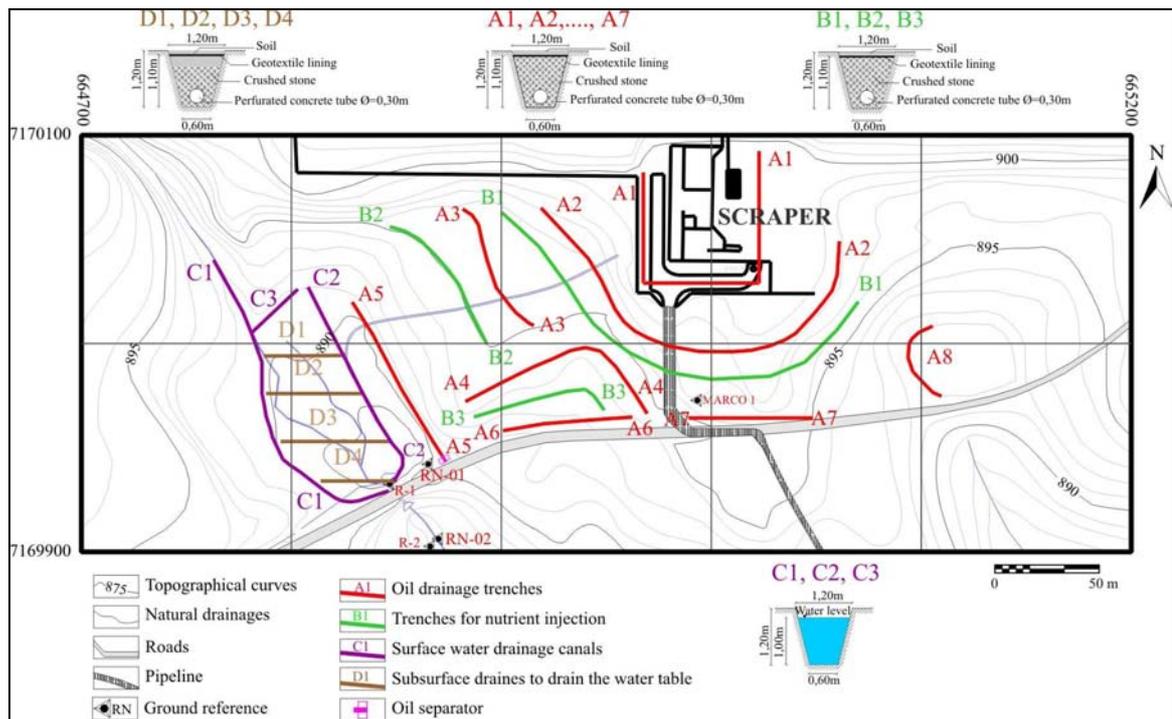


FIGURA 18- Projeto do sistema de retirada de óleo em fase livre.

4.2.2 Introdução do cálculo de volume de óleo em fase livre e síntese do protocolo

A fase livre é uma camada de contaminante que fica localizada acima do nível saturado do aquífero e que tem por principal característica a continuidade. Desta forma, a fase livre representa uma porção de contaminante que pode ser retirada do meio poroso até que a continuidade entre os poros preenchidos por contaminante não exista mais. Uma parte menor da fase livre ficará retida no meio poroso sob forma residual.

O volume de fase livre foi calculado com base no modelo de sistemas trifásicos que considera saturações simultâneas de óleo, ar e água na região da fase livre. Este modelo é reconhecido pela USEPA.

Os princípios básicos em que o modelo de cálculo do volume de fase livre está pautado se referem à distribuição da molhabilidade progressiva dos três fluidos em relação ao meio poroso, sendo a água o preferencialmente molhante, seguida do óleo e por último o ar. As interfaces entre cada par de fluidos vão determinar as curvas de retenção para o sistema trifásico. A distribuição dos fluidos, que pode ser vista na FIG.19, se dá da seguinte forma:

- Na região logo acima da região saturada ocorre grande saturação de água, pouca saturação de óleo e quase nenhuma de ar;
- Na medida em que se afasta da região totalmente saturada, a saturação de água diminui e aumenta a saturação de óleo;
- Mais acima, ocorre a saturação de ar que passa a aumentar, diminuindo a saturação de óleo, até se atingir a região totalmente preenchida por ar.

Esta distribuição das fases é, portanto, totalmente diferente do modelo muito utilizado anteriormente o “Pancake”, que considerava a fase livre como uma lâmina uniforme de contaminante localizada acima do nível do aquífero e que superestimava o volume de fase livre. O modelo que foi usado contraria este ponto de vista errôneo de que a correlação entre o nível de produto no poço e o volume de produto no aquífero é direta e linear, como propõe o modelo “Pancake”.

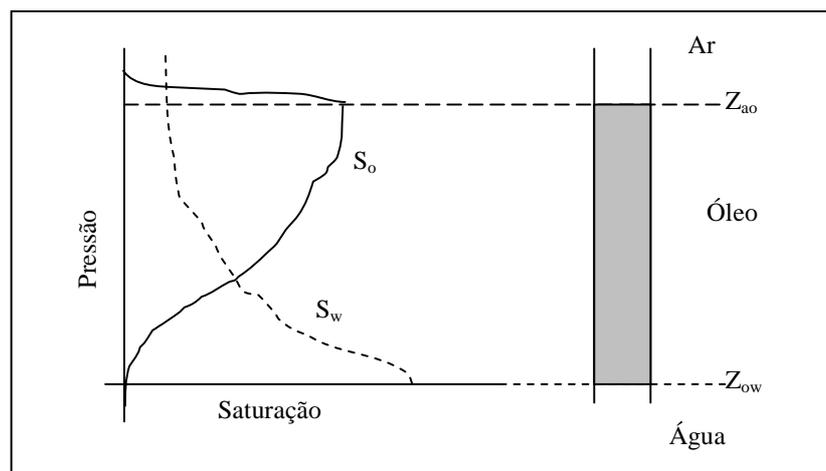


FIGURA 19- Curvas de retenção dos fluidos em sistema trifásico relacionadas com a altura de produto no poço de monitoramento.

Na utilização do modelo, foi seguido o protocolo de cálculo proposto por Parker *et al.* (1996) mostrado a seguir. O modelo se vale da equação de Van Genuchten (1980) que ajusta curvas de pressão-saturação de forma parametrizada para sistemas bifásicos e as extrapola para um sistema trifásico, utilizando parâmetros de escalonamento que consideram dois sistemas bifásicos: um com óleo e água e outro com óleo e ar (Parker *et al.* 1987). Este modelo tem se mostrado razoável tanto para solos argilosos como para solos arenosos e tem sido o mais utilizado

atualmente para o cálculo de volume de fase livre. O protocolo de cálculo de volume de óleo em fase livre seguiu as seguintes etapas:

- 1) Delimitação em planta, através da observação das alturas de produto nos poços de monitoramento, da área em que há ocorrência de fase livre;
- 2) Discretização da área criando uma malha;
- 3) Interpolação, ao longo da malha, das espessuras de produto encontradas nos poços de monitoramento;
- 4) Computação do volume específico de óleo livre em cada ponto da malha, utilizando o seguinte esquema:

A	B	C	D	E	F
Z	h_{ow}	h_{ao}	S_w	S_{of}	$\phi \cdot S_{of} \cdot dz$
					ΣF

- a) Discretização do perfil vertical em intervalos Δz (2 a 4 centímetros).

Os limites de z são Z_{ow} e Z_u .

Z_{ow} é a altura da interface óleo/água

Z_u é dado por:

$$Z_u = Z_{ow} + \frac{\rho_{ro} \cdot \beta_{ro} \cdot H_o}{\rho_{ro} \cdot \beta_{ao} - (1 - \rho_{ro}) \cdot \beta_{ow}}$$

onde:

ρ_{ro} = densidade relativa do óleo em relação à água;

β_{ao}, β_{ow} = parâmetros de escalonamento de relações bifásicas para trifásicas (referem-se à relação entre as tensões interfaciais do óleo e da água e do óleo e do ar);

H_o = espessura de produto no poço de monitoramento.

- b) e c) Cálculo da distribuição das pressões capilares verticais de equilíbrio para o sistema trifásico (h_{ow}, h_{ao}) dadas por:

$$h_{ow} = 1 - \rho_{ro} \cdot z - Z_{ow}$$

$$h_{ao} = \rho_{ro} \cdot z - Z_{ao}$$

onde: Z_{ao} = elevação da interface ar/óleo no poço de monitoramento;

Z_{ow} = elevação da interface óleo/água no poço de monitoramento.

- d) e e) Cálculo das saturações de água e de óleo livre usando o modelo trifásico de VanGenuchten (1980), modificado por Parker *et al.* (1987), através das seguintes equações:

$$S_w = 1 - S_m \cdot 1 + \alpha \cdot \beta_{ow} \cdot h_{ow}^{n-m} + S_m$$

$$S_{of} = 1 - S_m \cdot 1 + \alpha \cdot \beta_{ao} \cdot h_{ao}^{n-m} + S_m - S_w$$

onde:

S_m = saturação de água na capacidade de campo;

α = parâmetro do modelo de VanGenuchten relativo ao diâmetro médio dos poros do solo;

n, m = parâmetros do modelo de VanGenuchten relativos à distribuição do tamanho dos poros.

- f) Cálculo da altura de produto no intervalo de discretização do perfil de solo através de:

$$Vof(i) = \phi \cdot S_{of} \cdot dz$$

onde: ϕ = porosidade total do solo;

dz = intervalo de discretização Δz .

- g) Soma de todos os valores de alturas de produto calculados para cada intervalo Δz . Tem-se, assim, a altura de produto para o perfil de solo para a célula da malha.

$$V_{of} = \sum_{z_{ow}}^{z_u} \phi \cdot S_{of} \cdot dz$$

- h) Repetição do procedimento para cada ponto da malha.
- 5) Cálculo do volume de óleo em fase livre para cada célula da malha horizontal, multiplicando a área da célula pelo volume de óleo por área (V_{of}) calculado no item anterior.
- 6) Soma dos volumes calculados em cada célula da malha para se obter o volume total de óleo em fase livre.

$$V_{To} = \sum_1^i V_{of} \cdot A_i$$

4.2.3 Cálculos

4.2.3.1 Parâmetros do solo

A campanha de amostragem dos parâmetros físicos do solo apontou a região portadora de fase livre como sendo constituída por dois tipos de solo. Assim, as células localizadas na região mais alta foram consideradas como apresentando solo caracterizado pela Amostra em P5 horizonte B, e as células localizadas na parte mais baixa do Banhado 1 foram consideradas como sendo caracterizadas pelo solo da Amostra P2, a localização dos pontos onde foram coletadas as amostras encontra-se no mapa de solos (Melo, 2001).

Os valores de saturação foram medidos a partir de ensaios específicos de pressão saturação (panela de pressão), cujos resultados podem ser vistos na TAB. 18 e são chamados de conteúdo volumétrico medido (θ medido). Com os dados de pressão saturação obtidos do ensaio foi possível ajustar o modelo de Van Genuchten encontrando os parâmetros α , m e n . O ajuste é gráfico a partir das curvas de pressão saturação obtidas dos ensaios que podem ser vistas nas FIG. 20 e 21.

Os parâmetros ajustados de VanGenuchten (1980) podem ser vistos na TAB.18 assim como um comparativo entre os valores medidos e os valores calculados pela equação ajustada, mostrando a boa qualidade do ajuste.

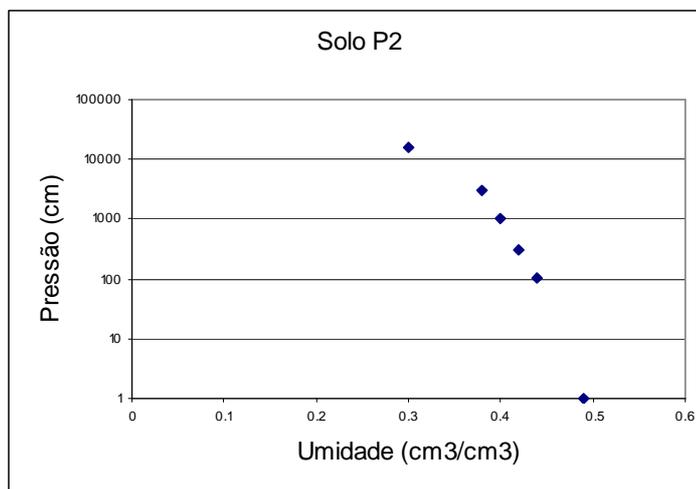


FIGURA 20- Curva de pressão-saturação solo P2

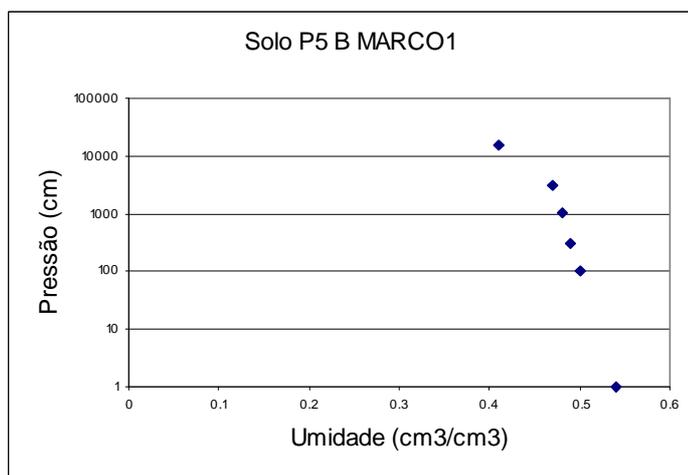


FIGURA 21- Curva de pressão-saturação solo P5 B

TABELA 18- Dados medidos em ensaio de panela de pressão e dados do ajuste da equação de VanGenuchten (1980).

Solo P2				P5 B mar.1			
Parâmetros de VanGenuchten				Parâmetros de VanGenuchten			
$\alpha=0,028$ (1/cm)				$\alpha=0,121$ (1/cm)			
$m=0,154$				$m=0,11$			
$n=1,176$				$n=1,12$			
$\theta_r=0,3$				$\theta_r=0,41$			
$\theta_s=0,49$				$\theta_s=0,54$			
Pressão (atm)	θ calc.	θ medido	Erro (%)	Pressão (atm)	θ calc.	θ medido	Erro (%)
1	0,49	0,49	0,1	1	0,54	0,54	0,2
-0,1	0,45	0,44	-2,4	-0,1	0,50	0,5	-0,9
-0,3	0,43	0,42	-1,6	-0,3	0,49	0,49	-0,6
-1	0,40	0,4	-0,7	-1	0,48	0,48	-0,3
-3	0,38	0,38	-1,2	-3	0,47	0,47	-0,6
-15	0,36	0,3	-17,4	-15	0,46	0,41	-11,1

4.2.3.2 Dados do contaminante

A TAB.19 mostra alguns dados do óleo derramado obtidos pelo CENPES. Na falta dos dados de tensão interfacial do óleo, os valores dos parâmetros de extrapolação necessários para utilização do modelo de Parker foram retirados de um óleo com características semelhantes apresentado pela API em Parker *et al.* (1996).

TABELA 19- Características físicas do óleo derramado e parâmetros de extrapolação

ρ_{ro}	η_{ro}	β_{ao}	β_{ow}
0,81	2,7	2,2	1,9

ρ_{ro} – densidade relativa do óleo em relação à água
 η_{ro} – taxa de viscosidade do óleo em relação à água
 β_{ao}, β_{ow} – Parâmetros de extrapolação

4.2.4 Resultados

4.2.4.1 Cálculo do volume com dados de fase livre de outubro de 2000

Na delimitação da área de cálculo, optou-se por excluir a parte sul do fluxo 2 (FIG.5), pois, embora tenha sido constatada fase livre no poço PM D, a ausência de fase livre nos poços adjacentes (PM C, PM 15 e PM 16) tornou esta ocorrência muito isolada, o que prejudicaria o cálculo por exigir extrapolações inadequadas. Assim, a área delimitada para cálculo é a representada na FIG.22. Uma vez delimitada a área da pluma de fase livre para cálculo, esta foi discretizada horizontalmente e separada em células. As áreas das células foram computadas através do uso do programa AutoCad14.

Os valores encontrados para a fase livre foram confrontados com os dados de coleta de óleo que tem sido realizada através das trincheiras instaladas na área para impedir a migração da fase livre. A trincheira localizada próxima aos poços de monitoramento 12 e 14 não tem apresentado valores muito altos de óleo recolhido, o que é coerente com os volumes de óleo calculados na fase livre para as células que contribuem para aquela trincheira. Nestes dois casos, os valores não foram altos. Por outro lado, a trincheira que recolhe óleo diretamente da região do scraper apresentou um volume muito grande de óleo recolhido logo após sua construção (da ordem de 300 litros por dia). Este dado motivou a criação de uma célula adicional na malha de cálculo, que cobrisse a região do scraper, já que inicialmente o local estava inacessível e não foi possível verificar seu estado. Assim, inseriu-se a célula A19 englobando o scraper.

O cálculo da fase livre foi efetuado utilizando-se o volume de óleo recolhido pela trincheira, extrapolando-se o nível de água, através dos níveis nos PM 2 e 3, e estimando-se a altura de produto no poço através de uma análise de sensibilidade com a célula 19. Nesta análise de sensibilidade, variou-se a altura de produto no poço, observando-se a resposta do volume de produto por área (FIG. 23). Para o cálculo do volume de fase livre na área do *scraper* adotou-se o valor de altura de produto no poço de 50 cm, com base no recolhimento das trincheiras e na análise de sensibilidade acima.

Os resultados podem ser vistos na TAB.20. O volume total de óleo em fase livre calculado foi de 42.918 litros.



FIGURA 22- Malha utilizada no cálculo de volume de fase livre com dados de outubro de 2000.

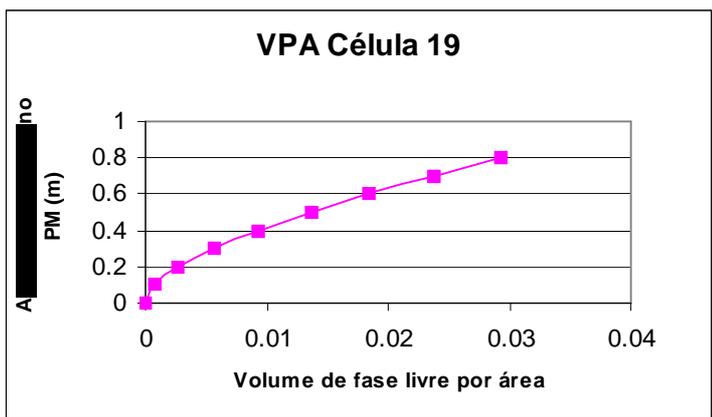


FIGURA 23- Gráfico da variação de volume de óleo por área em função da variação da altura de produto no poço de monitoramento.

TABELA 20- Dados da malha e resultados do cálculo de volume da fase livre.

Célula (i)	Área (i)	Altura de produto poço	Nível da interface óleo/água	Solo tipo	Vof(i)	A(i).Vof(i)
	(m ²)	(m)	(m)	P5B	(m ³ /m ²)	(m ³)
A1	351,89	0,01	890,815	P5B	5,736E-07	0,00020
A2	273,26	0,075	891,671	P5B	4,023E-04	0,10994
A3	170,26	0,03	891,671	P5B	5,628E-05	0,00958
A4	183,39	0,1	892,3455	P5B	5,696E-04	0,10445
A5	199,02	0,03	892,1105	P5B	5,628E-05	0,01120
A6	514,67	0,18	893,02	P5B	2,215E-03	1,14015
A7	354,73	0,03	892,897	P5B	5,628E-05	0,01996
A8	241,66	0,1	893,42	P5B	7,107E-04	0,17175
A9	339,03	0,015	893,562	P5B	7,925E-06	0,00269
A10	152,91	0,03	893,82	P5B	5,628E-05	0,00861
A11	147,52	0,05	889,198	P2	4,505E-05	0,00665
A12	91,92	0,01	889,019	P2	1,205E-07	0,00001
A13	471,4	0,23	889,023	P2	1,206E-03	0,56857
A14	180,27	0,1	888,757	P2	2,049E-04	0,03694
A15	76,72	0,01	888,491	P2	1,205E-07	0,00001
A16	266,29	0,01	890,1735	P5B	5,736E-07	0,000152
A17	1035,9	0,01	889,8275	P2	1,205E-07	0,000124
A18	642,5	0,15	889,3988	P8 e A17	0,000489619	0,31459
A19	2397	0,5	896,06	P3	0,013645727	40,07750
A20	516,8	0,015	892,739	PMA	7,92467E-06	0,00410
A21	419,35	0,01	892,876	PMB	5,73625E-07	0,00024
Total	9234,86					42,91809

4.2.4.2 Cálculo do volume com dados de fase livre de agosto de 2001

Um novo cálculo do volume de fase livre foi efetuado com dados dos poços de monitoramento coletados na campanha de agosto de 2001. O número de poços com presença de fase livre era então bem menor do que em outubro de 2000, resultando numa considerável diminuição no número de células na malha de cálculo (FIG. 24). Os resultados são apresentados na TAB 21.

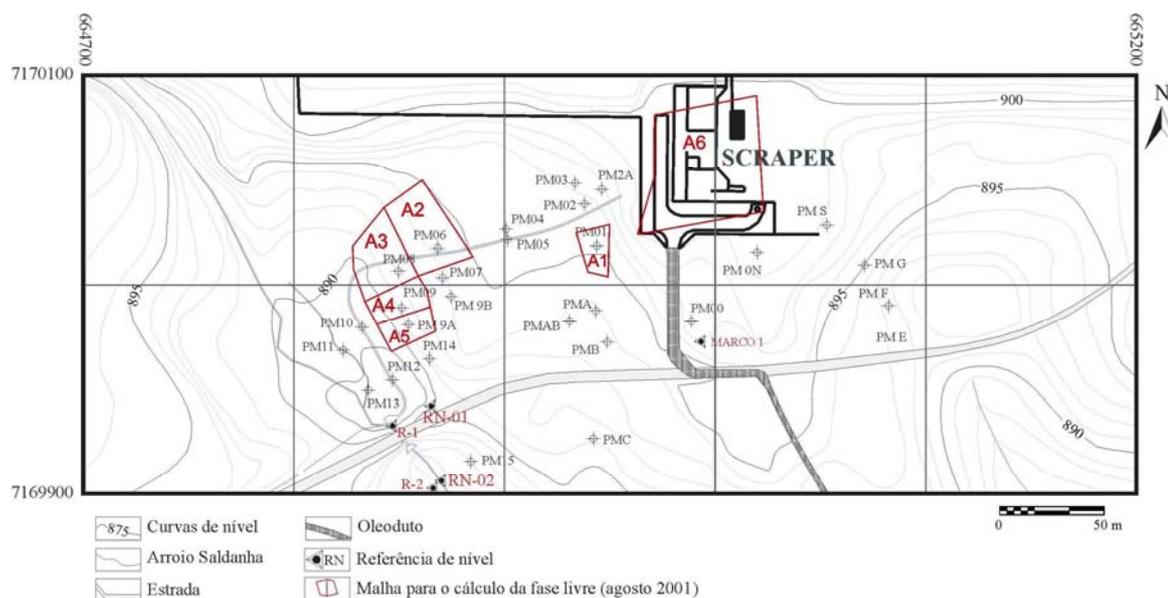


FIGURA 24- Malha utilizada no cálculo do volume de fase livre com dados de agosto de 2001

TABELA 21- Planilha de cálculo do volume de óleo livre com dados da campanha de agosto de 2001

Célula (i)	Área (i)	H produto Ho	Nível O/W Zow	Interp.	Vof(i)	A(i).Vof(i)
A1	275,86	0,01	893,83	1	5,736E-07	0,00016
A2	988,61	0,02	891,261	6	1,872E-05	0,01850
A3	789,4	0,015	889,515	8	7,925E-06	0,00626
A4	159,13	0,12	889,119	8 e 9	9,099E-04	0,14479
A5	565,44	0,23	889,723	9	1,206E-03	0,68199
A6	2912,16	0,15	895,58	1	0,001570165	4,57257
Total	5690,6					5,42427

Área (i): área da célula i

H produto: altura de óleo no poço de monitoramento

Nível O/W: nível da interface óleo água

Vof(i): volume de óleo por área na célula i

A(i).Vof(i): volume de óleo na célula i

4.2.5 Discussão dos resultados

O cálculo do volume de fase livre para a área foi realizado com dados de altura de fase livre da campanha de agosto de 2001. O volume de óleo encontrado na área foi de 5,42 m³. Na campanha anterior o volume de óleo calculado pelo mesmo método havia sido igual a 42,9 m³, antes da instalação do sistema de trincheiras para drenagem subterrânea.

O volume total de óleo em fase livre calculado com dados anteriores à construção do sistema drenagem (dados de outubro de 2000) foi de 42,92 m³ e com os dados de agosto de 2001 foi de 5,42 m³, o que representa uma redução de aproximadamente 87% no volume de fase livre, restando no local pouco mais de 12% do volume inicial, após 10 meses de operação do sistema.

Para efeitos comparativos o modelo do *Oil Pancake* foi aplicado aos dados da primeira campanha de amostragem. Considerando a mesma discretização da malha, a mesma altura de produto para as células e a saturação de óleo correspondente à saturação do solo tipo para cada célula, o valor encontrado foi de 881 m³. Este valor é muito maior (cerca de 20 vezes) que o valor encontrado com o método de Lenhard e Parker (1990) para a primeira campanha que chegou a 42,9 m³. O uso da metodologia *Oil Pancake* em casos semelhantes faria com que os projetos de recuperação fossem superestimados, gerando gastos desnecessários com a instalação e operação do sistema de recuperação.

O desempenho do sistema se mostrou satisfatório ao longo do primeiro ano de operação. Muito óleo foi recolhido nas trincheiras de drenagem de óleo, o controle do freático se mostrou muito eficiente. A considerável diminuição da fase livre no banhado 1 é a prova mais cabal da eficiência do sistema. Na última campanha apenas três poços de monitoramento apresentaram fase livre e o volume de fase livre calculado na segunda campanha representa 12% do volume da primeira campanha.

4.2.6 Conclusões

O cálculo do volume de fase livre com a metodologia proposta por Lenhard e Parker (1990) se mostrou muito satisfatório. A comparação dos volumes recuperados no projeto de drenagem da fase livre e recuperação da área assim como a comparação com o volume que se estima ainda estar no local mostraram que o a metodologia do *Oil Pancake* usada como comparativo superestimou muito o volume de fase livre.

O sistema de drenagem projetado para a área também se mostrou satisfatório. A execução do projeto apresentou um custo bastante abaixo da média das tecnologias comumente usadas com a mesma finalidade. Vale ressaltar, entretanto que a área do derrame é muito controlada, se encontra dentro da área de propriedade da empresa responsável pelo acidente e, portanto o fator tempo não foi o limitante que obrigasse uma ação mais rápida. Passado um ano da instalação do sistema, o volume de fase livre diminuiu mais de 87% o que permite a aplicação de técnicas para remediação do solo e da água superficial em função de contaminação residual.

CAPÍTULO 5: EVOLUÇÃO GERAL DA CONTAMINAÇÃO NO PONTO ZERO NOS DOIS PRIMEIROS ANOS E OS FOCOS DE CONTAMINAÇÃO PERSISTENTE NA ÁREA DO *SCRAPER* E DO BANHADO 1

5.1 EVOLUÇÃO GERAL DA CONTAMINAÇÃO NO PONTO ZERO NOS DOIS PRIMEIROS ANOS

Imediatamente após o acidente, foram instalados 88 poços de monitoramento da água subterrânea no Ponto Zero. Estes poços foram amostrados em 3 campanhas o que permitiu um acompanhamento global da evolução da área. Os parâmetros então analisados foram THP e BTEX. Os resultados são apresentados no ANEXO A. As comparações das campanhas sucessivas mostraram a tendência de diminuição das concentrações, como ilustrado na FIG. 25 para as áreas do *scraper* e Banhados 1, 2 e 3. No entanto, uma afirmativa desta natureza com tamanha quantidade de dados carece de comprovação estatística, a qual foi efetuada através de um teste de hipóteses que é apresentado a seguir.

O tratamento estatístico foi aplicado para as análises de THP da água subterrânea, referentes aos monitoramentos de outubro de 2000, agosto de 2001 e abril de 2002. O mesmo não foi possível fazer com as análises de BTEX visto que a grande maioria dos resultados foram concentrações abaixo dos limites de detecção do método.

A abordagem confirmatória para a análise dos dados foi efetuada através de testes de hipóteses comparando estatísticas correspondentes a duas amostras de dados numéricos, extraídas de duas populações (concentrações de duas amostras de um mesmo poço, analisadas em duas campanhas de monitoramento). Para tanto, utilizou-se, numa primeira análise, os dados referentes às campanhas de outubro de 2000 e agosto de 2001, e numa segunda análise, os dados referentes às campanhas de agosto de 2001 e abril de 2002. Três testes foram efetuados: um para toda a área do Ponto Zero; outro para as áreas do *scraper* e Banhados 1, 2 e 3; e um terceiro para o Banhado 4.

As hipóteses são escritas em relação às populações, tendo em vista o interesse do processo como um todo, mesmo que as informações estejam disponíveis a partir das amostras. Desta forma, testa-se uma hipótese nula (H_0) para confirmar uma hipótese alternativa (H_1) que tenha uma probabilidade bem mais elevada de ser verdadeira (Levine *et al.*, 2005).

As hipóteses basearam-se na consideração de que existe uma redução nas concentrações de contaminantes de uma primeira campanha em relação à campanha subsequente. A hipótese nula (H_0) corresponde ao caso de não haver nenhuma diferença, ou seja, indica que as concentrações de contaminantes das duas campanhas não variaram significativamente. A hipótese alternativa (H_1) corresponde à existência de uma variação significativa, no sentido de diminuir as concentrações de contaminantes da primeira para a segunda campanha de monitoramento.

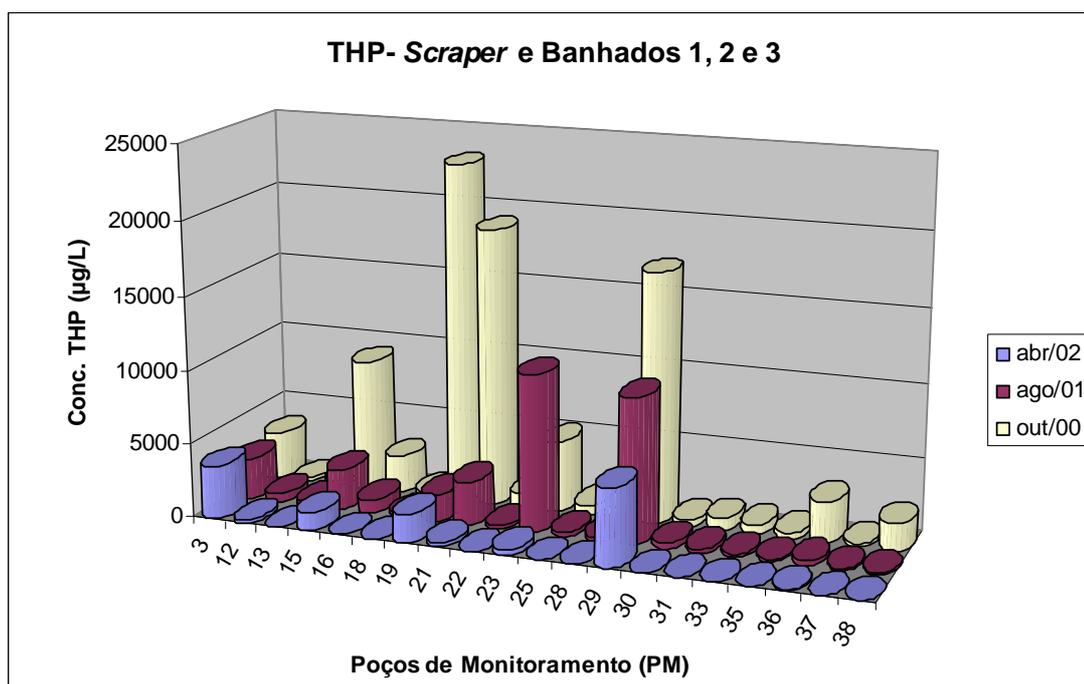


FIGURA 25- Histograma das concentrações de THP ($\mu\text{g/L}$) no *scrapper* e nos Banhados 1, 2 e 3 obtidas nos monitoramentos de outubro/2000, agosto/2001, abril/2002.

Para um determinado par de campanhas, os poços que apresentaram óleo em fase livre em qualquer uma delas foram excluídos do teste, bem como aqueles que apresentavam resultados somente para uma das duas campanhas.

A comparação dos dados foi feita através do Teste da Soma de Classificações de Wilcoxon para encontrar diferenças entre medianas de duas populações. O teste é um procedimento não paramétrico que não depende da premissa da normalidade para as duas populações. Foi utilizado o teste unicaudal considerando que a mediana de uma população é maior do que a outra, da seguinte forma:

$$H_0: M_1 \leq M_2$$

$$H_1: M_1 > M_2$$

onde: M_1 = mediana da População 1 (mediana de uma campanha)

M_2 = mediana da População 2 (mediana da campanha subsequente)

O teste consiste em substituir as observações das duas amostras de tamanhos n_1 e n_2 por classificações estipuladas na ordem crescente das amostras das duas populações. No caso de haver repetição de diversos valores, é utilizada a média entre as classificações que teriam sido atribuídas a cada valor, caso não tivessem se repetido (Ott, 1977).

A estatística do teste T_1 corresponde ao teste de soma de classificações de Wilcoxon e é distribuída de maneira aproximadamente normal para grandes amostras (n_1 e $n_2 > 10$), utilizando-se a média aritmética (μ_{T_1}), igual a:

$$\mu_{T_1} = \frac{n_1(n+1)}{2}$$

e o desvio-padrão (σ_{T_1}) de T_1 :

$$\sigma_{T_1} = \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n+1)}{12}}$$

Nas quais:

n_1 e n_2 = quantidade de amostras das populações 1 e 2, respectivamente

$n = n_1 + n_2$

De onde se define a estatística do teste Z que segue aproximadamente uma distribuição normal padronizada:

$$Z = \frac{T_1 - \mu_{T_1}}{\sigma_{T_1}}$$

Esta estatística é comparada com o Z crítico, obtido de tabela da distribuição Z para o nível de significância que se deseja obter. Neste caso, utilizou-se Z crítico superior (1,645)

para o nível de significância (α) de 0,05, assumindo um intervalo de confiança de 95% e considerando esse valor para a cauda superior.

Para testes unicaudais que possuam a hipótese alternativa $H_1: M_1 > M_2$, a regra de decisão é rejeitar a hipótese nula, se o valor observado de T_1 for igual ou exceder o valor crítico superior (Z crítico).

Os testes de hipóteses foram efetuados através do *Software* de estatística PHStat 2 (Levine *et al.*, 2005) e os resultados podem ser observados nas TAB. 22, 23, 24, 25, 26 e 27.

Os testes contam ainda com a verificação do valor- p , que é o nível observado de significância, ou seja, representa o menor nível a partir do qual, H_0 pode ser rejeitada para um determinado conjunto de dados. Desta forma, somente se o valor- p for menor que α , a hipótese nula pode ser rejeitada.

Observa-se que, em todas as áreas e nos diferentes pares de campanhas, o Z crítico superior = 1,645 é menor que o Z calculado, portanto H_0 que correspondia à não variação das concentrações foi rejeitada, aceitando-se conseqüentemente H_1 . O valor- p também é inferior a α para todos os testes reforçando a rejeição da hipótese nula.

Conclui-se que para um intervalo de confiança de 95%, há uma significativa redução das concentrações de contaminantes de uma campanha para outra no decorrer do tempo. Mesmo para um intervalo de confiança de 99% ($\alpha = 0,01$), onde Z crítico é igual a 2,33, é possível confirmar H_1 , já que esse valor é inferior ao Z calculado para os testes realizados e o valor- p , inferior a α .

Embora uma redução geral das concentrações dos hidrocarbonetos se comprove estatisticamente nas campanhas de outubro de 2000, agosto de 2001 e abril de 2002 para a área como um todo, sugerindo a eficácia das técnicas implementadas, não se deve desconsiderar as análises individualmente, sendo necessário atentar para o fato de que há poços onde as concentrações aumentam de uma campanha para outra.

TABELA 22- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Ponto Zero nas campanhas de monitoramento de outubro/00 e agosto/01.

Ponto Zero- Out/00_Ago/01	
Data	
Level of Significance	0.05
Population 1 Sample	
Sample Size	58
Sum of Ranks	4200
Population 2 Sample	
Sample Size	58
Sum of Ranks	2586
Intermediate Calculations	
Total Sample Size n	116
T1 Test Statistic	4200
T1 Mean	3393
Standard Error of T1	181.104942
Z Test Statistic	4.455980004
Upper-Tail Test	
Upper Critical Value	1.644853627
p-value	4.17554E-06
Reject the null hypothesis	

TABELA 23- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Ponto Zero nas campanhas de monitoramento de agosto/01 e abril/02.

Ponto Zero- Ago/01-Abr/02	
Data	
Level of Significance	0.05
Population 1 Sample	
Sample Size	53
Sum of Ranks	3549.5
Population 2 Sample	
Sample Size	53
Sum of Ranks	2121.5
Intermediate Calculations	
Total Sample Size n	106
T1 Test Statistic	3549.5
T1 Mean	2835.5
Standard Error of T1	158.262177
Z Test Statistic	4.511501191
Upper-Tail Test	
Upper Critical Value	1.644853627
p-value	3.21852E-06
Reject the null hypothesis	

TABELA 24- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Scraper e Banhados 1, 2 e 3 nas campanhas de monitoramento de outubro/00 e agosto/01.

Scraper B123 - Out/00_Ago/01	
Data	
Level of Significance	0.05
Population 1 Sample	
Sample Size	26
Sum of Ranks	824
Population 2 Sample	
Sample Size	26
Sum of Ranks	554
Intermediate Calculations	
Total Sample Size n	52
T1 Test Statistic	824
T1 Mean	689
Standard Error of T1	54.64125426
Z Test Statistic	2.470660709
Upper-Tail Test	
Upper Critical Value	1.644853627
p-value	0.006743185
Reject the null hypothesis	

TABELA 25- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Scraper e Banhados 1, 2 e 3 nas campanhas de monitoramento de agosto/01 e abril /02.

Scraper B123 - Ago/01-Abr/02	
Data	
Level of Significance	0.05
Population 1 Sample	
Sample Size	28
Sum of Ranks	948
Population 2 Sample	
Sample Size	28
Sum of Ranks	648
Intermediate Calculations	
Total Sample Size n	56
T1 Test Statistic	948
T1 Mean	798
Standard Error of T1	61.02458521
Z Test Statistic	2.45802572
Upper-Tail Test	
Upper Critical Value	1.644853627
p-value	0.006985158
Reject the null hypothesis	

TABELA 26- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Banhado 4 nas campanhas de monitoramento de outubro/00 e agosto/01.

Banhado 4 Out/00-Ago/01	
Data	
Level of Significance	0.05
Population 1 Sample	
Sample Size	32
Sum of Ranks	1354
Population 2 Sample	
Sample Size	32
Sum of Ranks	726
Intermediate Calculations	
Total Sample Size n	64
T1 Test Statistic	1354
T1 Mean	1040
Standard Error of T1	74.4759469
Z Test Statistic	4.216126321
Upper-Tail Test	
Upper Critical Value	1.644853627
p-value	1.24267E-05
Reject the null hypothesis	

TABELA 27- Resultado do Teste da Soma das Classificações de Wilcoxon para a área do Banhado 4 nas campanhas de monitoramento de agosto/01 e abril/02.

Banhado 4- Ago/01-Abr/02	
Data	
Level of Significance	0.05
Population 1 Sample	
Sample Size	25
Sum of Ranks	871
Population 2 Sample	
Sample Size	25
Sum of Ranks	404
Intermediate Calculations	
Total Sample Size n	50
T1 Test Statistic	871
T1 Mean	637.5
Standard Error of T1	51.53882032
Z Test Statistic	4.530565476
Upper-Tail Test	
Upper Critical Value	1.644853627
p-value	2.9413E-06
Reject the null hypothesis	

5.2 OS FOCOS DE CONTAMINAÇÃO PERSISTENTE NA ÁREA DO *SCRAPER* E DO BANHADO 1

5.2.1 Introdução

As áreas do *scraper* e do Banhado 1 foram selecionadas para o PMD devido à grande quantidade de óleo em fase livre observada nos monitoramentos anteriores. A amostragem da água subterrânea nessa área restringiu-se aos seguintes poços de monitoramento: PM 00, PM 02, PM 04, PM 07, PM 09 e PM C (FIG. 26).

Os pontos de amostragem de solo foram definidos no entorno dos poços citados, nas seguintes profundidades: uma amostra superficial (A) entre 0 e 20 cm; uma amostra intermediária (B) entre o nível d'água e a amostra de solo superficial, e uma amostra em profundidade (C), no nível do lençol freático. A TAB. 28 mostra as profundidades das amostras de solo (em relação à superfície) coletadas no entorno dos poços de monitoramento selecionados para o PMD. O solo no entorno dos PMS 09 e PM C estava sendo constantemente revolvido pela equipe da REPAR para acelerar sua recuperação.

TABELA 28: Profundidades das amostras de solo coletadas no *scraper* e Banhado 1.

	Profundidades das amostras (m)					
	PM 00	PM 02	PM 04	PM 07	PM 09	PM C
Amostras						
A	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
B	1,20	1,10	1,25	1,40	1,00	0,80
C	2,20	2,00	2,30	2,60	1,80	1,40

As campanhas de monitoramento foram realizadas no período de um ano, nos meses de março, julho e novembro de 2003 e abril de 2004. A alternância de períodos secos e chuvosos foi muito marcante nesse período. A primeira e a terceira campanhas foram feitas em períodos secos, a segunda e a quarta ocorrem em períodos chuvosos, extremamente chuvoso no caso da última campanha.

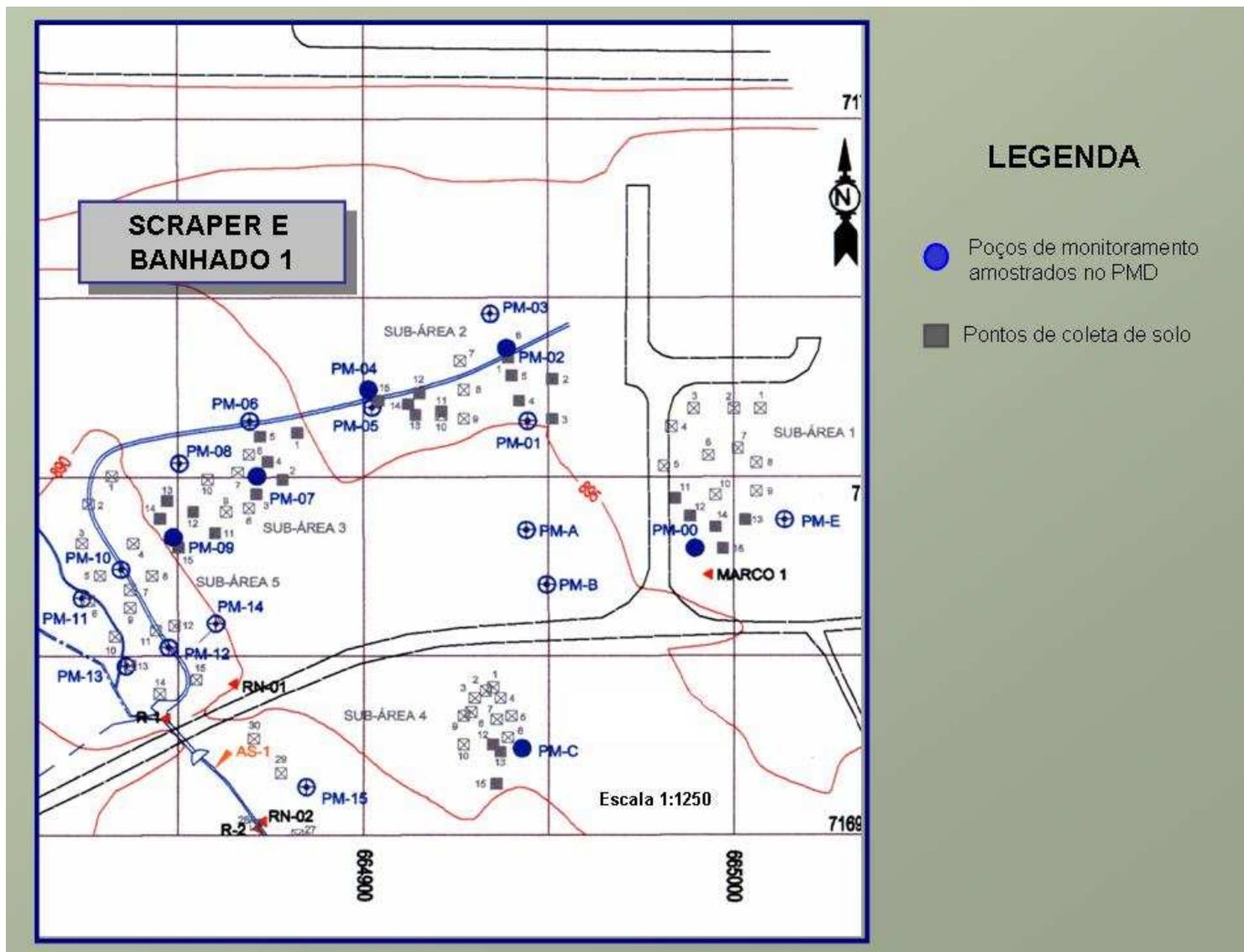


FIGURA 26: Poços de monitoramento da água subterrânea e pontos de coleta de solo selecionados para amostragem no PMD.

Para facilitar a apresentação dos resultados, em uma primeira abordagem de caráter mais geral, as análises químicas da água subterrânea e do solo são comparadas aos limites estabelecidos pela Lista Holandesa (QUADRO 1). Esta norma foi escolhida por ser a única a apresentar limites de referência para THP. A opção de usar os valores de intervenção (I), em detrimento dos valores de referência (S) e dos valores de alerta (T), baseou-se na consideração de que a área pertence à REPAR, de modo que o manejo do solo para qualquer atividade será efetuado com equipamentos de proteção individual evitando o contato dérmico e a água subterrânea não será utilizada para abastecimento. Observa-se que os valores oferecidos pela Lista Holandesa para poliaromáticos no solo são para a soma dos 10 HPAs que nela constam.

Os resultados foram classificados e representados em mapas (FIG. 27 a 30) com os seguintes critérios e cores. Os quadros de cor verde indicam valores abaixo do limite de intervenção da lista. Os quadros amarelos indicam concentrações até 5 vezes maiores que o valor de intervenção da Lista Holandesa. Os quadros em vermelho indicam concentrações superiores a 5 vezes este valor. Os quadros pretos indicam que o local não foi amostrado para análise química devido à presença de fase livre ou o composto não estava previsto no programa para aquele local. Em relação aos compostos BTEX, são indicados nos quadros qual(is) composto(s) ultrapassa(m) o valor de intervenção da Lista Holandesa, da seguinte forma: B para benzeno; T para tolueno; E para etilbenzeno; X para xileno. No caso dos HPAs, indica-se, além das cores, o número de compostos poliaromáticos que ultrapassam os valores estabelecidos.

Como a remoção do óleo em fase livre é um fato ainda recente na área do *scraper*, não seria de se esperar que a biodegradação natural já pudesse ocorrer de forma acentuada e com uma evolução passível de acompanhamento neste setor, no qual tal tipo de estudo seria ainda prejudicado pela influência das trincheiras. Mesmo assim, os parâmetros utilizados para avaliação da biodegradação foram medidos nas campanhas. Como esperado, nenhum padrão lógico foi encontrado nos resultados que não foram, por este motivo, incluídos nas tabelas de resultados analíticos.

Como Ponto Branco foi instalado um poço de monitoramento nas imediações do Clube Tindiquera, localizado a montante do Ponto Zero, cujas análises de água forneceram para os hidrocarbonetos valores sempre situados dentro dos limites de referência (S) pela norma holandesa.

QUADRO 1- Valores de referência da lista Holandesa extraídos de VROM (1994).

LISTA DE REFERÊNCIA HOLANDESA						
Valores STI: Matéria Orgânica: 10% Conteúdo de Argila: 25%	S = Valor de referência T = Valor de alerta I = Valor de intervenção					
	Solo (mg/Kg)			Água Subterrânea (µg/L)		
	S	T	I	S	T	I
Compostos Aromáticos						
Benzeno	0.05	0.53	1	0.2	15	30
Tolueno	0.05	65	130	0.2	500	1000
Etilbenzeno	0.05	25	50	0.2	75	150
Xileno	0.05	12.50	25	0.2	35	70
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos						
Naftaleno	-	-	-	0.1	35	70
Fenantreno	-	-	-	0.02	2.5	5
Antraceno	-	-	-	0.02	2.5	5
Fluoranteno	-	-	-	0.005	0.5	1
Benzo(a)antraceno	-	-	-	0.002	0.25	0.5
Criseno	-	-	-	0.002	0.026	0.05
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	0.001	0.026	0.05
Benzo(a)pireno	-	-	-	0.001	0.026	0.05
Benzo(ghi)pirileno	-	-	-	0.0002	0.025	0.05
Indeno(1,2,3)Pireno	-	-	-	0.0004	0.025	0.05
PAH (soma 10)	1	20.5	40	-	-	-
Compostos Remanescentes						
Total de Hidrocarbonetos de Petróleo (THP)	50	2525	5000	50	325	600

5.2.2 Apresentação dos dados e avaliação geral das campanhas de monitoramento com relação aos valores da Lista Holandesa.

As análises de THP na água deveriam ter sido efetuadas pelo método cromatográfico em todas as campanhas. Entretanto, nas duas primeiras campanhas, o laboratório contratado efetuou as análises pelo método gravimétrico. Uma vez detectado o problema, as análises nas duas últimas campanhas foram pelo método cromatográfico. Como o método gravimétrico superestima os resultados e os valores de referência são baseados em análises cromatográficas, optou-se por não apresentar aqui os resultados de THP na água para as duas primeiras campanhas.

5.2.2.1 Resultados de março de 2003

Nesta campanha (TAB.29,30; FIG.27) dois poços de monitoramento (PM-09 e PM-C) continuaram a apresentar óleo em fase livre com espessuras de 3 e 2,5 cm, respectivamente.

Dentre os BTEX, o benzeno apresentou a maior concentração no PM-07 (109,94 µg/L), acima do valor de intervenção (I) da lista. Observou-se ainda a ocorrência de naftaleno, fenantreno, fluoranteno e pireno. Os valores obtidos para esses HPAs estão enquadrados dentro dos valores de alerta (T) da norma holandesa, com exceção do fenantreno no PM 07 (23,7µg/L) que supera o valor de intervenção.

Todas as análises de solo apresentaram altas concentrações de THP. A maior concentração (61.480mg/Kg) provém da amostra superficial no entorno do PM C, no qual foi constatada a presença de óleo em fase livre. A camada superficial do entorno do PM 07 também apresentou altas concentrações (14.760mg/Kg). Observou-se que as concentrações de THP diminuíaam com a profundidade, exceto para o solo no entorno do PM 2, onde os maiores valores foram das amostras intermediárias. A contaminação elevada por BTEX também foi evidenciada, tanto em superfície quanto em profundidade, com as maiores concentrações provenientes de xilenos. As amostras no entorno do PMC também apresentaram as mais altas concentrações para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, 1329µg/Kg, 3421µg/Kg e 19.730µg/Kg. Fluoreno, fenantreno, antraceno e criseno foram encontradas nas amostras de solo. Junto ao PM-C e PM-02,

ocorrem altas concentrações de benzo(a)pireno (7,78 e 19,64 $\mu\text{g/Kg}$), cuja ausência total é sugerida pela norma holandesa.

TABELA 29- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de **março de 2003**.

	ANÁLISES (ÁGUA SUBTERRÂNEA)				
	LD	PM 00	PM 02	PM 04	PM 07
BTEX (µg/L)					
Benzeno	2,00	< LD	26,69	xxxxxxx	109,94
Tolueno	2,50	3,83	< LD	xxxxxxx	3,39
Etilbenzeno	2,00	< LD	< LD	xxxxxxx	5,38
Xilenos	2,00	< LD	11,67	xxxxxxx	52,50
HPAs (µg/L)					
Naftaleno	0,01	1,19	2,52	xxxxxxx	< LD
Acenaftileno	0,01	< LD	1,94	xxxxxxx	< LD
Acenafteno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Fluoreno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Fenantreno	0,01	2,54	4,33	xxxxxxx	23,71
Antraceno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	2,26
Fluoranteno	0,01	0,69	0,58	xxxxxxx	1,06
Pireno	0,01	1,02	0,91	xxxxxxx	1,62
Benzo(a)antraceno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Criseno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Benzo(b)fluoranteno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Benzo(k)fluoranteno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Benzo(a)pireno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Dibenzo(a,h)antraceno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Benzo(ghi)perileno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD
Indeno(1,2,3-cd) pireno	0,01	< LD	< LD	xxxxxxx	< LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 30- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **março de 2003** e profundidades de coleta.

PROF.(m)	ANÁLISES (SOLO)									
	LD	PM 00 A	PM 00 B	PM 00 C	PM 02 A	PM 02 B	PM 02 C	PM 04 A	PM 04 B	PM 04 C
		0,20	1,20	2,20	0,20	1,10	2,00	0,20	1,25	2,30
THP (mg/kg)		357,5	270,2	155,9	718,8	6.807,9	819,4	4.387,9	4.197,1	1.694,8
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	10,00	690,0532	< LD	< LD	< LD	53,45	510,68	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Tolueno	12,50	380,636	< LD	< LD	< LD	27,35	309,99	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Etilbenzeno	10,00	< LD	< LD	< LD	< LD	6,48	333,06	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Xilenos	10,00	< LD	< LD	< LD	< LD	660,68	3062,05	XXXXX	XXXXX	XXXXX
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Acenaftileno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Acenafteno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fluoreno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	232,11	10,66	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fenantreno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	376,60	66,63	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	101,59	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	61,79	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	59,78	8,53	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(a)antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Criseno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	97,00	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(b)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(k)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(a)pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	19,64	4,59	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(ghi)perileno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 30 (continuação)- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **março de 2003** e profundidades de coleta.

	ANÁLISES (SOLO)									
	LD	PM 07 A	PM 07 B	PM 07 C	PM 09 A	PM 09 B	PM 09 C	PM C A	PM C B	PM C C
PROF.(m)		0,20	1,40	2,60	0,20	1,00	1,80	0,20	0,80	1,40
THP (mg/kg)		14.756,4	1.223,9	2.397,1	8.276,6	1.838,5	961,8	61.471,9	12.786,9	3.520
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	10,00	351,49	18,95	546,80	XXXXX	XXXXX	XXXXX	1329,41	240,08	529,48
Tolueno	12,50	< LD	< LD	209,54	XXXXX	XXXXX	XXXXX	3420,91	647,24	482,29
Etilbenzeno	10,00	596,88	83,90	274,45	XXXXX	XXXXX	XXXXX	61,01	82,05	383,18
Xilenos	10,00	7702,95	628,79	917,31	XXXXX	XXXXX	XXXXX	19730,73	2029,70	5177,97
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Acenaftileno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Acenafteno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Fluoreno	0,50	341,23	30,44	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	1227,99	326,78	219,44
Fenantreno	0,50	623,84	96,17	73,27	XXXXX	XXXXX	XXXXX	1515,43	351,67	380,77
Antraceno	0,50	143,06	22,91	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	711,10	98,10	97,47
Fluoranteno	0,50	< LD	48,91	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Pireno	0,50	< LD	31,10	26,45	XXXXX	XXXXX	XXXXX	580,32	103,12	85,93
Benzo(a)antraceno	0,50	< LD	18,33	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Criseno	0,50	101,71	47,94	108,62	XXXXX	XXXXX	XXXXX	853,33	56,57	175,22
Benzo(b)fluoranteno	0,50	< LD	27,84	277,55	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Benzo(k)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Benzo(a)pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	7,78	< LD
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Benzo(ghi)perileno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	< LD	< LD	31,51	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

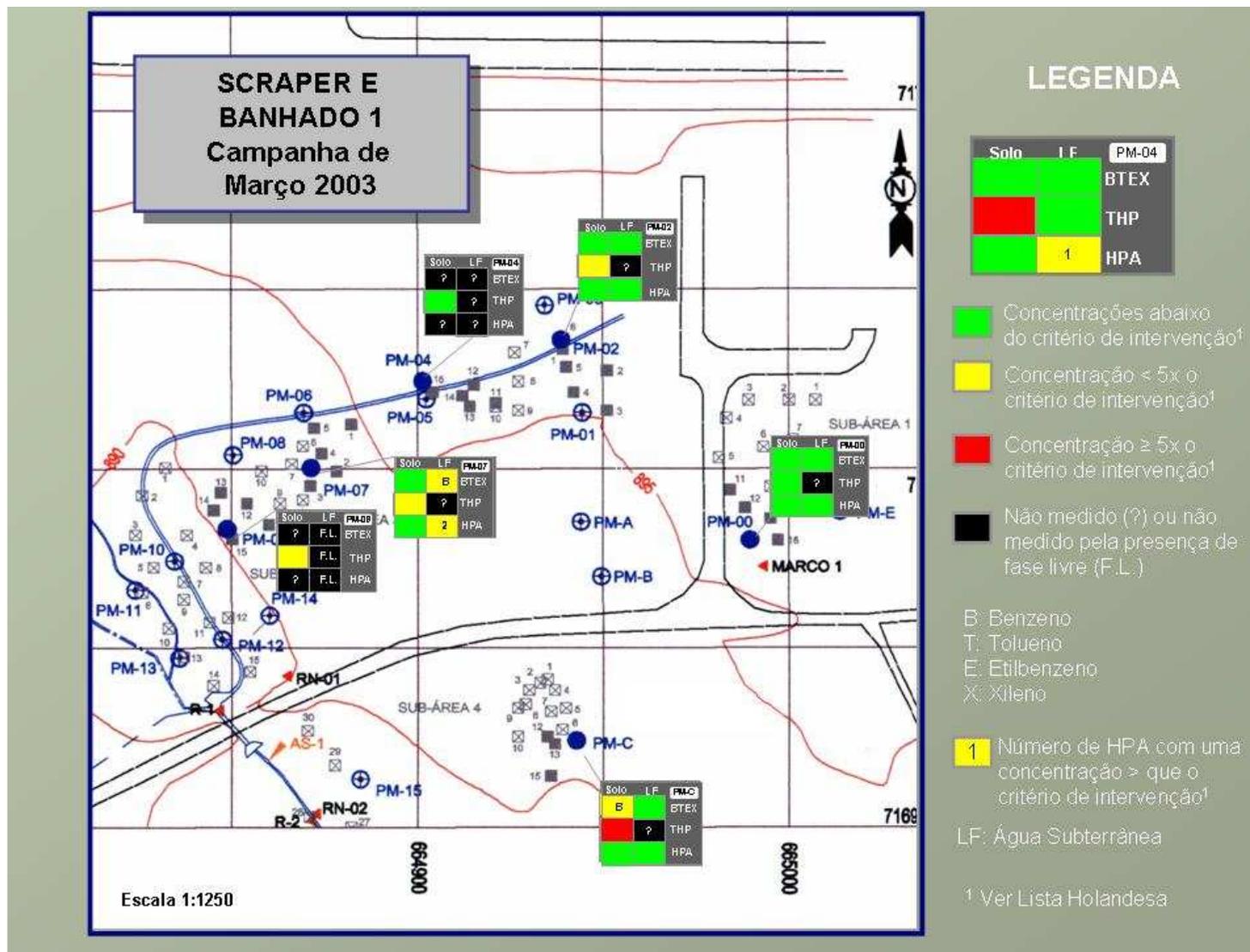


FIGURA 27- Comparação das análises químicas de março de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

5.2.2.2 Resultados de julho de 2003

Nesta campanha (TAB. 31 e 32, FIG. 28), constatou-se novamente a presença de óleo em fase livre nos poços PM 9 e PM C, com espessuras de 3 e 1 cm, respectivamente.

As concentrações de BTEX na água subterrânea mostraram-se bem mais altas nessa campanha. Os valores encontrados no PM 7 chamam a atenção, por estarem muito acima dos valores de intervenção como é o caso do benzeno, cuja referência é de 30 µg/L e apresentou, neste poço, concentração de 26.026 µg/L. A ocorrência de fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benzo(a)pireno foi observada nessa área, onde as concentrações de fenantreno e fluoranteno ultrapassaram os limites de intervenção (5 e 1 µg/L, respectivamente) nos PM 0, PM 2 e PM 7. Em relação à campanha anterior, as concentrações de naftaleno e pireno diminuíram.

As análises de THP no solo demonstraram concentrações acima do limite (5.000 mg/kg) somente para as amostras superficiais do entorno dos PM 4 e PM 9 (72.541 mg/kg e 27.479 mg/kg, respectivamente). Entretanto, nestes mesmos locais, nas amostras mais profundas, as concentrações diminuem bruscamente para valores semelhantes aos dos outros pontos, em torno de 2.000 mg/kg. Os valores de BTEX aumentaram de maneira geral em relação à campanha anterior e, na maioria dos locais, nota-se que o aumento das concentrações ocorre com a profundidade. As amostras PM7 B, PM7 C e PMC C ultrapassam os valores de intervenção em cerca de 5 vezes em relação ao benzeno (referência: 1 mg/Kg) e 2 vezes em relação aos xilenos (referência: 25 mg/Kg). Concentrações de fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno foram detectadas nessa campanha, porém a soma dos HPAs não ultrapassou o valor de intervenção (40mg/kg) em nenhuma amostra.

TABELA 31- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de **julho de 2003**.

	ANÁLISES (ÁGUA SUBTERRÂNEA)				
	LD	PM 00	PM 02	PM 04	PM 07
BTEX (µg/L)					
Benzeno	2,00	16,41	1106,08	xxxxxxx	26026,39
Tolueno	2,50	162,93	78,16	xxxxxxx	520,32
Etilbenzeno	2,00	<LD	<LD	xxxxxxx	1214,75
Xilenos	2,00	33,47	147,73	xxxxxxx	17809,14
HPAs (µg/L)					
Naftaleno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Acenaftileno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Acenafteno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Fluoreno	0,01	4,31	5,82	xxxxxxx	2,83
Fenantreno	0,01	28,13	20,88	xxxxxxx	23,36
Antraceno	0,01	1,44	1,11	xxxxxxx	1,55
Fluoranteno	0,01	1,42	0,85	xxxxxxx	1,45
Pireno	0,01	0,74	0,47	xxxxxxx	0,83
Benzo(a)antraceno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Criseno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Benzo(b)fluoranteno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Benzo(k)fluoranteno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Benzo(a)pireno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	3,23
Dibenzo(a,h)antraceno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Benzo(ghi)perileno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 32- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **julho de 2003** e profundidades de coleta.

PROFUNDIDADE (m)	ANÁLISES (SOLO)									
	LD	PM 00 A	PM 00 B	PM 00 C	PM 02 A	PM 02 B	PM 02 C	PM 04 A	PM 04 B	PM 04 C
		0,20	1,20	2,20	0,20	1,10	2,00	0,20	1,25	2,30
THP (mg/kg)		102,1	185,6	87,5	346,9	959,7	1318,9	72540,6	2214,5	1164,6
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	10,00	161,48	115,52	111,08	144,81	248,48	1119,26	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Tolueno	12,50	154,82	151,85	183,44	127,77	113,52	264,23	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Etilbenzeno	10,00	29,96	<LD	66,92	57,85	268,03	1601,79	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Xilenos	10,00	63,56	<LD	74,08	84,80	2222,80	9770,99	XXXXX	XXXXX	XXXXX
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Acenaftileno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Acenafteno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fluoreno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	77,85	72,26	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fenantreno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	299,23	277,75	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(a)antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	97,75	90,73	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Criseno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(b)fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(k)fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(a)pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(ghi)perileno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 32 (continuação)- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **julho de 2003** e profundidades do solo.

PROFUNDIDADE (m)	ANÁLISES (SOLO)									
	LD	PM 07 A	PM 07 B	PM 07 C	PM 09 A	PM 09 B	PM 09 C	PM C A	PM C B	PM C C
		0,20	1,40	2,60	0,20	1,00	1,80	0,20	0,80	1,40
THP (mg/kg)		5395,5	2098,6	2713,5	27479,0	3794,2	3677,1	2311,2	2923,7	2297,3
BTEX (µg/kg)					XXXXX	XXXXX	XXXXX			
Benzeno	10,00	642,69	4933,59	5194,32	XXXXX	XXXXX	XXXXX	134,11	570,53	5716,53
Tolueno	12,50	281,48	680,17	793,00	XXXXX	XXXXX	XXXXX	122,86	686,62	4904,02
Etilbenzeno	10,00	959,79	7128,16	5338,95	XXXXX	XXXXX	XXXXX	69,07	204,58	3488,32
Xilenos	10,00	14263,21	43090,70	50519,55	XXXXX	XXXXX	XXXXX	1361,84	7598,29	55864,69
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Acenaftileno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Acenafteno	0,50	1783,71	122,05	153,79	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Fluoreno	0,50	2309,71	478,43	471,63	XXXXX	XXXXX	XXXXX	115,93	72,64	78,21
Fenantreno	0,50	<LD	<LD	126,81	XXXXX	XXXXX	XXXXX	328,05	340,25	371,22
Antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Fluoranteno	0,50	1312,41	271,20	205,13	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Pireno	0,50	1160,73	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	332,43	386,55	266,40
Benzo(a)antraceno	0,50	<LD	180,10	130,92	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Criseno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	222,90	262,84	148,55
Benzo(b)fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Benzo(a)pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Benzo(ghi)perileno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	<LD	<LD	<LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

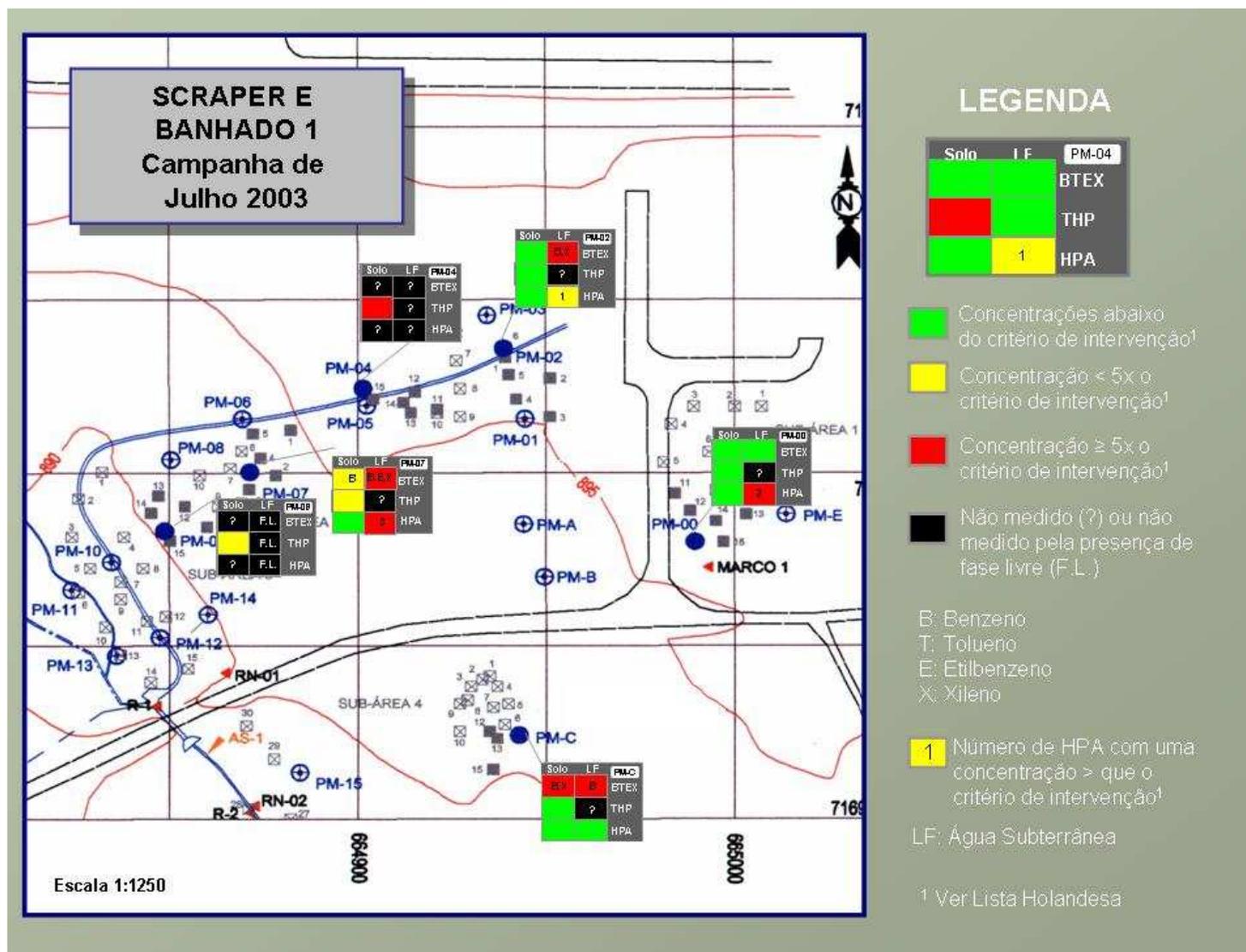


FIGURA 28- Comparação das análises químicas de julho de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

5.2.2.3 Resultados de novembro de 2003

Nesta campanha (TAB. 33 E 34, FIG. 29), a presença de óleo em fase livre permaneceu no PM-09, ainda que com espessura inferior a 1 cm.

As concentrações de THP na água subterrânea situam-se abaixo dos limites de intervenção, porém superiores ao valor do Ponto Branco. Já as concentrações de BTEX e HPAs, na maioria dos poços analisados, foram maiores do que cinco vezes o critério de intervenção, sendo o benzeno e o xileno, os compostos mais frequentes. Entre os HPAs, o benzo(a)pireno foi o único desses compostos que ultrapassou o limite da norma holandesa em todos os poços analisados.

As análises mostraram contaminação no solo tanto para THP quanto por BTEX. Em 3 locais amostrados (PM7-A, PM 9-B e PMC-B) as concentrações ultrapassam o limite de intervenção. Para os PM9 e PMC observa-se que essas concentrações foram obtidas em amostras coletadas em camadas intermediárias, entre 0,80 e 1,40 m de profundidade enquanto que no PM 7, a camada superficial mostrou-se bastante contaminada. Dos quatro locais analisados para BTEX, três (PM-2, PM-7 e PM-C) apresentaram concentrações até cinco vezes os valores de intervenção para benzeno e xileno.

A comparação das três campanhas de monitoramento indica um aumento das concentrações de contaminantes no solo na campanha de julho e uma relativa diminuição na campanha de novembro, voltando, de certa forma, às condições observadas na campanha de março de 2003, quando as condições climáticas foram bastante semelhantes em relação à precipitação e temperatura.

TABELA 33- Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de **novembro de 2003**.

	ANÁLISES (ÁGUA SUBTERRÂNEA)					
	LD	PM 00	PM 02	PM 04	PM 07	PM C
THP (µg/L)	2,00	149,71	3,13	49,72	12,55	148,13
BTEX (µg/L)						
Benzeno	0,1	< LD	338,71	XXXXXX	1488,03	12851,35
Tolueno	0,1	1,75	0,39	XXXXXX	16,56	1,14
Etilbenzeno	0,1	< LD	0,62	XXXXXX	63,80	< LD
Xilenos	0,1	< LD	2,18	XXXXXX	1968,48	25,55
HPAs (µg/L)						
Naftaleno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Acenaftileno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Acenafteno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Fluoreno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Fenantreno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	1,92	3,91
Antraceno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Fluoranteno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	0,95
Pireno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	1,36	1,89
Benzo(a)antraceno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Criseno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Benzo(b)fluoranteno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Benzo(k)fluoranteno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Benzo(a)pireno	0,01	2,73	3,60	XXXXXX	5,16	0,38
Dibenzo(a,h)antraceno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Benzo(ghi)perileno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD
Indeno(1,2,3-cd) pireno	0,01	< LD	< LD	XXXXXX	< LD	< LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 34- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **novembro de 2003** e profundidades de coleta.

PROFUNDIDADE (m)	PONTOS AMOSTRADOS (SOLO)									
	LD	PM 00 A	PM 00 B	PM 00 C	PM 02 A	PM 02 B	PM 02 C	PM 04 A	PM 04 B	PM 04 C
		0,20	1,20	2,20	0,20	1,10	2,00	0,20	1,25	2,30
THP (mg/kg)		250	160	130	2120	2570	380	570	950	650
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	5,00	198,52	< LD	< LD	< LD	1642,86	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Tolueno	5,00	217,01	< LD	< LD	17,26	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Etilbenzeno	5,00	41,81	35,80	< LD	< LD	1409,70	48,18	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Xilenos	5,00	315,95	689,65	< LD	< LD	23698,03	180,17	XXXXX	XXXXX	XXXXX
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Acenaftileno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Acenafteno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Fluoreno	0,50	< LD	< LD	< LD	3,85	558,79	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Fenantreno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	2452,09	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Antraceno	0,50	< LD	57,44	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Fluoranteno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Pireno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Benzo(a)antraceno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Criseno	0,50	< LD	< LD	< LD	< LD	3758,82	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(b)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	47,46	0,00	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Benzo(k)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Benzo(a)pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	83,87	3929,75	49,90	XXXXX	XXXXX	XXXXX
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Benzo(ghi)perileno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX				

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 34 (continuação)- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **novembro de 2003** e profundidades de coleta.

PROFUNDIDADE (m)	PONTOS AMOSTRADOS (SOLO)									
	LD	PM 07 A	PM 07 B	PM 07 C	PM 09 A	PM 09 B	PM 09 C	PM C A	PM C B	PM C C
		0,20	1,40	2,60	0,20	1,00	1,80	0,20	0,80	1,40
THP (mg/kg)		8360	1110	2510	1940	5450	XXXXX	2320	6330	2840
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	5,00	< LD	3030,02	174,43	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	744,33	166,63
Tolueno	5,00	31,07	< LD	226,24	XXXXX	XXXXX	XXXXX	253,32	54,03	105,02
Etilbenzeno	5,00	< LD	1252,03	4640,47	XXXXX	XXXXX	XXXXX	96,37	1245,62	366,08
Xilenos	5,00	58,60	6778,36	24950,69	XXXXX	XXXXX	XXXXX	4224,36	63922,55	7553,04
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Acenaftileno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Acenafteno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Fluoreno	0,50	< LD	< LD	423,73	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	1200,07	218,91
Fenantreno	0,50	235,95	271,22	721,68	XXXXX	XXXXX	XXXXX	291,33	1689,41	865,91
Antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	1521,03	< LD	667,72
Benzo(a)antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Criseno	0,50	< LD	242,00	241,28	XXXXX	XXXXX	XXXXX	2265,89	503,31	2271,81
Benzo(b)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Benzo(k)fluoranteno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Benzo(a)pireno	0,50	470,46	276,77	251,43	XXXXX	XXXXX	XXXXX	1648,53	482,67	1650,50
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Benzo(ghi)perileno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	< LD	< LD	< LD	XXXXX	XXXXX	XXXXX	< LD	< LD	< LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

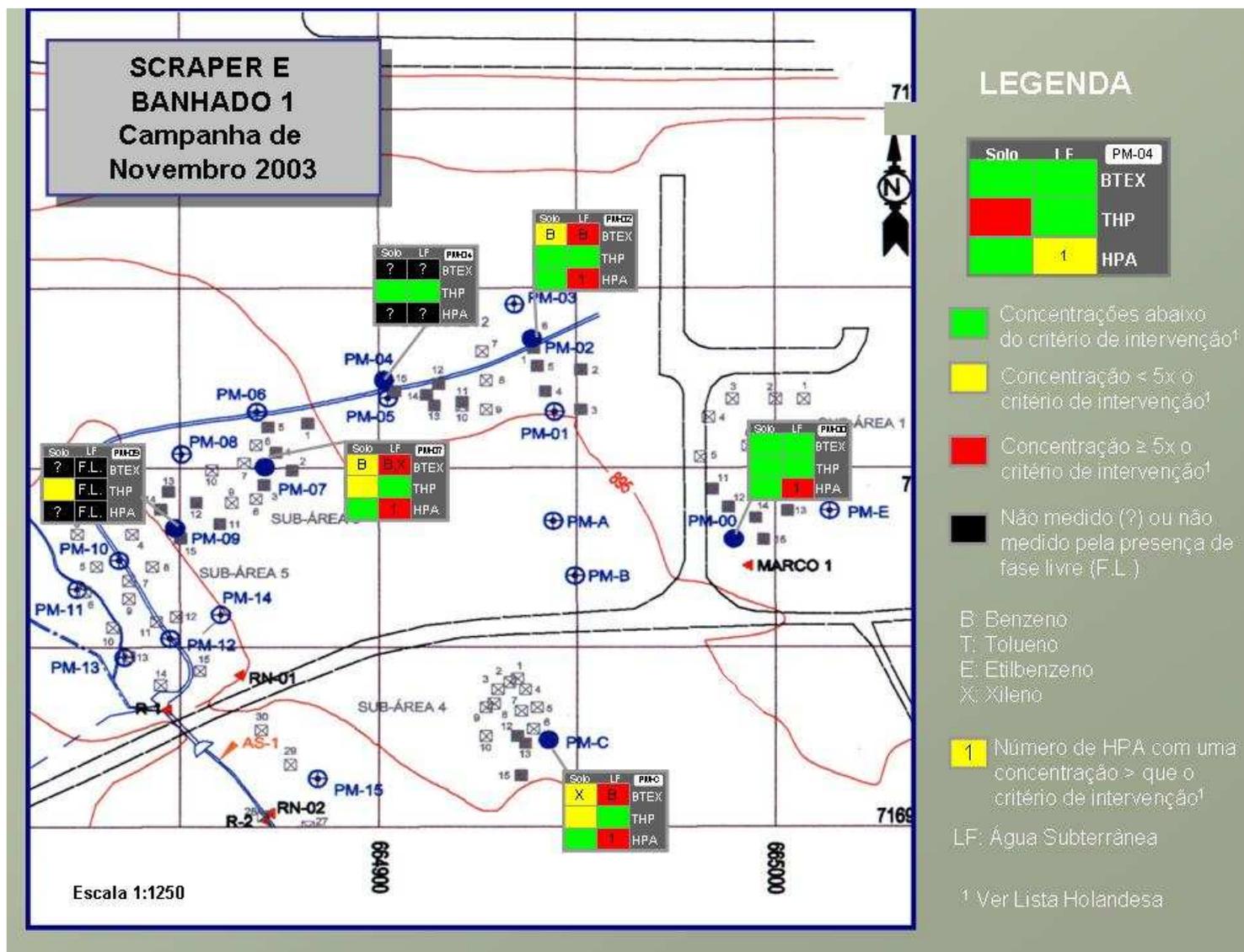


FIGURA 29- Comparação das análises químicas de novembro de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

5.2.2.4 Resultados de abril de 2004

O PM 09 ainda apresentava óleo em fase livre com uma espessura medida (2,5 cm), superior àquela medida na campanha anterior (1 cm).

As concentrações de THP na água subterrânea (TAB. 35) permaneceram abaixo do limite de intervenção, mas aumentaram de forma muito significativa em relação à campanha anterior, especialmente no PM-02, PM-04 e PM-07 onde os valores aumentaram em um dígito.

Na maioria dos poços analisados, as concentrações de BTEX e HPAs foram superiores a cinco vezes o critério de intervenção, com as concentrações de benzeno e xileno destacando-se muito em relação às anteriores (FIG.30). Quanto aos HPAs, o fluoranteno, o fenantreno, e o benzo(a)pireno ultrapassaram o limite de intervenção, sendo esses dois últimos, com concentrações bem elevadas. Em relação à campanha anterior, ocorreu um aumento geral nas concentrações e no número de contaminantes na água subterrânea.

As concentrações no solo estavam acima dos limites da Lista Holandesa (TAB.36 e FIG 30). Com exceção do PM-00, as concentrações de THP ultrapassam este valor em todos os outros locais. Em geral, as amostras mais superficiais foram as que apresentaram concentrações mais altas. No entorno do PM 9 as concentrações dos três níveis foram superiores ao limite atingindo 52.540 mg/kg na camada superficial. No entanto, cabe lembrar que, até então, este local apresentava óleo em fase livre na água subterrânea. Dos quatro locais analisados para BTEX, três apresentam concentrações até cinco vezes os valores de intervenção, especialmente para benzeno. Não ocorrem valores de HPAs acima do limite, embora tenham sido detectados.

TABELA 35: Concentrações de THP, BTEX e HPAs na água subterrânea obtidas na campanha de **abril de 2004**.

	ANÁLISES (ÁGUA SUBTERRÂNEA)					
	LD	PM 00	PM 02	PM 04	PM 07	PM C
THP (µg/L)	2,00	245,9	298,09	327,04	422,35	353,34
BTEX (µg/L)						
Benzeno	0,10	3,85	75,36	xxxxxxx	2747,68	1492,4
Tolueno	0,10	0,26	3,4	xxxxxxx	18,69	<LD
Etilbenzeno	0,10	0,11	1,65	xxxxxxx	196,53	28,98
Xilenos	0,10	0,28	30,14	xxxxxxx	2898,86	321,62
HPAs (µg/L)						
Naftaleno	0,01	<LD	0,82	xxxxxxx	<LD	<LD
Acenaftileno	0,01	<LD	0,02	xxxxxxx	<LD	<LD
Acenafteno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Fluoreno	0,01	1,58	0,38	xxxxxxx	3,11	3,06
Fenantreno	0,01	49,03	3,76	xxxxxxx	42,08	64,93
Antraceno	0,01	0,39	0,03	xxxxxxx	<LD	<LD
Fluoranteno	0,01	1,67	0,10	xxxxxxx	1,52	1,56
Pireno	0,01	1,64	0,08	xxxxxxx	1,23	1,14
Benzo(a)antraceno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Criseno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Benzo(b)fluoranteno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranteno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Benzo(a)pireno	0,01	1,00	0,05	xxxxxxx	0,68	3,62
Dibenzo(a,h)antraceno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Benzo(ghi)perileno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,01	<LD	<LD	xxxxxxx	<LD	<LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 36- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidas na campanha de **abril de 2004** e profundidades de coleta.

	PONTOS AMOSTRADOS (SOLO)									
	LD	PM 00 A	PM 00 B	PM 00 C	PM 02 A	PM 02 B	PM 02 C	PM 04 A	PM 04 B	PM 04 C
PROFUNDIDADE (m)		0,20	1,20	2,20	0,20	1,10	2,00	0,20	1,25	2,30
THP (mg/kg)		470	230	180	6050	1350	1510	9080	2480	1180
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	5,00	<LD	<LD	108,24	249,63	1464,04	34470,35	XXX	XXX	XXX
Tolueno	5,00	15,67	11,47	105,89	11,71	40,60	88,87	XXX	XXX	XXX
Etilbenzeno	5,00	<LD	<LD	10,88	<LD	1152,99	1837,79	XXX	XXX	XXX
Xilenos	5,00	82,39	35,60	48,72	53,35	18384,82	13447,36	XXX	XXX	XXX
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Acenaftileno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Acenafteno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Fluoreno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	87,08	XXX	XXX	XXX
Fenantreno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	157,70	625,73	XXX	XXX	XXX
Antraceno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Fluoranteno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Pireno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	129,90	125,01	XXX	XXX	XXX
Benzo(a)antraceno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Criseno	0,50	XXX	XXX	XXX	65,78	21,56	46,81	XXX	XXX	XXX
Benzo(b)fluoranteno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Benzo(k)fluoranteno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Benzo(a)pireno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Benzo(ghi)perileno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

TABELA 36 (continuação)- Concentrações de THP, BTEX e HPAs no solo obtidos na campanha de **abril de 2004** e profundidades de coleta.

PROFUNDIDADE (m)	PONTOS AMOSTRADOS (SOLO)									
	LD	PM 07 A	PM 07 B	PM 07 C	PM 09 A	PM 09 B	PM 09 C	PM C A	PM C B	PM C C
		0,20	1,40	2,60	0,20	1,00	1,80	0,20	0,80	1,40
THP (mg/kg)		11230	1130	720	52540	5480	5020	17280	3210	310
BTEX (µg/kg)										
Benzeno	5,00	1863,57	15106,18	11520,82	XXX	XXX	XXX	10126,91	35100,88	211,11
Tolueno	5,00	21,60	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	252,70	273,61	50,09
Etilbenzeno	5,00	47,62	1827,56	1772,70	XXX	XXX	XXX	153,80	1337,27	72,15
Xilenos	5,00	1101,77	10623,67	23796,75	XXX	XXX	XXX	23018,08	32137,37	745,00
HPAs (µg/kg)										
Naftaleno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Acenaftileno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Acenafteno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Fluoreno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	1514,43	67,10	<LD
Fenantreno	0,50	<LD	129,04	106,97	XXX	XXX	XXX	12860,42	647,04	35,08
Antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Pireno	0,50	2313,48	62,20	71,78	XXX	XXX	XXX	4666,17	229,95	<LD
Benzo(a)antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	2670,67	<LD	<LD
Criseno	0,50	1129,13	47,58	16,00	XXX	XXX	XXX	2918,93	132,59	16,28
Benzo(b)fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranteno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Benzo(a)pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Dibenzo(a,h)antraceno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Benzo(ghi)perileno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,50	<LD	<LD	<LD	XXX	XXX	XXX	<LD	<LD	<LD

<LD: Menor que o Limite de Detecção

XXX: Não-analisado

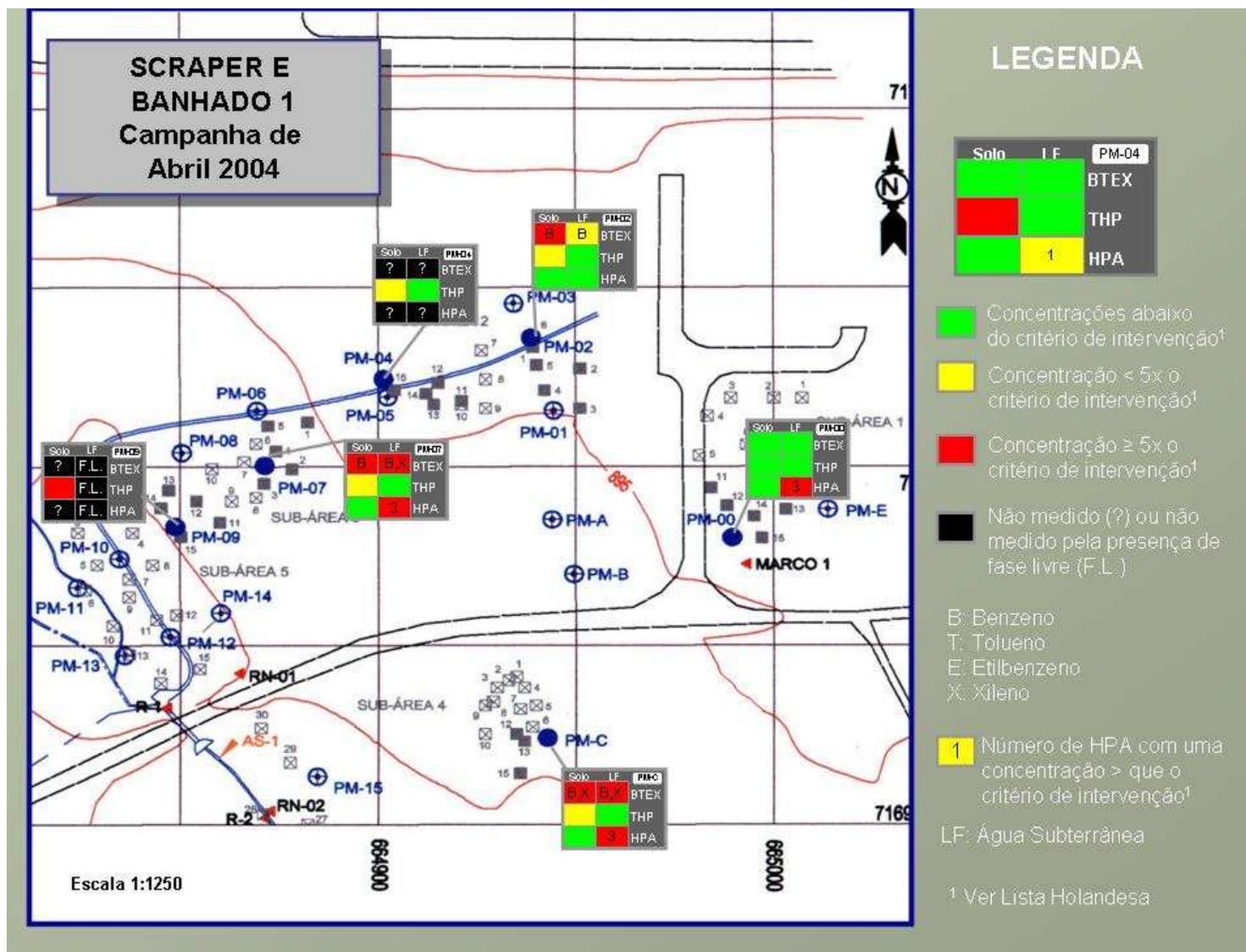


FIGURA 30- Comparação das análises químicas de abril de 2004 para água subterrânea (LF) e solo no Scraper e Banhado 1 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

5.2.3 Análise dos dados

A comparação dos resultados das campanhas sucessivas como um todo ou considerando-se os detalhes da distribuição dos contaminantes representa um exercício bastante interessante, especialmente no caso da área do *scraper* onde se passou de um período caracterizado pela presença quase generalizada de óleo em fase livre, para o período focado no PMD, no qual os contaminantes passaram a se situar preferencialmente no solo e dissolvidos na água subterrânea.

No primeiro período, as medidas de espessura da fase livre foram a base para uma comparação clara e precisa. No estágio seguinte, inúmeros fatores passaram a ter grande influência nos resultados e as comparações adquirem um caráter bastante interpretativo. A partir das comparações, procura-se deduzir que processos controlaram a evolução da contaminação, mas, neste exercício, há que se considerar que há dois fatores que fogem de qualquer controle.

O primeiro destes fatores é representado pela amostragem do solo, pois amostras coletadas a poucos decímetros uma da outra, ainda que numa mesma profundidade, podem apresentar variações muito grandes com relação aos contaminantes em função de diversos fatores, entre eles, mais especialmente, as modificações da estrutura do solo graças à ação de organismos. O outro fator, que é especialmente marcante na área do *scraper*, devido ao forte gradiente hidráulico e ao sistema de drenagem implantado, é a migração do fluxo de água subterrânea. Conseqüentemente, a variação na composição da água entre duas campanhas não pode ser vista apenas como a evolução da composição por processos de dissolução, biodegradação ou influência de fatores sazonais.

A demonstração mais evidente de que a migração do fluxo de água subterrânea exerce alguma influência nos resultados é a variação da espessura de óleo em fase livre no PM 09 que, na campanha de abril de 2004, apresentou espessura 2,5 cm maior do que na campanha anterior. Este fato pode ter ocorrido devido a um deslocamento ou expansão da pluma de contaminação detectada através das altas concentrações observadas na campanha de novembro de 2003 no PM-07 que localiza-se à montante do PM-09. Possivelmente uma LNAPL está migrando em direção ao PM-09, acumulando-se sob forma de *pool*, aumentando a espessura de óleo em fase livre neste ponto.

Mesmo existindo as influências dos fatores acima, ainda assim, uma comparação mais detalhada dos resultados analíticos pode ser efetuada e permite tecer as observações que seguem.

Os resultados das análises de THP no solo das campanhas sucessivas delineiam um quadro bastante coerente. As maiores concentrações de THP no solo aparecem nas partes superiores, independentemente dos aspectos sazonais das diferentes campanhas. Mesmo nos locais onde as concentrações de THP nas porções superiores do solo são extremamente altas, as concentrações reduzem-se drasticamente nas camadas intermediárias e inferiores. As exceções, representadas por locais em que as camadas mais contaminadas são as intermediárias, correspondem às amostras coletadas no entorno dos poços PM-09 e PM-C, justamente aqueles onde a presença de fase livre foi mais persistente. Nestes casos, nas estações de chuva, o nível d'água sobe, sendo acompanhado pela fase livre que contamina as partes dentro do intervalo afetado pela oscilação do nível hidrostático.

Considerando-se os BTEX em conjunto, constata-se uma distribuição vertical aparentemente controlada pelas variações sazonais. Nas campanhas efetuadas em períodos secos, as concentrações de BTEX distribuem-se irregularmente ou com uma tendência das maiores concentrações ocorrerem na camada superior. Nas campanhas efetuadas em estação chuvosa, observa-se um padrão de distribuição característico, ocorrendo, em praticamente todos os locais, um aumento das concentrações nas amostras mais profundas. Como estes contaminantes são bastante solúveis, esta redistribuição poderia ser interpretada como resultado direto e imediato da infiltração da água da chuva, transportando estes compostos, através da zona subsaturada, para as camadas mais inferiores do solo.

Analisando-se a distribuição dos BTEX por tipo de composto, percebe-se que suas concentrações no solo mostram modificações bastante significativas em relação às suas proporções no óleo original (Benzeno ~5%, Tolueno ~30%, Etilbenzeno ~5%, Xilenos ~60%). Na grande maioria dos casos de amostras mais contaminadas (BTEX > 5000mg/Kg), os Xilenos permanecem como os compostos mais abundantes e são aproximadamente mantidas as suas proporções com relação ao Benzeno e Etilbenzeno, mas a proporção de Tolueno é drasticamente reduzida (da ordem de 5 a 20 vezes), mais raramente (por exemplo no PM-07 em abril de 2004), este composto não foi detectado. Já entre as amostras com menores concentrações de BTEX, a situação mais comum é a redução drástica (10 a 50 vezes) na proporção dos Xilenos (mais

raramente não são detectados, PM-00, julho de 2003), acompanhada por uma redução menor de Etilbenzeno (2 a 3 vezes).

Os HPAs não foram detectados em um número considerável de amostras de solo. Trata-se, com raras exceções, de amostras com concentrações de THP menores do que 1000mg/kg onde, mais provavelmente, aqueles compostos ocorrem, mas em concentrações abaixo dos limites de detecção. Observando-se os HPAs em conjunto, tem-se como panorama geral sua ocorrência de modo independente da profundidade da amostra, como exemplificado pelo PM-C na campanha de julho de 2003 (TAB. 32) onde observa-se que nas 3 amostras de profundidades diferentes e com concentrações de THP semelhantes (~2.000mg/kg), os HPAs presentes ocorrem com concentrações aproximadamente semelhantes nas 3 amostras. Os casos que fogem deste comportamento “proporcional” entre THP e HPAs, apesar de pouco numerosos, ocorrem mais freqüentemente na superfície (por. ex., PM-02A e PM07A, em novembro de 2003, TAB.34) com HPAs em concentrações bem menor do que esperado. Neste sentido, observa-se, também, que, nos casos de amostras comparáveis, o número de HPAs presentes num dado local tende a ser maior em profundidade.

O QUADRO 2 mostra o número de ocorrências de cada composto HPA no total de 45 amostras de solo analisadas. Destacam-se, com mais de 20 ocorrências, o fluoreno, fenantreno, pireno e o criseno, e, com 12 ocorrências, o benzo(a)pireno. Comparativamente à composição do óleo original, dois aspectos chamam atenção. O primeiro é o desaparecimento de nafteno e acenftileno, mas trata-se de compostos altamente degradáveis no solo (e estão presentes na água subterrânea). O segundo refere-se à presença de benzo(a)pireno, composto que não foi detectado na análise do óleo original. Deve-se ressaltar que somente uma amostra deste óleo foi analisada, sendo necessários mais dados para estabelecer se o composto existiu ou não no óleo original.

No que tange à distribuição vertical, observa-se que, com exceção do indeno(123-cd)pireno, todos os compostos ocorrem nas 3 profundidades. Por outro lado, comparando-se as 3 profundidades, observa-se que cada composto ocorre nas amostras intermediárias e profundas em número igual ou maior do que nas amostras mais rasas. Esta tendência de “enriquecimento relativo” em profundidade poderia ser interpretada de duas formas, pela degradação dos compostos nas partes superiores do solo, ou pelo seu transporte para as partes mais profundas.

A água subterrânea na área do *scraper* apresenta concentrações de THP situadas abaixo do valor de intervenção nas duas últimas campanhas, enquanto que as concentrações de

BTEX e HPAs situam-se acima dos respectivos valores em diversos poços e nas quatro campanhas. Comparando-se as sucessivas campanhas, observa-se claramente a influência das condições sazonais, com um aumento geral das concentrações nas estações chuvosas, fruto da remoção, pela água infiltrada, dos contaminantes situados no solo e seu transporte até o freático. Isto ocorre para os THP, os BTEX e os HPAs. O aumento de 10 vezes nas concentrações de THP em alguns poços na campanha de março de 2004 (a mais chuvosa de todas), ilustra bem o efeito sazonal. Nesta mesma campanha foi detectado o maior número (8) de compostos HPAs na água subterrânea e cada composto destes foi detectado num número maior de amostras (QUADRO 2).

QUADRO 2: Número de ocorrências de cada composto HPAs nas amostras de solo e na água subterrânea (A): amostras superficiais; (B) amostras intermediárias; (C) amostras em profundidade.

HPAs	Solo				Água subterrânea	
	Total 45 amostras	A 15 amostras	B 15 amostras	C 15 amostras	Estação Seca	Estação chuvosa
					7 amostras	7 amostras
Naftaleno					2	1
Acenaftileno					1	1
Acenafteno	3	1	1	1		
Fluoreno	23	6	9	8		7
Fenantreno	28	6	11	11	5	7
Antraceno	7	2	3	2	1	5
Fluoranteno	5	1	3	1	4	7
Pireno	21	6	7	8	5	7
Benzo(a)antraceno	5	1	3	1		
Criseno	25	7	10	8		
Benzo(b)fluoranteno	3	1	1	1		
Benzo(k)fluoranteno						
Benzo(a)pireno	12	3	5	4	4	5
Dibenzo(a,h)antraceno						
Benzo(ghi)perileno						
Indeno(123-cd)pireno	1			1		
	133	34	53	46	22	40

Em síntese, a análise dos dados dos focos de contaminação persistente existentes na área do *scraper* mostra que as partes superiores do solo nestes locais ainda permanecem bastante contaminadas em THP, BTEX e HPAs e claramente atuam como fonte de contaminação para a água subterrânea. Conforme os contaminantes, os padrões de distribuição vertical no solo

são bem distintos, indicando diferentes comportamentos e intensidades nos processos que os mantém parcialmente retidos no solo e nos processos que os transferem para o aquífero.

No caso dos HPAs que têm como característica principal na área uma distribuição relativamente regular independentemente da profundidade, este aspecto deve resultar de sua característica de hidrofobicidade e conseqüente baixa solubilidade em água, tendendo, portanto, a se ligar à matéria orgânica do solo limitando sua disponibilidade. A propriedade hidrofóbica favorece a sorção dos compostos orgânicos à matéria orgânica do solo. As características húmicas do solo apresentam complexidade estrutural e composição química pouco definida e portanto as interações entre os HPAs e a matéria húmica do solo podem ocorrer por diferentes processos ainda não completamente conhecidos. A argila contribuiu para um aumento da sorção dos HPAs ao solo provavelmente por causa do aumento da área superficial que favorece a adsorção da matéria orgânica ao argilomineral e a sorção dos HPAs à matéria orgânica.

Conforme os dados de Melo (2001) o solo da área do *scraper* é o mais argiloso do Ponto Zero (55% de argila). Assim, os HPAs tenderiam a ser retidos no solo contaminado, seja em superfície ou nas porções mais profundas. Sua passagem para o aquífero a partir da infiltração de água pluvial ocorre lentamente. Explica-se assim que as correlações entre as estações chuvosas e o aumento dos HPAs na água subterrânea sejam muito mais discretas do que as dos demais compostos.

A presença de benzo(a)pireno do solo é extremamente preocupante visto que este composto é considerado o mais carcinogênico dos HPAs. Considerando que este composto ocorre em concentrações relativamente altas no solo e que no óleo original ele deve ocorrer em concentrações extremamente baixas, existem duas possibilidades não exclusivas para explicar sua ocorrência no solo. (1) Ele representaria um produto de reações de outros compostos ou (2) as condições do sistema permitiram sua concentração.

O coeficiente de distribuição (K_d) fornece uma estimativa do potencial de sorção de um contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o K_d , maior a tendência do contaminante ficar adsorvido ao solo ou sedimento (D'Agostinho e Flues, 2006). A força de sorção entre o composto orgânico e o solo é medida pelo coeficiente de partição (K_{oc}), que depende das propriedades físico-químicas do contaminante e da fração de carbono orgânico.

Os valores de K_{oc} para alguns dos contaminantes no solo, entre eles o benzo(a)pireno, são apresentados na TAB. 37, juntamente com os valores de K_d que foram

calculados utilizando o K_{oc} de cada composto e os dados de fração de carbono orgânico (f_{oc}): área dos PMs 02, 04, 07 e C ($f_{oc} = 0,3\%$); área do PM 09 ($f_{oc} = 2,8\%$).

Associando os valores de K_d à massa específica do solo (ρ_b) e à porosidade efetiva (n_e), obtidas a partir das análises físico-químicas (Melo, 2001), foi possível calcular o coeficiente de retardo (R) e a velocidade de cada contaminante (v_c), relacionando-os com as velocidades de percolação da água (v_x) (TAB. 38). Desta forma, foi estimada a lentidão da migração dos contaminantes em relação à velocidade de percolação de água subterrânea devido aos processos de sorção na matriz do solo.

TABELA 37 - Coeficientes de partição, extraídos de Charbeneau (2000) e coeficiente de distribuição (K_d) para alguns hidrocarbonetos aromáticos no Scraper- Banhado 1, calculados em função do conteúdo de carbono orgânico do solo.

Hidrocarbonetos Aromáticos	K_{oc} (L/kg)	K_d (L/kg)	
		PM 02, 04 e 07	PM C
Benzeno	83	0,249	2,324
Tolueno	300	0,9	8,4
Etilbenzeno	1100	3,3	30,8
Xileno	830	2,49	23,24
Naftaleno	1300	3,9	36,4
Antraceno	14000	42	392
Pireno	38000	114	1064
Benzo(a)pireno	1150000	3450	32200

Portanto, a persistência do pireno e benzo(a)pireno no solo do setor scraper – Banhado 1 pode ser explicada por seus altos coeficientes de distribuição e retardo.

As concentrações de BTEX encontradas na água e no solo são preocupantes e ao mesmo tempo surpreendentes decorridos 4 anos do acidente. As velocidades desses contaminantes são muito mais rápidas que as dos HPAs, portanto supõe-se sua presença esteja relacionada à presença recente de óleo em fase livre.

TABELA 38 - Valores de massa específica do solo (ρ_b), porosidade efetiva (n_e), retardo (R), velocidade de percolação da água subterrânea (v_x) e velocidade dos contaminantes (v_c) para o setor *Scraper-Banhado1*.

PM 02, PM 04, PM 07					
	ρ_b (kg/L)	n_e	R	v_x (cm/dia)	v_c (cm/dia)
Benzeno	1.34	0.1	4.34	0.13	0.0299774
Tolueno	1.34	0.1	13.06	0.13	0.0099541
Etilbenzeno	1.34	0.1	45.22	0.13	0.0028748
Xileno	1.34	0.1	34.37	0.13	0.0037828
Naftaleno	1.34	0.1	53.26	0.13	0.0024409
Antraceno	1.34	0.1	563.80	0.13	0.0002306
Pireno	1.34	0.1	1528.60	0.13	0.0000850
Benzo(a)pireno	1.34	0.1	46231.00	0.13	0.0000028
PM 09					
	ρ_b (kg/L)	n_e	R	v_x (cm/dia)	v_c (cm/dia)
Benzeno	1.22	0.06	48.25	1.03	0.0213451
Tolueno	1.22	0.06	171.80	1.03	0.0059953
Etilbenzeno	1.22	0.06	627.27	1.03	0.0016420
Xileno	1.22	0.06	473.55	1.03	0.0021751
Naftaleno	1.22	0.06	741.13	1.03	0.0013898
Antraceno	1.22	0.06	7971.67	1.03	0.0001292
Pireno	1.22	0.06	21635.67	1.03	0.0000476
Benzo(a)pireno	1.22	0.06	654734.33	1.03	0.0000016

TABELA 38 (continuação) - Valores de massa específica do solo (ρ_b), porosidade efetiva (n_e), retardo (R), velocidade de percolação da água subterrânea (v_x) e velocidade dos contaminantes (v_c) para o setor *Scraper-Banhado1*.

PM C					
	ρ_b (kg/L)	n_e	R	v_x (cm/dia)	v_c (cm/dia)
Benzeno	1.2	0.04	8.47	0.75	0.0885478
Tolueno	1.2	0.04	28.00	0.75	0.0267857
Etilbenzeno	1.2	0.04	100.00	0.75	0.0075000
Xileno	1.2	0.04	75.70	0.75	0.0099075
Naftaleno	1.2	0.04	118.00	0.75	0.0063559
Antraceno	1.2	0.04	1261.00	0.75	0.0005948
Pireno	1.2	0.04	3421.00	0.75	0.0002192
Benzo(a)pireno	1.2	0.04	103501.00	0.75	0.0000072

5.2.4 Conclusões

Embora a existência pretérita de óleo em fase livre junto à água subterrânea tenha sido praticamente generalizada neste setor, as amostras de solo apresentam, de um modo geral, uma grande variação nas concentrações de contaminantes indicando que o acesso da fase livre ao subsolo ocorreu principalmente por meio de caminhos preferenciais.

O sistema de remoção de óleo em fase livre implantado na área do *scraper* eliminou praticamente toda a LNPL existente nesta área, com exceção de uma “lente”, provavelmente de espessura milimétrica, que parece ainda se deslocar em direção ao PM-09, onde algum efeito de barragem pode estar provocando sua acumulação em espessuras da ordem de poucos centímetros. (3)

O solo dos locais estudados atua como fonte de contaminantes. Sua liberação e transporte para o aquífero ocorre quando da recarga do mesmo pela infiltração da água pluvial. Nas estações chuvosas, compostos muito solúveis, como os BTEX, são facilmente transportados, implicando aumentos imediatos de suas concentrações, não apenas na água subterrânea, mas, também, nas partes intermediárias e mais profundas do solo. Os HPAs, por serem hidrofóbicos e mais facilmente adsorvidos pelas partículas do solo estão sendo transportados em direção ao aquífero de forma mais gradual, o que explica suas altas concentrações encontradas nas porções intermediárias e mais profundas do solo, independentemente das condições pluviométricas.

As concentrações de BTEX parecem estar relacionadas com a presença recente de óleo em fase livre. Porém, os HPAs são os compostos mais preocupantes em termos ambientais devido à sua presença como fase residual no solo em profundidade. O benzo(a)pireno, independentemente de sua origem, adsorve-se à matriz do solo em maiores proporções em relação aos demais HPAs. Isto ocorre devido ao seu alto coeficiente de distribuição associado ao conteúdo de carbono orgânico do solo e conseqüentemente, às menores velocidades em relação às velocidades de percolação da água subterrânea.

CAPÍTULO 6: ESTUDO DO BANHADO 4

Este capítulo integra todos os trabalhos efetuados no Banhado 4, apresentados em ordem cronológica de modo a se reconstituir e discutir a evolução da contaminação e a biodegradação intrínseca neste ambiente. O tema será retomado ao final do Capítulo 7, onde os dados serão integrados com os estudos geofísicos.

6.1 INTRODUÇÃO AOS BANHADOS

Banhados são terrenos transicionais entre sistemas aquáticos e terrestres onde o lençol freático está geralmente na superfície ou próximo dela; ou ainda, o terreno é coberto por lâminas de águas rasas. Nesses terrenos, a saturação com água é o fator dominante e determina o desenvolvimento da natureza do solo e os tipos de fauna e flora que nele habitam (Cowardin *et al.*, 1979). Os banhados devem ter um ou mais dos seguintes atributos:

- ao menos periodicamente, o terreno deve suportar predominantemente hidrófitas (macrófitas aquáticas),
- o substrato é predominantemente solo hídrico não drenado,
- o substrato não é solo saturado com água ou coberto por água rasa em algum tempo durante a estação de crescimento de cada ano.

Os banhados possuem a capacidade de filtrar e interceptar o escoamento de águas superficiais retendo o excesso de nutrientes e poluentes, e reduzindo o aporte sedimentar. Outras funções dos banhados incluem recarga e descarga de água subterrânea, alterações de vazões de inundação, estabilização de margens.

A habilidade de um banhado depende da hidrologia do sistema onde o hidroperíodo, ou seja, a ocorrência periódica ou regular de inundação ou saturação do solo exerce a principal função. Portanto o balanço hídrico, a topografia, e as condições subsuperficiais desempenham papel fundamental nesses sistemas (Marques, 2001).

Cowardin *et al.*, 1979 classifica os hidroperíodos de acordo com os modificadores do regime de águas, da seguinte forma:

- temporariamente inundados,
- sazonalmente inundados,
- semipermanentemente inundados,
- expostos intermitentemente,
- permanentemente inundados,
- saturado,
- intermitentemente inundado,
- artificialmente inundado.

Desta forma, os banhados podem ser classificados quanto à sua tipologia, de acordo com unidades geomorfológicas e unidades ecológicas, como mostra o QUADRO 3 no qual foi inserido o Banhado 4.

QUADRO 3: Enquadramento do Banhado 4 no esquema de tipologia dos banhados (modificado de Marques, 2001).

UNIDADES ECOLÓGICAS		UNIDADES GEOMORFOLÓGICAS						
		Áreas aluviais	Terras baixas de cabeceira	Pequenos vales de inundação	Margem de lagos: área de retração	Margem de lagos: área de baixos	Depressões de sistemas rios/lagos	Depressões isoladas
Periodicamente inundados	Florestas inundadas							
	Campos inundados							
	Corpos d'água rasos sazonais							
Banhados e Pântanos	Campos inundados							
	Banhados/Pântano Herbáceo	Banhado 4						
	Floresta pantanosa							
	Pântano turfoso							
	Corpos d'água rasos permanentes							

As macrófitas aquáticas potencializam processos de transformação de nutrientes pela liberação da zona-da-raíz e suprimento de matéria orgânica. São também importantes para o desempenho na remoção de poluentes uma vez que as estruturas físicas e químicas que elas fornecem dão suporte a populações microbianas. Banhados naturais são dominados apenas por algumas espécies que melhor se adaptam às condições ambientais estressantes, tais como baixo nível de nutrientes e de oxigênio no substrato ou níveis de água flutuante.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DO BANHADO 4

Os Banhados 1, 2 e 3 estão associados unicamente ao arroio Saldanha e seus substratos são constituídos por sedimentos predominantemente argilosos (Melo 2001) transportados por este arroio. O Banhado 4 (FIG. 3 e 6) é o último dos banhados associados ao arroio antes de sua foz no rio Barigüi, sendo separado deste por uma faixa de terra ligeiramente mais alta, com largura variável de 150 a 200 m. Pela sua posição e pela topografia do local, o Banhado 4 situar-se-ia já na planície aluvial do rio Barigüi. Neste caso, tanto o regime hidrológico, como a natureza do substrato do Banhado 4, poderiam ser fortemente influenciados pelo rio, de modo que este banhado pode representar um sistema bastante diferente dos demais banhados contaminados pelo vazamento. Assim, as descrições dos primeiros furos de trado efetuados no local foram reavaliadas no presente trabalho e ao longo deste sempre procurou-se obter novas informações de modo a caracterizar o substrato do local.

A FIG. 31 apresenta alguns dos furos efetuados na faixa entre o banhado e o rio Barigüi. Observa-se, na parte superior das seções, a predominância de material com granulometria de silte e argila e que nas partes inferiores ocorrem camadas de areia fina e de areia grossa, mal selecionada e com seixos.

A FIG. 32 apresenta furos efetuados dentro do Banhado 4, na zona mais contaminada, na qual foi construído um sistema de taipas (ver mais adiante). Comparativamente à zona entre o Banhado 4 e rio Barigüi, observa-se que, dentro do banhado, as seções superiores dos furos são marcadas por uma camada argilosa rica em matéria orgânica muito plástica, que a maior parte da seção é constituída por o material mais grosso na base das seções é aqui um pouco

mais fino e melhor selecionado, sendo representado por areia fina e silte. Chama atenção a predominância de material de cor cinza, enquanto que entre o banhado e o rio ocorre bastante material de cor marrom ou vermelho.

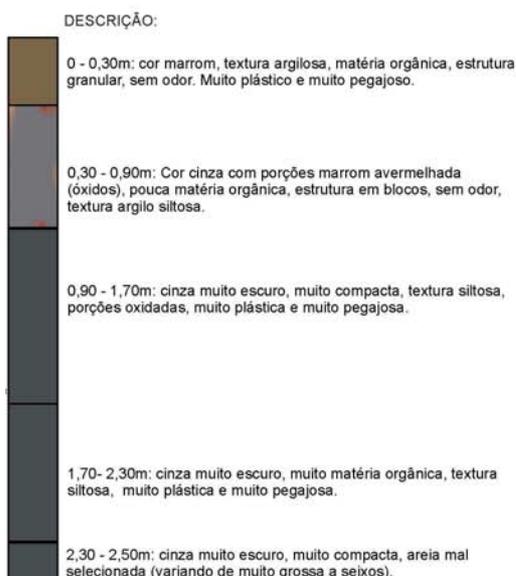
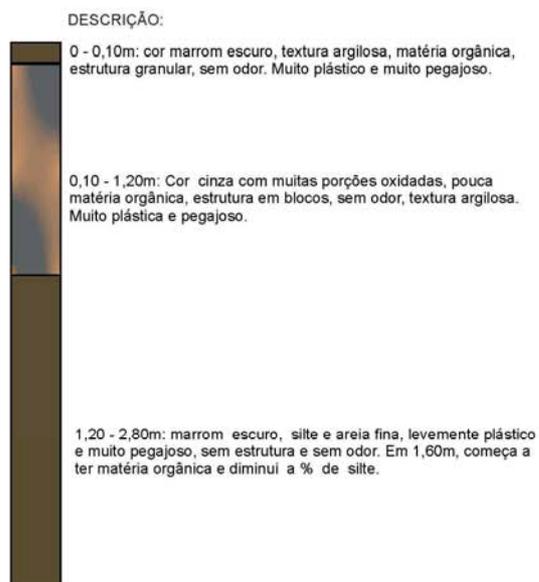
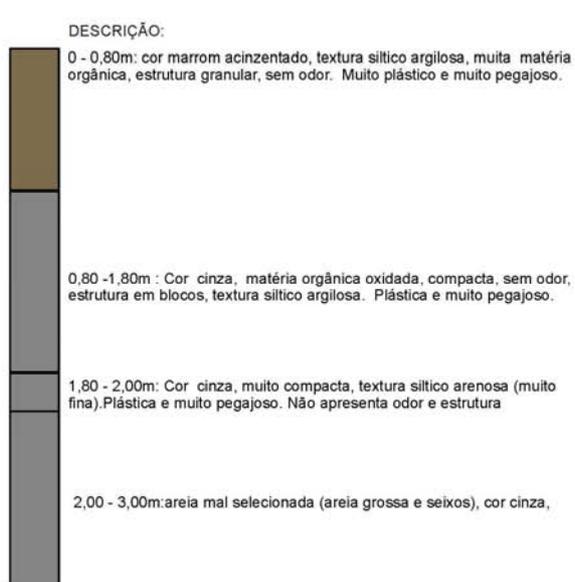
PM 54**PM 55****PM 56****PM 65**

FIGURA 31: Perfis de poços de monitoramento localizados entre o Banhado 4 e o rio Barigüi

BH-01

DESCRIÇÃO:



0 - 0,40m: cor cinza escuro com porções oxidadas de cor marrom, sem estrutura, textura argilosa, presença de matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, fraco odor. Solo molhado com filme de óleo

0,40 - 0,80m: cor cinza com porções oxidadas de coloração amarelada, sem estrutura, textura argilosa, sem matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, sem odor. Solo molhado com filme de óleo.

0,80 - 1,20m: cor cinza com mais porções oxidadas de coloração amarelada, sem estrutura, textura argilosa, sem matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, sem odor. Solo molhado.

1,20 - 1,60m: cor cinza claro, sem estrutura, textura siltosa, sem matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, sem odor. Solo molhado.

1,60 - 2,00m: cor cinza claro, sem estrutura, textura siltico-arenosa, sem matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, sem odor. Solo molhado.

BH-03

DESCRIÇÃO:



0 - 0,40m: cor cinza escuro, estrutura em blocos, textura argilosa, presença de matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, forte odor. Solo molhado com cerca de 1 cm de óleo em fase livre.

0,40 - 0,80m: cor cinza escuro, estrutura em blocos, textura argilosa, presença de matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, forte odor. Solo molhado.

0,80 - 1,20m: cor cinza, estrutura em blocos, textura siltosa, sem matéria orgânica, plástica e muito pegajosa, forte odor. Solo molhado.

1,20 - 1,60m: cor cinza, estrutura em blocos, textura siltosa, sem matéria orgânica, plástica e muito pegajosa, forte odor. Solo molhado.

1,60 - 2,00m: cor cinza claro, sem estrutura, textura areia siltosa, sem matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, fraco odor. Solo molhado.

BH-07

DESCRIÇÃO:



0 - 0,40m: cor cinza com porções oxidadas, estrutura granular, textura argilosa, presença de matéria orgânica, plástica e pouco pegajosa, sem odor. Solo úmido.

0,40 - 0,80m: cor cinza com porções oxidadas, estrutura em blocos, textura argilo-arenosa, sem matéria orgânica, pouco plástica e pouco pegajosa, sem odor. Solo úmido.

0,80 - 1,20m: cor cinza com porções oxidadas, sem estrutura, textura argilo-arenosa, sem matéria orgânica, muito plástica e pegajosa, sem odor. Solo úmido.

1,20 - 1,60m: cor cinza, sem estrutura, textura siltosa, sem matéria orgânica, muito plástica e muito pegajosa, sem odor. Solo úmido.

1,60 - 2,00m: cor cinza, sem estrutura, textura siltico-arenosa, sem matéria orgânica, não-plástica e não-pegajosa, sem odor. Solo úmido.

BH-08

DESCRIÇÃO:



0 - 0,40m: cor cinza, sem estrutura, textura siltosa, presença de matéria orgânica, muito plástica e muito pegajosa, forte odor. Solo molhado com óleo em fase livre

0,40 - 0,80m: cor cinza, sem estrutura, textura siltosa, sem matéria orgânica, muito plástica e muito pegajosa, forte odor. Solo molhado.

0,80 - 1,20m: cor cinza, sem estrutura, textura siltico-arenosa, sem matéria orgânica, muito plástica e muito pegajosa, forte odor. Solo molhado.

1,20 - 1,60m: cor cinza claro, sem estrutura, textura areno-siltosa, sem matéria orgânica, pouco plástica e pouco pegajosa, fraco odor. Solo molhado.

1,60 - 2,00m: cor cinza claro, sem estrutura, textura areno-siltosa, sem matéria orgânica, pouco plástica e pouco pegajosa, fraco odor. Solo molhado.

FIGURA 32: Perfis de poços de monitoramento localizados no Banhado 4.

O solo do Banhado 4 pertence à classe dos Gleissolos. São solos hidromórficos constituídos por material mineral. São caracterizados pela forte gleização em decorrência do regime de umidade redutor, que se processa com a deficiência ou mesmo ausência de oxigênio, devido à saturação do solo por longo período ou durante o ano inteiro. O processo de gleização implica na manifestação de cores acinzentadas, azuladas ou esverdeadas, devido a compostos

ferrosos resultantes da escassez de oxigênio causada pelo excesso de água. Provoca, também, a redução e solubilização do ferro, promovendo translocação e reprecipitação dos seus compostos.

Estes solos são mal ou muito mal drenados, em condições naturais, tendo o horizonte A cores desde cinzentas até pretas, espessura normalmente entre 10 e 50 cm e teores médios a altos de carbono orgânico. Solos deste tipo são formados em materiais originalmente estratificados ou não, e sujeitos a constante ou periódico excesso d'água, o que pode ocorrer em diversas situações. São solos formados sob vegetação hidrófila ou higrófila herbácea, arbustiva ou arbórea. As análises físicas e químicas de solo do Banhado 4 são apresentadas na TAB. 39.

TABELA 39: Análises físicas e químicas de solo do tipo GLEISSOLO.

P8

Análises Físicas

Horizonte		Granulometria (%)			Densidades (g/cm ³)	
Simb.	Prof.(cm)	Areia	Silte	Argila	Ds	Dp
P8A		51	14	35	1,17	2,39
Horizonte		Umidade Volumétrica (cm ³ /cm ³)				
Simb.	Prof.(cm)	0,1 atm	0,3 atm	1,0 atm	3 atm	15 atm
P8A		53,2	51,4	49,5	47,6	45,1

Análises Químicas

AMOSTRA	K	Ca	Mg	Na	H ⁺ Al	CTC	Al	C.O.	Fe
	cmol1/Kg					cmol1/L	%		
P8A	0,3	18,1	8,9	0,4	9,5	37,2	0,5	1,99	3,09

P9

Análises Físicas

Horizonte		Granulometria (%)			Densidades (g/cm ³)	
Simb.	Prof.(cm)	Areia	Silte	Argila	Ds	Dp
P9A		42	27	31	1,02	2,42
Horizonte		Umidade Volumétrica (cm ³ /cm ³)				
Simb.	Prof.(cm)	0,1 atm	0,3 atm	1,0 atm	3 atm	15 atm
P9A		61,3	59,5	58,2	56,1	53,8

Análises Químicas

AMOSTRA	K	Ca	Mg	Na	H ⁺ Al	CTC	Al	C.O.	Fe
	cmol1/Kg					cmol1/L	%		
P9A	0,3	11,9	5,8	0,4	8,4	26,8	0,3	1,86	0,86

P10

Análises Físicas

Horizonte		Granulometria (%)			Densidades (g/cm ³)	
Simb.	Prof.(cm)	Areia	Silte	Argila	Ds	Dp
P10A		45	21	34	1,32	2,41
Horizonte		Umidade Volumétrica (cm ³ /cm ³)				
Simb.	Prof.(cm)	0,1 atm	0,3 atm	1,0 atm	3 atm	15 atm
P10A		46,9	44,2	42,6	40,0	38,8

Análises Químicas

AMOSTRA	K	Ca	Mg	Na	H ⁺ Al	CTC	Al	C.O.	Fe
	cmol1/Kg					cmol1/L	%		
P10A	0,3	11,9	5,8	0,4	8,4	26,8	0,3	1,86	0,86

6.3 O SISTEMA DE REMEDIAÇÃO

Conforme apresentado no Capítulo II, o óleo no Banhado 4 espalhou-se numa área relativamente grande (13,5 ha), o que teria reduzido sua infiltração no subsolo, pois em apenas 2 poços foi constatada a presença de fase livre. Interpretou-se (Melo 2001) que o óleo estaria, principalmente, aderido às partículas do solo. Por outro lado, neste banhado foram encontrados os maiores valores de condutividade hidráulica (da ordem de 10^{-3} e 10^{-4} cm/s) do Ponto Zero. Por estas características e considerando-se, também, a necessidade de preservação do banhado, recomendou-se, como técnica de remediação, a inundação do banhado, com uma lâmina d'água centimétrica. Isto propiciaria a remoção do contaminante através da ascensão por diferença de densidade da fração leve do óleo e sua coleta na superfície. Um manejo adequado do banhado permitiria a otimização da remoção do contaminante.

Para efetuar a inundação controlada do banhado foi construído, na parte mais contaminada, um sistema de taipas (FIG. 33) cuja localização pode ser observada na FIG. 34. Foram instaladas comportas para desviar parte da água do canal principal do arroio Saldanha para dentro do banhado e um separador água/óleo foi instalado na foz do arroio em local a jusante do ponto onde as águas provenientes do sistema de taipas juntavam-se novamente ao canal. Assim, o óleo recuperado no separador não era apenas o proveniente do Banhado 4, não sendo possível avaliar através do separador água/óleo a efetividade do sistema implantado no banhado.



FIGURA 33: Sistema de taipas do Banhado 4. (A) construção das taipas em dezembro de 2000; (B) detalhe do sistema que permite o controle do nível d'água para manejo do sistema.

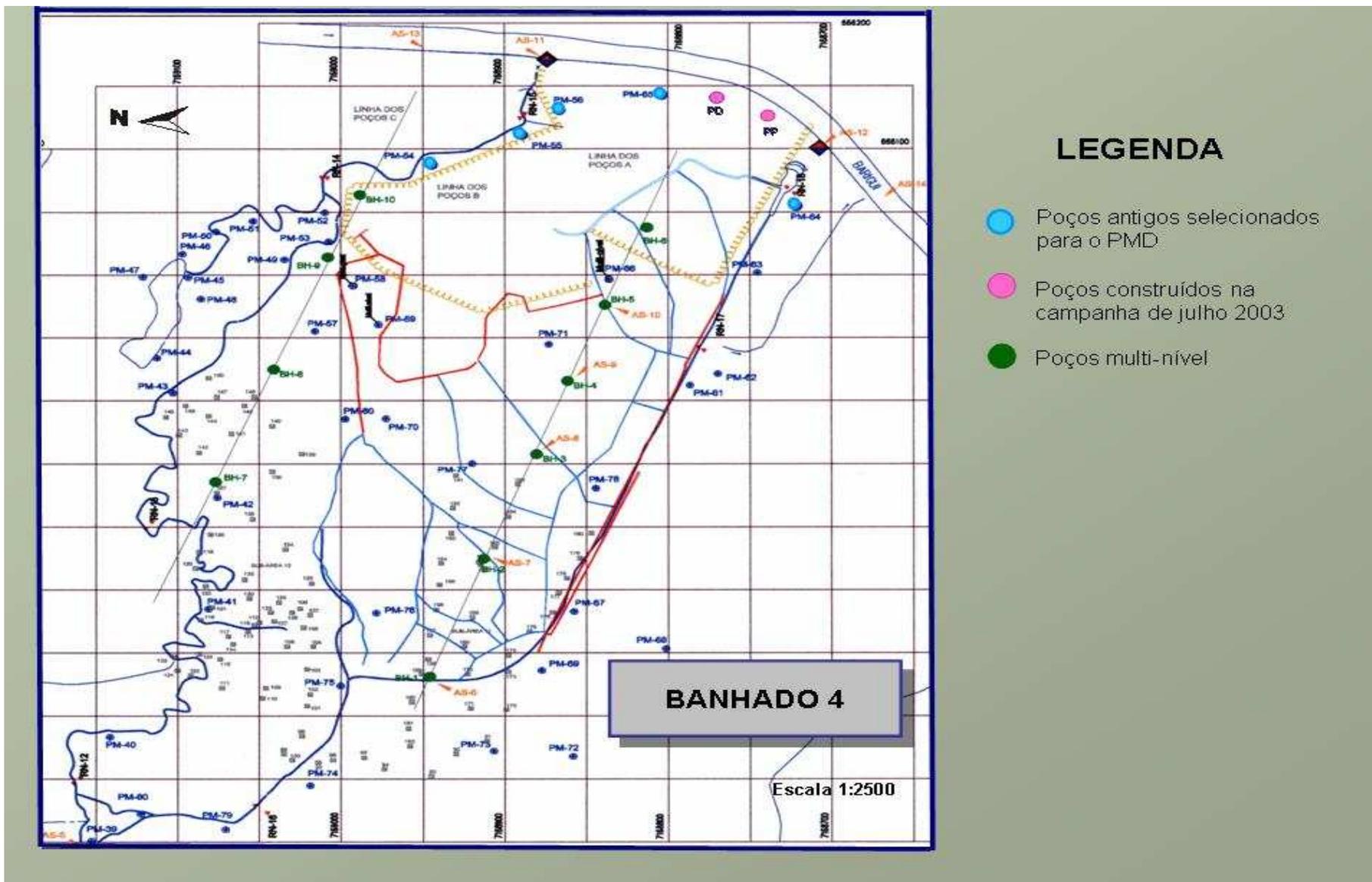


FIGURA 34: Mapa do banhado 4 com localização das taipas, dos poços do PMG e dos poços do PMD.

A efetividade do sistema de remediação foi inicialmente avaliada através das análises químicas da água dos poços de monitoramento instalados no banhado. A FIG. 35 compara os resultados de 3 campanhas do PMG: outubro/00 (após o acidente, mas antes do funcionamento do sistema de taipas), agosto/01 (após o funcionamento do sistema) e abril/02 (após 1 ano de funcionamento). Observa-se um grande aumento das concentrações de BTEX na água subterrânea na campanha de agosto/01 em relação à primeira campanha. Na terceira campanha, as concentrações dos BTEX foram extremamente reduzidas.

O aumento nas concentrações de BTEX na segunda campanha foi então interpretado como resultado da transferência de contaminantes do solo para a água subterrânea e registra a efetividade do sistema para estes compostos que, por serem bastante móveis e solúveis, foram mais rapidamente afetados. Este tema será retomado mais adiante com os dados do PMD.

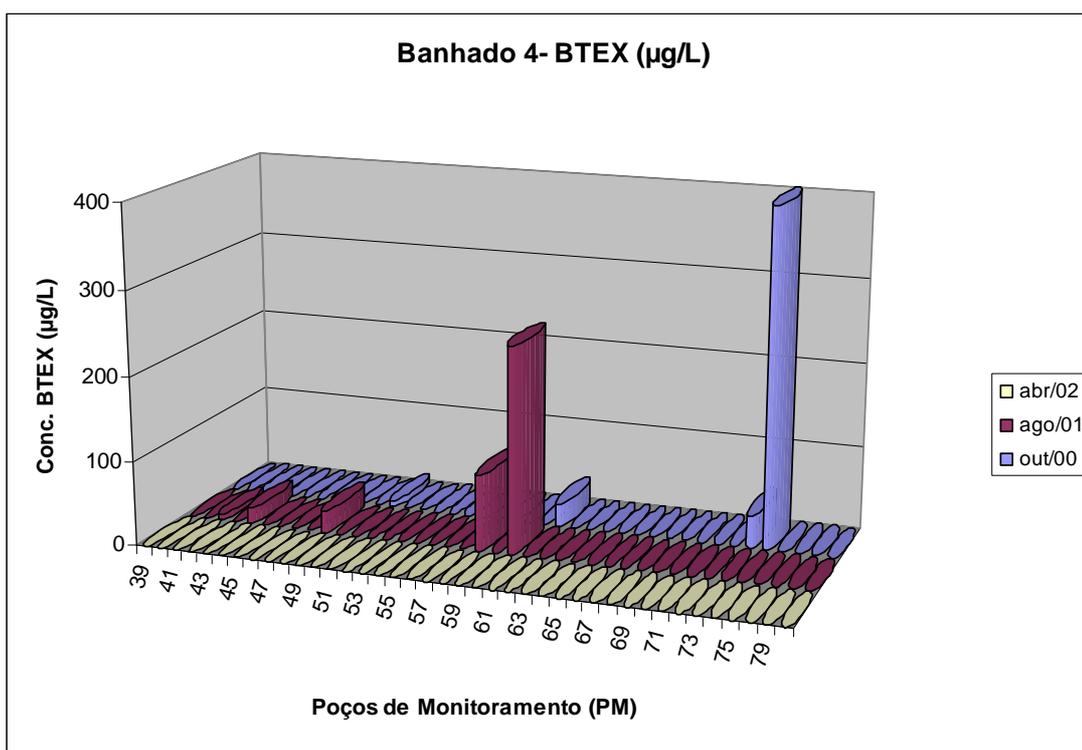


FIGURA 35: Comparação das concentrações de BTEX na água subterrânea do Banhado 4 nas campanhas efetuadas antes e após a implantação do sistema de remediação.

6.4 ESTUDOS PRELIMINARES DO PMD

A seqüência de estudos no Banhado 4 foi efetuada no quadro do PMD cuja implementação foi precedida pelos trabalhos a seguir descritos. Antes da instalação dos 10 poços multi-níveis no Setor Banhado 4 foram efetuadas sondagens em 8 dos 10 locais pré-determinados para instalação dos poços. Foram coletadas e analisadas amostras de solo, para orientar a escolha das profundidades em que seriam colocados os filtros de cada poço. A localização dos poços pode ser vista na FIG. 34. Os resultados das análises químicas constam na TAB. 40 e as profundidades estabelecidas para os filtros na TAB.41.

TABELA 40- Concentrações de THP (mg/kg) em amostras de solo coletadas em intervalos de 40 cm de profundidade nas locações dos poços de monitoramento multi-níveis.

Amostra	TPH (mg/kg)	Amostra	TPH (mg/kg)
BH-1 (0,40 m)	774,00	BH-6 (0,40 m)	8.365,44
BH-1 (0,80 m)	917,19	BH-6 (0,80 m)	954,57
BH-1 (1,20 m)	1.153,19	BH-6 (1,20 m)	325,70
BH-1 (1,60 m)	509,68	BH-6 (1,60 m)	313,11
BH-1 (2,00 m)	538,10	BH-6 (2,00 m)	360,51
BH-2 (0,40 m)	2.057,45	BH-7 (0,40 m)	849,88
BH-2 (0,80 m)	3.311,84	BH-7 (0,80 m)	548,31
BH-2 (1,20 m)	1.921,12	BH-7 (1,20 m)	406,67
BH-2 (1,60 m)	1.550,54	BH-7 (1,60 m)	455,70
BH-2 (2,00 m)	1.679,90	BH-7 (2,00 m)	283,18
BH-3 (0,40 m)	2.371,39	BH-8 (0,40 m)	4.922,24
BH-3 (0,80 m)	944,23	BH-8 (0,80 m)	1.591,36
BH-3 (1,20 m)	1.154,97	BH-8 (1,20 m)	580,18
BH-3 (1,60 m)	598,66	BH-8 (1,60 m)	229,31
BH-3 (2,00 m)	2.668,96	BH-8 (2,00 m)	164,11
BH-4 (0,40 m)	3.674,49	BH-9 (0,40 m)	1.160,70
BH-4 (0,80 m)	937,88	BH-9 (0,80 m)	353,20
BH-4 (1,20 m)	970,23	BH-9 (1,20 m)	1.211,65
BH-4 (1,60 m)	2.068,89	BH-9 (1,60 m)	298,79
BH-4 (2,00 m)	1.315,29	BH-9 (2,00 m)	182,52
BH-5 (0,40 m)	1.885,43	BH-10 (0,40 m)	967,62
BH-5 (0,80 m)	1.693,03	BH-10 (0,80 m)	1.367,72
BH-5 (1,20 m)	1.067,91	BH-10 (1,20 m)	391,49
BH-5 (1,60 m)	455,46	BH-10 (1,60 m)	391,28
BH-5 (2,00 m)	1.377,56	BH-10 (2,00 m)	671,11

TABELA 41: Profundidades (m) dos filtros dos poços multi-níveis.

Poços multi-níveis	BH 1	BH 2	BH 3	BH 4	BH 5	BH 6	BH 7	BH 8	BH 9	BH 10
C	0,60	0,80	0,40	0,40	0,60	0,80	0,40	0,40	1,20	1,20
B	1,20	1,60	1,20	1,70	1,30	1,40	1,70	1,20	1,60	1,60
A	1,80	2,40	2,00	3,00	2,00	2,00	3,00	2,00	2,00	2,00

Na seqüência do trabalho, quando da amostragem de solo para o PMD, utilizou-se o seguinte critério para estabelecer as profundidades de coleta de amostras compostas de solo no entorno de cada poço multi-níveis:

- . amostra superficial (C): entre 0 e 20 cm (exceto na primeira campanha);
- . amostra intermediária (B): no nível do filtro intermediário do poço multi-nível;
- . amostra inferior (A): no nível do filtro inferior do poço multi-nível

Adicionalmente, a amostragem de água subterrânea do PMD contemplou alguns poços de monitoramento já existentes (PM 54, PM 55, PM 56, PM 65) e dois novos poços (PP e PD) construídos na faixa entre o Banhado 4 e o rio Barigüi. No entorno destes poços não foram coletadas amostras de solo.

Em função das condições geológicas e, também, da localização em relação ao sistema de remediação implantado em parte do banhado, os poços da área podem ser divididos em 3 conjuntos.

O primeiro conjunto é constituído pelos poços BH-1, BH-2, BH-3, BH-4, BH-5 e BH-6 que se situam dentro da zona de taipas; cabe observar que o BH-6, embora esteja situado na zona das taipas e tenha, portanto, o seu nível d'água fortemente controlado pelas mesmas, localiza-se em terreno relativamente seco comparativamente aos demais poços deste grupo. Os poços BH-7, BH-8, BH-9 e BH-10 situam-se fora da zona das taipas, sendo que o BH-8 encontra-se em local quase permanentemente coberto por uma pequena lâmina d'água, enquanto que os demais poços do grupo situam-se em locais inundados sazonalmente. Os poços PM-54, PM-55, PM-56, PM-64, PM-65, PP e PD situam-se em terreno seco, na faixa que separa o Banhado 4 do canal do rio Barigüi (**faixa B-B**). Estes poços não são multi-níveis.

Finalmente, é importante registrar que não foi possível instalar um ponto branco no Banhado 4, pois, fruto do espalhamento lateral do óleo, toda a área de estudo foi contaminada e, nas poções não contaminadas situadas na margem direita do arroio Saldanha, o proprietário não permitiu a instalação de piezômetros.

6.5 COMPARAÇÃO GERAL DAS CAMPANHAS (AVALIAÇÃO EM RELAÇÃO AOS VALORES DE REFERÊNCIA)

As análises de água subterrânea e solo referentes às campanhas do PMD no Banhado 4 constam no ANEXO B.

6.5.1 Março de 2003

Nas análises de água subterrânea, dentre os compostos BTEX, o tolueno ocorreu com maior frequência e suas concentrações ultrapassaram o valor de referência da norma holandesa em 2 locais (BH-5C e BH-6B) (FIG. 36). Concentrações de benzeno acima da referência também foram verificadas nessas mesmas amostras. Os HPAS que ocorreram mais frequentemente neste setor são naftaleno, fenantreno, fluoranteno e pireno. As concentrações do fenantreno ultrapassaram a referência em quase todos os pontos.

No solo, as concentrações de THP também foram altas na maioria dos locais e, em geral, diminuíram com a profundidade, exceto no entorno do BH-01 e do BH-02. (6.450 e 13.390 mg/Kg, respectivamente). Os compostos BTEX apresentaram valores inferiores aos limites de detecção na maioria das amostras, porém algumas apresentaram concentrações altas como é o caso do BH 02, BH 03 e BH 09. Em geral, os xilenos apresentaram concentrações maiores em relação aos outros compostos monoaromáticos. Em relação aos HPAs, não houve um padrão de ocorrência mas destaca-se a presença do Benzo(a)pireno em concentrações muito elevadas (96,65µg/Kg, 104,16µg/Kg, 286,35µg/Kg e 248,35µg/Kg) nos pontos BH 01, BH 03 e BH 04, respectivamente.

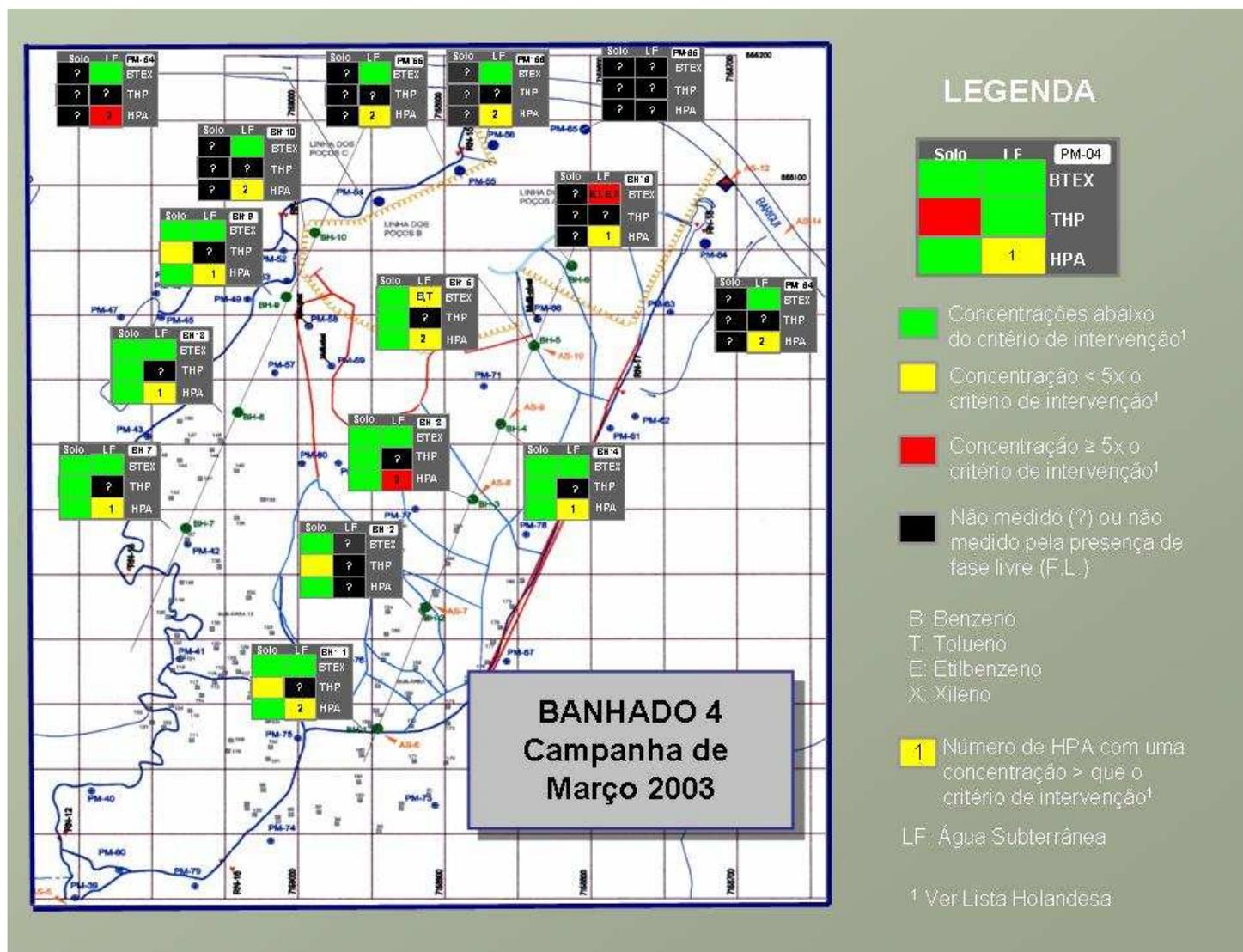


FIGURA 36- Comparação das análises químicas de março de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

6.5.2 Julho de 2003

Em julho de 2003 (FIG. 37), concentrações de BTEX na água subterrânea foram observadas em locais onde não haviam sido detectadas na campanha anterior. Nos poços BH-3B e BH-8C, as concentrações de benzeno, etilbenzeno e xilenos ultrapassaram bastante os valores estabelecidos pela referência. As concentrações diminuíram consideravelmente nos poços BH-5C e BH-6B. Concentrações de fenantreno, fluoranteno, antraceno, pireno e benzo(a)pireno foram detectadas em vários poços. Com exceção do antraceno e do pireno, os outros compostos ultrapassaram os valores de intervenção da referência.

No solo, as concentrações de THP foram muito elevadas na superfície, e diminuíram consideravelmente com a profundidade. Valores entre 46.000 e 150.000 mg/kg ocorreram em amostras superficiais ultrapassando a referência. Nas amostras mais profundas as concentrações situaram-se entre 300 e 3000 mg/kg. Os locais mais contaminados por BTEX foram os entornos dos poços BH-2, BH-3 e BH-8. Nestes, os valores dos xilenos foram bastante altos na superfície, como é o caso do BH-3C com 561.700,99 µg/kg. Observou-se, também, em todos estes pontos, valores de benzeno 10 a 20 vezes maiores que o limite de intervenção da lista holandesa (1.000 µg/kg). HPAs foram encontrados em apenas alguns locais (BH-2, BH-3 BH-4 e BH-8). Assim como os BTEX, as maiores concentrações de HPAs também foram nas amostras superficiais, porém somente no BH-4 C, a soma das concentrações ultrapassa o valor da referência (40.000 µg/kg). Os HPAs que ocorreram nessa campanha foram são o fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno e o benzo(a)pireno.

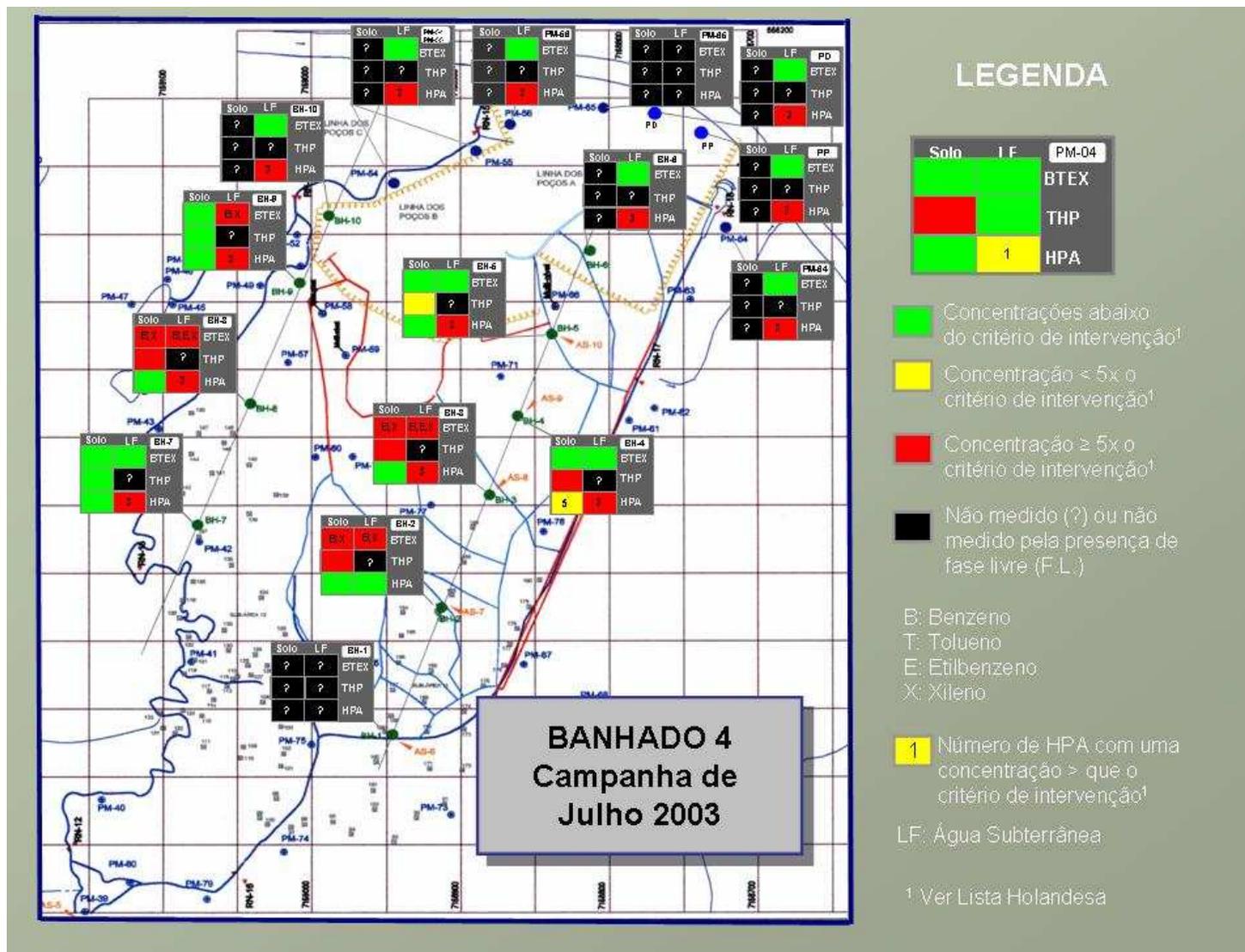


FIGURA 37- Comparação das análises químicas de julho de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

6.5.3 Novembro de 2003

A concentração de THP na água subterrânea foi maior que o limite de referência apenas em um poço (BH-3) (FIG. 38). As concentrações de BTEX foram superiores a cinco vezes o critério de intervenção nos pontos BH-8 e BH-6 para o benzeno e xileno. Nos poços BH-1, BH-3 e PM-56, as concentrações, principalmente de benzeno, ultrapassaram em até cinco vezes o valor da referência. Concentrações de HPAs acima da referência aparecem em cinco pontos, mas somente em dois (BH-1 e BH-7) são superiores a cinco vezes o critério de intervenção, sendo que no BH-1, o fenantreno, fluoranteno e o benzo(a)pireno ultrapassaram esse limite. Nos outros três pontos, apenas um composto ultrapassou o limite de intervenção.

Nota-se uma semelhança nas campanhas de março e novembro de 2003, onde as concentrações de contaminantes foram mais baixas em relação à campanha de julho de 2003. Esta última distingue-se pela presença de teores bem elevados, com a maioria das concentrações superiores a cinco vezes o critério de intervenção (FIG. 37).

Houve uma diminuição geral dos teores de contaminantes no solo do Banhado 4. Observa-se na FIG. 38 que três amostras (BH-2-C, BH-3-C e BH-4-C) coletadas em pontos dentro do banhado apresentaram concentrações de THP acima da referência. A amostra do BH-4-C foi a que apresentou as concentrações mais altas ultrapassando mais de cinco vezes a referência. Quanto aos BTEX, observou-se nos pontos BH-2-C e BH-8-C, concentrações de xileno com valores até cinco vezes o valor de intervenção. Não foram detectados HPAs em nenhum local.

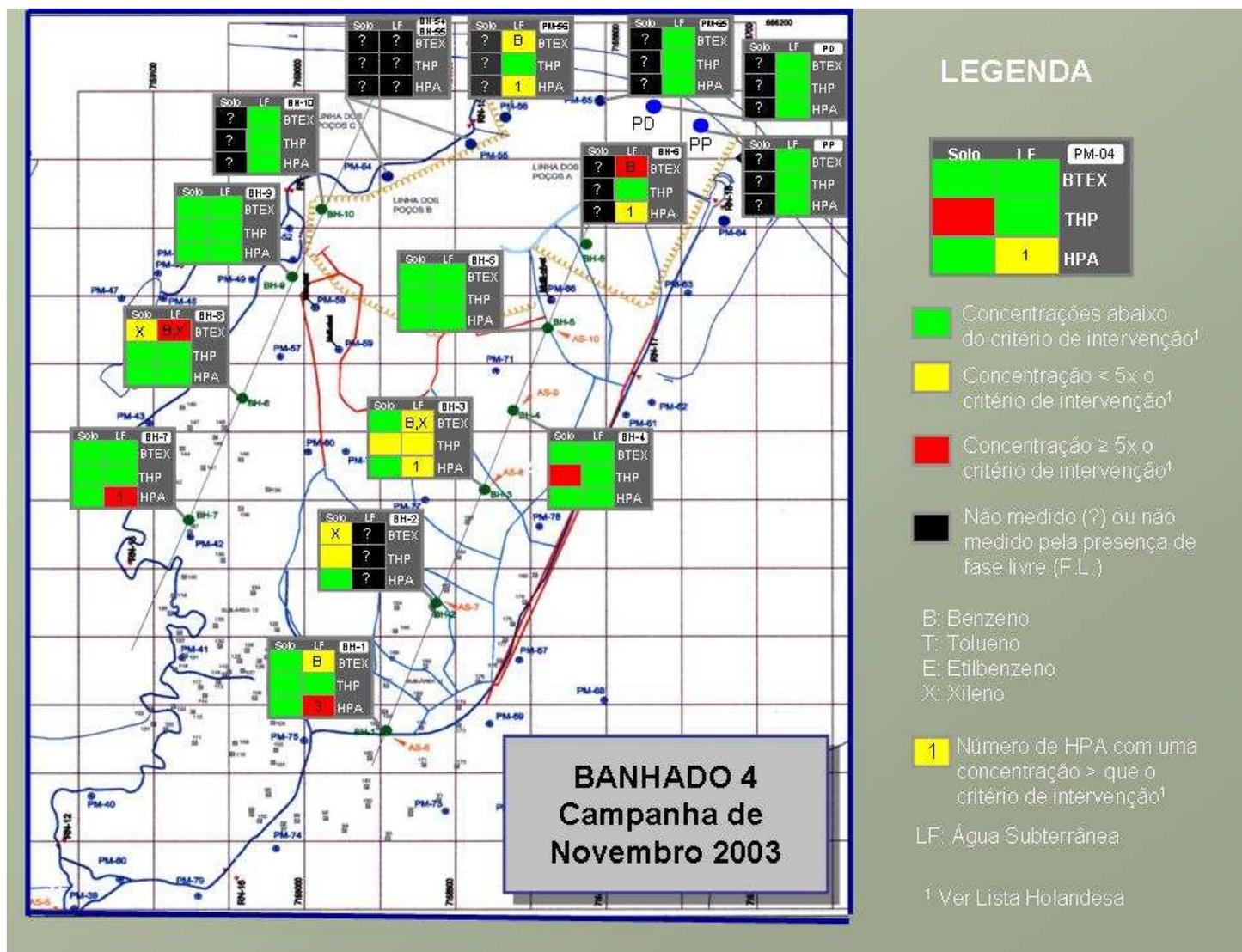


FIGURA 38- Comparação das análises químicas de novembro de 2003 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

6.5.4 Abril de 2004

Nesta campanha (FIG. 39) observaram-se concentrações de THP na água subterrânea um pouco acima do valor de referência somente em dois pontos (BH-1-B e BH-9-A). As concentrações de xileno foram superiores a cinco vezes o critério de intervenção nos pontos BH-8 e BH-3. Nos pontos BH-2, BH-7 e BH-8, as concentrações, principalmente de benzeno, ultrapassaram em até cinco vezes o valor da referência. Concentrações de HPAs superiores a cinco vezes o critério de intervenção apareceram em todos os pontos analisados (FIG. 3), sendo mais freqüentes o fenantreno, fluoranteno e principalmente, o benzo(a)pireno. Em relação à campanha de novembro/03, as concentrações e o número de contaminantes aumentaram de uma maneira geral, principalmente os BTEX e os HPAs.

No solo, houve um aumento geral dos teores de contaminantes no Banhado 4, tendo sido a contaminação observada somente nas camadas mais superficiais. Amostras coletadas em pontos dentro do banhado (BH-1-C, BH-2-C, BH-3-C, BH-4-C e BH-8-C) apresentaram concentrações de THP acima da referência, sendo que quatro delas foram maiores do que cinco vezes o critério de intervenção. Essas cinco amostras foram coletadas em áreas alagadas, dentro do banhado. Nas áreas secas, nota-se que os valores não ultrapassam o limite de intervenção, o que se deve, provavelmente, à situação topográfica que protegeu o local na ocasião do derrame. Quanto aos compostos BTEX, observa-se, nos pontos BH-1-C, BH-3-C e BH-4-C, concentrações de benzeno e xileno com valores até cinco vezes o valor de intervenção. No ponto BH-8-C, observam-se altíssimas concentrações de benzeno e xileno. A soma dos HPAs ultrapassou a referência em dois pontos (BH-1-C e BH-4-C). Em relação à campanha de novembro/03, as concentrações e o número de contaminantes aumentaram.

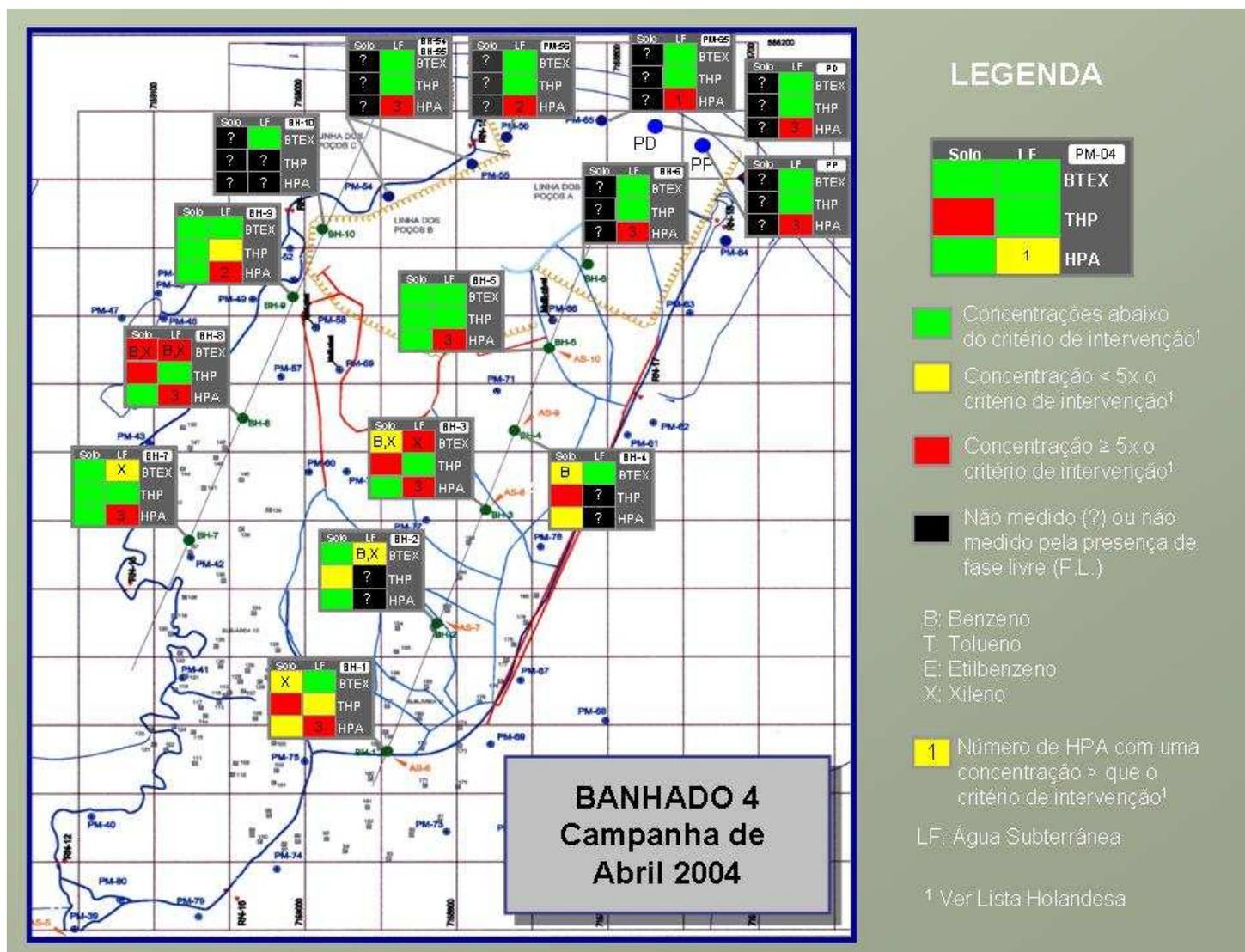


FIGURA 39- Comparação das análises químicas de abril de 2004 para água subterrânea (LF) e solo no Banhado 4 em relação aos valores de intervenção da Lista Holandesa.

6.6 DISTRIBUIÇÃO DE THP, BTEX, HPAS E PARÂMETROS DE BIORREMEDIAÇÃO NO SOLO E ÁGUA SUBTERRÂNEA

6.6.1 Distribuição dos contaminantes no solo no entorno dos poços multi-níveis do banhado

Na TAB. 42, os valores de THP no solo foram classificados em 3 intervalos: até 1.000mg/kg, entre 1.000mg/kg e 5.000mg/kg e maior do que 5.000mg/kg. Em relação à profundidade, os dados do PMD confirmam a maior frequência de grandes concentrações nas amostras superficiais. Em relação às condições sazonais, observa-se que as amostras superficiais são fortemente influenciadas pelas mesmas, encontrando-se as maiores concentrações de THP nas amostras coletadas nas estações de chuva. Em outros tipos de ambientes, o resultado esperado seria exatamente o inverso, pois se esperaria que a infiltração da chuva removesse os contaminantes para níveis mais profundos. Mas, no presente caso, acredita-se que os dados representem a real situação, pois, coerentemente, o efeito atenua-se nas camadas intermediárias do solo e acaba por inverter-se nas amostras de maior profundidade, mais distantes da influência sazonal.

A única explicação possível para que as concentrações de THP nas amostras de solo superficial aumentem nas estações chuvosas é que os contaminantes existentes nas camadas mais profundas sejam transportados para cima pela ascensão do nível d'água nestas estações

TABELA 42: Número de ocorrência das diferentes concentrações de THP nas amostras de solo do Banhado 4. (A): amostras em profundidade; (B): amostras intermediárias; (C): amostras superficiais. ● = concentrações de THP até 1000 µg/L ■ = concentrações de THP entre 1000 e 5000 µg/L ▲ = concentrações de THP superiores a 5000 µg/L.

Am. C			Am. B			Am. A			Total
S	CH	TA	S	CH	TA	S	CH	TA	
3●	1●	4●	10●	13●	23●	12●	13●	25●	52●
9■	5■	14■	6■	2■	8■	1■	2■	3■	25■
4▲	8▲	12▲	0▲	0▲	0▲	3▲	0▲	3▲	15▲

S = campanha em estação seca

CH = campanha em estação seca chuvosa

TA = total do número de ocorrência de THP por amostra

Na TAB. 43 observa-se que os compostos BTEX ocorrem no solo com frequências muito semelhantes entre si e que todos eles foram mais frequentemente detectados nas estações chuvosas. Com dados de frequência não se observa, entretanto, nenhum comportamento diferenciado dos compostos entre si ou com relação à profundidade. Na TAB. 44 constam, além das concentrações médias, as porcentagens dos 4 grupos de compostos. Em relação às concentrações, observa-se que o comportamento sazonal (maiores concentrações nas estações chuvosas) é muito bem marcado, especialmente nas amostras superiores. Comparando as duas campanhas secas entre si e as duas campanhas chuvosas entre si, percebe-se que existe uma tendência de empobrecimento no total dos BTEX com o tempo, tanto em profundidade, como nas amostras superficiais. Por outro lado, considerando-se as porcentagens relativas dos 4 compostos, constata-se um comportamento diferenciado representado, na primeira campanha, pelo empobrecimento relativo de tolueno, acompanhado pelo enriquecimento relativo dos xilenos, nas amostras rasas comparativamente às profundas. Na campanha seguinte, permanece a tendência de enriquecimento dos xilenos e ocorre o empobrecimento do benzeno. O padrão de distribuição nas amostras rasas é aproximadamente repetido nas campanhas seguintes. Considerando as proporções dos BTEX na última campanha, comparativamente ao óleo original, tem-se que, em profundidade, ocorreu um enriquecimento relativo (8x) em benzeno, empobrecimento relativo (2x) em xilenos, enquanto que, mais superficialmente, chamam a atenção o empobrecimento relativo (25x) em tolueno e um leve enriquecimento relativo (1.5x) em xilenos.

Em síntese, o comportamento que se configura para os BTEX no solo é marcado por (1) oscilações sazonais nas concentrações (como para os THP), (2) uma diminuição geral nas concentrações com o tempo, (3) movimentação vertical de todos os compostos, os quais parecem, num primeiro momento após a ascensão, se concentrar no solo mais raso, mas, na continuidade do processo, ocorre uma perda de benzeno e tolueno e, conseqüentemente, enriquecimento relativo em xilenos.

O comportamento dos BTEX parece estar, portanto, de acordo com a idéia delineada a partir da distribuição do THP de que os contaminantes em profundidade estão sendo gradualmente removidos e transportados para cima. O enriquecimento relativo em xilenos é compatível com este composto ter um dos mais altos K_d e coeficiente de retardo entre os BTEX (TAB. 45 e 46) o que permitiria sua maior retenção junto às argilas e matéria orgânica do solo

raso. A depleção em tolueno deve-se também à grande solubilidade deste composto em água (500mg/L).

A TAB. 47 apresenta a distribuição das ocorrências de HPAs no solo, pode-se efetuar as seguintes observações. O fluoreno só foi detectado em amostras superficiais, independentemente das condições sazonais. O antraceno pode ter o mesmo comportamento, mas só foi detectado 2 vezes. O fenantreno é mais abundante em amostras superficiais, embora também ocorra nas mais profundas. Os compostos fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e criseno, ocorrem em toda a coluna do solo, ainda com uma ligeira tendência de maior frequência nas amostras mais superficiais, mais particularmente nos casos do criseno e do pireno. A partir do benzo(b)fluoranteno, nota-se uma forte tendência dos compostos serem mais freqüentes nas camadas mais profundas. Com relação às variações sazonais, a maioria dos compostos não apresentam um padrão definido. As exceções são o indeno(1,2,3-cd)pireno que foi detectado 16 vezes, todas nas campanhas mais secas, e o benzo(b)fluoranteno que ocorre em maior frequência nas campanhas secas, especialmente nas amostras superficiais e intermediárias.

No ANEXO C, além do conjunto dos resultados analíticos, consta uma tabela adicional com dados de concentrações médias e porcentagens relativas dos HPAs no Banhado 4 por campanha para as diferentes profundidades. Como as concentrações de THP nas amostras são muito variadas, a fim de avaliar a influência do total de THP na distribuição dos HPAs, efetuou-se, também o cálculo da média ponderada pelas concentrações de THP, não sendo constatada nenhuma discrepância maior entre as duas médias. Assim, para facilitar a comparação, a TAB. 48 apresenta apenas as médias aritméticas dos compostos. As médias foram calculadas em relação ao total de amostras, mesmo nos casos de compostos detectados apenas de 1 a 4 vezes, pois as ausências ou abundâncias no solo, conforme os casos, tem explicação (ver mais adiante), seja pela capacidade de degradação e/ou pela concentração no óleo original e/ou por comportamento particular no meio poroso. Médias de algumas amostras selecionadas poderiam ser influenciadas por condições muito específicas de um dado local, dificilmente permitiriam uma correlação dos resultados com os processos envolvidos e não seriam adequadas para comparar o óleo atualmente encontrado no solo com o óleo original. A distribuição dos valores médios dos HPAs parece ocorrer segundo 3 grupos de comportamentos distintos.

TABELA 43- Número de ocorrências de BTEX nas amostras de solo e água subterrânea do Banhado 4. (A): amostras em profundidade; (B): amostras intermediárias; (C): amostras superficiais.

SOLO (BANHADO 4)										
BTEX	Am. C			Am. B			Am. A			T
	S	CH	TA	S	CH	TA	S	CH	TA	
Benzeno	5	13	18	5	9	14	6	11	17	49
Tolueno	4	12	16	6	15	21	6	13	19	56
Etilbenzeno	5	11	16	7	9	15	6	8	14	45
Xileno	7	13	20	7	12	19	6	13	19	52

ÁGUA (BANHADO 4)										
BTEX	Am. C			Am. B			Am. A			T
	S	CH	TA	S	CH	TA	S	CH	TA	
Benzeno	3	10 (1)	13	3	13 (1)	16	2 (1)	15	17	46
Tolueno	7 (1)	12	19	6 (1)	15	21	9	16 (1)	25	65
Etilbenzeno	3	9 (1)	12	4 (1)	11 (1)	15	5	8	13	30
Xileno	5 (1)	9 (4)	14	5 (2)	14 (6)	19	5	13 (3)	18	51

S = campanha em estação seca

CH = campanha em estação seca chuvosa

TA = total de ocorrências do composto por profundidade

T = total de ocorrências do composto

Números entre parênteses= nº de ocorrências com alta concentração ou com concentração muito maior do que as de pelo menos 2 dos demais compostos do grupo.

TABELA 44 - Concentrações médias (md) e porcentagem (%) de BTEX das amostras A, B e C do solo do Banhado 4 nos monitoramentos de março, julho e novembro de 2003 e abril de 2004.

BTEX (µg/kg)	mar/03					
	A		B		C	
	md	%	md	%	md	%
Benzeno	45,35	19,32	31,71	16,17	96,46	23,37
Tolueno	92,14	39,25	19,24	9,81	12,02	2,91
Etilbenzeno	13,69	5,83	33,91	17,29	39,53	9,58
Xilenos	83,56	35,60	111,23	56,72	264,76	64,14

BTEX (µg/kg)	jul/03					
	A		B		C	
	md	%	md	%	md	%
Benzeno	185,80	14,86	1383,70	34,96	6239,33	2,85
Tolueno	141,16	11,29	790,80	19,98	2503,75	1,14
Etilbenzeno	88,99	7,12	572,89	14,47	10929,74	4,99
Xilenos	834,66	66,74	1210,84	30,59	199170,64	91,01

BTEX (µg/kg)	nov/03					
	A		B		C	
	md	%	md	%	md	%
Benzeno	10,01	21,46	233,98	68,74	42,14	0,59
Tolueno	12,23	26,23	13,42	3,94	7,55	0,11
Etilbenzeno	5,25	11,27	3,34	0,98	322,67	4,55
Xilenos	19,14	41,04	89,66	26,34	6715,49	94,75

BTEX (µg/kg)	abr/04					
	A		B		C	
	md	%	md	%	md	%
Benzeno	53,97	40,06	29,08	32,96	1359,89	4,80
Tolueno	36,50	27,09	14,35	16,26	222,26	0,79
Etilbenzeno	5,37	3,99	7,26	8,23	601,50	2,12
Xilenos	38,88	28,86	37,54	42,55	26125,76	92,29

TABELA 45- Coeficientes de partição, extraídos de Charbeneau (2000) e coeficiente de distribuição (K_d) calculados em função do conteúdo de carbono orgânico do solo para o Banhado 4.

Hidrocarbonetos Aromáticos	K_{oc} (L/kg)	Banhado 4	
		f_{oc}	K_d (L/kg)
Benzeno	83	0.018	1.494
Tolueno	300	0.018	5.4
Etilbenzeno	1100	0.018	19.8
Xileno	830	0.018	14.94
Naftaleno	1300	0.018	23.4
Antraceno	14000	0.018	252
Pireno	38000	0.018	684
Benzo(a)pireno	1150000	0.018	20700

TABELA 46- Valores de massa específica do solo (ρ_b), porosidade efetiva (n_e), retardo (R), velocidade de percolação da água subterrânea (v_x) e velocidade dos contaminantes (v_c) para o Banhado 4.

Banhado 4					
	ρ_b (kg/L)	n_e	R	v_x (cm/dia)	v_c (cm/dia)
Benzeno	1.02	0.06	26.40	4.7	0.1780438
Tolueno	1.02	0.06	92.80	4.7	0.0506466
Etilbenzeno	1.02	0.06	337.60	4.7	0.0139218
Xileno	1.02	0.06	254.98	4.7	0.0184328
Naftaleno	1.02	0.06	398.80	4.7	0.0117854
Antraceno	1.02	0.06	4285.00	4.7	0.0010968
Pireno	1.02	0.06	11629.00	4.7	0.0004042
Benzo(a)pireno	1.02	0.06	351901.00	4.7	0.0000134

O naftaleno ocorre com uma concentração média de 2,12 μ g/kg na 1^o campanha, nas amostras profundas, e uma concentração média maior (87,82 μ g/kg) na segunda campanha, nas amostras rasas, desaparecendo nas duas últimas campanhas em todas as profundidades. O acenafteno ocorre apenas nas amostras rasa e na 2^a campanha, com uma concentração média de 570,64 μ g/kg.

Os compostos do fluoreno até o criseno (excluindo o antraceno e o fluoranteno) mostram um comportamento bastante semelhante. Eles são fortemente afetados pelas variações sazonais, especialmente nas amostras mais rasas, nas quais aparecem em concentrações

consideravelmente maiores na 2ª campanha em relação à 1ª. As concentrações diminuem consideravelmente na 3ª (mas não chegam aos níveis da 1ª campanha). Os dados da última campanha mostram uma “estratificação” das concentrações destes compostos caracterizada por grande enriquecimento nas amostras mais rasas, por valores intermediários na profundidade intermediária e por valores baixos nas amostras profundas. Nestas últimas, apenas o fluoreno não foi detectado.

Os compostos benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno parecem ter preferência pelas camadas intermediárias e mais profundas do solo. Em ambas ocorrem as maiores concentrações, encontradas na 2ª e 3ª campanhas. Nas amostras mais rasas, estes compostos foram detectados apenas na 1ª campanha, em baixas concentrações, e desapareceram já na segunda campanha.

No caso do benzo(a)pireno, comparando-se as amostras rasas e as profundas de cada campanha, verifica-se que os maiores valores ocorrem sempre nas amostras profundas. Nas amostras intermediárias, entretanto, as concentrações tendem a ser mais baixas do que nas amostras rasas, com exceção da última campanha, na qual este composto não foi detectado nas amostras rasas. Embora os dados estejam indicando uma forte preferência do benzo(a)pireno pelas porções mais profundas do solo, a sua ausência em todas as amostras rasas da última campanha parece pouco provável, podendo estar relacionada a um erro analítico.

A FIG. 40 compara as proporções dos HPAs no solo com aquelas do óleo original. Chamam a atenção os seguintes aspectos. O naftaleno, composto mais abundante no óleo original, foi extremamente empobrecido, tanto nas amostras profundas como nas mais superficiais. Acenafteno, fluoreno e fenantreno parecem constituir um grupo caracterizado por ocorrerem nas camadas superiores em proporções muito semelhantes às do óleo original e por empobrecerem bastante em profundidade. Pireno, benzo(a)antraceno, criseno e benzo(b)fluoranteno constituem, na amostras mais rasas, um grupo em que todos estes compostos ocorrem no solo em proporções muito maiores do que no óleo original. Nas amostras intermediárias o fluoranteno, que nas amostras rasas estava empobrecido, passa a integrar este grupo de compostos enriquecidos. Passando para as amostras mais profundas, observa-se que é nestas amostras que a composição do óleo no solo mais varia, mas é nelas que os valores médios mais se assemelham à curva de composição do óleo original. Destaca-se, mais uma vez, que os compostos acenafteno, fluoreno e fenantreno são empobrecidos nesta camada.

Em síntese, os HPAs no solo caracterizam-se por uma forte estratificação, segundo a qual os compostos menos móveis ocorrem com maiores concentrações (e frequências) nas amostras mais profundas e os compostos mais móveis ocorrem em maiores concentrações nas camadas superiores nas estações chuvosas. Mais uma vez evidencia-se que as partes superiores do solo estão gradualmente recebendo a contribuição de contaminantes oriundos das partes mais profundas do solo.

TABELA 47: Número de ocorrências de HPAs nas amostras de solo e água subterrânea do Banhado 4. (A): amostras em profundidade; (B): amostras intermediárias; (C): amostras superficiais.

SOLO (BANHADO 4)										
HPAs	Am. C			Am. B			Am. A			T
	S	CH	TA	S	CH	TA	S	CH	TA	
Naftaleno		1	1				1		1	2
Acenaftileno										
Acenafteno		1	1							1
Fluoreno	5	4	9							9
Fenantreno	9	9	18	2	4	6	2	5	7	31
Antraceno		2	2							2
Fluoranteno	2		2	5	8	13	4	4	8	23
Pireno	7	10	17	3	6	9	2	3	5	31
Benzo(a)antraceno	1	2	3	3		3	4	1	5	11
Criseno	7	9	16	6	1	7	4	2	6	29
Benzo(b)fluoranteno	6		7	9	1	10	11	4	15	32
Benzo(k)fluoranteno	1		1	2	2	4	4		4	9
Benzo(a)pireno	11	2	13	11	12	33	12	12	24	60
Dibenzo(a,h)antraceno	1		1	1		1	2		2	4
Benzo(ghi)perileno				1		1	3		3	4
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3		3	7		7	6		6	16
ÁGUA SUBTERRÂNEA (BANHADO 4)										
HPAs	Am. C			Am. B			Am. A			T
	S	CH	TA	S	CH	TA	S	CH	TA	
Naftaleno	4		4	5		5	3		3	12
Acenaftileno										
Acenafteno										
Fluoreno	1	2	3		3	3		4	4	10
Fenantreno	7	6	12	9	8	17	9	9	17	46
Antraceno	1	1	2	1	3	4	1	3	4	10
Fluoranteno	6	6	12	9	7	15	8	8	16	43
Pireno	6	6	12	9	8	17	8	9	17	46
Benzo(a)antraceno										
Criseno										
Benzo(b)fluoranteno										
Benzo(k)fluoranteno										
Benzo(a)pireno	2	6	8	2	8	10	3	9	12	30
Dibenzo(a,h)antraceno										
Benzo(ghi)perileno										
Indeno(1,2,3-cd)pireno										

S = campanha em estação seca

CH = campanha em estação seca chuvosa

TA = total do número de ocorrência do composto por amostra T = total do número de ocorrências do composto

Quadros em branco= sem ocorrência

TABELA 48: Médias das concentrações dos HPAs no solo por profundidade das amostras (C: rasas; B: intermediárias; A: profundas) por campanha de amostragem.

Amostras C				
	mar/03	jul/03	nov/03	abr/04
HPAs ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		media		
Naftaleno	0,00	87,82	0,00	0,00
Acenaftileno	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenafteno	0,00	570,64	0,00	0,00
Fluoreno	20,75	4551,85	74,32	1795,80
Fenantreno	33,55	6194,10	1166,19	21884,03
Antraceno	0,00	0,00	0,00	456,40
Fluoranteno	0,06	0,00	4,03	0,00
Pireno	25,75	6998,83	968,45	11938,55
Benzo(a)antraceno	3,91	712,32	0,00	5910,86
Criseno	35,31	10446,29	1715,62	16118,47
Benzo(b)fluoranteno	54,67	0,00	0,00	0,00
Benzo(k)fluoranteno	1,20	0,00	0,00	0,00
Benzo(a)pireno	35,28	2861,10	2129,54	0,00
Dibenzo(a,h)antraceno	0,03	0,00	0,00	0,00
Benzo(ghi)perileno	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	31,09	0,00	0,00	0,00

Amostras B				
	mar/03	jul/03	nov/03	abr/04
HPAs ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		media		
Naftaleno	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenaftileno	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenafteno	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoreno	0,00	0,00	0,00	0,00
Fenantreno	2,88	2,90	0,00	2,40
Antraceno	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoranteno	27,00	30,09	106,85	26,39
Pireno	38,70	2,23	86,00	122,10
Benzo(a)antraceno	4,76	0,00	29,21	0,00
Criseno	25,36	0,00	95,72	1,34
Benzo(b)fluoranteno	91,57	19,97	201,87	0,00
Benzo(k)fluoranteno	1,67	0,00	30,05	0,44
Benzo(a)pireno	32,58	204,16	1036,38	111,07
Dibenzo(a,h)antraceno	0,27	0,00	0,00	0,00
Benzo(ghi)perileno	0,24	0,00	0,00	0,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	37,24	0,00	18,43	0,00

TABELA 48 (continuação): Médias das concentrações dos HPAs no solo por profundidade das amostras (C: rasas; B: intermediárias; C: profundas) por campanha de amostragem.

Amostras				
A				
	mar/03	jul/03	jul/03	abr/04
HPAs (mg/kg)		media		
Naftaleno	2,12	0,00	0,00	0,00
Acenaftileno	0,00	0,00	0,00	0,00
Acenafteno	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoreno	0,00	0,00	0,00	0,00
Fenantreno	17,70	9,40	0,00	1,12
Antraceno	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluoranteno	81,29	2495,08	294,50	0,35
Pireno	154,97	7,82	319,49	0,60
Benzo(a)antraceno	12,80	0,00	65,62	0,15
Criseno	84,51	2,72	134,98	0,14
Benzo(b)fluoranteno	206,69	29,98	170,03	0,33
Benzo(k)fluoranteno	17,62	0,00	59,47	0,00
Benzo(a)pireno	42,64	7806,23	5513,17	115,96
Dibenzo(a,h)antraceno	38,05	0,00	0,00	0,00
Benzo(ghi)perileno	18,64	0,00	0,00	0,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	63,33	0,00	0,00	0,00

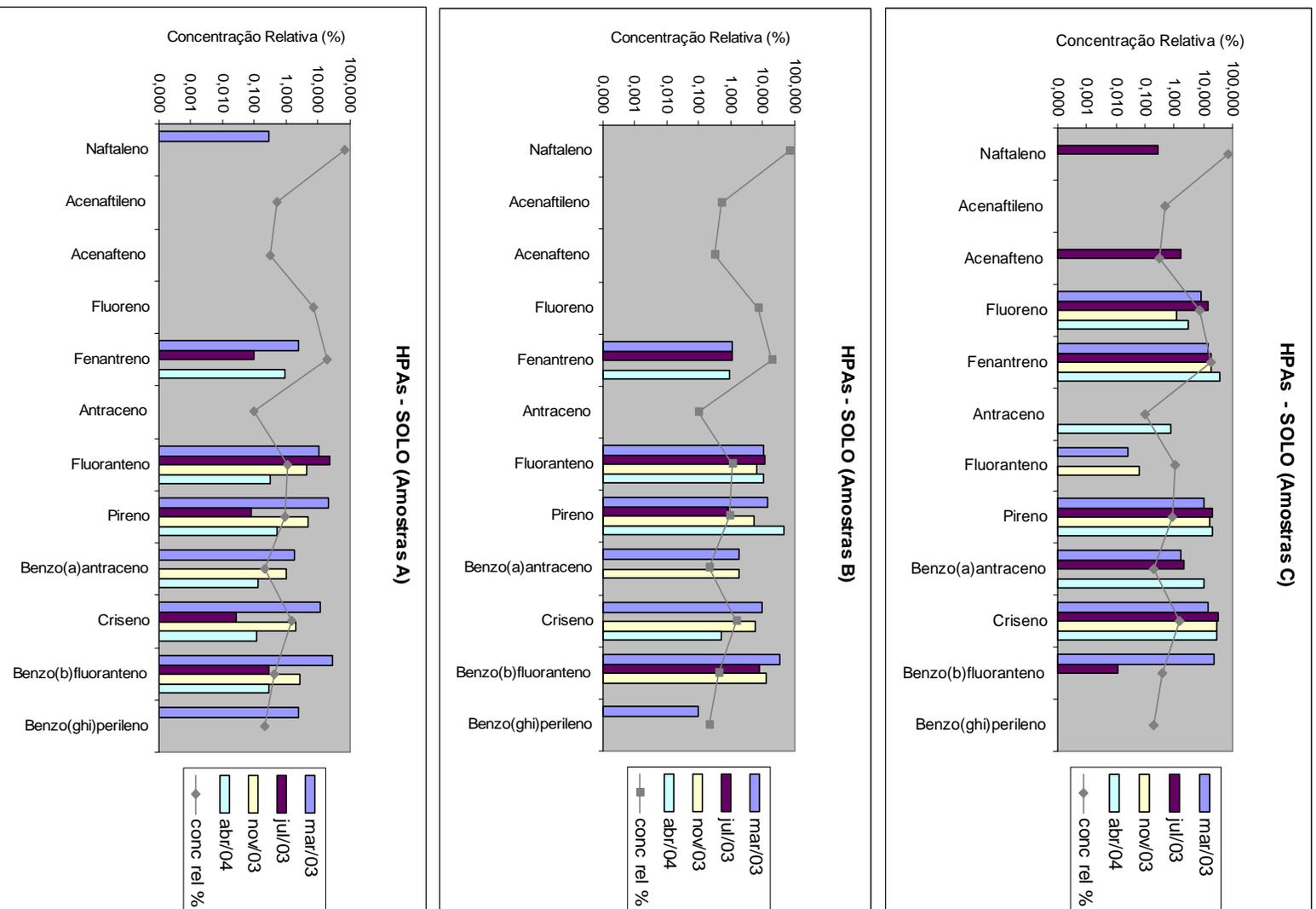


FIGURA 40: Comparação das proporções relativas dos HPAs nas amostras do solo com as do óleo original. C= amostras rasas; B= amostras intermediárias; A: amostras profundas.

6.6.2 Distribuição dos contaminantes na água dos poços multi-níveis

Os dados relativos às concentrações de THP na água subterrânea são pouco numerosos comparativamente aos dados de BTEX e HPAs na água e aos dados de solo, pois incluem apenas duas campanhas e, quando o poço produzia pouca água, os volumes obtidos eram prioritariamente encaminhados para análise dos BTEX e HPAs.

A TAB. 49 apresenta as ocorrências de THP na água, classificadas segundo 3 faixas de valores de concentração, segundo as profundidades e conforme as condições de pluviosidade na época da coleta: novembro de 2003 (estação seca) e abril de 2004 (estação chuvosa). As maiores concentrações de THP ocorrem nas amostras mais profundas (concentrações médias e altas) e, nestas, são independentes das condições sazonais. Nas amostras mais superiores, as concentrações são baixas a médias e são diretamente dependentes das condições sazonais, ocorrendo um nítido aumento nas concentrações na estação chuvosa que passam a ser todas médias. Coerentemente, nas amostras de profundidades intermediárias, encontra-se concentrações desde baixas a altas e a influência sazonal é discreta.

TABELA 49: Número de ocorrência das diferentes concentrações de THP na água subterrânea nos poços multi-níveis do Banhado 4. (A): amostras mais profundas; (B): amostras intermediárias; (C): amostras mais superficiais.

Am. C			Am. B			Am. A			Total
S	CH	TA	S	CH	TA	S	CH	TA	
2●		2●	1●		1●				3●
1■	5■	6■	1■	1■	2■	4■	2■	6■	14■
			1▲	2▲	3▲	1▲	2▲	3▲	6▲

● = concentrações de THP até 100 µg/L

■ = concentrações de THP entre 100 e 500 µg/L

▲ = concentrações de THP superiores a 500 µg/L.

S = campanha em estação seca

CH = campanha em estação seca chuvosa

TA = total do número de ocorrência de THP por amostra

Objetivando comparar simultaneamente as freqüências e as proporções para os BTEX na água subterrânea, os dados foram organizados de forma mista na TAB. 43. Observa-se que os quatro compostos ocorrem com freqüências semelhantes independentemente da profundidade. E, também independentemente da profundidade, eles são claramente mais abundantes nas amostras das campanhas chuvosas, sendo que o xileno é o composto que se

destaca por ocorrer em número maior de vezes com altas concentrações (absoluta ou relativa aos demais). Comparativamente ao solo, o efeito sazonal é muito acentuado na água subterrânea.

As frequências de ocorrência dos HPAs na água subterrânea constam na TAB. 47. Comparativamente ao solo, observa-se que o número de compostos presentes é bem menor, sendo que 9 dos 16 HPAs não foram detectados na água. O naftaleno ocorre unicamente nas campanhas secas, nas três profundidades. Após o *gap* representado pelas ausências do acenaftileno e acenafteno, ocorrem todos os compostos desde o fluoreno até o pireno. Eles ocorrem com frequências menores para o fenatreno e o antraceno e maiores e semelhantes entre si para o fenatreno, fluoranteno e pireno. Todos têm frequências independentes da sazonalidade. Todos têm uma tendência ocorrer nas amostras intermediárias e nas mais profundas com frequências quase idênticas, mas que são maiores do que nas amostras superficiais. Após um outro *gap* de 4 compostos, ocorre o benzo(a)pireno com um padrão que sugere sua maior frequência nas estações chuvosas e em maior profundidade.

6.6.3 Distribuição dos parâmetros de controle da biodegradação na água dos poços do Banhado 4

Com o intuito de acompanhar a evolução da biodegradação no Banhado 4, medições de parâmetros físico-químicos foram realizadas. Em condições aeróbicas, a biodegradação dos hidrocarbonetos em sistemas naturais inicia-se pelo consumo do oxigênio dissolvido disponível. Este não é, entretanto, o caso de sistemas de banhados, onde as condições limitantes de oxigênio desfavorecem a biodegradação aeróbica dos hidrocarbonetos. Mesmo assim, foram efetuadas medições de oxigênio dissolvido, obtendo-se resultados muito discrepantes, com alguns valores muito altos atribuíveis à oxigenação da água durante a amostragem.

Os valores de pH são apresentados na FIG 41 e situam-se entre 6 e 8. Os poços da faixa B-B são os que apresentam as maiores variações, aparentemente influenciadas pelas condições sazonais, especialmente na última campanha, na qual os valores são sistematicamente mais baixos do que no banhado. Comparando os valores de pH no banhado dentro e fora das taipas, constata-se, nas estações secas, uma tendência dos valores dos poços dentro das taipas serem ligeiramente maiores, especialmente na primeira campanha, na qual o pH na água dos poços BH-1B e BH-1C é muito próximo de 8.

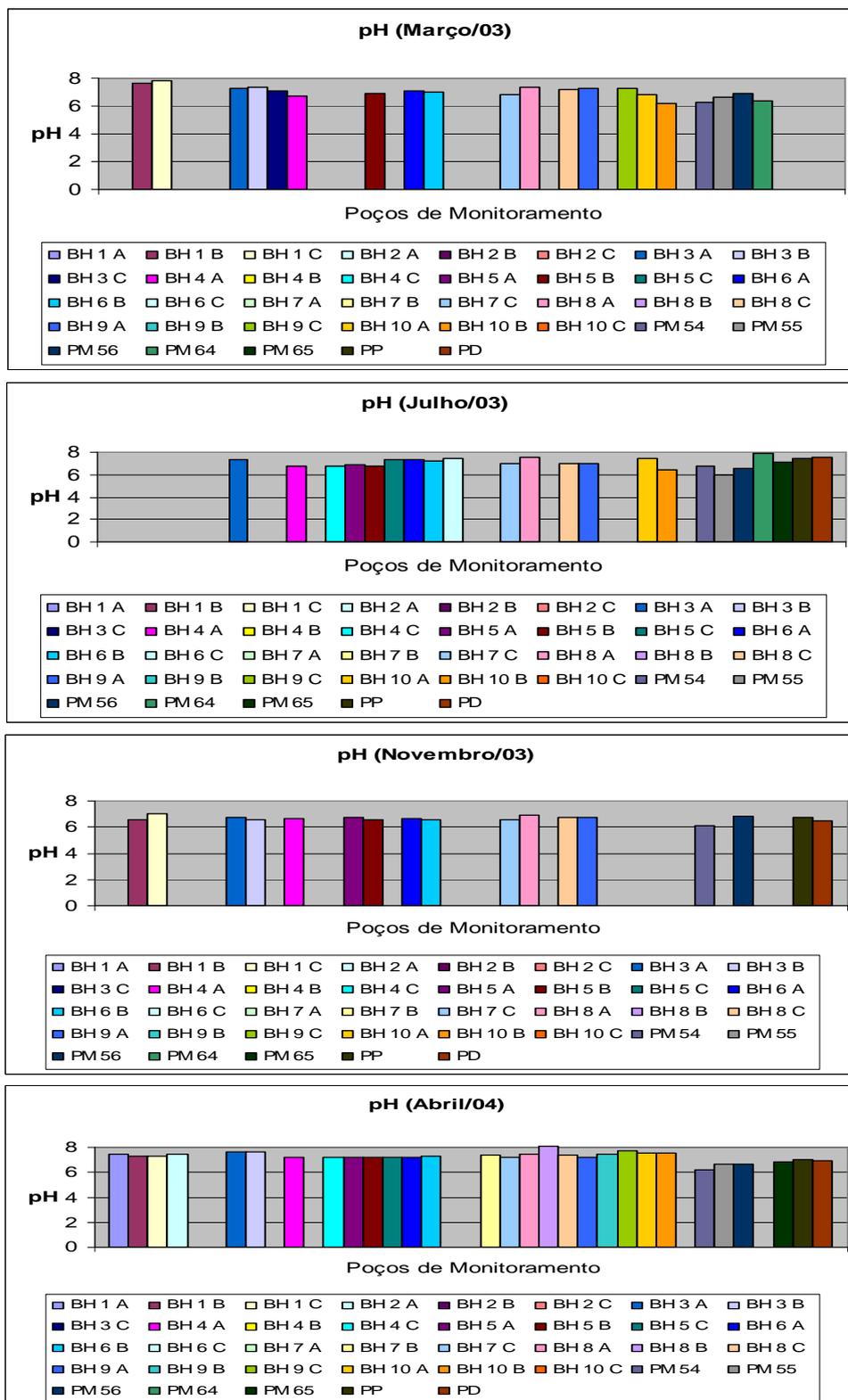


FIGURA 41: Medidas de pH obtidas nas campanhas de monitoramento do PMD.

A distribuição dos valores de Eh é controlada tanto pelas variações sazonais quanto pela localização dos poços. Os menores valores de Eh obtidos são referentes à campanha de março de 2003. Na campanha chuvosa de julho de 2003, os valores de Eh são quase 3 vezes superiores em relação à campanha anterior. Nessa campanha, os maiores valores foram encontrados nos poços entre o banhado e o rio Barigui (faixa B-B), refletindo uma forte influência do rio. No banhado, dentro e fora das taipas encontram-se valores menores e aproximadamente semelhantes entre si. Na campanha de abril de 2004, que foi extremamente chuvosa, os valores de Eh distribuem-se segundo 3 grupos: mais altos na faixa B-B, intermediários dentro das taipas e mais baixos fora das taipas. Assim, destaca-se, mais uma vez, a influência do rio Barigui e delinea-se um comportamento diferenciado para os poços situados dentro e fora das taipas.

Em praticamente todos os poços, a maior variação ocorre pelo aumento do Eh da campanha de março/03 para a de julho/03. Entretanto, na passagem para a campanha seca seguinte, a redução dos valores de Eh é bastante discreta. Se essa variação fosse ligada a consumo de oxigênio dissolvido pela atividade microbiana, esta teria sido muito restrita na grande maioria dos casos. Admitindo-se que esta hipótese seja plausível, os casos em que a atividade microbiana aeróbica poderia ter uma importância, ainda que pequena, seriam representados pelo BH-4 A e pelos poços PM 54 e 56 da faixa B-B.

Na seqüência de biodegradação normalmente esperada, o próximo composto a ser consumido pelos microrganismos é o nitrato. Em todas as análises efetuadas na área, esse composto ficou abaixo do limite de detecção nos três tipos de ambientes (taipas, fora das mesmas e na faixa B-B) supondo-se que o nitrato não existe ou não se encontra disponível biologicamente no sistema. A distribuição das concentrações de Fe^{+2} é apresentada na (FIG. 42). Como o Fe^{+2} é o subproduto da redução do Fe^{+3} , seria de se esperar que ele apresentasse uma correlação negativa com o potencial de oxi-redução. Nesse sentido, os menores valores deveriam ser encontrados na faixa B-B, nas campanhas de chuva, o que de fato ocorre. Por outro lado, a biodegradação de hidrocarbonetos monitorada pelo parâmetro Fe^{+2} , seria caracterizada pelo aumento desse composto. Na primeira campanha, se verifica que a maior freqüência de valores altos ocorre nos poços da zona das taipas e que o valor mais alto ocorre num poço (BH-8) que, embora esteja situado fora das taipas, encontra-se em local freqüentemente coberto por lâmina d'água.

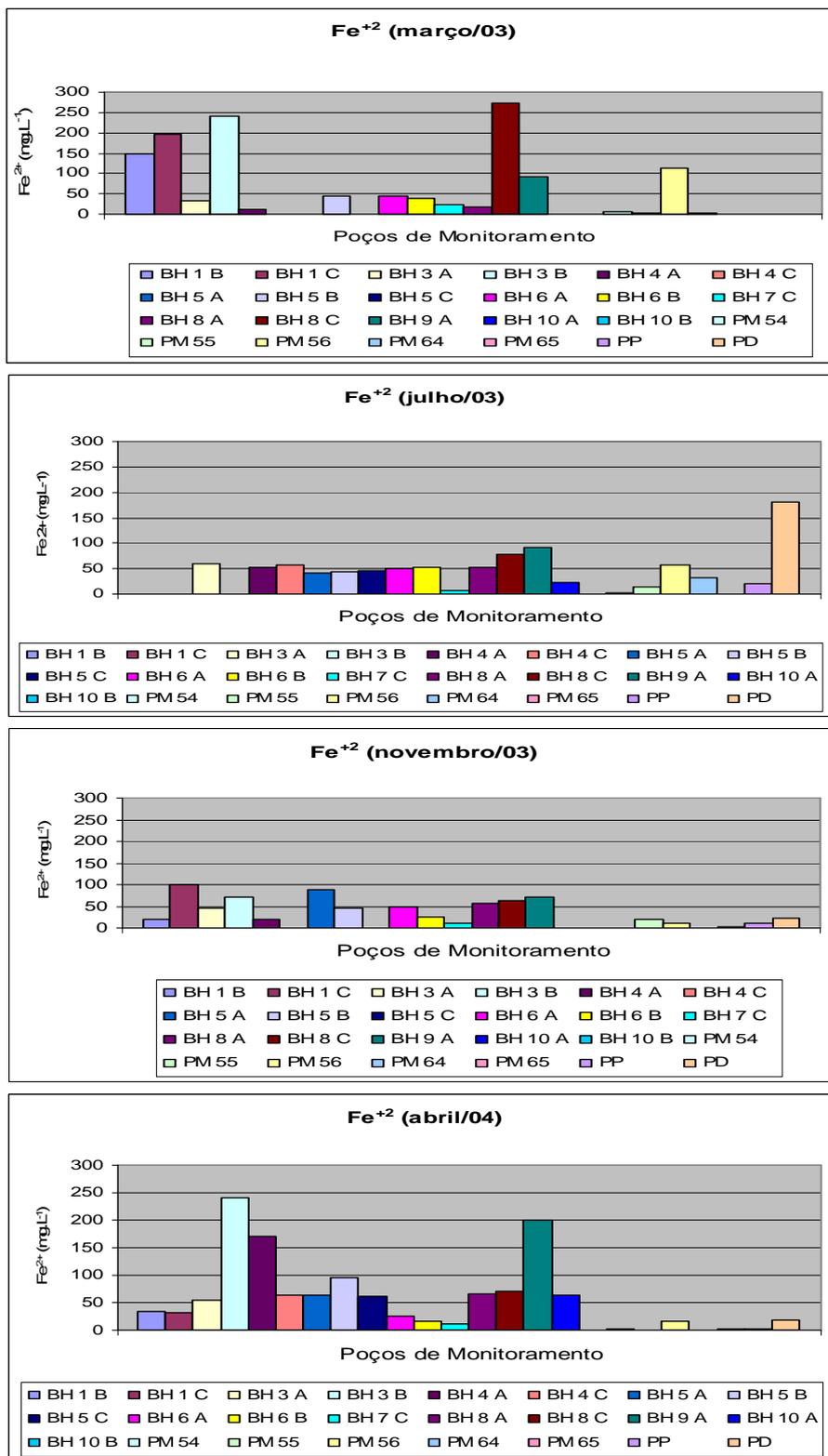


FIGURA 42: Concentrações de Fe²⁺ obtidas nas campanhas de monitoramento do PMD.

Considerando que existe uma influência climática sazonal (conforme verificado na distribuição dos hidrocarbonetos), esta seria a de reduzir as concentrações de Fe^{+2} nas estações chuvosas pela sua oxidação para Fe^{+3} , pela infiltração de água meteórica. Neste sentido, seria na campanha seca seguinte que se poderia verificar um acréscimo de Fe^{+2} pela redução do Fe^{+3} por atividade bacteriana. Esta evolução não é observada comparando-se o conjunto de resultados por campanha, mas, analisando os poços individualmente, verificam-se alguns casos de poços, situados exclusivamente na zona das taipas (BH-5A, por exemplo), em que ocorre aumento nas concentrações de Fe^{+2} na passagem das campanhas de julho/03 para a de novembro/03, que deve estar, portanto, relacionado à biodegradação por redução do Fe.

O sulfato (FIG. 43) apresenta um padrão de distribuição bastante definido em função da localização dos poços. Na água subterrânea do banhado fora das taipas, ele ocorre em todas as amostras em que foi possível analisar este parâmetro. Nestas amostras, as concentrações atingem 150 mg/L na campanha mais seca (março/03) e mantêm-se relativamente altas, até 60 mg/L, nas demais campanhas. Na faixa B-B, o sulfato foi detectado em diversos locais com concentrações variáveis até 50mg/L. Entretanto, no banhado dentro da zona das taipas, esse composto ocorre em concentrações baixas, com uma única exceção representada pelo BH-3 A, onde foi detectada uma concentração de 50 mg/L. Caracteriza-se, mais uma vez, um comportamento diferenciado para a faixa B-B, o banhado fora das taipas e o banhado dentro das taipas. Considerando que a disponibilidade inicial de sulfato seria a mesma em todo o banhado, a escassez deste composto na área das taipas seria relacionada à sua redução por atividade bacteriana favorecida por um ambiente diferenciado de origem ligada às taipas.

Analisando os poços individualmente e comparando as concentrações de sulfato com as de Fe^{+2} observa-se que, nas taipas, apesar das quantidades de sulfatos serem pequenas, à concentração excepcionalmente alta de sulfato detectada no BH-3A na primeira campanha corresponde a menor concentração de Fe^{+2} detectada neste poço em todas as campanhas. Uma correlação semelhante entre estes dois parâmetros ocorre também no BH-1C. Ou seja, condições específicas destes dois locais foram menos favoráveis à biodegradação tanto por redução de Fe^{+2} como por redução de sulfato. Nos dois locais não ocorrem alterações significativas de outros parâmetros, com a exceção de um valor relativamente alto do pH no BH-1C apenas na primeira campanha. Externamente às taipas, o caso fora do padrão, ou seja, onde as concentrações de

sulfato são sistematicamente baixas em um dado poço, corresponde ao BH-8C, no qual foi obtida a maior concentração de Fe^{+2} . Encontra-se aí, portanto, um local onde, provavelmente, as condições foram mais favoráveis para a biodegradação e assim se mantiveram desde o estágio da redução do Fe. Os demais parâmetros não mostram alterações neste local. Na faixa B-B, não se observa nenhum tipo de correlação entre os parâmetros Fe^{+2} e sulfato.

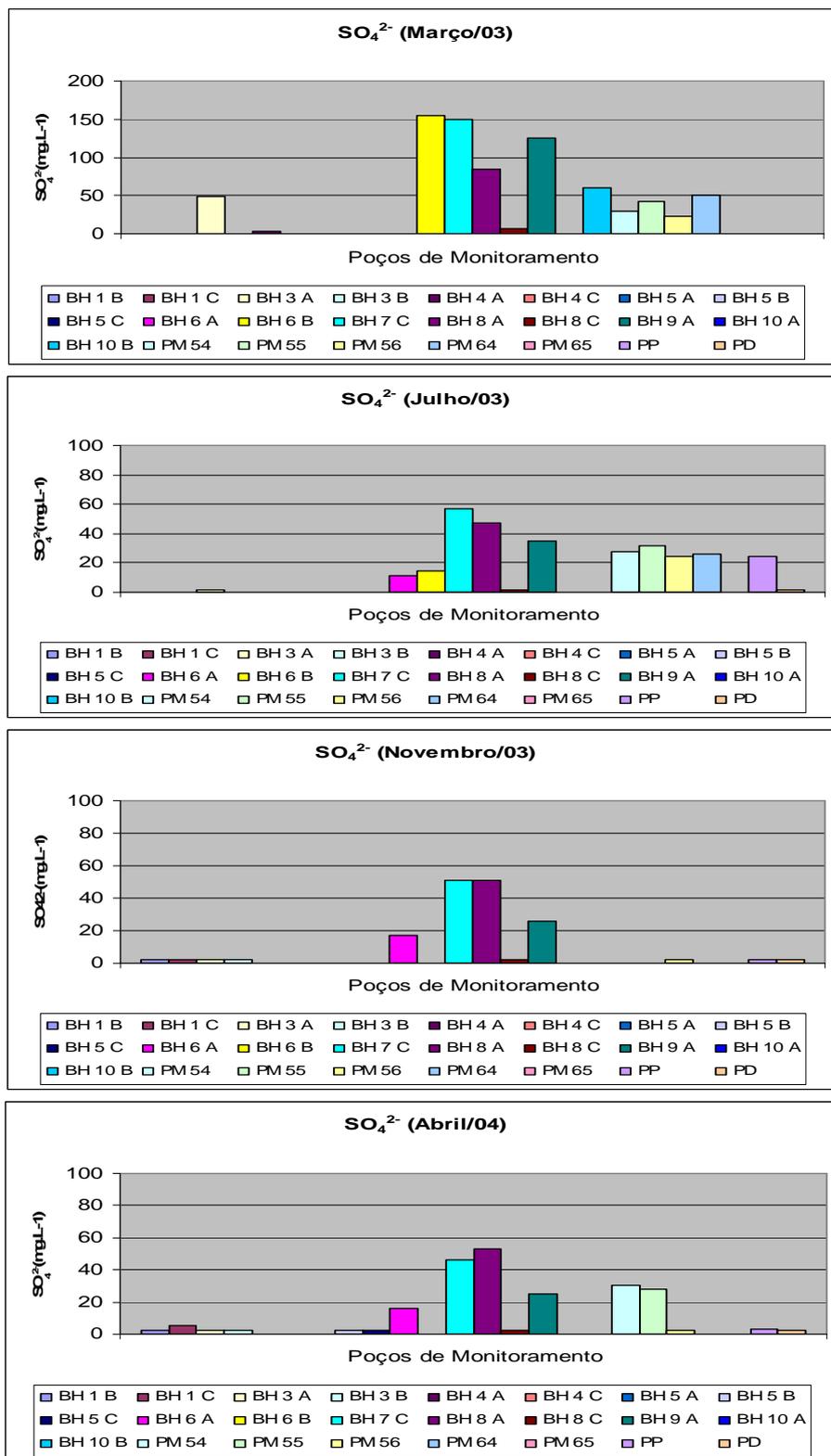


FIGURA 43: Concentrações de sulfato obtidas nas campanhas de monitoramento do PMD.

6.7 DISCUSSÕES

6.7.1 Distribuição dos contaminantes: o controle exercido pelo rio Barigüi

O aumento das concentrações de BTEX na água subterrânea verificado na primeira campanha após a entrada em funcionamento do sistema de taipas foi então interpretado como indício de que o sistema de remediação estava cumprindo sua função de transferir o contaminante do solo para a água. Dispunha-se, então, apenas de poços que amostram toda a coluna d'água, de modo que, embora a interpretação tenha sido correta, a evolução da contaminação não é tão simples, conforme os dados do PMD demonstraram e será discutido a seguir.

A amostragem e análise de solo efetuada nos locais onde foram posteriormente instalados os poços multi-níveis (TAB. 40) demonstrou que a contaminação ainda persiste no solo do Banhado 4 de forma considerável. Embora ela seja maior nas partes superiores do solo, ela também existe em profundidade de forma considerável. Em 7 dos 10 locais, as maiores concentrações de THP foram encontradas no intervalo 0-40cm; em dois locais, as maiores concentrações ocorrem em níveis intermediários; 1 local a amostra mais profunda é a mais contaminada.

Estes resultados foram então considerados bastante surpreendentes por diversos motivos. Não se esperava que a contaminação ainda persistisse numa área tão extensa (ela ocorre em todos os locais perfurados). Não se esperava, justamente por tratar-se de terreno saturado em água, que a contaminação do solo tivesse atingido níveis tão profundos (ainda mais surpreendente foi a posterior constatação da presença de compostos leves, como os BTEX, em profundidade). E, finalmente, não se esperava encontrar, dentro da área das taipas, níveis de contaminação tão altos na camada superficial. Neste sentido, lembra-se que a idéia de manter o banhado coberto por uma lâmina d'água pelo maior tempo possível foi, não apenas para facilitar a ascensão do óleo, mas, também, para facilitar a remoção do óleo na superfície, o remanescente que não se infiltrou na época do vazamento e que ascendesse posteriormente.

Subseqüentemente, nas amostragens das campanhas do PMD, se obteve, em diversas das amostras superficiais, concentrações de THP ainda maiores do que as encontradas no

trabalho preliminar. Isto parece relacionado à modificação na amostragem do solo mais superficial que passou a contemplar (a partir da segunda campanha) um intervalo mais restrito, de 0 a 20cm, e demonstra que o caráter superficial é ainda mais acentuado do que suposto pelo trabalho preliminar do PMD.

As maiores concentrações de THP no solo superior poderiam ser entendidas como ligadas a óleo residual que atuaria como fonte de contaminação para a água subterrânea. Entretanto, as maiores concentrações de THP na água subterrânea foram encontradas nas amostras de água mais profundas, inclusive na zona interior às taipas, onde o nível d'água foi mantido, a maior parte do tempo, na superfície ou alguns centímetros acima desta. Ou seja, a água das amostras rasas é a que ficou mais próxima da zona do solo mais contaminada. Em sistemas naturais contaminados a partir da superfície, as partes superiores do solo atuam como fonte de contaminantes para a água subterrânea e a água subterrânea mais contaminada é aquela que se situa mais perto da fonte de contaminantes, seja lateralmente ou verticalmente. Este é o padrão encontrado na literatura e nele se enquadra, por exemplo, a área do *scraper* descrita no capítulo anterior. Por outro lado, não se pode argumentar que, no banhado, a água subterrânea mais rasa é menos contaminada por receber a contribuição de água da chuva, pois ao comparar os resultados de campanhas em épocas seca com as campanhas em épocas de chuva, observa-se que, nestas últimas, as concentrações de contaminantes aumentam, seja dentro ou fora das taipas.

Quanto à ocorrência da contaminação nas profundidades constatadas, observa-se que, além de tratar-se de terreno saturado em água, os perfis apresentados na caracterização do meio físico do banhado mostram a presença de uma camada de argila, material de baixa permeabilidade, nos níveis superiores do solo o que também dificultaria o acesso do óleo em profundidade. Assim, as raízes das plantas amplamente distribuídas no banhado certamente atuaram como uma infinidade de caminhos preferenciais utilizados pelos contaminantes para atravessar a camada de argila. Mesmo assim, para que o óleo (no qual predominam compostos menos densos que a água) atingisse as profundidades em que foi encontrado, faz-se necessário um rebaixamento considerável do nível d'água no banhado.

O controle do nível do banhado deve ser exercido essencialmente pelo rio Barigüi, pois o canal principal do arroio Saldanha pode ser caracterizado como uma drenagem de montanha que não exerce controle sob o lençol freático nas suas margens. Neste contexto, têm

importância fundamental as camadas de material grosseiro (até seixos) identificadas no substrato do banhado, nas seções inferiores das sondagens efetuadas. Estas camadas facilitam o escoamento subterrâneo em direção ao rio em períodos de maior rebaixamento do nível deste, mesmo que os períodos sejam de curta duração. Compreende-se, portanto, que rebaixamentos da ordem de 2 a 3 m tenham ocorrido no banhado.

Estes rebaixamentos permitiram que o óleo descesse, por gravidade, através da zona vadosa, até o nível inferior de estabilização do lençol freático, localizado, provavelmente, no nível das camadas siltico-argilosas existentes sobre o material mais grosseiro. Nestas camadas, os argilo-minerais favoreceram a retenção de óleo principalmente por adsorção. Parte do óleo emulsionado na água subterrânea também deve ter sido retido nestas camadas.

Diante do acima exposto, acredita-se que pouco após o vazamento, o controle do nível d'água exercido pelo rio Barigüi fez com que a contaminação no Banhado 4 ficasse distribuída segundo dois níveis principais. O primeiro seria o superficial e inclui o óleo ainda aderido às plantas, o óleo remanescente situado sobre a camada argilosa superficial e o óleo residual aderido às partículas desta camada. O segundo corresponde ao óleo infiltrado, que ficou retido nas camadas siltico-argilosas situadas sobre o pacote de sedimentos mais grosseiros existente no substrato do banhado.

Desde então, o óleo mais profundo ficou submetido às condições de biodegradação que serão mais adiante discutidas. O óleo superficial foi afetado por degradação em ambiente aeróbico e, considerando-se somente este óleo, suas concentrações foram fortemente reduzidas em pouco tempo. Entretanto, paralelamente, iniciava-se outro processo, o de transporte do óleo das camadas mais profundas para cima. Mais uma vez, o rio Barigüi deve ter sido o principal controlador do processo. Em períodos de seca, o sistema de taipas não foi capaz de manter no banhado a lâmina d'água desejada. Mas, conforme observado nos poços de monitoramento, o rebaixamento do nível d'água no banhado ocorre de forma lenta. Entretanto, em períodos de chuva, o levantamento do nível d'água no banhado ocorre em poucas horas, implicando, provavelmente, numa aceleração do processo de ascensão do óleo. Ao ascender, o óleo depara-se com a base da camada superficial, mais argilosa e com carbono orgânico, a qual certamente representou uma barreira (geoquímica e de permeabilidade) propiciando a retenção, pelo menos parcial, do óleo ascendente que aí passou a se acumular.

Este modelo permite compreender o que aparentemente seria uma contradição entre os dados sobre a distribuição dos diversos compostos no solo e os seus respectivos coeficientes de retardo e K_d calculados para o Banhado 4. Ou seja, nos casos descritos da literatura, os contaminantes menos móveis se concentram na fonte superficial, enquanto os mais móveis se deslocam, podendo, dependendo das condições locais se concentrar em pontos mais distantes da fonte. No Banhado 4, os contaminantes menos móveis mostram uma concentração relativa maior em profundidade e os mais móveis apresentam concentrações relativas maiores na superfície.

Em síntese, acredita-se que (1) o óleo superficial teria sido essencialmente removido, seja por biodegradação aeróbica, seja pela água superficial; (2) que as camadas contaminadas mais profundas passaram a atuar como fonte de hidrocarbonetos; (3) que estes são transportados para cima num processo que parece ser acelerado pelas rápidas subidas do nível d'água no banhado, as quais são controladas pelo rio Barigüi; (4) que o processo cause uma zonação na distribuição vertical dos compostos, representada pelo enriquecimento relativo dos menos móveis em profundidade e dos mais móveis na camada mais rasa (4) que a camada superior do solo (argilosa e rica em carbono orgânico) age como barreira (geoquímica e de permeabilidade) propiciando a retenção parcial dos hidrocarbonetos ascendentes; e (5) que, na continuidade do processo, apenas os compostos mais móveis, como os BTEX, estejam "ultrapassando" a barreira de uma forma significativa (identificável pela evolução das concentrações). Neste contexto, há que se avaliar o papel exercido pela biodegradação na remoção e na zonação dos compostos, o que será discutido mais adiante.

Com relação ao papel exercido pela barreira sob a ótica das condições ambientais, ele pode ser visto de duas formas. Numa delas, ela representaria um obstáculo à descontaminação rápida do Banhado 4. No outro, este obstáculo faz com que a entrega dos contaminantes à água superficial ocorra de forma mais lenta, o que pode ter sido muito vantajoso diante de um quadro de contaminação maior do que o suposto inicialmente, e permite a atuação dos processos de biodegradação.

6.7.2 Evolução da biodegradação

Na literatura são encontrados diversos estudos relativos à biodegradação em banhados contaminados por óleo. Entretanto, em sua quase totalidade, os trabalhos referem-se a sistemas de banhados salinos localizados em zonas costeiras, na faixa inter-marés, cujas condições foram reproduzidas em experimentos de bancada ou, mais raramente, em banhados artificiais (p. ex. Boopathy 2003, Giraud *et al.* 2001). Em pelo menos um caso (Mills *et al.* 2004), o óleo foi propositadamente adicionado, de forma controlada, a um sistema de banhados salino natural a fim de avaliar diferentes estratégias de biorremediação através da adição controlada de óleo. Os casos de banhados de água doce contaminados por óleo restringem-se aparentemente aos exemplos de Louisiana (EUA, Lindau *et al.* 2003) e de Saint Lawrence (Canadá, Venosa *et al.* 2003). Em ambos os casos, o óleo foi adicionado artificialmente e foi efetuada a injeção de nutrientes no solo, o que limita muito as possibilidades de comparações mais diretas.

Banhados podem exibir variações sazonais nos níveis de nutrientes que podem afetar a performance da biodegradação (Venosa *et al.* 2003). Estudos efetuados por Ward & Brock (1976) em lagos mostram que as maiores taxas de biodegradação ocorreram na primavera, quando a disponibilidade de nutrientes (N e P) eram maiores. Nas demais estações, ocorreram reduções consideráveis na disponibilidade destes nutrientes, atribuídas à atividade de algas, e, conseqüentemente, diminuíram as taxas de biodegradação. Mas, em banhados, os efeitos da variação na disponibilidade de nutrientes sobre a biodegradação são menos acentuados (Venosa *et al. op. cit.*). Em banhados salinos costeiros, a maré exerce o papel fundamental no aporte renovado de nutrientes e na sua distribuição. Em banhados de água doce, o efeito é menor ainda, como no caso do Saint Lawrence, onde até o oxigênio introduzido artificialmente em profundidade foi utilizado preferencialmente pelas plantas, não acarretando aumento na biodegradação. No caso do banhado 4, tem-se um sistema mais fechado do que os acima referidos, pois a subida do nível d'água ocorre essencialmente pelo princípio dos vasos comunicantes e não pelo aporte de água renovada, carregada em nutrientes, de modo que as quantidades de nutrientes disponíveis seriam pequenas e, sendo preferencialmente utilizadas pelas

plantas para crescimento, pouco poderiam influenciar na biodegradação. Em síntese, a biodegradação no Banhado 4 deve ter tido uma evolução muito mais linear do que cíclica (influência sazonal). Ou seja, as variações sazonais nas concentrações de contaminantes são atribuíveis às condições hidrogeológicas muito particulares deste local e processos de transporte associados.

Nas condições limitantes de oxigênio que caracterizam os banhados, a biodegradação é anaeróbica (Atlas 1981, Bossert & Bartha 1984, Hambrick *et al.* 1980). Conforme revisão efetuada por Atlas (1981), a degradação anaeróbica do óleo seria praticamente negligenciável. Entretanto, estudos posteriores demonstraram que a degradação anaeróbica pode ser importante sob determinadas condições. A biodegradação de alguns compostos aromáticos, como os BTEX, tem sido claramente comprovada em uma grande variedade de ambientes anaeróbicos (Kumholz *et al.* 1996; Leahy & Colwell 1990). Também foi verificada a degradação de HPAs e alcanos sob condições redutoras de sulfato em sedimentos marinhos, em taxas similares às encontradas sob condições aeróbicas (Caldwell *et al.* 1998).

No Banhado 4, não foram detectadas concentrações de nitrato na água subterrânea. Em função das condições encontradas em ambientes deste tipo, trata-se de resultado esperado, pois a ocorrência de biodegradação por redução de nitrato seria muito improvável, quase tanto como a biodegradação por bactérias que utilizam oxigênio como receptor de elétrons. Por outro lado, os dados do Banhado 4 mostram a existência de biodegradação por redução de Fe^{+3} e de sulfato.

Na seqüência evolutiva da biodegradação, ocorre a diminuição gradual da energia liberada durante a transferência de elétrons e, em ambiente com $\text{pH} = 7$, o início do processo de redução de Fe^{+3} caracteriza a passagem para um ambiente com potencial redox negativo. Na seqüência evolutiva marcada pela diminuição de energia do sistema, segue-se a redução de sulfato. Em um sistema ideal e perfeitamente controlado, as duas reações ocorreriam sucessivamente. Entretanto, os dados mostram para o Banhado 4 uma evolução bem mais complexa. No que tange ao Fe, a análise dos poços individuais indicou que a biodegradação por redução de Fe^{+3} ainda deve estar ocorrendo em alguns locais situados na zona das taipas. Fora desta zona, a redução do Fe^{+3} não está bem caracterizada pela evolução deste parâmetro quando os poços são observados individualmente. Não se pode afirmar, entretanto, que o processo não

tenha ocorrido. Por outro lado, na zona das taipas, as concentrações mínimas de sulfato sugerem que a biodegradação por redução de sulfato é o processo atualmente dominante, enquanto que, fora das taipas, este processo não ocorre, ou ocorre de forma bem menos efetiva do que nas taipas, haja vista a quantidade de sulfato disponível. Neste sentido, uma primeira explicação possível, a mais simples, seria a de que apenas nas taipas foi criado o ambiente ideal para que as reações de redução ocorressem da forma e seqüência esperadas.

Em sistemas naturais, são inúmeras variáveis que podem interferir no controle dos processos, de modo que as evoluções ideais determinadas em laboratório raramente são encontradas. Por exemplo no caso do Cape Flats Aquifer, África do Sul (Roychoudhury *et al.* 2006), os dados de campo indicam que, numa mesma pluma, as variações de composição do meio natural controlam as existências de zonas com predominância de reações de redução de Fe^{+3} ou de sulfato, respectivamente, enquanto que os ensaios de bancada confirmaram que as reações ocorrem simultaneamente. Neste mesmo estudo, os ensaios de bancada confirmaram a influência de fatores sazonais no controle das reações de redução de Fe e sulfato. As modificações sazonais nas concentrações de Fe^{+2} nas fases dissolvidas e sólidas foram primariamente controladas pela redução de sulfato. Na estação seca, a redução de sulfato foi consideravelmente menor do que na estação chuvosa, implicando a menor disponibilidade de sulfeto para reagir com Fe^{+2} e ocorrer a formação de sulfeto de ferro. Conseqüentemente, uma maior quantidade de Fe^{+2} acumulou-se na água dos poros do aquífero na estação seca.

O caso da REPAR pode ser ainda mais complexo, pois há que se considerar que grande parte do que o sulfato disponível no banhado seja oriundo de fonte externa e que se trata de um banhado, ambiente onde as condições de recarga do aquífero são muito particulares. O banhado situa-se a menos de 2 km a sudeste de uma importante área industrial, existindo outras grandes indústrias além da REPAR e os ventos N e NW, embora não sejam os predominantes, ocorrem com relativa freqüência e são os de maior velocidade. Além disso, tratando-se de um banhado, a recarga de sulfato no aquífero só pode ocorrer de forma significativa quando este não está saturado de água até a superfície, ou seja, principalmente no período mais seco, caso contrário o sulfato precipitado com a chuva é transportado pela drenagem superficial, não se infiltrando para o aquífero. Explica-se, assim, que as concentrações de sulfato na primeira campanha, a mais seca de todas, tenham sido tão altas em comparação às demais. Por outro lado,

configura-se que, na área das taipas, onde o nível d'água foi mantido alto a maior parte do tempo, a recarga de sulfato tenha sido muito menor do que fora delas. Tem-se no Banhado 4, portanto, um caso muito particular, no qual não se aplicam nem a interpretação mais simples antes referida, a de que a ausência de sulfato nas taipas seja causada pelo seu consumo total pela atividade bacteriana e de que a presença de sulfato fora das taipas seja causada por uma ausência total de biodegradação, nem o modelo da África do Sul que enfatiza as variações sazonais. A diferença extrema nas concentrações de sulfato dentro e fora das taipas deve ter, portanto, duas causas que se somam nos efeitos: nas taipas, menor recarga de sulfato e maior redução de sulfato; fora das taipas, maior recarga de sulfato e menor biodegradação por redução de sulfato.

Passando para uma escala de mais detalhe, comparando-se os resultados por poço fora das taipas, constatou-se que as concentrações de Fe^{+2} e sulfato variam consideravelmente. Estas variações podem resultar de diferentes taxas de redução de Fe^{+3} e sulfato em diferentes partes do aquífero e da extensão das reações do Fe^{+2} dissolvido com sulfeto. A produção de sulfeto dissolvido pode ter sido muito variada em diferentes partes do aquífero e ter sido controlada por limitações na redução de sulfato em determinados locais pela existência de baixas concentrações de sulfato, menores do que a meia-concentração de saturação para redução de sulfato (Roychoudhury *et al.* 2003).

Outra possível causa das variações encontradas pode estar relacionada à matéria orgânica particulada e às quantidades de carbono orgânico dissolvido que são caracteristicamente presentes em grandes quantidades em ambientes de banhado e influenciam diretamente nos processos de biodegradação. Como suas distribuições no banhado podem ser bastante heterogêneas tanto lateralmente como verticalmente, eles também podem estar influenciando nas dispersões verificadas nas concentrações de Fe^{+3} e sulfato.

6.7.3 Biodegradação em banhado e a distribuição dos HPAs no solo

Como apresentado anteriormente, os contaminantes no Banhado 4 apresentam um padrão de distribuição vertical diferente do esperado, notadamente pelos HPAs. Este padrão foi explicado pelo modelo do controle hidrogeológico do banhado, associado ao conhecimento sobre

a mobilidade, mais especificamente, os K_d e os coeficientes de retardo. A discussão não pode, entretanto, se encerrar aí pois restam a discutir dois aspectos. O primeiro é a influência da biodegradação neste padrão de distribuição, inclusive porque alguns compostos, notadamente o benzo(a)pireno, ocorrem em concentrações cada vez maiores no decorrer das sucessivas campanhas de amostragem. Que os compostos HPAs de maior peso molecular são menos facilmente degradáveis do que os compostos de menor peso molecular em ambientes mais comuns, é fato notório. A questão que se impõe é saber se o mesmo ocorre em ambiente de banhado, no qual o diferencial investigado, neste caso, não é relativo à disponibilidade de nutrientes ou receptores e sim relativo à presença de grandes quantidades de sedimentos comparativamente a outros ambientes. O segundo é relação entre sorção e desorção dos compostos pelos sedimentos.

Muitos estudos propuseram que a acumulação de HPAs em sedimentos ou solo reduziria sua biodisponibilidade para as bactérias, retardando, assim, os processos de biodegradação (Bosma *et al.* 1997, Johnsen *et al.* 2005). Entretanto, outros estudos demonstraram que a existência de sedimentos leva a altas taxas de biodegradação pois os contaminantes adsorvidos podem ser degradados por bactérias de fase-sólida (Guerin & Boid 1992). Por exemplo, Poeton *et al.* (1999) relatam que as taxas de biodegradação de fenantreno e fluoranteno por bactérias marinhas são muito maiores na presença de sedimentos do que na ausência destes.

Diversos estudos recentes examinaram os mecanismos através dos quais as características do solo e sedimentos afetam a biodegradação dos HPAs. O principal deles, no que diz respeito ao caso do Banhado 4, trata-se do trabalho de Xia *et al.* (2006) cujas principais conclusões são a seguir sintetizadas.

O primeiro aspecto salientado foi que a biodegradação de HPAs de maior peso molecular, especialmente aqueles com mais de 4 anéis, é sempre conduzida por co-metabolismo. HPAs de baixo peso molecular, como o fenantreno, servem como um substrato cometabólico para induzir processos de degradação de HPAs de alto peso molecular. Os ensaios efetuados com benzo(a)pireno aumentando o conteúdo de sedimento na água forneceram os seguintes resultados. Quando a concentração inicial de benzo(a)pireno era de 1,12 $\mu\text{g/L}$, depois de 14 dias de cultivo, a eficiência da biodegradação foi de 28,6%, 66,1% e 75,9% para sistemas com conteúdos de sedimentos de, respectivamente, 0, 4 e 10 g/L. Para sistemas aquosos com

conteúdo de sedimentos de 4 g/L, as eficiências de biodegradação de criseno, benzo(a)pireno e benzo(ghi)perileno foram de, respectivamente, 95%, 78,9% e 48,9%.

Para uma dada quantidade de HPAs adsorvidos em sedimentos, as concentrações de equilíbrio dos HPAs correspondentes na água alcançadas no processo de adsorção foram muito maiores do que no processo de dessorção. No caso do benzo(a)pireno, quando a quantidade adsorvida no sedimento foi de 2,05µg/g, a concentração de equilíbrio na água atingida no processo de sorção foi de 1,69µg/L, enquanto a atingida no processo de dessorção foi de apenas 0,43µg/L. Isto significa que os HPAs adsorvidos são dificilmente dessorvidos, sugerindo que o equilíbrio sorção-dessorção entre água e sedimento não pode ser atingido rapidamente para os HPAs. Quando HPAs na água são degradados, os adsorvidos no sedimento não podem se mover rapidamente para a água.

Em síntese, os dados disponíveis sobre a influência dos sedimentos na biodegradação dos HPAs e sobre o equilíbrio sorção-dessorção de HPAs entre água e sedimento mostram que, no que tange a estes dois processos, os comportamentos dos HPAs representam mais dois fatores adicionais que condicionam as zonações verticais destes compostos encontrados no Banhado 4.

6.8 CONCLUSÕES

A eficácia do sistema de taipas foi confirmada através das campanhas de monitoramento iniciais realizadas no Banhado 4. A partir da implementação do PMD, os monitoramentos demonstram que a contaminação é persistente e embora seja maior nas camadas mais superficiais do solo também existe em profundidade de forma considerável. Observou-se que a distribuição de alguns contaminantes tinha um comportamento diferenciado em função de suas profundidades e das oscilações sazonais, com um forte controle exercido pelo rio Barigui.

Considerando-se que no substrato do banhado predominam superficialmente argilas ricas em matéria orgânica e em profundidade, areias mais finas e melhor selecionadas, foi proposto um modelo de distribuição dos contaminantes em subsuperfície

O modelo proposto considera que o controle do nível do banhado é exercido essencialmente pelo rio Barigui e facilitado pelas camadas de material grosseiro do substrato do

banhado, rebaixando o nível do banhado lentamente em ocasiões de rebaixamento do nível do rio, o que logo após o vazamento, promoveu a descida do óleo até o nível das camadas siltico-argilosas existentes sobre o material mais grosseiro, retendo parte do óleo por processos adsortivos. Portanto, nesta trajetória, parte do óleo ficou distribuída num nível superficial que inclui o óleo ainda aderido às plantas, o óleo remanescente situado sobre a camada argilosa superficial e o óleo residual aderido às partículas desta camada, e um segundo nível correspondente ao óleo infiltrado, que ficou retido na camada siltico-argilosa. Acredita-se que o óleo superficial tenha sido essencialmente removido, seja por biodegradação aeróbica, seja pela água superficial.

Em períodos chuvosos a rápida ascensão do nível d'água no banhado propiciou o transporte do óleo das camadas mais profundas para cima que, ao ascender, foi barrado na base da camada superficial, mais argilosa e com alto conteúdo de carbono orgânico, sendo retido e aí passando a se acumular. Acredita-se que esse processo cause uma zonação na distribuição vertical dos compostos, representada pelo enriquecimento relativo de contaminantes menos móveis em profundidade e dos mais móveis na camada mais rasa, por serem os únicos a conseguir ultrapassar a barreira de forma significativa. Desta forma, se por um lado a barreira poderia ser considerada como um obstáculo à rápida descontaminação do Banhado 4, por outro, a lenta entrega dos contaminantes à água superficial favoreceria a atuação dos processos de biodegradação.

A indisponibilidade de nutrientes seguida pelas condições limitantes de oxigênio nos banhados, caracterizam reações de biodegradação anaeróbicas. No Banhado 4, não foram detectadas concentrações de nitrato na água subterrânea, descartando-se a possibilidade de ocorrência de processos de biodegradação por redução de nitrato.

O processo de biodegradação dominante na zona das taipas é a redução de sulfato, porém a biodegradação por redução de Fe^{+3} ainda pode estar ocorrendo em alguns locais. Fora das taipas, a biodegradação por redução do sulfato não ocorre, ou ocorre de forma bem menos efetiva, o que é evidenciado pelas altas concentrações deste composto. A redução do Fe^{+3} fora das taipas não está bem caracterizada pela evolução deste parâmetro, porém não se pode afirmar que o processo não tenha ocorrido. Portanto, nas taipas poderia ter sido criado o ambiente ideal para que as reações de redução ocorressem da forma e seqüência esperadas.

A grande diferença nas concentrações de sulfato dentro e fora das taipas deve-se à: nas taipas, ocorre uma menor recarga de sulfato e maior biodegradação por redução de sulfato; fora das taipas há uma maior recarga de sulfato e menor biodegradação por redução de sulfato.

As variações das concentrações de Fe^{+2} e sulfato nos poços fora das taipas podem resultar de diferentes taxas de redução de Fe^{+3} e sulfato em diferentes partes do aquífero e da extensão das reações do Fe^{+2} dissolvido com sulfeto. Ou ainda, as variações podem estar relacionadas às distribuições heterogêneas da matéria orgânica particulada e das quantidades de carbono orgânico dissolvido.

As zonações verticais dos HPAs, especialmente o benzo(a)pireno, também estão relacionadas à presença de grandes quantidades de sedimentos que influenciam as taxas de biodegradação destes compostos e ao lento equilíbrio sorção-dessorção de HPAs entre água e sedimento.

CAPÍTULO 7: RESPOSTA GEOFÍSICA À BIODEGRADAÇÃO.

7.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta os resultados do trabalho desenvolvido no Laboratório de Geofísica Aplicada, na École Polytechnique de Montréal, Canadá, com a orientação do professor Michel Chouteau no quadro do estágio de doutorado da aluna.

A pesquisa baseou-se em medições geofísicas em colunas preenchidas por solo contaminado da REPAR onde se promoveu a técnica da bioestimulação. O método elétrico de polarização induzida (P.I.) foi utilizado para verificar a evolução da biodegradação dos hidrocarbonetos de acordo com o tempo em um meio argiloso.

A técnica de bioestimulação consiste na introdução de nutrientes adicionais ao sistema contaminado, promovendo o aumento da população de microrganismos indígenas e conseqüentemente, acelerando a degradação dos contaminantes. A partir dessa técnica, os microrganismos são, supostamente, degradados mais rapidamente do que no processo de degradação natural (Sarkar *et al.*, 2005). Partindo desse pressuposto, a introdução dos nutrientes foi a opção encontrada para que, num curto espaço de tempo, fosse possível obter uma resposta geofísica em relação à biodegradação.

O objetivo principal do trabalho é demonstrar a partir da experiência em laboratório, a utilidade do método P.I. para monitorar, no campo, as variações de propriedades elétricas associadas à biodegradação dos hidrocarbonetos. Os objetivos específicos são:

- verificar a ocorrência da inversão da condutividade elétrica a partir da biodegradação, em materiais com baixa condutividade hidráulica;
- monitorar as variações de resistividade elétrica e cargabilidade em função do tempo, inicialmente sem adição de nutrientes e posteriormente com a introdução de nutrientes;
- correlacionar os parâmetros físico-químicos do meio com a ocorrência da biodegradação, de maneira a dar suporte à resposta geofísica.

Este capítulo apresenta, inicialmente, uma breve revisão bibliográfica sobre a resposta geofísica aos efeitos da biodegradação e sobre o método elétrico de polarização

induzida. Posteriormente é apresentada a metodologia utilizada na pesquisa, os resultados obtidos e discussões, e por fim, as conclusões

7.2 ESTADO DA ARTE: RESPOSTA GEOFÍSICA AOS EFEITOS DA BIODEGRADAÇÃO

Diversas técnicas geofísicas têm sido utilizadas para detectar a presença e a distribuição dos hidrocarbonetos de petróleo nos solos. Porém, apenas recentemente os estudos começaram a considerar os efeitos da biodegradação na resposta geofísica.

Estudos geofísicos realizados em *sites* de vazamento de petróleo supõem que os hidrocarbonetos são caracterizados por resistividades elétricas muito elevadas quando comparadas ao *background*. Isto se deve à substituição parcial da água condutora do solo por compostos de petróleo muito resistivos (Mazac *et al.*, 1990; Schneider e Greenhouse, 1992; De Ryck *et al.*, 1993). No entanto, estudos recentes em antigas plumas de hidrocarbonetos demonstram um aumento da condutividade elétrica aparente em relação ao *background* (Sauck *et al.*, 1998; Atekwana *et al.*, 2000; Werkema *et al.*, 2000).

Sauck *et al.* (1998) e Sauck (2000) analisando as respostas de condutividade elétrica observadas nos solos impactados por hidrocarbonetos atribuíram-nas à biodegradação. Esses estudos indicam que ocorre um aumento da condutividade como resultado da biodegradação.

Durante a biodegradação, os ácidos orgânicos e carbônicos gerados facilitam a dissolução dos minerais do solo nos aquíferos (Mc Mahon *et al.*, 1995; Sauck, 2000; Abdel Aal *et al.*, 2003). Esse processo de dissolução pode provocar o aumento dos sólidos dissolvidos totais na água subterrânea dos sistemas impactados por hidrocarbonetos (Atekwana *et al.*, 2003, Atekwana *et al.*, 2004 c) tornando-os ricos em íons que irão alterar a química do fluido. Além disso, o processo de dissolução induz a mudanças físicas na morfologia dos grãos e na geometria dos poros, impactando as propriedades elétricas do solo (Burton *et al.* 2003).

De acordo com Abdel Aal *et al.* (2006), os subprodutos metabólicos oriundos da atividade microbiológica têm potencial para impactar as propriedades elétricas e podem explicar as altas anomalias de condutividade observadas em *sites* contaminados por hidrocarbonetos de petróleo.

O método de polarização induzida (P.I.) torna-se cada vez mais utilizado para verificar os efeitos da biodegradação de compostos orgânicos. Devido à sensibilidade deste método às propriedades químicas de superfície dos minerais e, portanto, aos contaminantes adsorvidos a ela, as mudanças nas propriedades elétricas podem ser identificadas mais facilmente. Vários estudos de P.I. foram desenvolvidos para acompanhar essas mudanças em *sites* contaminados por hidrocarbonetos de petróleo (Abdel Aal *et al.*, 2003; Abdel Aal *et al.*, 2004; 2004b).

Estudos que envolvem análises químicas de sólidos dissolvidos (Atekwana *et al.*, 2003), elétrons receptores e carbono orgânico dissolvido (Atekwana *et al.*, 2004) e ainda, observações microscópicas nas superfícies dos minerais (Burton *et al.* 2003) são realizados para apoiar a resposta dos métodos geoeletricos.

7.3 O MÉTODO ELÉTRICO DE POLARIZAÇÃO INDUZIDA (P.I.)

Os métodos geoeletricos baseiam-se na injeção de correntes elétricas no subsolo (resistividade elétrica e polarização induzida) ou na existência de correntes elétricas naturais presentes no subsolo (potencial espontâneo).

No método de polarização induzida, a resposta do solo depende da distribuição e da natureza dos grãos e principalmente, do fluido intersticial presente. As propriedades físico-químicas interfaciais irão controlar a polarização induzida, e os parâmetros IP medidos refletirão os processos de condução e polarização que ocorrem nos solos (Slater *et al.*, 2006).

Sob o efeito de um campo elétrico, os íons contidos no fluido dos poros deslocam-se por processos difusivos e, em consequência, o material conduz corrente elétrica, gerando uma condutividade de natureza eletrolítica. Por outro lado, a presença de uma dupla camada na interface mineral-fluido é responsável pelo fenômeno da condutividade de superfície, que é proporcional à superfície específica do material e, portanto seu efeito é significativo para materiais argilosos.

A resistividade elétrica (ρ), expressa em $\Omega.m$, determina o quanto o meio vai se opor à passagem da corrente é medida por:

$$\rho = \frac{VA}{IL}$$

Onde: V = voltagem (V),
I = corrente (A),
A = área (m^2),
L = comprimento (m).

A lei de Archie introduz a resistividade volúmica do material (ρ_M) que liga a resistividade da rocha à porosidade, à resistividade do fluido intersticial e ao tipo de distribuição deste fluido. Esta fórmula empírica somente é válida para solos sem argila e é escrita da seguinte forma:

$$\rho_M = \alpha \rho_f \phi^{-m} S^{-n}$$

Onde: ϕ = porosidade do meio
S = grau de saturação (volume da fração de poros com água)
 ρ_f = resistividade do fluido
 α , m e n = constantes as quais: $0.5 \leq \alpha \leq 2.5$, $1.3 \leq m \leq 2.5$ e $n \approx 2$.

Ultimamente, Wempe e Mavko (2006) propuseram uma variação da fórmula de Archie, a qual foi modificada para meios saturados considerando uma porosidade mínima de percolação (ϕ_p) da ordem de 2 a 4 %.

$$\rho_M = \alpha \rho_f (\phi - \phi_p)^{-m}$$

Quando o solo contém uma fração argilosa, é necessário considerar o fenômeno da dupla camada elétrica que causa a condutividade elétrica de superfície. Para tanto, a fórmula de Archie é modificada, como segue:

$$\sigma_e = \frac{1}{F} (\sigma_f + BQ_v)$$

Onde : F = fator de formação;

σ_e = condutividade elétrica de superfície;

σ_f = condutividade elétrica do fluido;

B = mobilidade dos íons da camada difusa;

Q = densidade volúmica da carga dos íons da dupla camada

Na dupla camada elétrica também são originados efeitos de polarização que podem resultar de processos difusivos e/ou eletroquímicos (Slater *et al.*, 2006).

Em materiais argilosos ocorre o fenômeno conhecido como polarização eletrolítica, no qual as cargas negativas da superfície das argilas são bloqueadas por íons positivos do fluido. É formada uma dupla camada na interface mineral/fluido, constituída por uma camada fixa de cátions nas imediações do mineral e uma camada difusa, na qual somente as cargas positivas têm liberdade para se mover quando sujeitas a um campo elétrico. A diferença de mobilidade entre ânions e cátions gera uma polarização de cargas. Quando a voltagem é interrompida, as cargas se redistribuem ao seu estado de equilíbrio inicial (por difusão), produzindo um sinal P.I..

Entretanto, no estudo de solos contaminados, o fenômeno da polarização eletroquímica pode ocorrer, pois é sensível às propriedades químicas de superfície dos minerais e à presença de contaminantes que estão adsorvidos a elas. Segundo Naudet (2004), sob o efeito de um campo elétrico, os íons da dupla camada migrarão tangencialmente à superfície dos grãos que se polarizarão devido à deformação da dupla camada elétrica. Quando o campo elétrico é interrompido, a dupla camada se relaxa, porém a presença de contaminantes adsorvidos à

superfície dos minerais vai perturbar essa relaxação produzindo diferentes sinais P.I. de acordo com o tipo de contaminante.

De acordo com Reynolds (1997), no método P.I. - domínio do tempo (FIG 44), a injeção de uma corrente elétrica (V) no subsolo produz uma voltagem de polarização (V_p) que é medida juntamente com a resistividade. A soma das tensões V e V_p é a voltagem observada (V_o). Quando a corrente é interrompida, a voltagem cai instantaneamente deixando uma voltagem secundária (V_s) que decai com o tempo.

A cargabilidade (M) é a medida do efeito P.I. que expressa a carga das partículas nos poros quando são polarizadas pela corrente elétrica. A cargabilidade aparente (M_a) é obtida através da integração das voltagens residuais entre dois intervalos de tempo (área na curva de decaimento) dividida pela voltagem observada (V_o) e é expressa em milisegundos (ms).

Cargabilidade Aparente (M_a):

$$M_a = \frac{1}{V_o} \int_{t_1}^{t_2} V_s(t) dt = \frac{A}{V_o}$$

Onde: t_1 = tempo inicial

t_2 = tempo final

V_o = voltagem observada

V_s = voltagem secundária (residual) medida durante o período de integração ($t_2 - t_1$)

A = área entre 2 intervalos de tempo

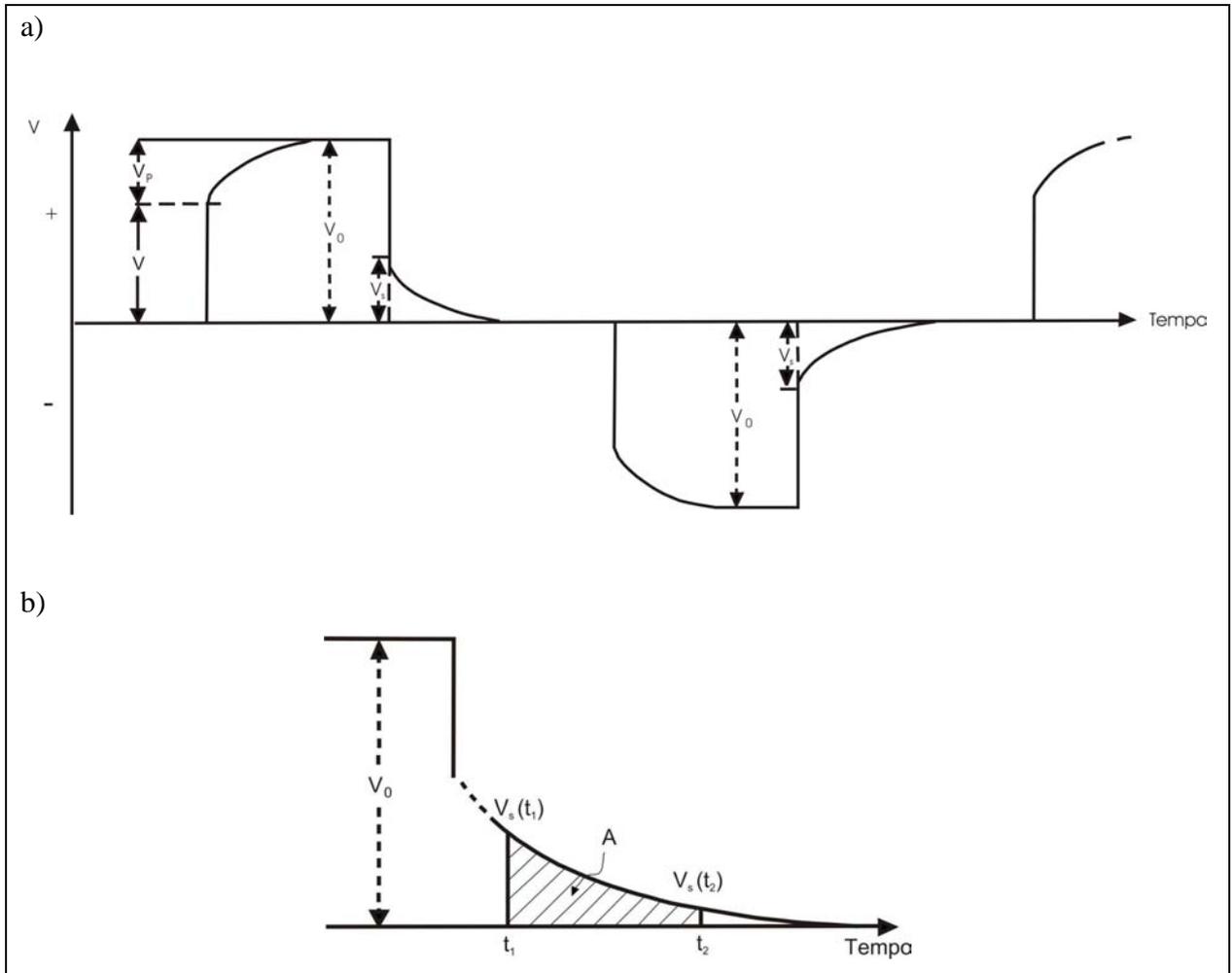


FIGURA 44- Medições de P.I. no domínio temporal: a) Injeção de uma corrente pulsada com polaridade alternada e voltagens secundárias (V_s) medidas quando da interrupção desses pulsos. b) Curva de relaxação P.I. . A cargabilidade é medida como a área (A) entre dois intervalos de tempo dividida pela voltagem observada (V_0) (modificado de Reynolds, 1997).

7.4 METODOLOGIA

7.4.1 Colunas

Os ensaios foram realizados em três colunas cilíndricas, confeccionadas em plexiglas, com 40 cm de altura por 15 cm de diâmetro interno.

As colunas foram preenchidas por dois tipos de materiais: em suas partes inferiores e superiores por areia grossa e nos centros pelo solo argiloso contaminado, proveniente do Banhado 4 da REPAR. A areia grossa foi utilizada como filtro, com a finalidade de evitar o entupimento dos canos de entrada e saída de água/solução.

O solo contaminado foi, inicialmente, submetido a um teste de permeabilidade com carga constante (ASTM, 1994) realizado no Laboratório de Solos da École Polytechnique. A partir desse ensaio, constatou-se um índice de vazios (e) de 66% e coeficiente de permeabilidade (k) da ordem de grandeza de 10^{-8} cm/s, correspondente a um material argiloso. Este solo apresenta cor marrom acinzentada, alta plasticidade e contaminação por hidrocarbonetos de petróleo na fase residual.

Durante a montagem das colunas, quatro armações plásticas quadradas foram dispostas no solo argiloso, cada uma delas com 9 eletrodos de cobre (FIG 45), totalizando 36 eletrodos por coluna. Cada armação possui 9 cm^2 , com 8 eletrodos distribuídos ao seu redor e 1 no centro e foram distribuídas em níveis espaçados entre si por 4 cm.

Os eletrodos foram individualmente conectados a fios elétricos e devidamente identificados em relação ao posicionamento nas colunas. Na parte externa das colunas, os fios passam pelo interior de 2 canos PVC, preenchidos por bentonita para evitar o transbordamento da água/solução por um possível caminho preferencial. Os fios foram diretamente conectados ao aparelho geofísico. As etapas de montagem das colunas são mostradas na FIG 46.

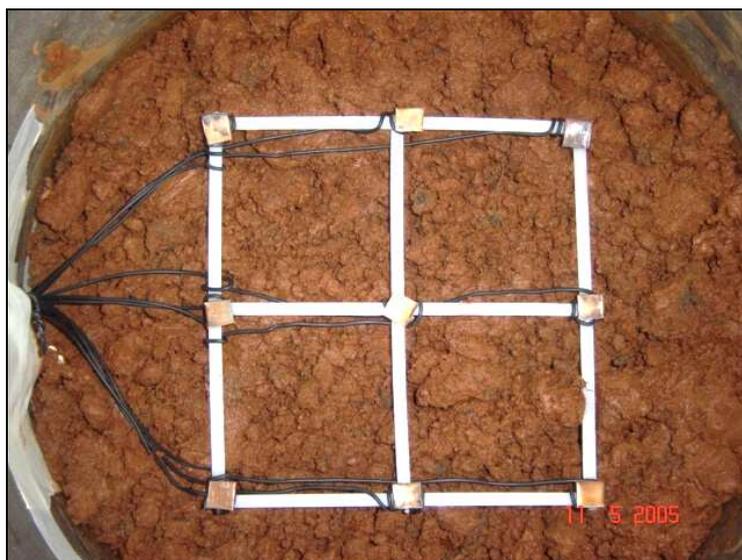


FIGURA 45- Foto da distribuição dos eletrodos na coluna.

As colunas possuem pequenos orifícios de entrada e de saída que permitem a passagem e circulação da água/solução de baixo para cima. Em cada orifício, foi colocado um filtro de nylon para evitar a obstrução por sedimentos. A entrada da água/solução foi realizada através de mangueiras conectadas dos reservatórios às colunas e foi controlada por torneiras nas próprias colunas. Pequenas mangueiras para fazer a água escoar até recipientes de vidro foram dispostas na parte superior das colunas (FIG.47).

Dois reservatórios foram posicionados em uma altura suficiente em relação às colunas para aumentar a carga hidráulica e permitir a circulação da água/solução pelo material impermeável (FIG. 48). As colunas 1 e 2 foram alimentadas por um reservatório maior (8 L) com a solução de nutrientes que será descrita posteriormente. A coluna 3 é a coluna testemunho e foi abastecida com água deionizada por um segundo reservatório (5L). Nos dois primeiros meses, com o intuito de obter um padrão da resposta geofísica sem indução da biodegradação, as três colunas foram abastecidas por água deionizada e somente após o terceiro mês, os nutrientes foram então introduzidos.

A experiência iniciou com carga hidráulica controlada, inicialmente mantida constante, com 82, 86 e 80 cm para as colunas 1, 2 e 3, respectivamente. Após a introdução dos nutrientes foi necessário manter a carga variável, pois os gases produzidos pela degradação dos açúcares da solução no reservatório produziam um gêiser de solução que saía pelo tubo de controle da carga.

Embora as argilas tenham uma baixa transmissividade e condutividade hidráulica, o que dificulta a propagação de fluídos através delas, a carga hidráulica aplicada no material argiloso das colunas (condutividade hidráulica de 10^{-8}) foi suficiente para que as soluções circulassem de maneira eficaz (talvez pela pequena espessura das camadas) embora o tempo de trânsito dessas soluções fosse lento. Nas colunas 1, 2 e 3 circulavam em 1 hora, 17, 10 e 22 mL de água/solução, respectivamente.



FIGURA 46- Etapas da montagem das colunas: a) introdução da areia no fundo da coluna; b) posicionamento dos eletrodos na argila contaminada; c) preenchimento final com o solo contaminado; d) areia introduzida na extremidade superior da coluna.

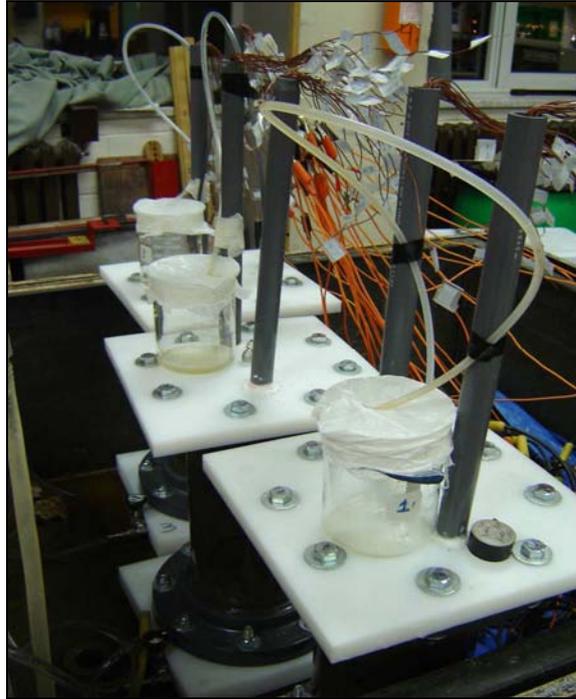


FIGURA 47 - Saídas de água através das mangueiras até os recipientes de vidro.



FIGURA 48 - As três colunas abastecidas pelos reservatórios. As colunas 1 e 2 (abaixo e à esquerda) recebem a solução de nutrientes do reservatório de 8L (acima e à esquerda). A coluna 3 (abaixo, à direita) é a coluna testemunho.

7.4.2 Nutrientes

Para estimular o desenvolvimento dos microorganismos no solo contaminado, foi elaborada uma solução de nutrientes (meio de sais mínimo, metais traços e uma fonte de carbono) para ser introduzida nas colunas, de forma a fornecer os princípios nutritivos indispensáveis ao crescimento bacteriano.

A receita da solução de nutrientes baseou-se no estudo de Greer *et al.* (1990). A solução foi calculada para ser consumida durante 1 mês, considerando-se o volume dos reservatórios e a condutividade hidráulica do material. Para 20 L de solução de um meio de sais mínimo (MSM) foi adicionado 1 L de solução de metais traços como mostrado na TAB. 50. A esta solução foi adicionada glicose na razão de 10g/100ml, o que significou uma quantidade de 2 kg /mês. Quando necessário, o pH foi ajustado a 7,2.

TABELA 50 - Receita de nutrientes adicionados às colunas 1 e 2.

	Composto	Quantidade (g/L)
MSM	KH_2PO_4	0,870
	K_2HPO_4	2,260
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,100
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,097
Metais Traços	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,291
	$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,474
	CuSO_4	0,160
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,288
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,780
	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,690
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,482
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,362
Fonte de Carbono	Glicose	100

A partir de novembro de 2005, a solução de nutrientes foi introduzida às colunas 1 e 2, que permaneceram saturadas por um período de 5 meses, até abril de 2006. Até então, as 3 colunas vinham sendo abastecidas com água deionizada.

7.4.3 Medições Geofísicas

A resistividade e cargabilidade aparentes no solo das colunas foram obtidas pelo método de polarização induzida no domínio temporal, através do aparelho ABEM Terrameter SAS 4000/1000.

As medições de polarização induzida são realizadas utilizando quadrupolos constituídos de um dipolo de injeção de corrente e um dipolo de medida da diferença do potencial gerado. Os quadrupolos foram dispostos de acordo com as configurações Wenner e Dipolo-Dipolo verticais (FIG 49).

O valor da resistividade elétrica aparente depende da geometria dos eletrodos e deve ser calculado conforme as configurações utilizadas, mostradas a seguir:

✓ Wenner :

$$\rho_M = 2\pi a \frac{\Delta V}{I}$$

✓ Dipolo-dipolo

$$\rho_M = \pi.n(n+1)(n+2)a \frac{\Delta V}{I}$$

Onde: ΔV = diferença de potencial;

I = corrente;

a = espaçamento entre eletrodos.

n = múltiplo do comprimento dipolo [distância entre os dois eletrodos de corrente (emissão) e de tensão (recepção) internos].

A configuração Wenner é mais sensível horizontalmente às heterogeneidades do meio enquanto que a configuração Dipolo-Dipolo apresenta maior sensibilidade verticalmente.

Um esquema das colunas com a distribuição dos eletrodos e suas configurações para os dispositivos Wenner e Dipolo-Dipolo verticais pode ser observado na FIG. 49. A lista dos quadrupolos interligados para as diferentes configurações é apresentada na TAB. 51.

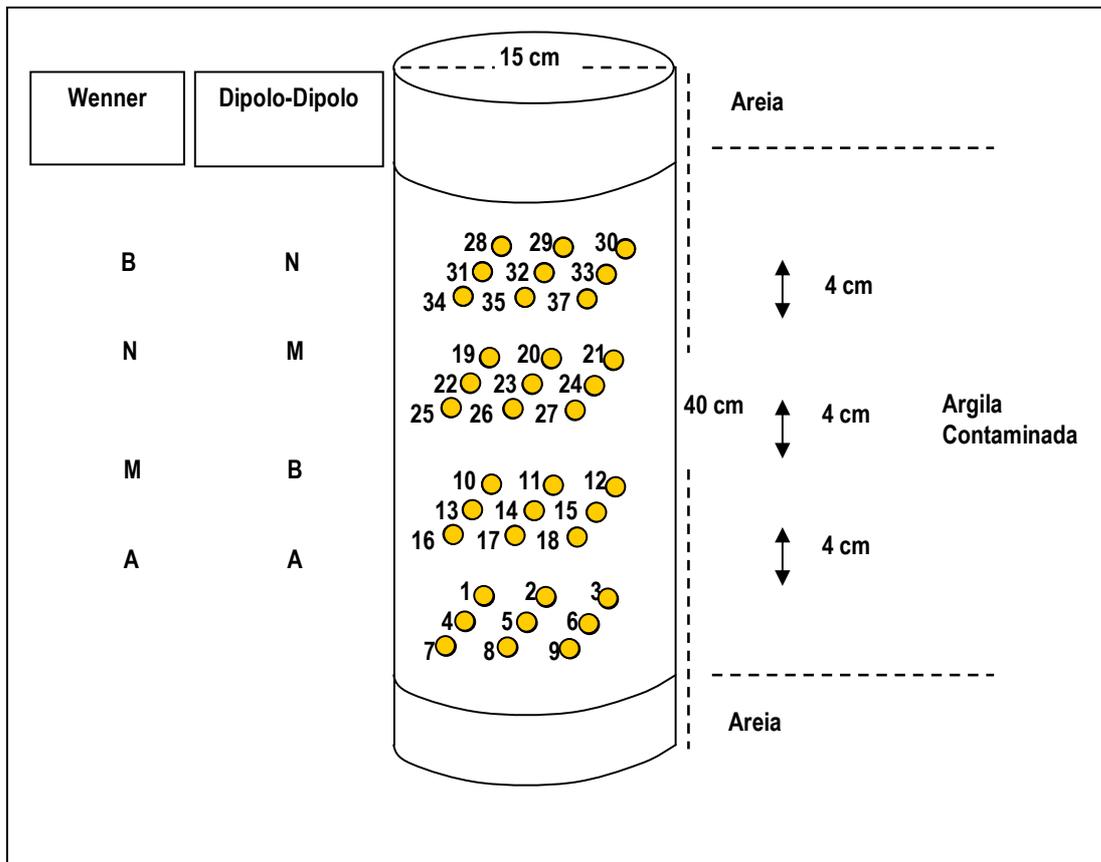


FIGURA 49 : Esquema da configuração dos eletrodos para as disposições Wenner e Dipolo-Dipolo. As pequenas esferas numeradas representam os eletrodos e suas posições. Para as diferentes configurações, A e B são os dipolos de injeção de corrente e M e N são os dipolos de recepção.

TABELA 51: Quadrupolos interligados de acordo com as configurações Wenner e Dipolo-Dipolo verticais. A, B = dipolo de injeção de corrente; M, N = dipolo de medida da diferença do potencial gerado.

Wenner				Dipolo-Dipolo			
A	B	M	N	A	B	M	N
1	28	10	19	1	10	19	28
2	29	11	20	2	11	20	29
3	30	12	21	3	12	21	30
4	31	13	22	4	13	22	31
5	32	14	23	5	14	23	32
6	33	15	24	6	15	24	33
7	34	16	25	7	16	25	34
8	35	17	26	8	17	26	35
9	36	18	27	9	18	27	36

As medições foram feitas com um sinal P.I. de 0,5 s ON(+), 0,5 s off; 0,5s ON(-), 0,5 s off. Para cada degrau positivo ou negativo, após 0,1 s, a voltagem V_p é medida para a resistividade. Para a cargabilidade, a voltagem residual (V_{ip}) é medida em 3 janelas de tempo de aquisição: de 0,1 à 0,2 s; de 0,2 à 0,3 s; de 0,3 à 0,4 s. O sinal V_p e V_s é somado de maneira coerente ("*stacking*") nos 4 ciclos (para cada janela de tempo, 8 ciclos estimados de V_p e 8 estimados de V_s participam na estimativa do valor médio no cálculo da dispersão (desvio-padrão).

Após a obtenção dos dados, a resistividade aparente foi calculada de acordo com a configuração dos eletrodos utilizados (Fórmulas 3 e 4) utilizando 0,04 m como espaçamento entre os eletrodos e comprimento dipolo (n) igual a 1. Embora as fórmulas de Wenner e Dipolo-dipolo sejam válidas somente para medições realizadas na superfície do solo, o que interessa é poder observar as variações de resistividade em cada quadripolo em função do tempo.

Como discutido anteriormente, a resistividade do material depende da porosidade e da resistividade do fluido nos poros, de acordo com a lei de Archie. A resistividade da solução de nutrientes (ou da água deionizada) introduzida nas colunas é modificada com o reabastecimento dos reservatórios. Devido a esse motivo associado ao fato de que os sais introduzidos na solução de nutrientes tendem a aumentar a condutividade da solução foi necessário normalizar as resistividades aparentes observadas no tempo (t) pela resistividade do fluido de entrada ($\rho_a(t)/\rho_f$). A condutividade elétrica da solução é o inverso da resistividade, então:

$$\rho^*(t) = \rho_a(t) \times \sigma_f(t)$$

Onde: $\rho^*(t)$ = resistividade normalizada;

$\rho_a(t)$ = resistividade aparente medida;

$\sigma_f(t)$ = condutividade elétrica do fluido do reservatório de entrada.

As variações de ρ^* de acordo com o tempo podem estar associadas às modificações das soluções na coluna.

7.4.4 Medições de Parâmetros Físico-químicos

Os seguintes parâmetros de qualidade da água foram medidos nas 3 colunas: oxigênio dissolvido, pH, Eh, salinidade, temperatura e a condutividade elétrica. As medições foram inicialmente realizadas nas soluções dos dois reservatórios e posteriormente nos reservatórios de saída. Assim, é possível acompanhar as mudanças provocadas pela biodegradação na química do solo.

As sondas utilizadas para fazer as medidas dos parâmetros foram :

- Multiline P3 pH/LF : condutividade elétrica, salinidade, pH e potencial redox.
- Heavy Duty Dissolved Oxygen Meter Model 407510 : oxigênio dissolvido e temperatura.

7.4.5 Análises dos Contaminantes

Análises dos contaminantes foram feitas em amostras de solo no Laboratório Maxxam Analytics (Montréal) uma vez antes do início dos ensaios e outra após o término do experimento porém os resultados destas últimas ainda não foram disponibilizados pelo laboratório até a confecção desta tese.

O parâmetro de análise foi o THP Fracionado (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo Fracionados) com fracionamento aromático e alifático para C6-C32. Os métodos utilizados seguem as normas do Atlantic RBCA Guidelines for Laboratories (1999) e são o *TEH Fractionation - Soil 9040 (GC-MS)* para as frações maiores que C10-C32 e o *VPH Fractionation - Soil 9125 (GC/MS Purge and Trap)* para benzeno, frações de C6-C10, etilbenzeno, tolueno e xilenos.

7.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises químicas de THP fracionado no solo, realizadas antes do início do ensaio (QUADRO 4) mostram que já não haviam mais hidrocarbonetos monoaromáticos no material, apenas foi detectada a presença de xilenos, mesmo assim em concentrações que se aproximam ao valor estabelecido como sendo de referência (S) pela Lista Holandesa. Entretanto, observa-se a presença de outras cadeias de hidrocarbonetos aromáticos, como os HPAs, com estruturas moleculares mais complexas e geralmente mais tóxicos e recalcitrantes, mas que podem degradar, embora esse processo ocorra lentamente, como já foi discutido no capítulo 6.

A presença dos hidrocarbonetos alifáticos também foi constatada, o que era de se esperar tendo em vista a composição original do óleo derramado (cerca de 70% de compostos saturados). Embora os óleos parafínicos sejam mais facilmente biodegradáveis, devido à maior susceptibilidade dos compostos alifáticos à biodegradação em relação aos aromáticos, as altas concentrações de alifáticos com cadeias mais longas (700 a 1000 mg/kg de alifáticos entre C21 e C32), além da complexidade desconhecida das ligações entre essas cadeias, pode ser um fator restritivo à biodegradação desses compostos. Por outro lado, a adição de nutrientes estimula mais a degradação dos hidrocarbonetos alifáticos saturados do que a dos hidrocarbonetos aromáticos (Atlas,1981).

QUADRO 4- Análises de THP Fractionado do solo antes da realização do experimento. CM 01= amostra da coluna 1; CM 02 = amostra da coluna 2; CM 03 = amostra da coluna 3.

Dossier Maxxam: A5A4478 Date du rapport: 2005/11/03		Maxxam Analytique Inc Votre # du projet: A526426 Nom de projet: Initiales du préleveur:				
ATLANTIC FRACTIONATION (PIRIT2) IN SOIL						
ID Maxxam		I84640	I84642	I84643		
Date d'échantillonnage		11/10/2005	11/10/2005	11/10/2005		
# Bordereau		111735	111735	111735		
	Unites	CM 01	CM 02	CM 03	LDR	Lot CQ
INORGANIQUES						
Moisture	%	47	49	47	1	845389
Benzène	mg/kg	ND	ND	ND	0,03	847526
Toluène	mg/kg	ND	ND	ND	0,03	847526
Ethylbenzène	mg/kg	ND	ND	ND	0,03	847526
Xylène (Total)	mg/kg	0,11	0,08	0,12	0,05	847526
C6-C8 aliphatique	mg/kg	18	15	45	0,1	847526
Aliphatique >C8-C10	mg/kg	46	41	87	0,4	847526
>C8-C10 Aromatics (-EX)	mg/kg	3,9	2,7	11	0,1	847526
Aliphatique >C10-C12	mg/kg	89	140	180	8	846418
Aliphatique >C12-C16	mg/kg	430	560	700	15	846418
>C16-C21 aliphatique	mg/kg	620	750	950	15	846418
>C21-<C32 aliphatique	mg/kg	710	810	1000	15	846418
Aromatique >C10-C12	mg/kg	19	37	49	4	846418
Aromatique >C12-C16	mg/kg	120	190	240	15	846418
>C16-C21 aromatique	mg/kg	320	380	430	15	846418
>C21-<C32 aromatique	mg/kg	580	590	650	15	846418
TPH Modifié (Tier 2)	mg/kg	3000	3500	4300	20	845424
Récupération des Surrogates (%)						
Isobutylbenzene - Extractable	%	94	89	89		846418
Isobutylbenzene - Volatile	%	116	122	122		847526
n-Dotriacontane - Extractable	%	82 (1)	84 (1)	94 (2)		846418
ND = Non Détecté LDR = limite de détection rapportée Lot CQ = Lot Contrôle Qualité (1) Fuel oil fraction. Lube oil fraction. (2) Weathered fuel oil fraction. Lube oil fraction.						

Considerando que o material introduzido nas colunas é um solo argiloso com hidrocarbonetos na fase residual e saturado em água e soluções, a resistividade elétrica medida através do método PI representa a contribuição do fluido presente nos poros (condutividade eletrolítica) e a contribuição do material argiloso (condutividade de superfície). Já os fenômenos

de polarização podem ser avaliados através das medidas de cargabilidade supondo-se que, inicialmente ocorra a polarização eletroquímica (material argiloso com hidrocarbonetos em fase residual), e no decorrer do tempo, com o avanço da biodegradação, o fenômeno da polarização de membrana seja observado a partir da eliminação dos hidrocarbonetos e do contato da argila com a solução aquosa. Desta forma, é esperado que a resistividade provocada pelos hidrocarbonetos diminua ao longo do experimento, enquanto que a cargabilidade aumente.

As medições geofísicas iniciais (outubro de 2005), as quais foram feitas nas 3 colunas somente com circulação de água deionizada, sem adição de nutrientes, mostram resistividades entre 10 a 30 ohm.m, equivalentes a condutividades entre 0,03 a 0,1 S/m. Um eletrólito tal como a água deionizada apresenta condutividade de aproximadamente 1×10^{-3} S/m e, portanto o fenômeno de condutividade de superfície deve predominar, já que o contato do fluido se dá diretamente com o material argiloso. Assim sendo, a condutividade observada nas colunas 1 e 2 antes da introdução dos nutrientes, e na coluna 3 durante todo o experimento é um reflexo da condutividade de superfície (FIG. 50 e 51).

A partir de novembro de 2005, a solução de nutrientes foi introduzida, com condutividades da ordem de 3×10^{-1} S/m (medidas no recipiente de entrada), maiores que as da água deionizada. Conseqüentemente, com a introdução dos nutrientes no material, a condutividade eletrolítica predominará em relação à condutividade de superfície. Observa-se nas FIG. 50 e 51 que, a partir de novembro de 2005, as resistividades do material diminuem consideravelmente, ficando de uma maneira geral entre 1 e 10 ohm.m (condutividades entre 1 e 0,1 S/m) no decorrer do tempo da experiência. Nota-se, então, que quanto mais condutora a solução de entrada, seja devido à concentração inicial de nutrientes, seja por causa da formação de ácidos orgânicos, mais o material argiloso saturado parece condutor.

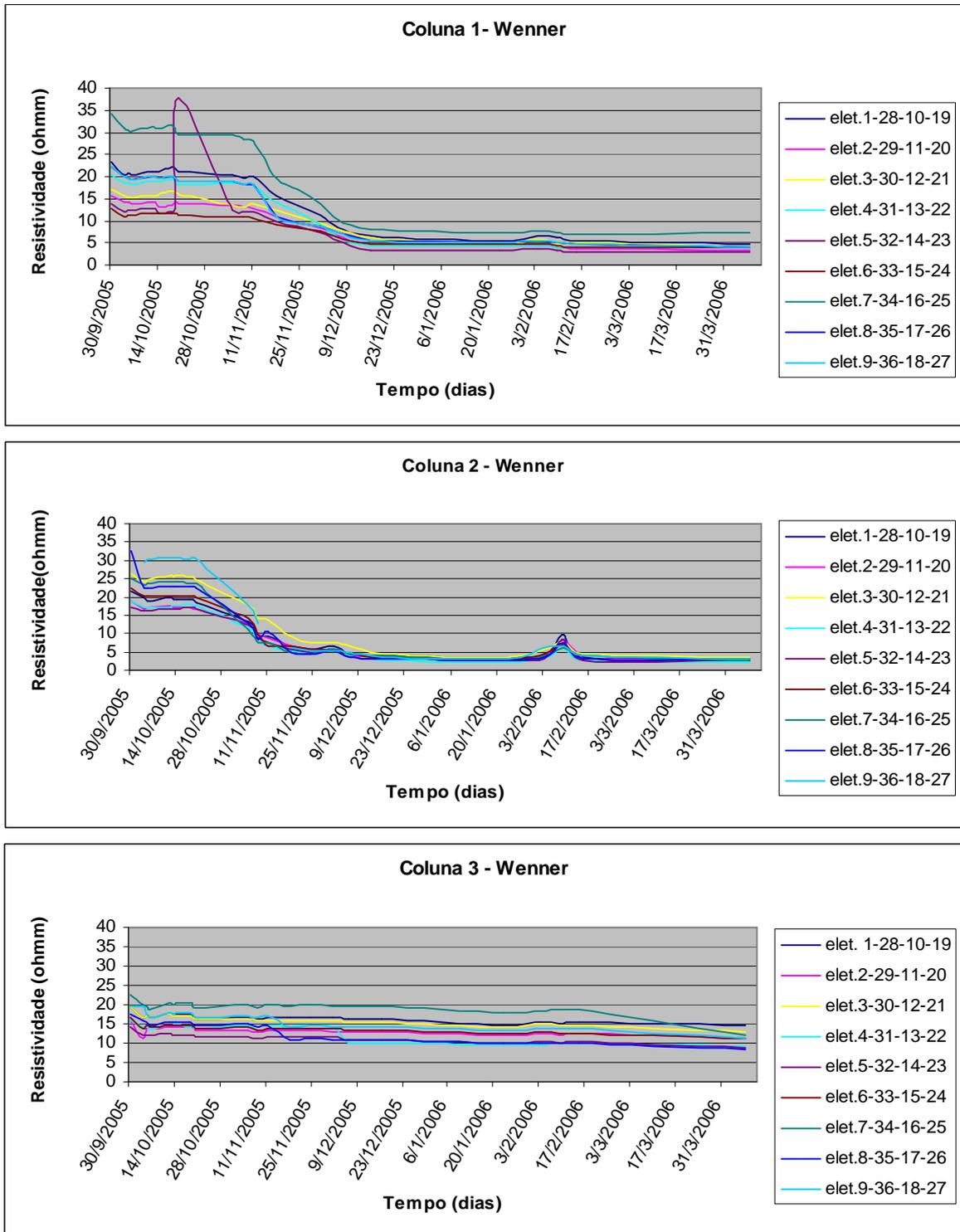


FIGURA 50- Resistividades elétricas obtidas nas três colunas no período do ensaio, utilizando a configuração Wenner. As colunas 1 e 2, foram saturadas com a solução de nutrientes a partir de novembro. Na coluna 3 (testemunho) circulou somente água deionizada.

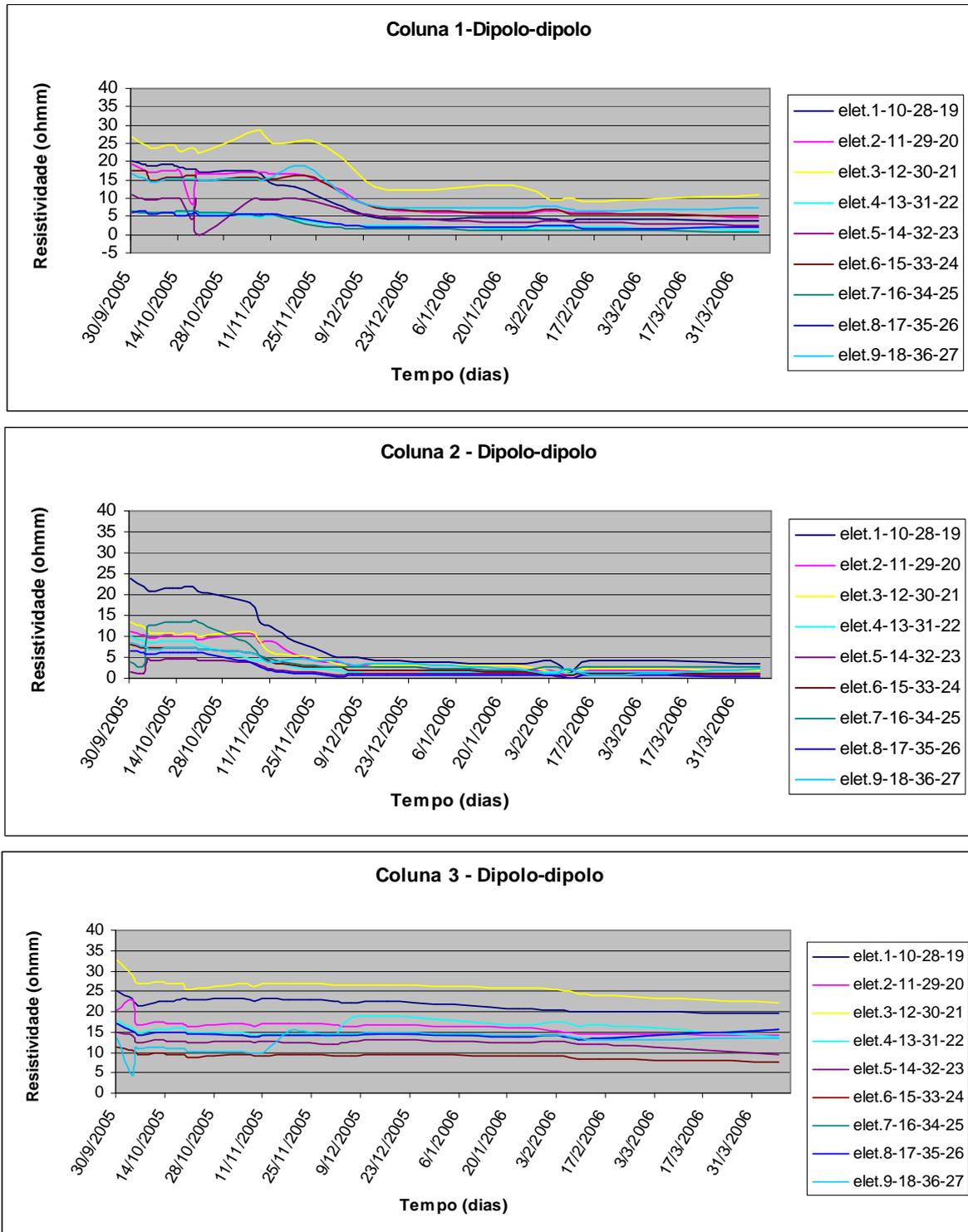


FIGURA 51- Resistividades elétricas obtidas nas três colunas no período do ensaio, utilizando a configuração dipolo-dipolo. As colunas 1 e 2, foram saturadas com a solução de nutrientes a partir de novembro. Na coluna 3 (testemunho) circulou somente água deionizada.

É interessante notar a variação da condutividade das soluções quando elas circulam nas colunas (FIG 52). As colunas 1 e 2, inicialmente alimentadas por água deionizada (outubro/2005), apresentam um comportamento semelhante ao da coluna 3, com os valores de condutividade mais elevados nos recipientes de saída em relação aos medidos nos reservatórios de entrada. A partir de novembro, quando as soluções de nutrientes são introduzidas nas colunas, com condutividades em torno de 3400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0,340 S/m), as condutividades medidas nos recipientes de saída são bem mais elevadas, chegando até 12.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1,2 S/m) na coluna 1, em fevereiro de 2006. Na coluna 3, alimentada por água deionizada, a solução de entrada é de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1×10^{-3} S/m), e a de saída é em média, de 250-300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (0,025-0,030 S/m). Nesta coluna, parece que a circulação permite que a solução carregue-se em íons do material.

As FIG 53 e 54 mostram soluções obtidas nas saídas das colunas 1 e 2. Normalmente, nas duas colunas quase todas as soluções obtidas durante o experimento eram semelhantes à que é mostrada para a coluna 2. Algumas vezes, a solução da coluna 1 apresentou-se com coloração marrom escuro e muito condutora. Acredita-se que essa coloração pode ser proveniente de ácidos húmicos produzidos pela decomposição de alguma matéria orgânica existente no solo dessa coluna.

Por outro lado, a partir da introdução dos nutrientes, o pH medido na saída das colunas 1 e 2, às vezes diminui um pouco em relação ao pH das soluções no reservatório, outras vezes aumenta (FIG 55). Embora os ácidos orgânicos e carbônicos sejam ácidos fracos (reduziriam muito pouco o pH), o fato dessa redução ocorrer em poucas e isoladas ocasiões, poderia colocar em dúvida uma série de suposições. A geração desses ácidos orgânicos seria fraca? Ou ainda: a biodegradação estaria realmente ocorrendo no sistema ou o aumento global da condutividade do material com o tempo seria causado pelos sais da solução de nutrientes?

Ao mesmo tempo em que os ácidos orgânicos são gerados durante a respiração microbiana, a produção de dióxido de carbono em quase todas as reações de biodegradação, aumenta a alcalinidade, tamponando o sistema. Portanto as medições de pH das colunas refletem as diversas tentativas do meio entrar em equilíbrio.

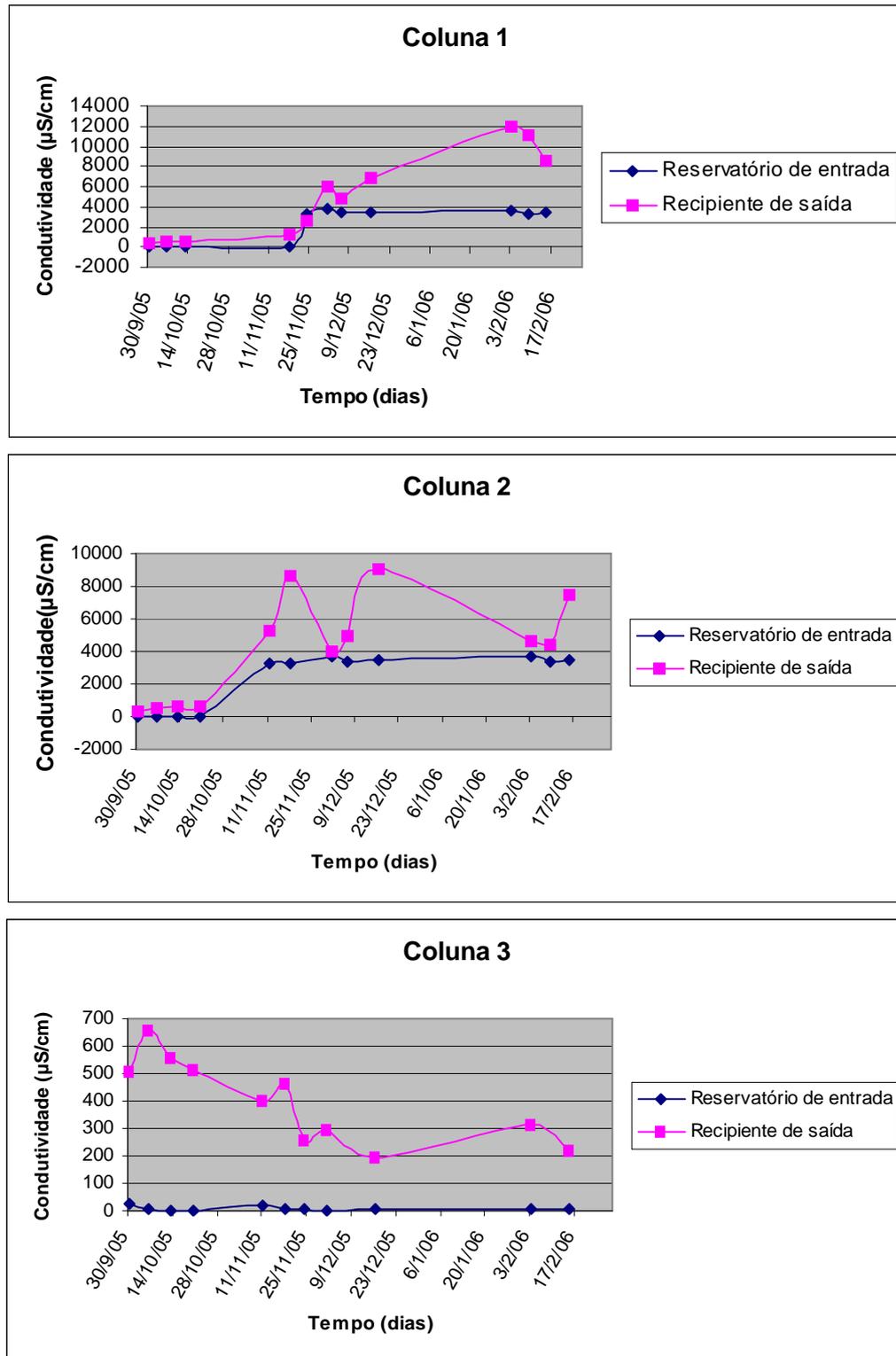


FIGURA 52- Medidas de condutividade elétrica nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento.

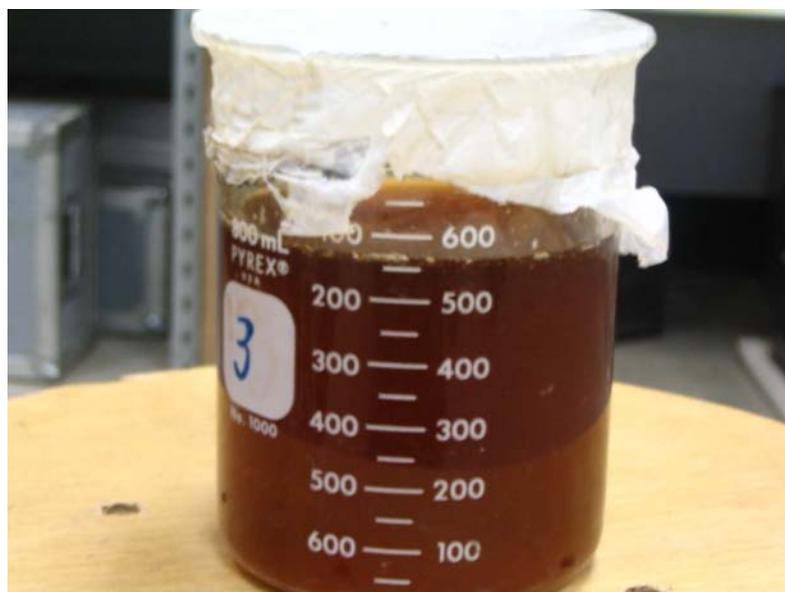


FIGURA 53 : Solução obtida após circular na coluna 1.



FIGURA 54 : Solução obtida após circular na saída da coluna 2.

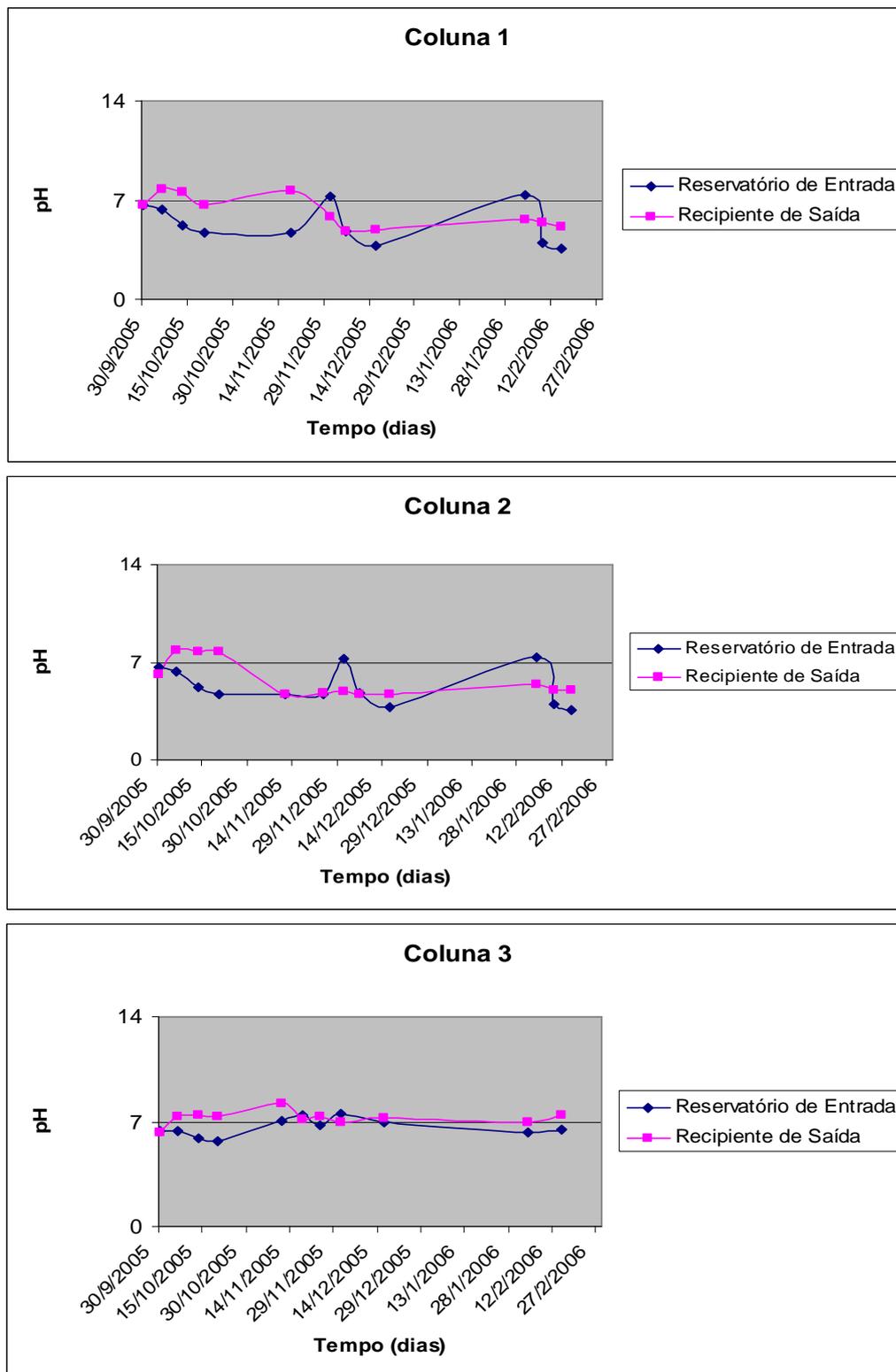


FIGURA 55- Medidas de pH nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento nas 3 colunas.

No entanto, a diminuição das resistividades poderia, não necessariamente demonstrar os efeitos da biodegradação e sim, ser o resultado do aumento da concentração de íons no sistema devido à introdução da solução de nutrientes. Para eliminar essa hipótese, as resistividades foram normalizadas e os resultados encontram-se no ANEXO D. Constata-se que, realmente a solução de nutrientes influencia na diminuição das resistividades pois estas, depois de normalizadas diminuem de uma forma geral, cerca de 3 vezes o valor inicial. Como os valores das condutividades medidas na água deionizada são muito baixos, observa-se nas colunas 1 e 2 (entre setembro e outubro de 2005) e na coluna 3 (durante todo o experimento), que quando as resistividades são normalizadas (FIG 56 e 57), os valores são quase nulos. Quando os nutrientes são introduzidos nas colunas 1 e 2, ocorrem picos de crescimento nas primeiras medidas realizadas em novembro. Logo em seguida há uma diminuição gradual e os valores de resistividade são mantidos baixos e constantes, entre 0,5 e 4 ohm.m (condutividades entre 0,25 e 4 S/m).

Portanto, mesmo após normalizar as resistividades, ocorre uma diminuição dos valores a partir da introdução dos nutrientes, em função do tempo. Isto pode indicar que os processos de biodegradação dos hidrocarbonetos estejam ocorrendo e que os produtos desta degradação são mais condutores que os compostos originais. Por outro lado, a biodegradação também provoca uma modificação da porosidade efetiva com os poros desobstruídos pelos hidrocarbonetos, permitindo uma melhor circulação dos fluidos. Para Archie, se a porosidade aumenta, a condutividade do material saturado também.

Outro parâmetro que vem a confirmar as observações feitas a partir da geofísica é a salinidade (FIG. 58). Quando medida na solução dos recipientes de saída das colunas 1 e 2, constata-se que a partir da introdução dos nutrientes, a salinidade também aumenta em relação às medidas feitas no reservatório de entrada. Um fato interessante de se observar é que na 1ª medição após a introdução de nutrientes na coluna 1 (18/11/2005), a salinidade é mais alta antes de circular as colunas, e nas medições subsequentes o processo se inverte, o que leva a crer que processos adsortivos poderiam estar atuando, retendo os íons e liberando-os posteriormente. O mesmo fato não foi observado na coluna 2. Na coluna testemunho, a salinidade permanece nula, tanto no reservatório de entrada como nos recipientes de saída. Por outro lado, as condutividades medidas nas soluções da coluna 3 indicam que há a presença de íons dissolvidos nessas soluções, como discutido anteriormente.

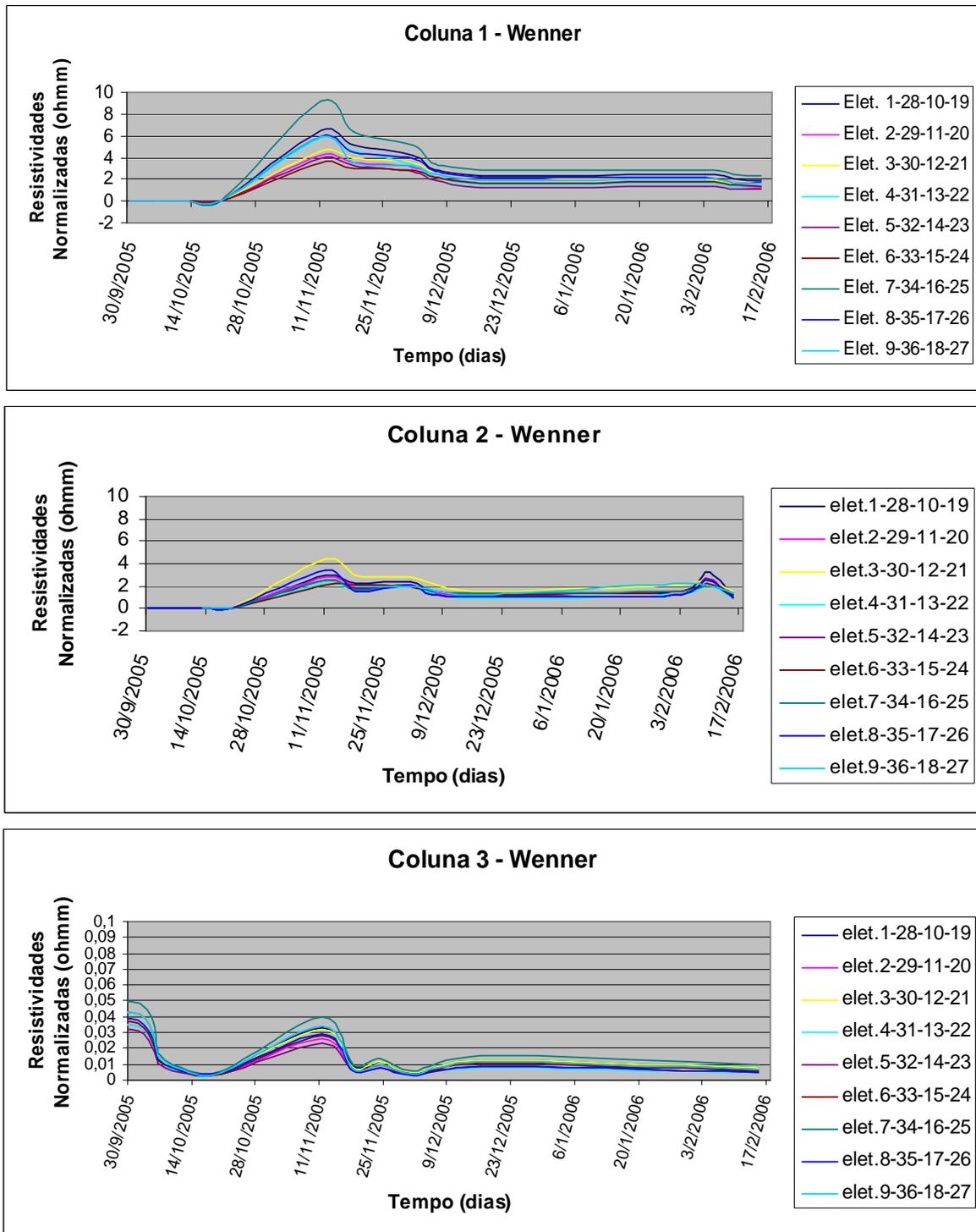


FIGURA 56- Resistividades elétricas normalizadas das três colunas (configuração Wenner). Introdução de nutrientes nas colunas 1 e 2 a partir de novembro. Coluna 3 (testemunho) abastecida somente com água deionizada.

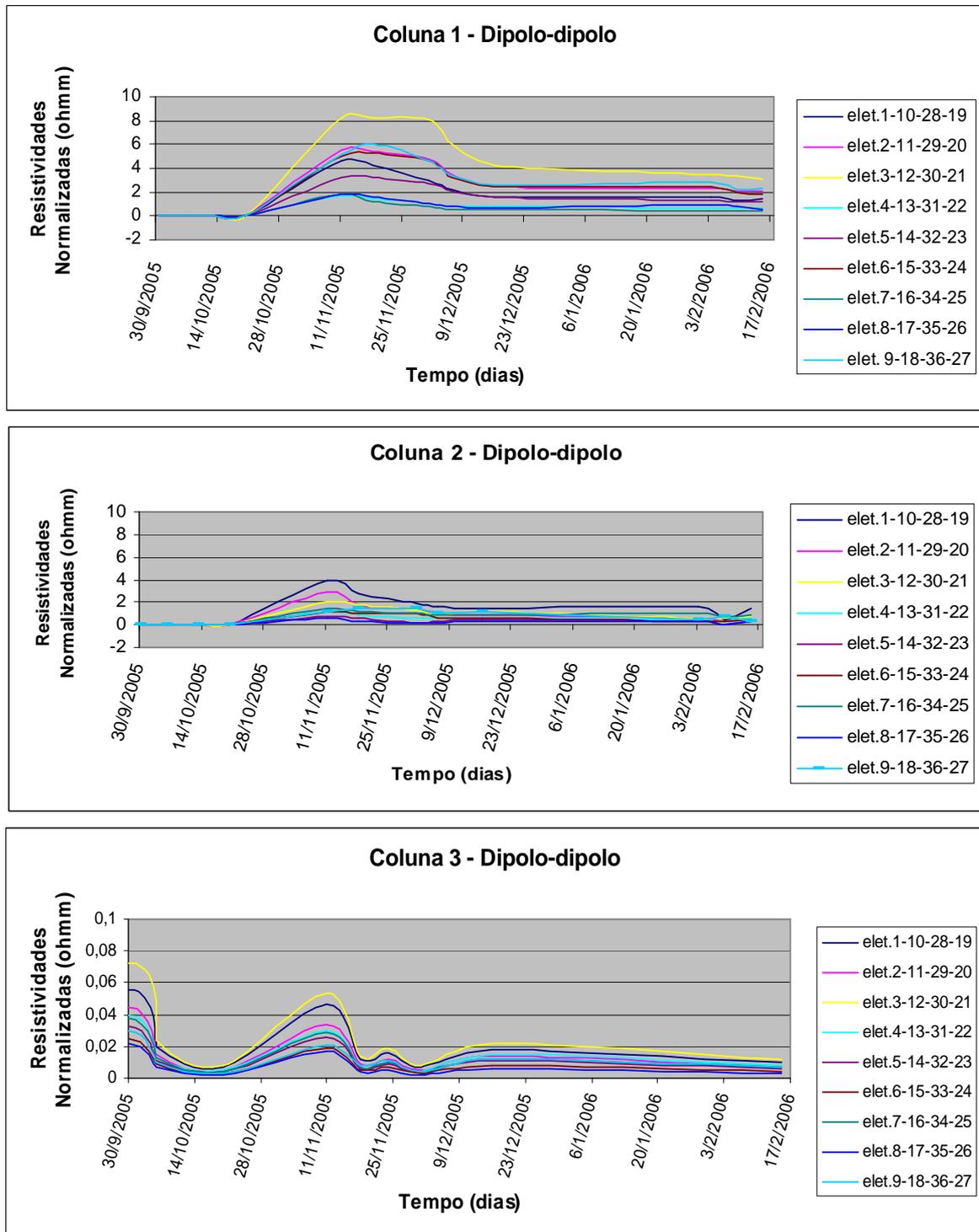


FIGURA 57- Resistividades elétricas normalizadas das três colunas (configuração dipolo-dipolo). Introdução de nutrientes nas colunas 1 e 2 a partir de novembro. Coluna 3 (testemunho) abastecida somente com água deionizada.

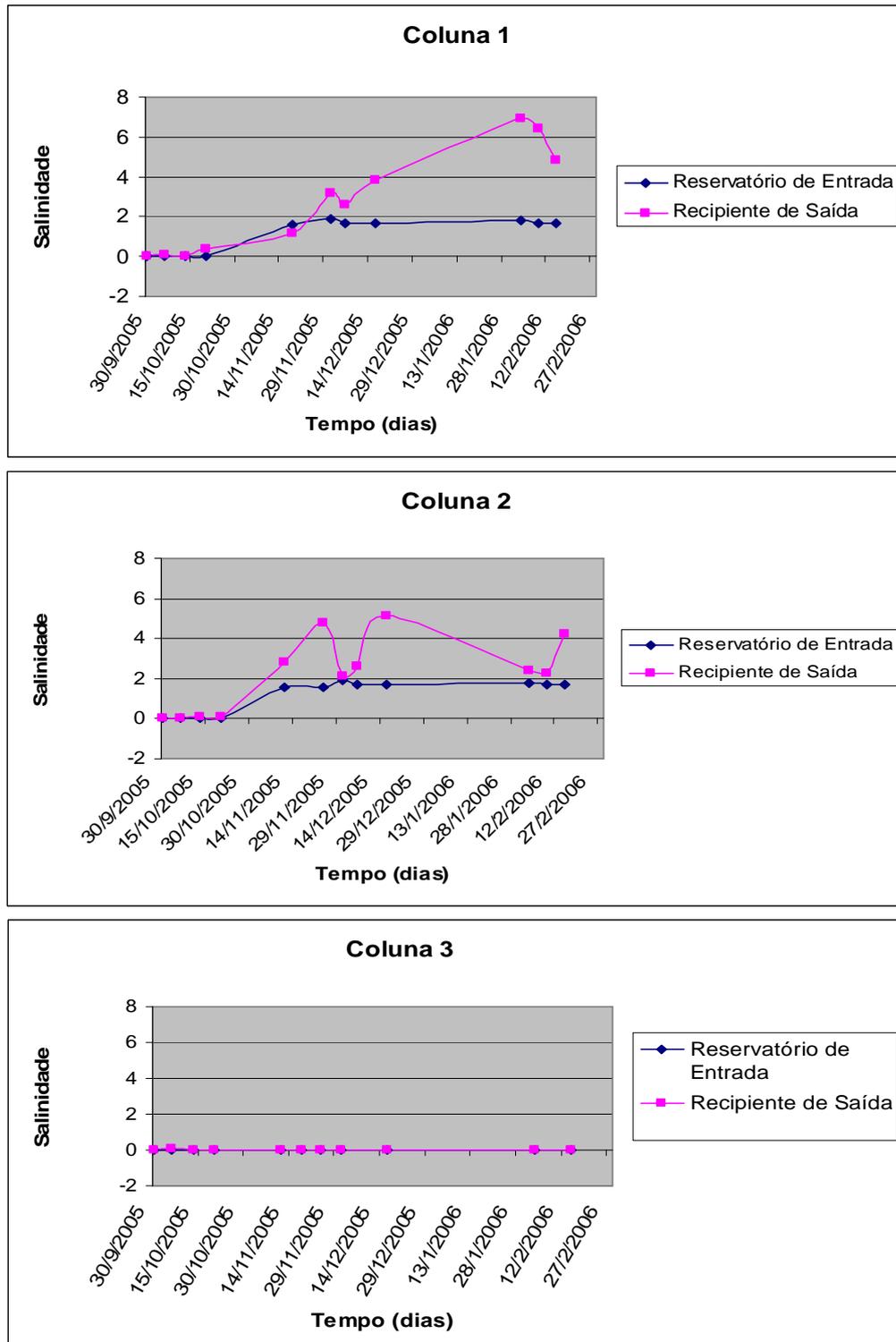


FIGURA 58 - Medidas de salinidade nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento nas 3 colunas.

A redução das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) das soluções após circular pelas colunas (FIG 59) confirma a ocorrência dos processos de biodegradação, indicando que houve seu consumo por bactérias aeróbicas nas colunas 1 e 2. Já na coluna 3 não há uma redução nas concentrações de oxigênio e uma média de 5 mg/L pode ser observada de maneira geral. Observa-se a relação direta do OD com a temperatura, com suas concentrações diminuindo quando a temperatura do sistema é mais baixa.

Em geral os valores do potencial redox (Eh) diminuem após passar pelas colunas. Esse fato é mais evidente na coluna 3, onde a maioria dos potenciais redox são negativos indicando ausência de oxigênio e diminuição da energia do sistema. Entretanto, as concentrações de oxigênio dissolvido nesta coluna não confirmam esses dados. Supõe-se que houve algum problema nas medições e que estes valores não estejam corretos, pois os valores de Eh não demonstraram nenhuma correlação com os outros parâmetros de medida. Não descarta-se a possibilidade de processos anaeróbicos estarem ocorrendo porém, certamente essas reações são limitadas pela constante entrada de oxigênio da solução de nutrientes. As medições de todos os parâmetros constam nmo ANEXO D.

A evolução da biodegradação é menos evidente quando o parâmetro da cargabilidade é avaliado. Nota-se porém, que as medidas obtidas nas colunas 1 e 2, antes da introdução de nutrientes, não ultrapassam 10 ms (FIG 60 e 61) e há uma tendência das medidas permanecem mais próximas entre si. Essa tendência de agrupamento é mais evidenciada através da configuração Wenner. Após a introdução de nutrientes, as medidas de alguns quadrupolos parecem aumentar com o tempo e a tendência de agrupamento já não pode mais ser observada. Desta forma, parece que o fenômeno da polarização eletroquímica é mais facilmente observado, entretanto a polarização de membrana não é clara. É possível que os subprodutos metabólicos continuem provocando a polarização eletroquímica após a entrada dos nutrientes. Talvez por isso ocorram diferenças nos valores de cargabilidade e não devido ao contato da argila com a solução aquosa, como se esperava. É possível também, que não seja a mudança de estado do material que esteja sendo observada. Outros fatores podem influenciar e causar os efeitos observados como a alteração de eletrodos de cobre ou o acoplamento mútuo dos longos fios de cobre conectados aos eletrodos.

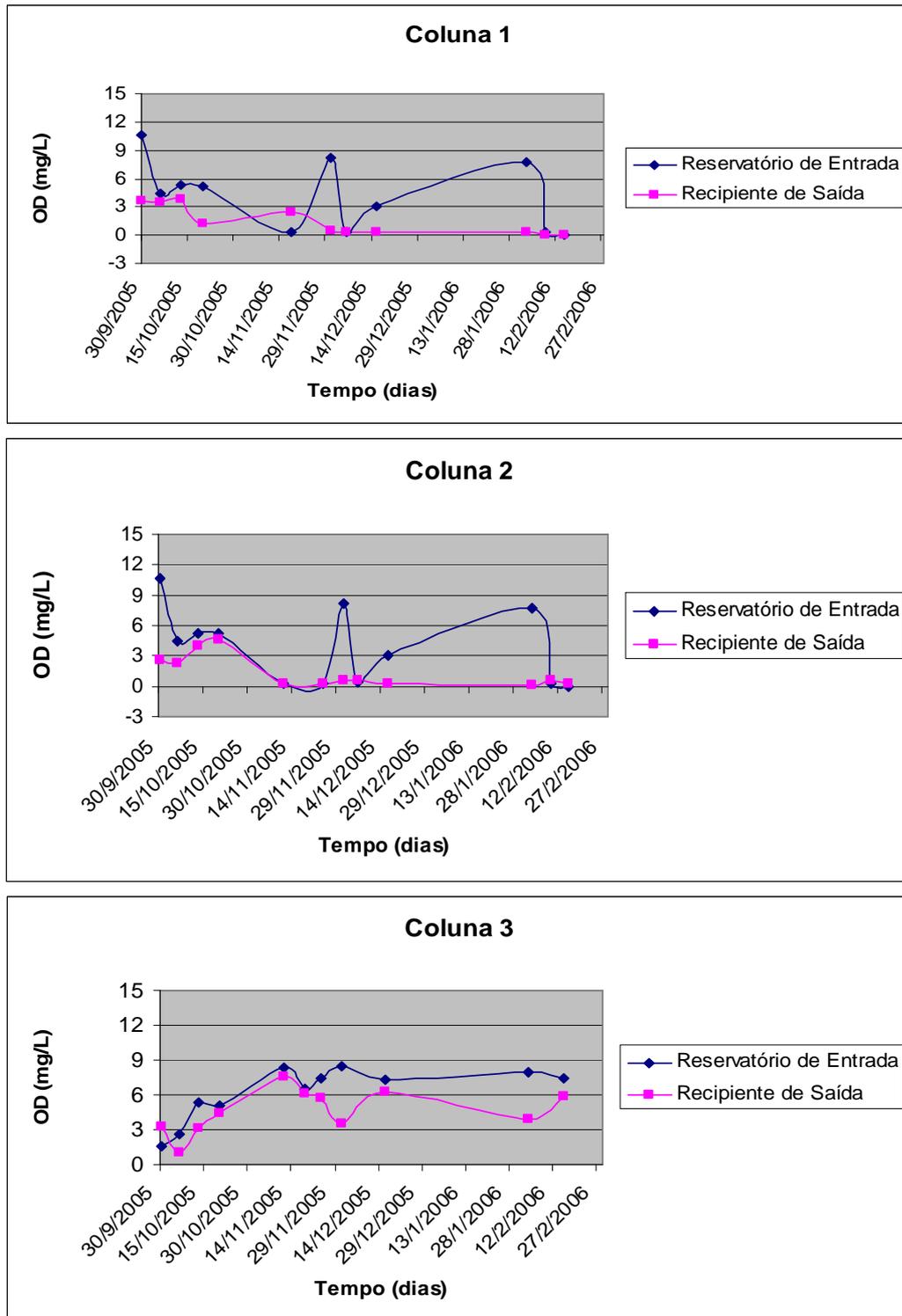


FIGURA 59- Medidas de oxigênio dissolvido (OD) nos reservatórios (antes da circulação nas colunas) e nos recipientes de saída, obtidas durante o período do experimento nas 3 colunas.

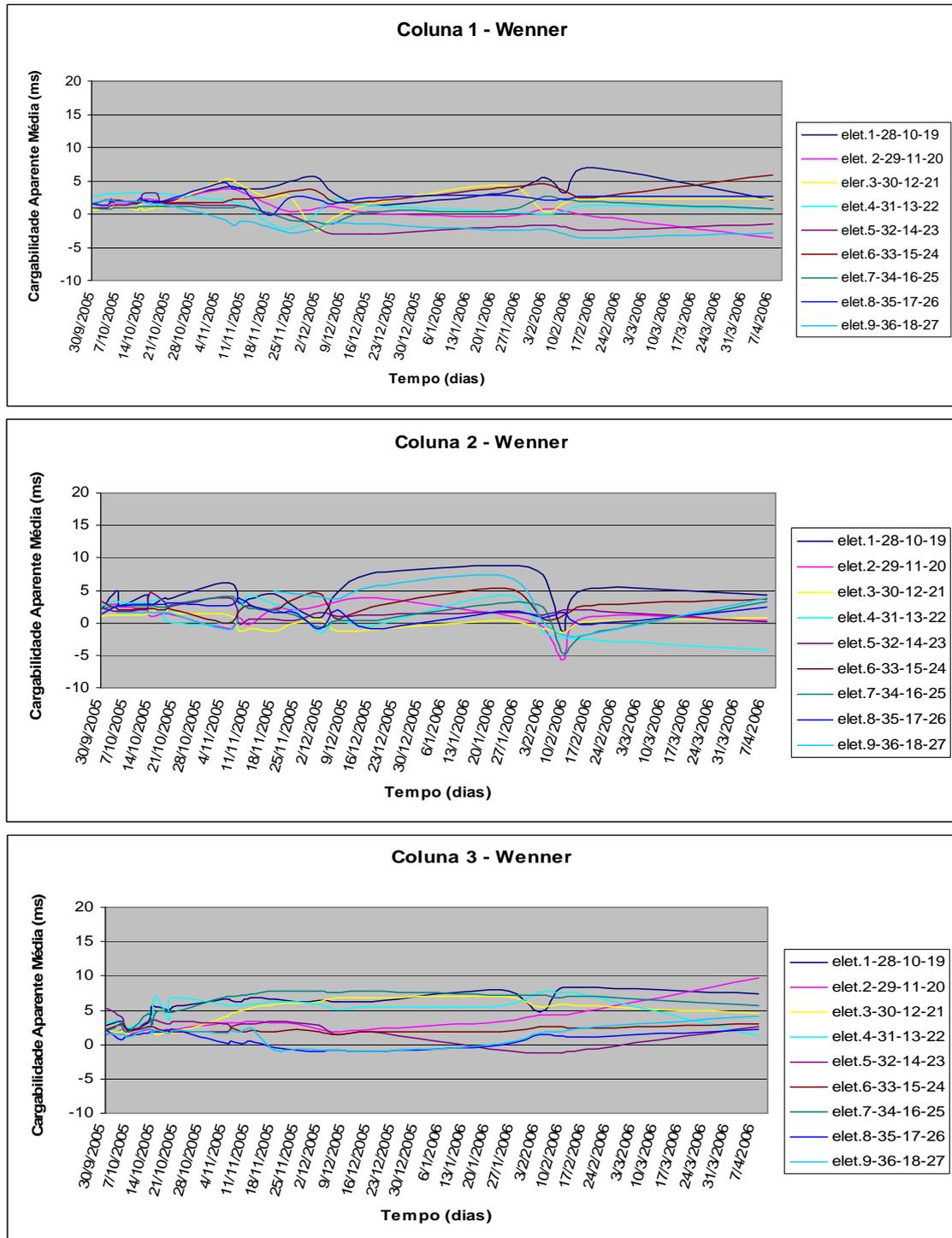


FIGURA 60- Cargabilidade das três colunas (configuração Wenner). Introdução de nutrientes nas colunas 1 e 2 a partir de novembro. Coluna 3 (testemunho) abastecida somente com água deionizada.

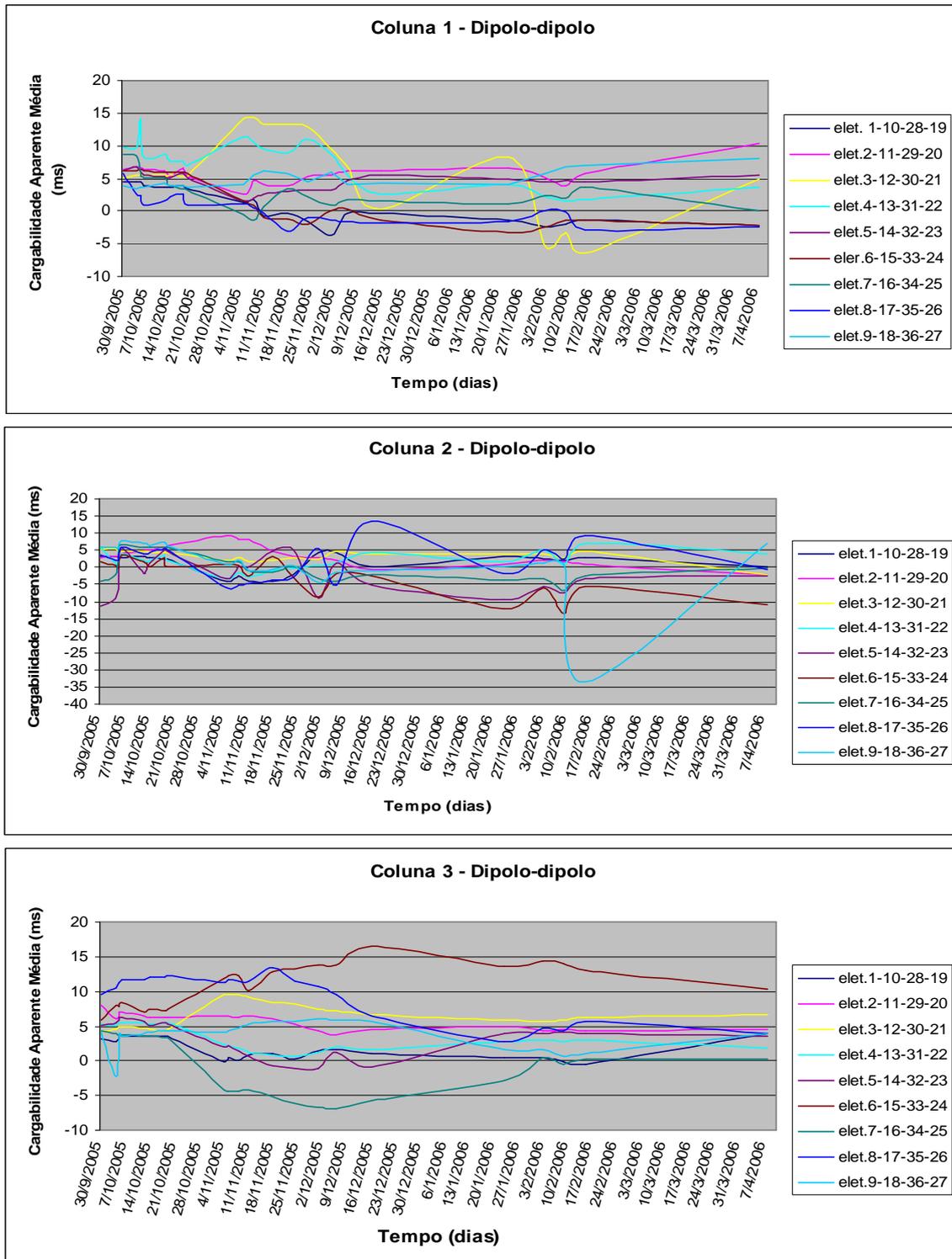


FIGURA 61- Cargabilidade das três colunas (configuração dipolo-dipolo). Introdução de nutrientes nas colunas 1 e 2 a partir de novembro. Coluna 3 (testemunho) abastecida somente com água deionizada.

7.6 CONCLUSÕES

Embora o parâmetro da cargabilidade não tenha mostrado evidências claras de que os processos de polarização ocorram devido à biodegradação, a resistividade elétrica mostrou-se eficiente para confirmar os fenômenos de condutividade que se produzem a partir da biodegradação num material com baixa condutividade hidráulica, como o solo argiloso do Banhado 4. A comprovação dos processos de biodegradação foi também evidenciada pela maioria dos parâmetros físico-químicos do meio, exceto pelo potencial redox, o qual é um parâmetro difícil de ser obtido devido à sensibilidade dos eletrodos de platina das sondas utilizadas para essas medições. É possível ainda inferir que as reações que ocorrem nas colunas 1 e 2 são aeróbicas, devido à constante introdução de oxigênio dissolvido nas água/soluções de nutrientes, não se descartando a possibilidade de reações anaeróbicas ocorrerem em determinadas situações.

A experiência nas colunas mostra que o método P.I. pode ser útil para demonstrar as variações das propriedades elétricas associadas aos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos, e pode ser aplicado em monitoramentos de áreas contaminadas, levando-se em conta as complexidades do meio. Deve-se sempre considerar que diversas reações podem ocorrer, isoladas ou simultaneamente, alterando as propriedades físicas e químicas do meio e provocando muitas vezes, respostas geofísicas diferentes daquelas esperadas. No caso de uma área como a do Banhado 4, por exemplo, a associação de diversos fatores podem dificultar a interpretação dos processos de biodegradação através da geofísica, sendo possível citar alguns: as heterogeneidades do meio, a limitação da disponibilidade de nutrientes devido à forte demanda pelas plantas, a escassez de oxigênio, os níveis flutuantes do lençol freático, entre outros. Portanto, a interpretação dos processos de biodegradação de contaminantes através de métodos geofísicos deve ser acompanhada por outras técnicas que permitam a eficácia de sua interpretação.

CAPÍTULO 8: CONCLUSÕES

A abrangência dos estudos realizados no Ponto Zero ao longo dos últimos anos permitiu traçar uma evolução da contaminação na área, relacionando os diversos processos que atuam naturalmente às alterações impostas ao meio através dos sistemas de remediação implementados. Uma abordagem mais detalhada foi realizada no sistema mais complexo existente na área, o Banhado 4.

A reunião do conjunto de trabalhos efetuados na área permitiu chegar a uma série de conclusões de forma a avaliar as eficiências dos sistemas de remediação empregados na área e sistematizar toda a experiência adquirida no Ponto Zero. Estas conclusões são aqui apresentadas.

Após o vazamento, algumas técnicas de remediação foram implementadas no Ponto Zero, entre elas, o sistema de drenagem subaérea na área do Scraper-Banhado 1 e o sistema de taipas no Banhado 4.

O sistema de drenagem subaérea, implementado para retirada do óleo em fase livre do Setor Scraper-Banhado1, foi acompanhado através de uma série de monitoramentos. Um cálculo inicial do volume de óleo em fase livre, realizado antes da instalação do sistema de trincheiras, apontou valores de 42,9 m³. Após 10 meses da implementação do sistema, o volume encontrado por um novo cálculo foi de 5,42 m³ representando uma redução de 87% no volume de fase livre, o que comprovou o bom desempenho do sistema.

Nos dois primeiros anos após o vazamento, 3 campanhas de monitoramento (outubro de 2000, agosto de 2001 e abril de 2002) permitiram o acompanhamento global da evolução da área através de análises químicas de THP e BTEX. Estas campanhas, quando comparadas, mostraram a tendência de redução da contaminação para toda a área do Ponto Zero. Entretanto, devido à tamanha quantidade de dados um tratamento estatístico foi aplicado para as análises de THP da água subterrânea no qual concluiu-se que para intervalos de confiança de 95% e até mesmo de 99%, há uma significativa redução das concentrações de contaminantes de uma campanha para outra no decorrer do tempo. A comprovação estatística confirma a eficácia das técnicas implementadas porém, uma observação individual das análises químicas não deve ser desconsiderada, pois em vários poços de monitoramento as concentrações de contaminantes aumentam de uma campanha para outra.

A partir de 2003, o PMD direcionou as investigações para as áreas do *scraper* e do Banhado 4, considerando serem estas, áreas críticas em relação à contaminação subsuperficial. As campanhas de monitoramento deste plano foram realizadas em março, julho e novembro de 2003 e em abril de 2004 e tiveram como característica marcante a alternância de períodos secos (março e novembro/03) e chuvosos (julho e abril/04).

Na área do Scraper e Banhado 1, os monitoramentos realizados neste período indicam que o sistema de trincheiras eliminou praticamente todo o óleo em fase livre, restando apenas uma “lente” de espessura milimétrica, que parece acumular-se por algum efeito de barragem.

Nesta área, o solo atua como fonte de contaminantes, liberando-os para o aquífero através da infiltração da água pluvial. Nas estações chuvosas, aumentos imediatos das concentrações de BTEX na água subterrânea e nas partes intermediárias e mais profundas do solo indicam que estes compostos são facilmente transportados. Já os HPAs, devido à sua hidrofobicidade e fácil adsorção às partículas do solo são transportados em direção ao aquífero gradualmente, o que explica suas altas concentrações encontradas nas porções intermediárias e mais profundas do solo, independentemente das condições pluviométricas.

As concentrações de BTEX no solo parecem estar relacionadas com a presença recente de óleo em fase livre. Porém, os HPAs são os compostos mais preocupantes em termos ambientais devido à sua presença como fase residual no solo em profundidade. O benzo(a)pireno, independentemente de sua origem, adsorve-se à matriz do solo em maiores proporções em relação aos demais HPAs devido ao seus altos coeficientes de distribuição e retardo.

O Banhado 4 situa-se na planície aluvial do rio Barigui, sendo fortemente influenciado pela dinâmica deste rio, representando portanto, um sistema bastante diferenciado em relação aos demais banhados contaminados pelo vazamento.

A região entre o banhado e o rio Barigui, na qual o substrato foi caracterizado predominantemente por materiais finos (siltes e argilas) em superfície e em profundidade pela ocorrência de areias mal selecionadas, quando comparada com a zona dentro do banhado, nota-se que nesta predominam superficialmente argilas ricas em matéria orgânica e em profundidade, areias mais finas e melhor selecionadas.

A construção de um sistema de taipas para efetuar a inundação controlada da zona mais contaminada, dentro do banhado, foi a técnica de remediação aplicada no Banhado 4, na

qual a remoção do contaminante seria feita através da ascensão da fração leve do óleo por diferença de densidade. A eficácia deste sistema foi inicialmente avaliada através dos monitoramentos do PMG. Foram observadas reduções nas concentrações de THP, (comprovadas estatisticamente, como foi discutido no CAP. 5) após o funcionamento do sistema e um aumento inicial das concentrações de BTEX na água subterrânea com posterior redução. Este aumento foi então interpretado como resultado da transferência dos BTEX do solo para a água subterrânea, afetados mais rapidamente devido à sua mobilidade, o que registrou também a efetividade do sistema de taipas.

A partir da implementação do PMD foi possível monitorar a contaminação na água subterrânea e no solo em diferentes profundidades através, não só das análises de contaminantes que vinham sendo realizadas, como também por análises de HPAs e de parâmetros que permitiram uma avaliação dos processos de biodegradação. Uma primeira amostragem e análise do solo efetuada no banhado demonstrou que a contaminação é persistente e embora seja maior nas camadas mais superficiais do solo também existe em profundidade de forma considerável.

A distribuição dos contaminantes no solo foi interpretada a partir do comportamento diferenciado que apresentam em função de suas profundidades e das oscilações sazonais. A maior frequência de grandes concentrações de THP no solo ocorre em amostras superficiais e acredita-se que seu aumento nas estações chuvosas provenha das amostras mais profundas com o transporte vertical ocorrendo pela ascensão do nível d'água nestas estações. O comportamento dos BTEX no solo também é marcado por oscilações sazonais nas concentrações, diminuindo com o tempo. Sua mobilização gradual também ocorre de baixo para cima, seguindo o padrão dos THPs, concentrando os xilenos na superfície onde é retido facilmente às argilas e à matéria orgânica devido aos seus altos coeficientes de distribuição e retardo. Os HPAs caracterizam-se por uma forte estratificação com a concentração dos compostos menos móveis nas amostras mais profundas e os mais móveis nas camadas mais rasas nas estações chuvosas, evidenciado mais uma vez que a mobilização dos contaminantes ocorre de baixo para cima.

Na água subterrânea, as variações sazonais influenciam diretamente as concentrações de THP das amostras superficiais (aumentam nas campanhas chuvosas). Por outro lado, as maiores concentrações deste composto ocorrem nas amostras em profundidade, independentemente das condições sazonais. Os BTEX são claramente mais abundantes nas

campanhas chuvosas em todas as profundidades destacando-se as altas concentrações de xilenos. Já a ocorrência dos HPAS é independente da sazonalidade e o número de compostos presentes na água subterrânea é bem menor que no solo. Estes compostos ocorrem com maior frequência nas amostras intermediárias e profundas do que nas superficiais. O benzo(a)pireno é mais frequente nas estações chuvosas e em profundidade. Portanto, as análises de água subterrânea também levam a crer que a fonte dos contaminantes é em profundidade e que estes se deslocam verticalmente, pronunciando-se nas campanhas chuvosas nas concentrações de alguns compostos, como é o caso dos BTEX.

Contrariando o padrão que se encontra na literatura para a maioria dos sistemas naturais contaminados, como é o caso do Scraper, onde as partes superiores do solo atuam como fonte de contaminação para a água subterrânea, o que se verifica no Banhado 4 é que a fonte de hidrocarbonetos são as camadas mais profundas.

O modelo proposto considera que o controle do nível do banhado é exercido essencialmente pelo rio Barigüi e facilitado pelas camadas de material grosseiro do substrato do banhado, rebaixando o nível do banhado lentamente em ocasiões de rebaixamento do nível do rio, o que logo após o vazamento, promoveu a descida do óleo até o nível das camadas siltico-argilosas existentes sobre o material mais grosseiro, retendo parte do óleo por processos adsorptivos. Portanto, nesta trajetória, parte do óleo ficou distribuída num nível superficial que inclui o óleo ainda aderido às plantas, o óleo remanescente situado sobre a camada argilosa superficial e o óleo residual aderido às partículas desta camada, e um segundo nível correspondente ao óleo infiltrado, que ficou retido na camada siltico-argilosa. Acredita-se que o óleo superficial tenha sido essencialmente removido, seja por biodegradação aeróbica, seja pela água superficial.

Em períodos chuvosos a rápida ascensão do nível d'água no banhado propiciou o transporte do óleo das camadas mais profundas para cima que, ao ascender, foi barrado na base da camada superficial, mais argilosa e com alto conteúdo de carbono orgânico, sendo retido e aí passando a se acumular. Acredita-se que esse processo cause uma zonação na distribuição vertical dos compostos, representada pelo enriquecimento relativo de contaminantes menos móveis em profundidade e dos mais móveis na camada mais rasa, por serem os únicos a conseguir ultrapassar a barreira de forma significativa. Desta forma, se por um lado a barreira poderia ser

considerada como um obstáculo à rápida descontaminação do Banhado 4, por outro, a lenta entrega dos contaminantes à água superficial favoreceria a atuação dos processos de biodegradação.

Em relação aos parâmetros de biodegradação, a interpretação dos resultados foi realizada dividindo-se a área em 3 conjuntos de acordo com suas características geológicas e localização em função do sistema de remediação implantado em parte do banhado. Os 3 conjuntos caracterizam a zona dentro das taipas, a zona fora das taipas e a faixa que separa o Banhado 4 do rio Barigui (faixa B-B).

A subida do nível d'água no banhado 4 ocorre essencialmente pelo princípio dos vasos comunicantes, com pequenas quantidades de nutrientes disponíveis, sendo preferencialmente utilizados pelas plantas o que caracteriza uma evolução da biodegradação muito mais linear do que cíclica (influência sazonal). As condições limitantes de oxigênio nos banhados, caracterizam reações de biodegradação anaeróbicas. No Banhado 4, não foram detectadas concentrações de nitrato na água subterrânea o que se trata de um resultado esperado, pois a ocorrência de biodegradação por redução de nitrato seria muito improvável, quase tanto como a biodegradação aeróbica. de sulfato. Por outro lado, os dados do Banhado 4 mostram a existência de biodegradação por redução de Fe^{+3} e de sulfato.

Os resultados mostram que na zona das taipas o processo de biodegradação dominante é a redução de sulfato, porém a biodegradação por redução de Fe^{+3} ainda pode estar ocorrendo em alguns locais. Fora das taipas, a biodegradação por redução do sulfato não ocorre, ou ocorre de forma bem menos efetiva, o que é evidenciado pelas altas concentrações deste composto. A redução do Fe^{+3} fora das taipas não está bem caracterizada pela evolução deste parâmetro, porém não se pode afirmar que o processo não tenha ocorrido. Portanto, a explicação mais simples seria a de que apenas nas taipas tenha sido criado o ambiente ideal para que as reações de redução ocorressem da forma e seqüência esperadas.

Entretanto, considerando que grande parte do sulfato disponível no banhado seja oriundo de fonte externa e que se trata de um ambiente onde as condições de recarga de sulfato no aquífero só ocorrem de forma significativa nos períodos secos, a diferença extrema nas concentrações de sulfato dentro e fora das taipas deve ter duas causas que se somam nos efeitos:

nas taipas, menor recarga de sulfato e maior biodegradação por redução de sulfato; fora das taipas, maior recarga de sulfato e menor biodegradação por redução de sulfato.

As variações das concentrações de Fe^{+2} e sulfato nos poços fora das taipas podem resultar de diferentes taxas de redução de Fe^{+3} e sulfato em diferentes partes do aquífero e da extensão das reações do Fe^{+2} dissolvido com sulfeto. Outra possível causa dessas variações pode estar relacionada às distribuições heterogêneas da matéria orgânica particulada e das quantidades de carbono orgânico dissolvido.

As zonações verticais dos HPAs, especialmente o benzo(a)pireno, também estão relacionadas à presença de grandes quantidades de sedimentos que influenciam as taxas de biodegradação destes compostos e ao lento equilíbrio sorção-dessorção de HPAs entre água e sedimento.

Portanto, tudo leva a crer, que embora a remoção dos contaminantes ocorra lentamente, o sistema de taipas está sendo efetivo, e favorece os processos de biodegradação anaeróbica. Um manejo adequado deste sistema deve ser repensado de forma a auxiliar os processos que vêm ocorrendo naturalmente. A possibilidade da introdução de nutrientes para acelerar os processos de biodegradação (bioestimulação) é também uma técnica que deve ser considerada. Esta técnica foi fundamental para favorecer a biodegradação no solo das colunas.

Em relação à geofísica, o monitoramento da biodegradação nas colunas através do método PI mostrou-se mais eficiente para o parâmetro da resistividade elétrica, enquanto que a cargabilidade não forneceu evidências claras do processo. A interpretação dos resultados de resistividade foi confirmada pela maioria dos parâmetros físico-químicos do meio, exceto pelo potencial redox. Diferentemente do Banhado 4, as reações de biodegradação que se produziram nas colunas são aeróbicas, o que se deve à constante introdução de oxigênio dissolvido na água/soluções de nutrientes, não sendo excluída a possibilidade da ocorrência de reações anaeróbicas em determinadas situações.

A experiência em colunas mostra que o método P.I. pode ser útil para demonstrar as variações das propriedades elétricas associadas aos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos, e pode ser aplicado em monitoramentos de áreas contaminadas. Entretanto, deve-se considerar que num sistema controlado, como as colunas, a interpretação dos processos de biodegradação através do método PI, bem como dos parâmetros físico-químicos é conduzida

mais facilmente. No campo, é necessário considerar as complexidades do meio, como é o caso do Banhado 4, que é um sistema bastante heterogêneo com influência da dinâmica do rio, da sazonalidade, além de outros fatores como disponibilidade de nutrientes limitada, escassez de oxigênio, fonte constante de hidrocarbonetos, etc.

Deste modo, a interpretação dos processos de biodegradação de contaminantes através do método PI deve ser acompanhada de outras técnicas que permitam a eficácia de sua interpretação. No caso de um sistema heterogêneo e complexo como o Banhado 4, onde a evolução dos parâmetros físico-químicos mostra uma aplicabilidade bastante limitada, a utilização do método PI poderia ser ineficaz uma vez mal interpretada.

Conclui-se, portanto que há diversas técnicas que podem ser utilizadas para casos de vazamentos como este que se bem empregadas podem trazer resultados positivos tanto no sentido de monitorar quanto remediar uma área, sem haver a necessidade de intervenções mais agressivas ao meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL AAL, G. Z.; ATEKWANA, E. A.; SLATER, L. D.; CRAIG, U. 2003. Induced Polarization (IP) Measurements of soils from an aged hydrocarbon contaminated site. *In: Proceedings* of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems, SAGEEP. San Antonio, TX.
- ABDEL AAL, G. Z.; ATEKWANA, E. A.; SLATER, L. D.; ATEKWANA, E. A. 2004a. Effects of microbial processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments, **Geophys. Res. Lett.**, 31(12).
- ABDEL AAL, G. Z.; ATEKWANA, E. A.; SLATER, L. D.; ATEKWANA, E. A. 2004b. Effect of different phases of diesel biodegradation on low frequency electrical properties of unconsolidated sediments. *In: Proceedings* of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems, SAGEEP. 2004. Colorado-EUA.
- ABDEL AAL, G. Z.; DAVIS, C. A.; ATEKWANA, E. A. 2006. Effect of microbial metabolic byproducts on electrical properties of unconsolidated sediments. *In: Proceedings* of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems, SAGEEP. Seattle, Washington.
- ALEXANDER, M. 1994. **Biodegradation and Bioremediation**. Academic Press, San Diego, CA. 302 pp.
- ARONSON, D. e HOWARD, P. H. 1997. **Anaerobic Biodegradation of Organic Chemicals in Groundwater: A Summary of field and Laboratory Studies**, American Petroleum Institute, Washington, DC.
- ARORA, H. S.; CANTOR, R. R e NEMETH, J. C. 1982. Land treatment: a viable and successful method of treating petroleum industry wastes. **Environ. Int.** 7:285-291.
- ASTM 1994. **Standard test method for Permeability of Granular Soils (Constant Head)**. American Society for Testing and Materials. D2434-68 (Reapproved 1994).
- ASTM. 1995. **Emergency Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites**, American Society for Testing and Materials. E-1739, ASTM, Philadelphia.

- ASTM.1997. **Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites**. Draft. American Society for Testing and Materials.
- ATEKWANA, E. A.; SAUCK, W. A.; WERKEMA, D. D. 2000. Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. **Journal of Applied Geophysics**, 44, 167-180.
- ATEKWANA, E. A.; ATEKWANA, E. A.; ROWE, R. S. 2003. Relationship between total dissolved solids and bulk conductivity at a hydrocarbon-contaminated aquifer. *In: Proceedings* of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems, SAGEEP 2003. San Antonio, TX.
- ATEKWANA, E.; ATEKWANA, E. A., LEGALL, Franklyn D.; KRISHNAMURTHY, R.V.; SAUCK, W. A.; 2004 c. Relationship Between Biodegradation and Bulk Electrical Conductivity. *In: Proceedings* of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems, SAGEEP. 2004. Colorado-EUA.
- ATLANTIC RBCA GUIDELINES FOR LABORATORIES. 1999. **TPH Fractionation - Soil 9040; Draft 1.0, 1999 (GC/FID)** Disponível em:
http://atlantierbca.com/data_eng/guidelines.pdf
- ATLAS, R. M. 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. **Microbiol. Rev.** 45:180-209.
- ATLAS, R.M. 1994. Microbial hydrocarbon degradation-bioremediation of oil spills. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** 52:149-156.
- AZADPOUR-KEELEY, A.; RUSSELL, H. H.; SEWELL, G. W. 1999. **Ground Water Issue**, p. 8, EPA/600/R-93/124.
- BAEDECKER, M. J.; COZZARELLI, I. M.; EGANHOUSE, R. P.; SIEGEL, D. I.; BENNETT, P. C. 1993. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer: III. Biochemical reaction and mass balance modeling in anoxic groundwater, **Applied Geochemistry**, vol.8, 569-586.
- BAEDECKER, M. J; SIEGEL, D. I.; BENNETT, P.; COZZARELLI, I. M. 1989. The fate and effects of crude oil in a shallow aquifer. **The distribution of chemical species and geochemical facies**, 13-20.

- BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R., 1962. **Caracteres Texturais dos Sedimentos da Bacia de Curitiba (Contribuição à Geologia Geral)**. – Bol. N^o 7 (1^a parte), UFPR, Curitiba, PR.
- BOOPATHY, R. 2003. Anaerobic degradation of No. 2 diesel fuel in the wetland sediments of Barataria-Terrebonne estuary under various electron acceptor conditions. **Bioresource Technology** vol.86 pp. 171-175.
- BORDEN, R. C. e BEDIENT, P. B. 1986. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation: theoretical development, **Water Resources Research**, vol.22, no.13, 1973-1982.
- BORDEN, R. C. 1994. Natural Bioremediation of Hydrocarbon-Contaminated Ground Water, in **Handbook of Bioremediation**, Lewis publishers, Boca Raton, FL., 177-199.
- BORDEN, R. C.; GOMES, C. A. e BECKER, M. T. 1995. Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. **Ground Water**, 33:180-189.
- BOSSERT , I.; BARTHA, R.1984. The fate of petroleum in soil ecosystems. In: **Petroleum Microbiology**. New York. 435-476.
- BOUWER, H. & R.C. RICE, 1976. A slug test methods for determining hydraulic conductivity of unconfined aquifers with completely or partially penetrating wells. **Water Resources Research**, vol. 12, n^o 3, pp.423-428.
- BOUWER, E. J. e Mccarty, P. L. 1984. Modeling of Trace Organics Biotransformation in the Subsurface, **Ground Water**, vol.22, no.4, 433-440.
- BOUWER, E. J. 1994. Bioremediation of chlorinated solvents using alternate electron acceptors, in **Handbook of Bioremediation**; R.D.Norris *et al.*, eds.; Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 149-175.
- BOSMA, T.N.P.; MIDDELDORP, P.J.M.; SCHRAA, G.; ZENDER, A.J.B. 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. **Environ. Sci. Technol.** 31, 248-252.

- BRAIM CONSULTORIA E TECNOLOGIA, 2000. **Relatório de mapeamento geofísico através das técnicas GPR (2D e 3D) e tomografia elétrica.** Identificação de seqüências estratigráficas e zona contaminada. PETROBRAS/REPAR. Setembro, 2000.
- BURTON, M. E.; ATEKWANA, E. A.; ATEKWANA, E. 2003. Mineral Grain Surface Observations at a Hydrocarbon-contaminated Aquifer: Implications for the Geoelectrical Properties of soils. *In: Proceedings* of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems, SAGEEP 2003. San Antonio, TX.
- CALDWELL, M.E.; GARRET, R.M.; PRINCE, R.C.; SUFLITA, J.M. 1998. Anaerobic biodegradation of long-chain n-alkanes under sulfate reducing conditions. **Environmental Science Techn.**32, 2191- 2195.
- CENPES, 2000. **Relatório de caracterização do óleo do vazamento da REPAR.**
- CHAPELLE, F. H. 1993. **Groundwater Microbiology and Geochemistry**, Wiley, New York, 424pp.
- CHAPELLE, F. H.; MC MAHON, P. B.; DUBROVSKY, N. M.; FUJII, R. F.; OAKSFORD, E. T.; VROBLESKY, D. A. 1995. Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems, **Water Resour.Res.** vol.31, 359-371.
- CHAPELLE, F. H.; BRADLEY, P. M.; LOVLEY, D. R.; VROBLESKY, D. A. 1996. Measuring Rates of Biodegradation in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer, **Groundwater**, 34:691-698.
- CHARBENEAU, R.J. 2000. **Groundwater hydraulics and pollutant transport.** Prentice Hall, New Jersey. 593 pp.
- COMEC/MINEROPAR,1997. **Mapeamento Geológico - Geotécnico nas Folhas COMEC A100, A103, A093 (parcial).** Convênio 04/95- COMEC/MINEROPAR. Volume I. Curitiba, 1997.

- COWARDIN, L.M.; CARTER, V.; GOLET, F.C.; LAROE, E.T. 1979. **Classification of wetlands and deepwater habitats of the United States: U.S. Fish and Wildlife Service Report FSW/OBS-79/31**, 131 pp.
- COATES, J. D.; WOODWARD, J.; ALLEN, J.; Philip P.; LOVLEY, D. R. 1997. Anaerobic degradation of polycyclic aromatics hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments, **Applied and Environmental Microbiology**, 63:3589-3593.
- CORSEUIL, H. X. e ALVAREZ, P. J. J. 1996. Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. **Water Science Technology**, vol.34, 311-318.
- D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. 2006. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. **Quím. Nova.**, São Paulo, v. 29, n. 4, .
- DAVIS, R. K.; PEDERSON, D. T.; BLUM, D. A.; CARR, J. D. 1993. Atrazine in a stream-aquifer system: estimation of aquifer properties from atrazine concentration profiles, **Ground Water Monitoring Review**, Spring, 134-141.
- DERYCK, S. M.; REDMAN, J. D.; ANNAN, A. P. 1993. In: **Proceedings** of the symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems; SAGEEP 1993. San Diego, CA, 5-20.
- DEVINNY, J. S.; EVERETT, L. G.; LU, J. C. S.; STOLLAR, R. L. 1990. **Subsurface Migration of Hazardous Wastes**, Reinhold, New York, 387 pp.
- DOMENICO, P. A. e SCHWARTZ, F. W. 1990. **Physical and Chemical Hydrogeology**, Wiley, New York, 824 pp.
- DUSSIELD G. M. & RUMBAUGH, III J. O. ,1989. AQTESOLV - **Aquifer Test Solver version 1.00**.
- EVANS, P. J.; MANG, D. T.; KIM, K. S.; YOUNG, L. Y. 1991b. Anaerobic degradation of toluene by denitrifying bacterium, **Appl. Environ. Microbio.** vol.57, 1139-1145.

- EVANS, P. J.; MANG, D. T.; YOUNG, L. Y. 1991a. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of *o*-xylene by denitrifying enrichment cultures, **Appl. Environ. Microbio.** vol.57, 450-454.
- FETTER, C. W. 1988. **Applied Hydrogeology**, Merrill, Columbus, OH, 592 pp.
- FRANZ T. & GUIGUER N., 1989. FLOWPATH VERSION 2.0 – **Two Dimensional Horizontal Aquifer Simulation Model**. Waterloo Hydrogeologic Software. October, 1989.
- FREEZE, R. A. e CHERRY, J. A. 1979. **Groundwater**, Prentice Hall, New Jersey, 604 pp.
- GABARDO, I.T. 2006. **Apostila de curso**. PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2006.
- GELHAR L. W.; WELTY, L.; REHFELDT K. R. 1992. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers , **Water Resources Research**, vol.28 n° 7, 1955-1974.
- GIRAUD, F.; GUIRAUD, P., KADRI, M. BLAKE, G.; STEIMAN, R. 2001. Biodegradation of Anthracene and Fluoranthene by Fungi Isolated from an experimental constructed wetland for wastewater treatment. **Water Research**, vol. 35, No.17, pp-4126-4136.
- GREER, C. W.; HAWARI, J.; SAMSON, R.J. 1990. Influence of environmental factors on 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by *Pseudomonas cepacia* isolated from peat. Environmental Engineering, Biotechnology Research Institute, National Research Council of Canada. **Archives of Microbiology**. 154:317-322. Disponível em:
http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/biosurfactantes/biosurfactantes.htm
- GUERIN, W.F.; BOYD, S. 1992. Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species. **Appl. Environ. Microb.** 58, 1142-1152.
- HAMBRICK III, G.A., DELAUNE, R. PATRICK JR., W.H. 1980. Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. **Appl. Environ. Microbiol.**40, 365-369.

- HYDROGÉO PLUS. 2002. Diagnostic Monitoring Program. Ponto Zero Área - Rio Iguaçú. Phase II . **Projeto apresentado à PETROBRAS**. Outubro 2002. 25 p.
- HUTCHINGS, S. R.; SEWELL, G. W.; SEWELL, D. A.; KOVACS, D. A.; SMITH, G. A. 1991. Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions, **Environ. Sci. Technol**, vol.25, 68-76.
- INSTRUCTION MANUAL ABEM TERRAMETER SAS 4000/1000. 1999. 95 pp.
- JOHNSEN, A.R.; WICK, L.Y., HARMS, H. 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. **Environ. Pollut.** 133, 71-84.
- JRB Associates, Inc., 1984. Summary Report: Remedial Response at Hazardous Waste Sites. **Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati, OH**.
- KAZUMI, J.; CALDWELL, M. E.; SULFITA, J. M.; LOVELY, D. R.; YOUNG, L. Y. 1997. Anaerobic biodegradation of benzene in diverse anoxic environments; **Environmental Science Technology**, vol.31, 813-818.
- KRUMHOLZ, L.R; CALDWELL, M.E. SULFITA, J.M. 1996. Biodegradation of BTEX hydrocarbons under anaerobic conditions. In: **Bioremediation: Principles and Applications**. Cambridge University Press, UK, pp.66-99.
- KUHN, E. P.; ZEYER, J.; EICHER, P.; SCHWARZENBACH, R. P. 1988. Anaerobic degradation of alkylated benzenes in denitrifying laboratory aquifer columns, **Appl. Environ. Microbial.** vol.54, 490-496.
- KUKOR, J. J. e OLSEN, R. H. 1989. Diversity of toluene degradation following long-term exposure to BTEX in situ, **Biotechnology and Biodegradation**, 405-421.
- LARSON, R. A. e WEBER, E. J. 1994. **Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry**, Lewis Publishers, Boca Raton, 433 pp.
- LEAHY, J.G. COLWELL, R.R., 1990. Microbial Degradation of Hydrocarbons in the environmenta. **Microb. Rev.** 53(3), pp. 305-315.

- LEVINE, D.M.; STEPHAN, D.; KREHBIEL, T.C.; BERENSON, M.L. 2005. **Estatística- Teoria e Aplicações Usando o Microsoft Excel em Português**. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 819 pp. 1 CD ROM
- LINDAU, C.W.; DELAUNE, R.D.; DEVAI I. Rate of Turnover and Attenuation of Crude Oil Added to a Louisiana *Sagittaria Lancifolia* Freshwater Marsh Soil. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, Nos. 5-6, pp. 445-449.
- LOVLEY, D. R.; BAEDECKER, M. J.; LONERGAN, D. J.; COZZARELLI, I. M.; PHILIPS, E. J. P.; SIEGEL, D. I. 1989. Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction, **Nature**, vol.339, 297-299.
- LOVLEY, D. R.; PHILIPS, E. J. P.; LONERGAN, D. J. 1991. Enzymatic versus nonenzymatic mechanisms for Fe(III) reduction in aquatic sediments, **Environ. Sci. Technol.**, vol.26, no.6, 1062-1067.
- LOVLEY, D. R.; CHAPELLE, F. H.; WOODWARD, J. C. 1994b. Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater, **Environ. Sci. Technol.**, vol.28, no.7, 1205-1210.
- LOVLEY, D. R.; COATES, J. D.; WOODWARD, J. C.; PHILIPS, E. J. P. 1995. Benzene oxidation coupled to sulfate reduction, **Appl. Environ. Microbiol.**, vol.61, no.3, 953-958.
- MAJOR, D. W.; MAYFIELD, C. I.; BARKER, J. F. 1988. Biotransformation of benzene by denitrification in aquifer sand. **Ground Water**, vol.26, 8-14.
- MANILAL, V. B. e ALEXANDER, 1991. Factors affecting the microbial degradation of phenanthrene in soil. **Appl. Microbiol. Biol.** 35(3):401-405.
- MARQUES, D. M. 2001. Projeto de recuperação do banhado 4 através da técnica de *wetlands*. **2º Seminário do Rio Iguaçu**. PETROBRAS, 2001.
- MARINI, O.J., 1967. **Geologia da Folha de Araucária**. – **Bol. UFPR**, Geol. N° 24, Curitiba, PR.

- MAZÁC, O.; BENES, L.; LANDA, I.; MASKOVA, A. 1990. **Geotechnical and Environmental Geophysics**, vol II, 107-112.
- MCMAHON, P. B. ; CHAPELLE, F. H. 1991. Microbial production of organic acids in aquitard sediments and its role in aquifer geochemistry. **Nature**, 233-235.
- MC MAHON, P. B.; VROBLESKY, D. A.; BRADELY, P. M.; CHAPELLE, F. H.; GULLET, C. D. 1995. Evidence for enhanced mineral dissolution in organic acid-rich shallow ground water, **Ground Water**, vol.33, 207-216.
- MCNALLY, D. L.; GOLTZ, M. N.; HOPKINS, G. D.; DOLAN, M. E.; ALLAN, J. P.; KAWAKAMI, B. T.; CARROTHERS, T. J. 1998. Full-scale evaluation of in situ cometabolic degradation of trichloroethylene in groundwater through toluene injection, **Environ. Sci. Technol.**, vol.32, 88-100.
- MELO, C. L. 2001. **Contaminação do Lençol Freático pelo Vazamento de Óleo na Refinaria Presidente Getúlio Vargas - REPAR, município de Araucária, Paraná**. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Geociências. Porto Alegre, 2001.
- MELO, C. L.; BASTOS NETO, A. C.; CAICEDO, N. L. ; SCHWARZ, M. R. 2003. Contaminação do Lençol Freático pelo Vazamento de Óleo na Refinaria Presidente Getúlio Vargas – REPAR, município de Araucária, Paraná. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, vol.8, n.1, p.13-19.
- MIHELICIC, J. R. e LUTHY, R. G. 1988. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds under various redox conditions in soil-water systems, **Appl. Environ. Microbiol.**, vol.54, 1182-1187.
- MILLER, R. N. 1990. A field-scale investigation of enhanced petroleum hydrocarbon biodegradation in the vadose zone at Tyndall Air Force Base, Florida, In: **Proceedings** of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, and Restoration Conference, 24-27.
- MILLS, M.A; BONNER, J.S.; PAGE, C.A.; AUTENRIETH, R.L. 2004. Evaluation of bioremediation strategies of a controlled oil release in a wetland. **Marine Pollution Bulletin** 49 (2004) 425-435.

- MÔNACO, O.A., ZIR F^o J.A., TRAMONTINA, H.C. (1974). CARTA GEOLÓGICA DO BRASIL AO MILIONÉSIMO. Folha Assunción (SG - 21) e Folha Curitiba (SG - 22). **DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília 1974.**
- MONOD, J. 1949. The growth of bacterial cultures. **Ann. Rev. Microbiol.** 3, 371-394.
- MOREIRA, F. M. S. e SIQUEIRA, J. O. 2002. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**, Editora UFLA, 626 pp.
- MOREL, F. M. M. e HERING, J. G. 1993. **Principles and Applications of Aquatic Chemistry**, Wiley, New York.
- MORGAN, P.; LEWIS, S. T.; WATKINSON, R. J. 1993. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in gas-condensate-contaminated groundwater, **Environ. Pollut.**, vol.82, no.2, 181-190.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). 1994. **Alternatives for Groundwater Cleanup**. National Academy Press, Washington, DC.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC). 2003. **Natural attenuation for groundwater remediation**. National Academy Press. Washington,DC.
- NAUDET, V. 2004. **Les methods de resistivité électrique et de potentiel spontané appliqués aux sites contaminés**. Thèse de Doctorat présenté a l'Université de Droit, d'Économie et des Sciences d'Aix-Marseille III. France.
- NEVES, E.; FORGIARINI, E.; SCHOENHALS, M.; CAMPREGHER, N.; GUZZI, R. 2004. **Biosurfactantes**. Florianópolis. Brasil.
- NEWELL, C. J.; MCLEOD, R. K.; GONZALES, J. R. 1996. **BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual, version 1.3**, EPA/600/R-96/087, Environmental Research Center.
- NORRIS, R. D.; HINCHEE, R. E.; BROWN, R.; MCCARTY, P. L.; SEMPRINI, L.; WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H.; REINHARD, M.; BOUWER, E. J.; BORDEN, R. C.; VOGEL, T.

- M.; THOMAS, J. M.; WARD, C. H. eds., 1994, **Handbook of Bioremediation**, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 177-199.
- OTT, LYMAN. 1977. **An introduction to statistical methods and data analysis**. California, 317-325.
- PARKER, J. C.; LENHARDT, R. J. e KUPPUSAMY, T.,1987. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. **Water Resources Research**. v. 23. p. 618-624.
- PARKER, J. C.; WADDILL, D. W. e JOHNSON, J. A.,1996. UST corrective action technologies: engineering design of free product recovery systems (**draft**). EPA – Risk Reduction Engineering Laboratory. Cincinnati, Ohio: 1996.
- POETON, T.S.; STENSEL, H.D.; STRAND, S.E. 1999. Biodegradation of polyaromatic hydrocarbons by marine bacteria: effect of solid phase on degradation kinetics. **Water Research**. 33 (3), 868-880.
- REINHARD, M. S.; SHANG, S.; KITANIDIS, P. K.; ORWIN, E.; HOPKINS, G. O.; LEBRON, C. A. 1997. In situ BTEX biotransformation under enhanced nitrate-and sulfate-reducing conditions. **Environment Science and Technology**, vol.31, 28-36.
- REYNOLDS, J. M. 1997. **An Introduction to Applied and Environmental Geophysics**. John Wiley & Sons, England, 778 pp.
- RISER-ROBERTS, Eve. 1998. **Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes**. Lewis Publishers. New York. 542 pp.
- ROYCHOUDHURY, A.N.; MERRETT, G.L. 2006. Redox pathways in a petroleum contaminated shallow sandy aquifer: Iron and sulfate reductions. **Science of the Total Environment** 366 (2006) 262-274.
- SALANITRO, J. P.; WISNIEWSKI, H. L.; BYERS, D. L.; NEAVILLE, C. C. 1997. Use of aerobic and anaerobic microcosms to assess BTEX biodegradation in aquifers: **Groundwater Monitoring and Remediation**, vol. 17, no. 3, 210-221.
- SARKAR, D.; FERGUNSON, M.; DATA, R.; BIRNBAUM, S. 2005. Biorremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils. Comparison of biosolids addition, carbon

- supplementation, and monitored natural attenuation. **Environmental Pollution**, v.136, p. 187-195.
- SAUCK, W. A.; ATEKWANA, E. A.; NASH, M. S. 1998a. Elevated conductivities associated with LNAPL plumes as imaged by geophysical methods. **Journal of Environmental Geophysics**, 2(3), 203-212.
- SAUCK, W. A. (2000). A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. **Journal of Applied Geophysics**, vol 44, 151-165.
- SCHNEIDER, G. W.; GREENHOUSE, J. P. 1992. Geophysical Detection of Perchloroethylene in a sandy aquifer using resistivity and nuclear logging techniques. In: **Proceedings** of symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems; SAGEEP, 1992. Oakbrook, I.L., 619-628.
- SIMS, R. e BASS, J. 1984. Review of In-Place Treatment Techniques for Contaminated Surface Soils. Vol. 1: Technical Evaluation. **EPA Report** No. EPA-540/2-84-003a.
- SLATER, L.; DIMITRIOS, N.; DEBONNE W. 2006. On the relationship between induced polarization and surface area in metal-sand and clay-sand mixtures. **Geophysics**, vol. 71, no 2; p.A1-A5.
- STARR, R. C. e GILLHAM, R. W. 1993. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers, **Ground Water**, vol.31, no.6, 934-947.
- STUMM, W. e MORGAN, J. J. 1981. **Aquatic Chemistry**. Wiley, New York.
- THIBAUT, G. T.; ELLIOTT, N. W. 1979. Accelerating the biological clean-up of hazardous materials spills. In: **Proceedings** Oil and Haz. Mater. Spills: Prevention-Control-Cleanup-Recovery-Disposal, Sponsored by Haz. Mater. Control Res. Inst. and Info. Transfer, Inc; Dec.3-5; pp.115-120.
- THOMAS, J. E. 2001. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. PETROBRAS, 2004. Rio de Janeiro.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). 1999. **Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action and Underground Storage Tank Sites**; OSWER directive Number, 9200, 4-17 p., EPA Office of Solide Waste and Emergency Response.

- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). 1996. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document Table of Contents**. Document Number: EPA/540/R-95/128. Disponível em <http://www.epa.gov/oerrpage/superfund/resources/soil/toc.htm>
- VAN GENUCHTEN, M. T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**. v. 44. p.892-898.
- VENOSA, A.D. & ZHU, X. Biodegradation of Crude Oil Contaminating Marine Shorelines and Freshwater Wetlands. **Spill Science & Technology Bulletin**, Vol. 8, No. 2, pp. 164-178.
- VROBLESKY, D. A. e CHAPELLE, F. H. 1994. Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation, **Water Resources Research**, vol.30, no.5, 1561-1570.
- VROM. 1994. Ministerial Circular on second Phase Remediation Paragraph, **Dutch Soil Protection Act**. Reference DBO/16 d94001.
- WALWORTH, J. L.; REYNOLDS, C. M. (1995) Bioremediation of a petroleum-contaminated cryic soil: effects of phosphorus, nitrogen, and temperature. **J. Soil Contam.** 4(3):299-310
- WEMPE, WENDY e MAVKO, GARY. 2006. A new method for constraining total porosity: The new total porosity-electrical resistivity upper bound. **The Leading Edge** 25: 714-719. Disponível em: <http://tle.geoscienceworld.org/cgi/reprint/25/6/714.pdf>
- WERKEMA, D. D.; ATEKWANA, E. A.; ROSSBACH, S. 2000. Vertical distribution of microbial abundances and apparent resistivity at an LNAPL spill site. In: **Proceedings** of the Symposium on the application of geophysics to engineering and environmental problems. Arlington Virginia, 669-678.
- WESTLAKE, D. W. S.; JOBSON, A. M. e COOK, F. D. 1978. *In situ* degradation of oil a soil of the boreal region of the Northwest Territories. **Can. J. Microbiol.** 24:254-260.
- WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. 1999. **Natural attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface**, Wiley & Sons, Inc. Toronto, CA.

- XIA, X.H.; YU, H., YANG, Z.F.; HUANG, G.H. 2006. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the natural waters of the Yellow River: nEffects of high sediment content on biodegradation. **Chemosphere** 65(2006) 457-466.
- YONG, R. N.; TOUSIGNANT, L. P.; LEDUC, R. E.; CHAN, E. C. S. 1991 Disappearance of PAHs in a contaminated soil from Mascouche, Quebec. In: **In Situ Bioreclamation Applications and Investigations for Hydrocarbon and Contaminated Site Remediation**. Hinchee, R.E. and Olfenbittel, R.F., Eds. Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA. Pp. 377-395.
- ZEHDNER, A. J. 1978. Ecology of methane formation, In: **Water Pollution Microbiology**, Wiley, New York, 349-376.
- ZEHDNER, A. J. B.; STRUMM, W. (1988). Geochemistry and biogeochemistry of anaerobic habitats. **In: Biology of Anaerobic Microorganisms**. Zehnder, A.J.B., Ed. John Wiley & Sons, New York.