

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**ASSINATURAS GEOELÉTRICAS EM ÁREA CONTAMINADA POR
HIDROCARBONETO NO PÓLO INDUSTRIAL DE CUBATÃO – SP**

Marcus Paulus Martins Baessa

Orientador: Prof. Dr.Chang Hung Kiang

**Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
Curso de Pós-Graduação em Geociências e
Meio Ambiente, Área de Geociências e Meio
Ambiente, para obtenção do Título de Mestre.**

Rio Claro (SP)

2007

551 Baessa, Marcus Paulus Martins
B142a Assinaturas geoeletricas em área contaminada por hidrocar-
boneto no pólo industrial de Cubatão – SP / Marcus Paulus
Martins Baessa. – Rio Claro : [s.n.], 2007
102 f. : figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Chang Hung Kiang

1. Geofísica. 2. Áreas contaminadas. 3. Métodos geoeletri-
cos. 4. Biodegradação de hidrocarbonetos. 5. Anomalias
condutivas e hidroquímica. I. Título.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Chang Hung Kiang - Orientador
(DGA, IGCE – UNESP/Rio Claro)

Prof. Dr. Walter Malagutti Filho
(DGA, IGCE – UNESP/Rio Claro)

Prof. Dr. Vagner Roberto Elis
(DG, IAG – USP/São Paulo)

Marcus Paulus Martins Baessa - Aluno

Rio Claro, 13 de Setembro de 2007.

Resultado: APROVADO com menção de distinção no Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio ambiente – Área de Concentração em Geociências e Meio ambiente

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha família, por todo o esforço que fizeram pela minha educação, sempre com muita atenção, apoio, carinho e, principalmente, amor.

E à Fabiana pela paciência, amor e carinho, e a nossa filha Gabi que está por vir, minha nova fonte de inspiração.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES, pela oportunidade a mim dada;

À Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus Rio Claro, ao Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio Ambiente e ao Laboratório de Análise de Bacias - LEBAC, pelo apoio e atenção durante o mestrado;

À Gina Vazquez, gerente da Gerência de Biotecnologia e Tratamento Ambientais (BTA) do CENPES, pelo apoio e incentivo;

Ao Grupo de Resíduos e Áreas Impactadas (GRAI) da BTA/CENPES, principalmente à Dra. Adriana Ururahy Soriano, minha grande tutora, e à Geóloga Fátima Ferreira do Rosário, por facilitar minha dedicação ao mestrado;

Ao José Luiz Bampa Sauerbronn, coordenador do setor de Saúde, Meio Ambiente e Segurança Corporativo (SMS-CORP) da PETROBRAS, à Viviana Canhão Bernardes G. Coelho, gerente de SMS do ABAST-CORP, e aos gerentes de SMS da RPBC Luiz Calixto de Oliveira Filho e a Rosângela Correia, por disponibilizarem uma área de trabalho e a autorização para utilização dos dados;

Ao Carlos da Silva Rosa e Daniela Luz Aguiar do SMS da RPBC, pelo apoio local e amizade;

Ao meu orientador Prof. Dr. Chang Hung Kiang, do Laboratório de Estudos de Bacias - LEBAC da UNESP/Rio Claro, pelo apoio técnico-científico e pela disponibilização de recursos para o levantamento geofísico e as amostragens;

Especial agradecimento à Dra. Andresa Oliva do LEBAC/UNESP/Rio Claro, pela amizade e, principalmente, pelo apoio durante todo o processo de aquisição e tratamento de dados, assim como nas discussões técnicas;

Ao Geólogo Márcio Costa Alberto do LEBAC/UNESP/Rio Claro, pela amizade e apoio nas discussões técnicas, tendo em vista seu conhecimento sobre a área;

Aos técnicos Francisco Manoel Gracia Barrera (Paco) e Cláudio Ribeiro da Silva, do Departamento de Geologia Aplicada da UNESP/Rio Claro, e ao mestrando Davi Betanho Romualdo, pelo apoio durante os levantamentos geofísicos e amostragens;

À Prof^a Dra. Maria Rita Caetano Chang, pela revisão desta dissertação;

À Química Mirtis Irene Ariza Malagutti do Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica (H₂L) da UNESP/Rio Claro pelas análises hidroquímicas;

Ao Geólogo Vitor Pimenta da empresa BRAIN TECNOLOGIA, pela disponibilização dos dados do diagnóstico geoambiental efetuado na área de estudo;

A todos os colegas e Professores do Programa de Pós-graduação em Geociências e Meio ambiente da UNESP/Rio Claro;

A toda equipe do LEBAC, principalmente à Cristiane Wiechmann, e aos colegas Didier Gastmans, Marco Pede, Flávio de Paula e Silva, Fernando Santos Corrêa e Eduardo de Mio, pelo apoio e boas risadas durante os almoços e lanches;

Aos meus amigos e companheiros do GRAI/BTA, pelo incentivo e apoio;

E a todos aqueles que, embora aqui não mencionados, de alguma maneira contribuíram para o êxito desta dissertação.

"A dúvida é o primeiro passo para a ciência ou para a verdade; aquele que não discute nada, não se assegura de nada; o que não duvida de nada, não descobre nada" (Diderot).

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE DE GRÁFICOS E TABELAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	3
III. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA.....	3
IV. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
IV.1. Transporte de Contaminante no Meio	11
IV.2. Biodegradação de Hidrocarbonetos de Petróleo	12
IV.3. Eletrorresistividade	18
IV.3.1. Sondagem Elétrica Vertical (SEV)	20
IV.3.2. Imageamento Elétrico 2D e 3D	22
IV.4. Anomalias Geoelétricas	25
V. TRABALHOS REALIZADOS E RESULTADOS	35
V.1. Levantamento Histórico	36
V.2. Ensaios Geofísicos	38
V.2.1. Sondagem Elétrica Vertical	38
V.2.1.1. Identificação de Anomalias Geoelétricas	45
V.2.2. Imageamento Elétrico 2D e 3D	48
V.2.2.1. Interpretação dos imageamentos	50

V.3. Resultados Hidroquímicos	63
VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	68
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
VIII. ANEXOS	83
VIII.1. ANEXO 1 – Modelos Geoelétricos das SEVs.....	84

ÍNDICE DE GRÁFICOS E TABELAS

Gráfico 1 – Distribuição das principais atividades contaminantes (CETESB, 2006).	1
Gráfico 2 – Distribuição dos principais tipos de contaminantes (CETESB, 2006)....	2
Tabela 1 – Resultados de análises químicas de água subterrânea referentes a compostos orgânicos. Valores anômalos com base nas listas de Valores Orientadores destacados em vermelho.....	6
Tabela 2 – Resultados de análises químicas de solo referentes a compostos orgânicos. Valores anômalos com base nas listas de Valores Orientadores destacados em vermelho.....	7
Tabela 3 – Pontos com presença de compostos orgânicos voláteis (Modificado de BRAIN, 2006).....	8
Tabela 4 – Relações do Fator de Formação (Fr) com outras propriedades do meio (ASQUITH, 1982; RIDER, 1996).....	33
Tabela 5 – Resultados de análises químicas de solo referentes a compostos orgânicos. Valores anômalos com base nas listas de Valores Orientadores destacados em vermelho.....	36
Tabela 6 – Modelo geoeletrico final na área de estudo.....	41
Tabela 7 – Resultados estatísticos básicos das variáveis estudadas.....	44
Tabela 8 – Caracterização dos imageamentos 2D e 3D.....	49
Tabela 9 – Resultados hidroquímicos dos poços de monitoramento amostrados.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Planta de localização da área de estudo.....	4
Figura 2 - Modelo hidrogeológico conceitual na área da RPBC (FUNDUNESP, 2000).....	5
Figura 3 – Levantamento histórico das fontes potenciais, dos pontos com de fases	

livre e dissolvida, e de amostragem de solo e compostos voláteis.....	9
Figura 4 - Efeitos dos processos de advecção, dispersão e sorção na concentração de contaminantes (SUTHERSAN, 2001).....	10
Figura 5 – Influência do arranjo dos grãos na dispersão mecânica (FERNANDES, 2002).....	11
Figura 6 – Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (Modificado de SUTHERSAN, 2001).....	14
Figura 7 – Relação entre as reações de biodegradação e o potencial de oxi-redução (SORIANO, 2006).....	14
Figura 8 – Esquema de sondagem elétrica (BRAGA, 2005a).....	19
Figura 9 – Representação esquemática para o cálculo da resistividade dos materiais.....	19
Figura 10 – Esquema de campo para o arranjo Schlumberger (BRAGA, 2006).....	21
Figura 11 – Esquema da embreagem nas curvas de SEV (BRAGA, 2006).....	21
Figura 12 – Modelo de curva de campo dos valores de resistividade aparente.....	22
Figura 13 – Esquema de aquisição de dados geoeletricos pela técnica de imageamento 2D (LOKE, 2000).....	23
Figura 14 – Esquema de aquisição de imageamento 3D (GEOTOMO, 2004).....	24
Figura 15 – Modelo utilizado na inversão 3D (GEOTOMO, 2004).....	24
Figura 16 – Modelo de camada isolante, anomalia resistiva (MAZÁC <i>et al.</i> 1987)..	26
Figura 17 – Modelo de zoneamento geoquímico (Modificado de BAEDECKER <i>et al.</i> , 1993).....	26
Figura 18 – Modelo geoeletrico de pluma de LNAPL (Modificado de SAUCK, 2000).....	28
Figura 19 – Variações percentuais de condutividades, associada à população microbiana (Modificado de ABDEL ALL <i>et al.</i> , 2004).....	29
Figura 20 – Comparação entre valores de resistividade da razão $\sigma_e^c(z)/\sigma_e^{uc}(z)$ obtidos em laboratório (A) e em campo (B) (Modificado de WERKEMA JR <i>et al.</i> , 2003 e 2004).....	31
Figura 21 – Dissolução de grãos devido à biodegradação dos hidrocarbonetos (Modificada de ABDEL AAL, 2006).....	32

Figura 22 – Curva esquemática da variação temporal da resistividade.....	34
Figura 23 – Mapa de levantamento histórico das possíveis fontes de contaminação.	37
Figura 24 – Mapa de localização dos ensaios geofísicos (SEVs e imageamentos 2D e 3D).....	39
Figura 25 – Modelos variográficos utilizados para a krigagem dos dados de resistividades, sendo: a – Resistividade acima do NA e b - Resistividade no 1º nível saturado.....	42
Figura 26 – Mapa potenciométrico da área com base nos dados de SEVs.....	43
Figura 27 – Mapa topográfico da área de estudo.....	45
Figura 28 – Mapa de resistividade acima do NA.....	46
Figura 29 – Mapa de resistividade do primeiro nível saturado.....	47
Figura 30 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L1.....	51
Figura 31 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L2.....	52
Figura 32 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L3.....	53
Figura 33 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L4.....	54
Figura 34 – Resultados do imageamento 3D-1: A. Bloco do imageamento 3D-1; B. <i>slices</i> vertical e horizontal; C. anomalias condutivas.....	56
Figura 35 – Mapas de resistividades em profundidade do imageamento 3D-1.....	57
Figura 36 – Resultados do imageamento 3D-2, onde: A. Bloco do imageamento 3D-2; B. <i>slices</i> vertical e horizontal; C. anomalias condutivas.....	59
Figura 37 – Mapas de resistividades em profundidade do imageamento 3D-2.....	60
Figura 38 – Resultados do imageamento 3D-3, onde: A. Bloco do imageamento 3D-2 e B. <i>slices</i> vertical e horizontal.....	61
Figura 39 – Mapas de resistividades em profundidade do imageamento 3D-3.....	62
Figura 40 – Mapas de integração das anomalias condutivas.....	64
Figura 41 – Mapa de distribuição dos diagramas de Sttif com curva de isovalores de NH_4^+	67

RESUMO

Visando caracterizar assinaturas geoeletricas em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petrleo, foram realizados levantamentos geofisicos utilizando-se os metodos da eletrorresistividade e anlises hidroquimicas em area localizada no Polo Industrial de Cubatão – SP. Foram realizadas 19 sondagens eletricas verticais (SEVs), 4 imageamentos eletricos 2D e 3 imageamentos eletricos 3D, tendo sido identificadas, por meio destas tecnicas, 12, 21 e 9 anomalias, respectivamente. Constatou-se que a presenca de anomalias condutivas na zona não saturada coincide com a ocorrencia de fase livre nos poços de monitoramento. A identificacao de NH_4^+ , subjacente à ocorrencia de fase livre, confirmou a atuacao de processo de denitrificacao. As baixas concentracoes dos ions sulfato (SO_4^{2-}) e ferroso (Fe^{2+}) indicam que os mesmos foram reduzidos biologicamente para sulfeto (S^{2-}) e precipitado como sulfeto de ferro (FeS), respectivamente. Esses resultados permitem concluir que as anomalias condutivas estão diretamente associadas à presenca de fase residual de hidrocarbonetos, em processo de biodegradacao, na zona não saturada. Desta forma, os metodos de investigacao geofisica utilizados permitiram identificar areas sob influencia de hidrocarbonetos de petrleo.

Palavras-chave: Metodos geoeletricos, areas contaminadas, biodegradacao de hidrocarbonetos, anomalias condutivas e hidroquimica.

ABSTRACT

Geophysical surveys using electroresistivity methods and hydrochemical analyses were applied aiming the characterization of geoelectrical signatures in hydrocarbon contaminated sites located in the Polo Industrial de Cubatão – SP. There have been accomplished nineteen vertical electric soundings (VESs), four 2D and three 3D electrical imaging, which identified 12, 21 and 9 geophysical anomalies respectively. It was verified that the presence of conductive anomalies within the non-saturated zone coincided with the occurrence of free phase on the monitoring wells. Ammonium (NH_4^+) identification, underlying the free phase occurrence, reinforced the activity of denitrifying process. Additionally, low concentration values of sulfate (SO_4^{2-}) and ferrous (Fe^{2+}) ions indicated that they were, respectively, biologically reduced to sulfide (S^{2-}) and precipitated as iron sulfide (FeS). Based on those results, it was concluded that the conductive anomalies detected inside the non-saturated zone were directly associated with the presence of hydrocarbon residual phase, with was undergoing a biodegradation process. Therefore, the geophysical methods applied in this study allowed the identification of sites under petroleum hydrocarbons influence.

Keywords: Geoelectric methods, contaminated sites, hydrocarbon biodegradation, conductive anomalies and hydrochemistry.

I. INTRODUÇÃO

No Brasil, e principalmente no estado de São Paulo, devido à presença do Pólo Industrial de Cubatão, a conscientização da sociedade a respeito problemas ambientais teve início nas décadas de 70 e 80, com a criação da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) em 1976 e o estabelecimento do “Programa Cubatão de Fontes Poluidoras” em 1983. Esse Programa foi realizado com apoio do Banco Interamericano de Desenvolvimento (BIRD), visando à redução de emissões e ao estudo das principais fontes contaminantes no Pólo Industrial de Cubatão (ABEQ, 2004).

Em 2001, dentro do Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, a CETESB, juntamente com a Sociedade de Cooperação Técnica Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ), do governo da Alemanha, lançaram o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas e o Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo, posteriormente revisado em 2005.

Desde então, a CETESB vem solicitando que as empresas realizem investigações em suas áreas, visando determinar se as mesmas encontram-se contaminadas. De acordo com o último levantamento realizado em novembro de 2006 (CETESB, 2006), o estado de São Paulo apresenta 1.822 áreas distribuídas por atividade (Gráfico 1) e por tipo de contaminante (Gráfico 2).

Gráfico 1 – Distribuição das principais atividades contaminantes (CETESB, 2006).

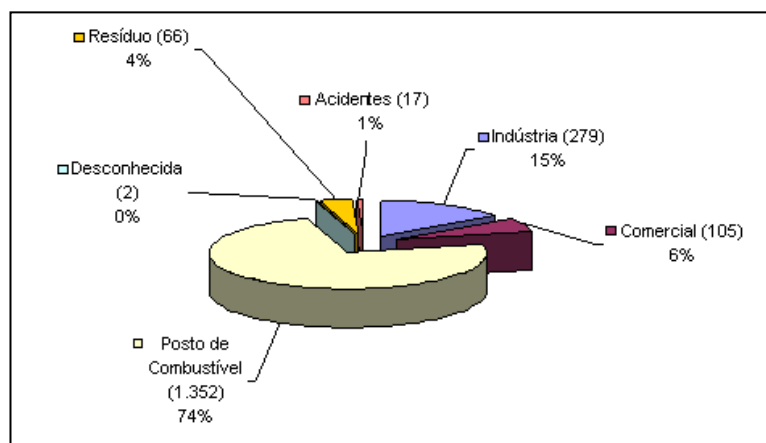
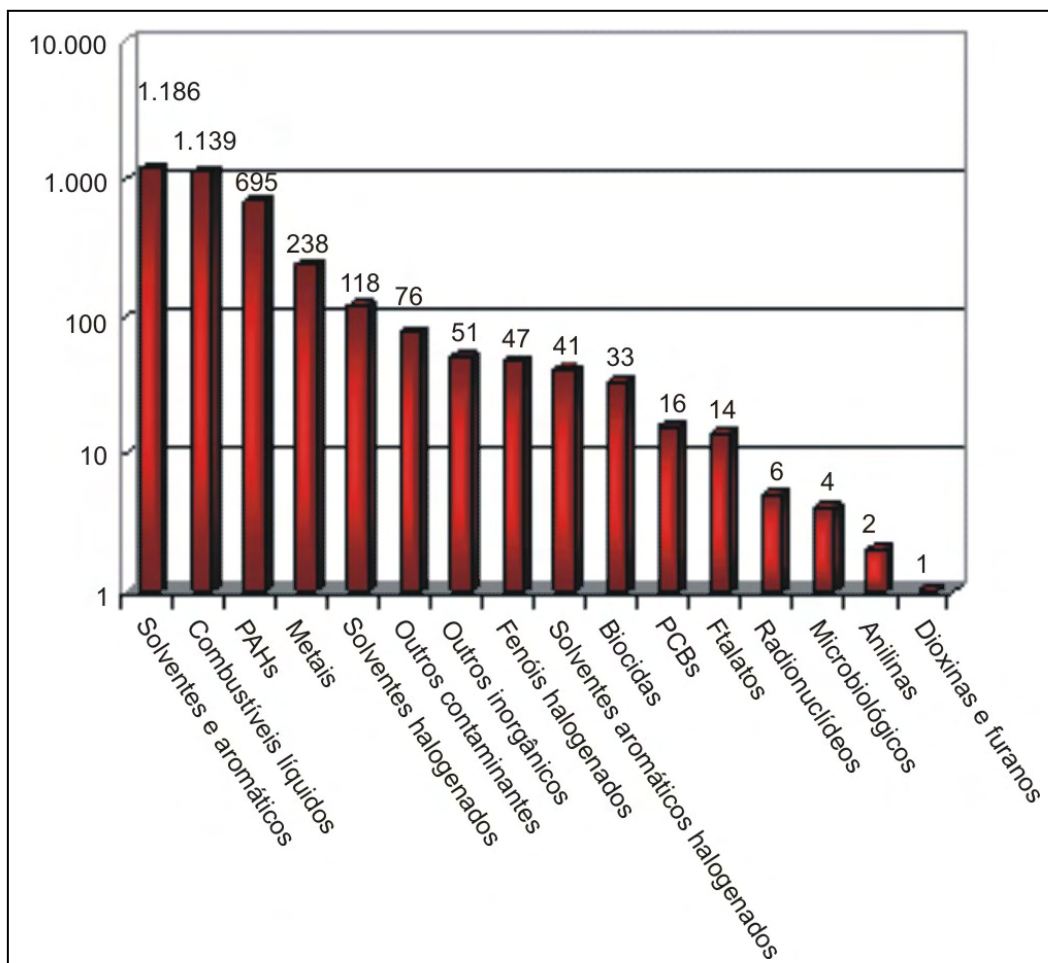


Gráfico 2 – Distribuição dos principais tipos de contaminantes (CETESB, 2006).



Para atender às demandas dos órgãos ambientais, as empresas vêm realizando investigações ambientais, utilizando métodos diretos (amostragens de solo e água subterrânea; sondagens; instalação de poços de monitoramento; ensaios hidrogeológicos e físicos; análises químicas de solo e água subterrânea) e métodos indiretos (levantamentos geofísicos).

Devido aos altos custos dos métodos diretos, principalmente das análises químicas, cada vez mais vêm sendo aplicados métodos indiretos de investigação, principalmente os métodos geofísicos, por meio das técnicas de sondagem elétrica vertical (SEV), caminhamento elétrico, imageamento elétrico e Ground-Penetrating Radar (GPR). Os resultados da interpretação dos dados geofísicos associado com o modelo conceitual preliminar e dados históricos da área podem direcionar as etapas de instalação de poços de monitoramento e amostragem de solo, minimizando os trabalhos de investigação direta.

Na área de estudo, objeto desta dissertação, já havia sido realizado um estudo de investigação pela empresa de consultoria BRAIN TECNOLOGIA, entre 2005 e 2006, que confirmou a contaminação da mesma pela presença de fase livre de produtos derivados de petróleo.

Assim, estes resultados foram utilizados para direcionar os levantamentos geofísicos (SEV e imageamento elétrico 2D e 3D) e hidroquímicos, realizados com o apoio da equipe do Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus Rio Claro, com vistas a avaliar as plumas contaminantes de hidrocarboneto, segundo os modelos desenvolvidos por Mazác *et al.* (1980) e Sauck (2000).

II. OBJETIVO

A utilização de algumas técnicas geofísicas na avaliação de áreas contaminadas por hidrocarboneto de petróleo, muitas vezes é questionada quanto aos seus resultados, uma vez que na literatura são reportados dois modelos geoeletricos correlacionando as anomalias geoeletricas ao contaminante. O modelo “de camada isolante”, de Mazác *et al.* (1980), considera a anomalia resistiva, e o “geoeletrico condutivo de pluma de *light nonaqueous-phase liquids* (LNAPLs)”, de Sauck (2000), considera a anomalia condutiva.

A presente dissertação tem por objetivo avaliar as respostas geoeletricas em uma área contaminada por hidrocarbonetos derivados de petróleo, à luz destes modelos.

III. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A área de estudo está situada no Pólo Industrial de Cubatão, que está instalado na porção norte do município de Cubatão, na região sudeste do estado de São Paulo (Fig. 1).

Segundo Augusto Filho *et al.* (1988), a área está situada numa região que compreende um relevo de transição entre o Planalto Atlântico e a Baixada Santista, representados respectivamente pela Serra de Cubatão e por uma planície com complexa rede de drenagens da bacia hidrográfica do Rio Cubatão.

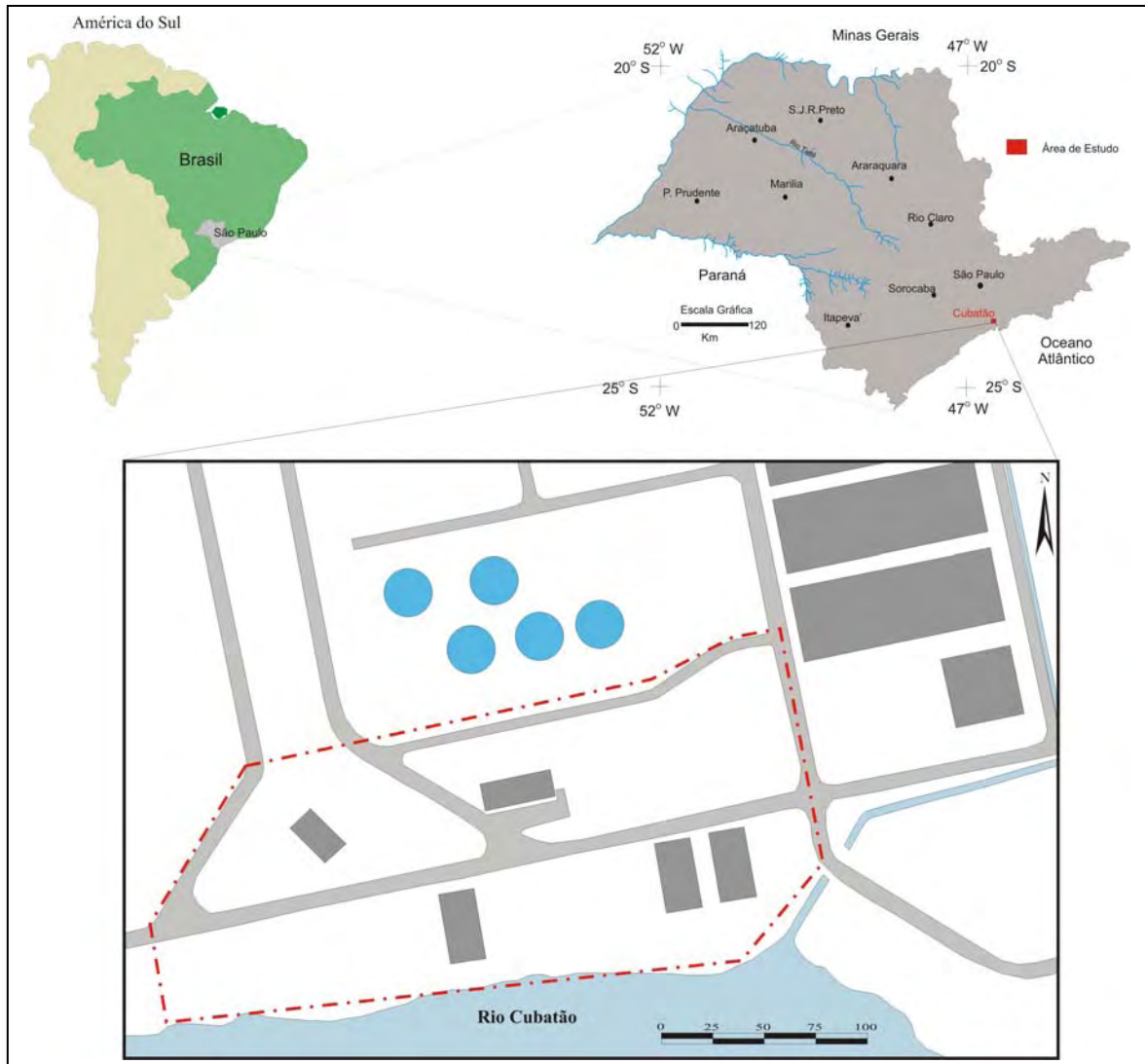


Figura 1 - Planta de localização da área de estudo.

O clima é tropical com variações quente e úmido, verificando-se também a existência de microclimas ocasionados pela variação do relevo (TORRES *et al.*, 2002). De acordo com CETESB (1985), a umidade relativa do ar é da ordem de 70 a 90%. Devido ao efeito orográfico, nas escarpas da Serra do Mar a pluviosidade média anual é em torno de 4.000mm, enquanto nas zonas mais baixas é de 2.500mm (IPT,1985).

A geologia da região onde se encontra o Pólo Industrial de Cubatão é caracterizada basicamente por:

- Complexo Costeiro – constituído por migmatitos, gnaisses graníticos porfiroblásticos, biotita-gnaisses e gnaisses peraluminosos (RODRIGUEZ, 1998), que compõem a região serrana;

- Planície Costeira de Santos – formada essencialmente por depósitos quaternários marinhos ou flúvio-lagunares, sotopostos a depósitos de mangues e aluviões atuais (FUNDUNESP, 2000);
- Depósitos Detríticos de Encosta (*Debris Flows*) – constituídos por lama, areia, cascalhos e blocos provenientes do intenso e longo processo de erosão diferencial que acumulou, ao longo do tempo, grandes volumes de detritos nas encostas e no sopé da Serra do Mar (FUNDUNESP, 2000).

A Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC), inserida no Pólo Industrial de Cubatão, assenta-se sobre um aquífero livre e heterogêneo, podendo apresentar localmente característica de confinamento. O fluxo regional de água subterrânea é essencialmente controlado pela topografia, sendo modificado, localmente, pelos contrastes nas propriedades petrofísicas (porosidade e permeabilidade) do meio (Figura 2).

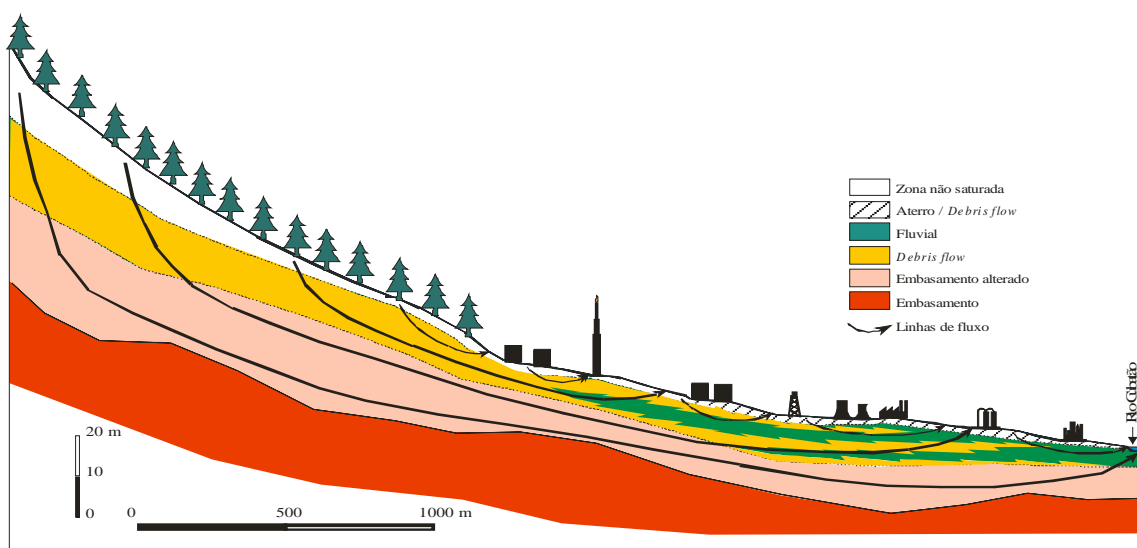


Figura 2 - Modelo hidrogeológico conceitual na área da RPBC (FUNDUNESP, 2000).

De acordo com o diagnóstico geoambiental da área que serviu de base para este trabalho, foram realizados (BRAIN, 2006):

- Levantamentos geofísicos (Ground-Penetrating Radar - GPR e imageamento elétrico 2D);

- Instalação de poços de monitoramento;
- Sondagens a trado;
- Análise de compostos orgânicos voláteis (VOC);
- Amostragem e análise de solo, água subterrânea e fase livre.

O levantamento geofísico por meio da técnica de GPR serviu para identificar dutos e instalações subterrâneas, enquanto que o imageamento 2D prestou-se a identificar anomalias que pudessem ser correlacionadas à contaminação por hidrocarboneto.

Além dos 8 poços que já existiam na área, foram instalados mais 42, totalizando 50 poços de monitoramento na área de estudo, sendo identificados 14 poços de monitoramento (PMs-02, 03, 06, 07, 10, 12, 13, 14, 16, 23, 25, 32, 33 e 42) com presença de fase livre de LNAPLs, enquanto a presença de fase dissolvida foi observada em 10 poços de monitoramento, em duas campanhas de amostragem (PMs-08, 22, 26, 27, 28, 30, 35, 39, 43 e 44) (Tabela 1).

Tabela 1 – Resultados de análises químicas de água subterrânea referentes a compostos orgânicos. Valores anômalos com base nas listas de Valores Orientadores destacados em vermelho.

Poços de monitoramento	TPH	Benzeno	Tolueno	Etil benzeno	m,p-Xilenos	o-Xileno
	Água (ppb)	Água (ppb)	Água (ppb)	Água (ppb)	Água (ppb)	Água (ppb)
	600 **	5 *	30 *	40 *	500 *	500 *
PM-08	130	36,2	< 1	26,3	17,8	< 1
PM-22	1100	< 1	369,8	202,9	991,4	440,8
PM-26	840	< 1	< 1	2	4	< 1
PM-27	1050	< 1	< 1	< 1	< 2	< 1
PM-28	350	6	< 1	< 1	< 2	< 1
PM-30	750	16	< 1	< 1	< 2	< 1
PM-35	1700	< 1	23	40	80	38
PM-39	1000	< 1	< 1	< 1	< 2	< 1
PM-43	650	13	< 1	< 1	< 2	< 1
PM-44	610	< 1	< 1	< 1	< 2	< 1

* Valores de intervenção da CETESB (2005).

** Valores de intervenção da Lista Holandesa, para solo com 25% de teor de argila e 10% de matéria orgânica (VROM, 2000).

Em solo, foram observados 4 pontos com concentração de contaminantes acima dos valores de intervenção (SDs-01, 10, 13 e 54) dentre os 43 pontos amostrados, tendo como base os valores de intervenção para área agrícola que são mais restritivos que o industrial, devido à exigência do órgão ambiental (Tabela 2).

Tabela 2 – Resultados de análises químicas de solo referentes a compostos orgânicos. Valores anômalos com base nas listas de Valores Orientadores destacados em vermelho.

Pontos de sondagem	TPH	HPA	Benzeno	Tolueno	Etil benzeno	m,p-Xilenos	o-Xileno
	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)
	5000 **	40 **	0,06 *	30 *	35 *	25 *	25 *
SD-01 (1,0m)	102	0,29	45	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01
SD-10 (0,5m)	9	0,24	0,11	< 0,01	0,05	0,06	< 0,01
SD-13 (0,5m)	451	45,35	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01
SD-54 (2,5m)	20872	15,7	< 0,01	< 0,01	0,09	< 0,03	< 0,01

* Valores de intervenção para área agrícola da CETESB (2005).

** Valores de intervenção da Lista Holandesa, para solo com 25% de teor de argila e 10% de matéria orgânica (VROM, 2000).

Analisando os perfis de sondagens, pode-se dizer que a constituição da área é bastante heterogênea, sendo composta por uma camada superior de aterro em grande parte da área, que se sobrepõe a sedimentos fluviais, compostos por depósitos areno-argilosos, com seixos de tamanhos variados, e silto-argilosos, típicos de planície de inundação.

A amostragem de VOC foi realizada em 54 pontos, até a profundidade de 1,5m, em intervalos de 0,5m, tendo sido identificados 7 pontos (VOC-104, 106, 107, 108, 121, 123 e 124) com presença de concentrações de gases (Tabela 3).

A Figura 3 apresenta a distribuição dos pontos de amostragem de solo, água subterrânea e compostos orgânicos voláteis que apresentaram concentrações acima das listas de referência.

Tabela 3 – Pontos com presença de compostos orgânicos voláteis (Modificado de BRAIN, 2006).

Pontos de amostragem	Profundidade (m)	VOC (ppm)
VOC-104	1,0	80
VOC-106	0,5	300
	1,0	400
	1,5	220
VOC-107	0,5	60
VOC-108	0,5	100
	1,0	420
	1,5	360
VOC-121	1,5	100
VOC-123	0,5	260
	1,0	2020
	1,5	740
VOC-124	0,5	20
	1,0	40

A potenciometria da área não apresenta uma direção preferencial, possivelmente devido ao alto potenciométrico localizado na porção sudeste da área, gerado pelo encontro do canal com o rio Cubatão, e a presença da barreira hidráulica junto ao PM-13; além disso, o nível do rio Cubatão é controlado por uma barragem, localizada à jusante da área.

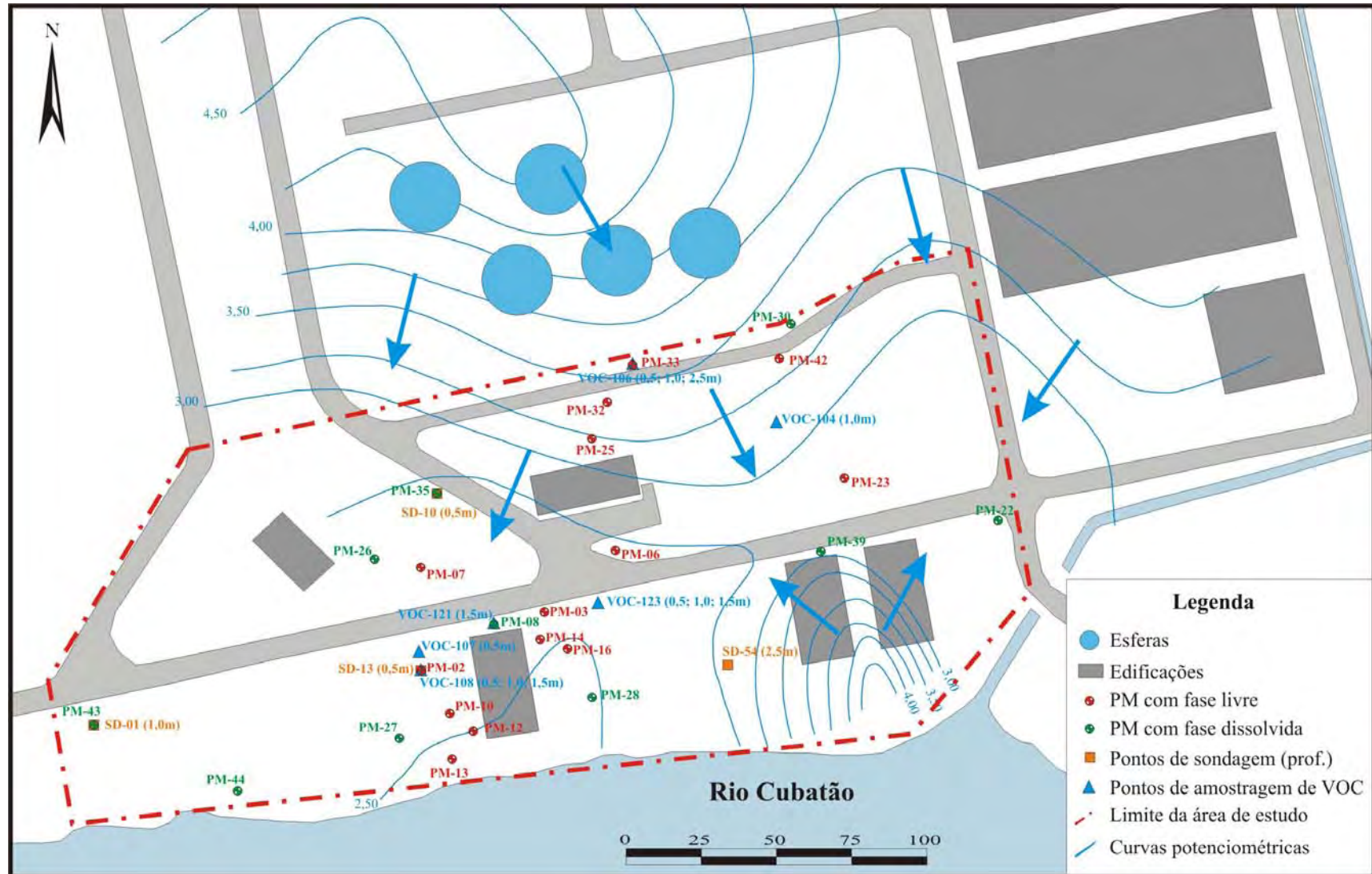


Figura 3 – Levantamento histórico das fontes potenciais, dos pontos com de fases livre e dissolvida, e de amostragem de solo e compostos voláteis.

IV. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo em vista a complexidade e diversidade de fatores físico-químicos e biológicos atuantes em áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo, a revisão bibliográfica foi realizada objetivando demonstrar de forma sucinta o comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo, os processos de biodegradação, as técnicas geofísicas, e principalmente, a interpretação das anomalias geofísicas com base nos modelos de camada isolante (MAZÁC *et al.* 1980) e geolétrico condutivo de pluma de LNAPLs (SAUCK, 2000), que se baseiam em anomalias resistiva e condutiva, respectivamente.

IV.1. Transporte do contaminante no meio

Para avaliação do comportamento de hidrocarbonetos de petróleo (LNAPLs), durante sua migração da superfície até a zona saturada, é necessário o entendimento dos processos físico-químicos (advecção, dispersão e sorção) e biológicos (degradação anaeróbica e aeróbica) associados.

No processo advectivo, os contaminantes migram juntos com o fluxo da água subterrânea, geralmente não reduzindo a massa ou a concentração dos contaminantes, enquanto que na dispersão e na sorção, embora não ocorra a degradação dos contaminantes (FERNANDES, 2002), haverá redução de sua concentração. A Figura 4 demonstra os efeitos desses processos sobre a concentração dos contaminantes.

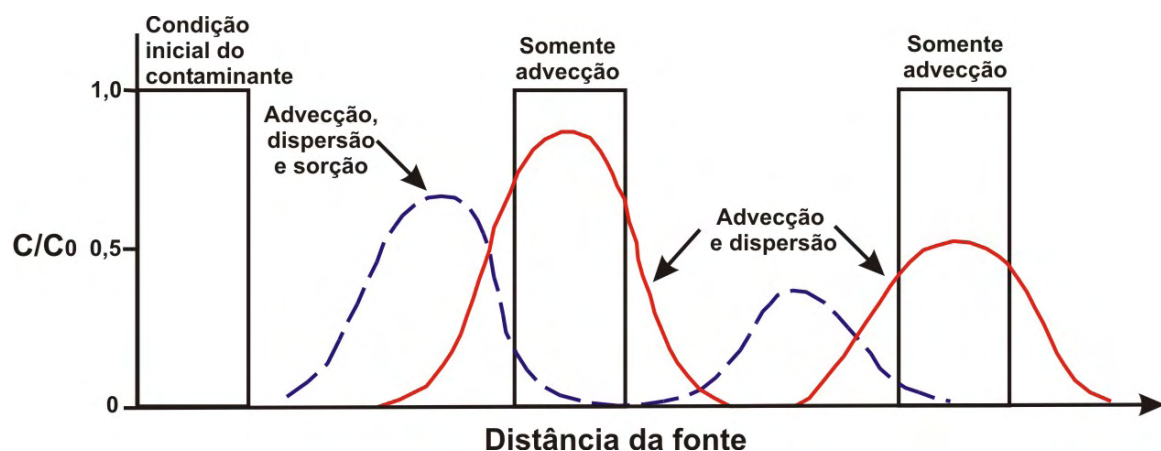


Figura 4 - Efeitos dos processos de advecção, dispersão e sorção na concentração de contaminantes (SUTHERSAN, 2001).

Advecção

É o processo de transporte de um soluto através do fluxo da água subterrânea, em conformidade com a velocidade intersticial do meio poroso, logo, sendo dependente das propriedades do aquífero, tais como: porosidade efetiva (η_e); gradiente hidráulico (dh/dL); e principalmente a condutividade hidráulica (K). A advecção é o mecanismo preponderante na mobilização da fase livre dos hidrocarbonetos.

Dispersão Hidrodinâmica

O processo de dispersão hidrodinâmica é responsável pela diluição da concentração de contaminantes dissolvidos na água subterrânea, sendo que existem duas componentes neste processo: dispersão mecânica e difusão molecular.

A movimentação de um soluto pelo processo de dispersão hidrodinâmica ocorrerá da área de maior concentração para a área de menor concentração, sendo o deslocamento proporcional à concentração inicial do mesmo (FETTER, 1998; SPITZ & MORENO, 1996; BEDIANT *et al.*, 1999).

O processo de dispersão mecânica é influenciado basicamente por: variação da velocidade através dos poros, tortuosidade e fricção no interior dos poros do arcabouço (Figura 5).

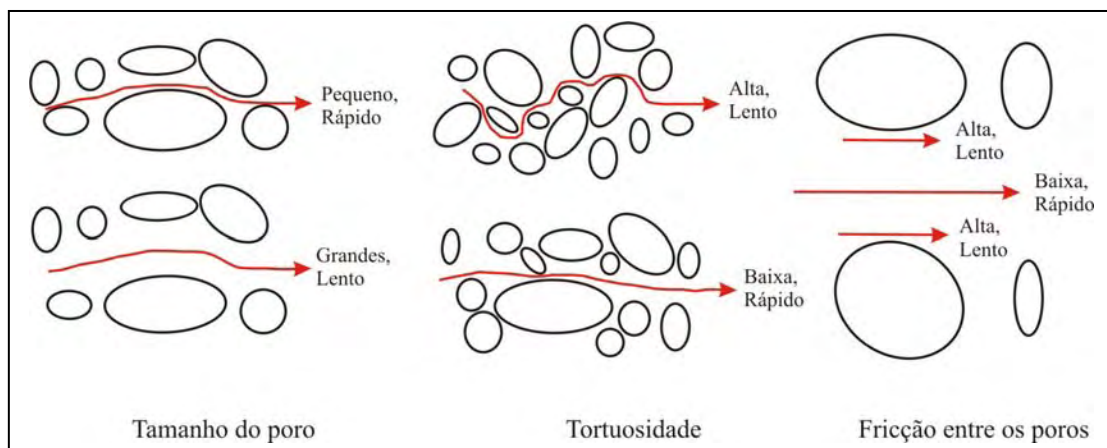


Figura 5 – Influência do arranjo dos grãos na dispersão mecânica (FERNANDES, 2002).

A difusão molecular é, intrinsecamente, um fenômeno de diluição dos componentes solúveis, sendo o principal processo formador da fase dissolvida, responsável pela maior mobilidade dos contaminantes.

No caso de emulsões provenientes de hidrocarbonetos, a dispersão pode se apresentar como um mecanismo complexo, em virtude dos fenômenos de histerese do arraste de contaminantes, em especial nas frentes de saturação e franjas capilares. Este processo está associado à formação da fase adsorvida e também pela produção de uma fração de emulsões que podem compor a fase dissolvida (MANCINI, 2002).

Sorção

É o processo pelo qual os contaminantes dissolvidos na água subterrânea particionam-se, aderindo aos grãos do arcabouço. Como resultado ocorre retardação da migração em relação à velocidade do fluxo da água subterrânea e a conseqüente redução das concentrações do contaminante, podendo também influenciar na volatilização e na biodegradação.

Logo, nesse processo podem ocorrer 4 tipos de mecanismos, como: adsorção, que ocorre quando um soluto adere à superfície dos grãos; troca catiônica/aniônica, quando o soluto é fixado a superfície dos grãos por forças eletrostáticas; sorção química, quando o soluto é incorporado aos grãos, sedimentos ou rochas por meio de reações químicas; e absorção, quando as partículas de soluto são sorvidas no interior de grãos e/ou partículas.

A quantidade de matéria orgânica e de argilominerais, e a hidrofobicidade dos compostos influenciam diretamente no efeito de sorção.

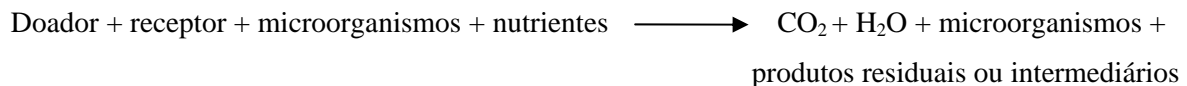
IV.2. Biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo

A biodegradação dos hidrocarbonetos ocorre por processos biológicos, sendo responsável pela atenuação natural dos compostos.

Durante a biodegradação, microorganismos nativos (fungos e bactérias) podem degradar os hidrocarbonetos de petróleo, transformando-os em compostos menos tóxicos e reduzindo sua massa em subsuperfície. A biodegradação dependerá de fatores como: pH; temperatura; umidade; nutrientes; aeração; composição química do contaminante; concentração e toxicidade do contaminante; densidade microbiana; salinidade; presença de aceptores e capacidade metabólica dos microorganismos.

A biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo é essencialmente uma reação de oxidação-redução, em que o hidrocarboneto é oxidado (doa elétrons) e um receptor elétrico é reduzido (recebe elétrons) (MOREIRA, 2005).

Em condições aeróbicas, o oxigênio (O_2) atua comoceptor de elétrons, enquanto que em condições anaeróbicas, nitrato (NO_3^-), manganês (Mn^{4+}), ferro (Fe^{3+}), sulfato (SO_4^{2-}) e dióxido de carbono (CO_2) atuam como aceptores. A biodegradação por via aeróbica pode ser apresentada pela seguinte reação:



Segundo Duarte (2003), apesar das reações que utilizam oxigênio serem termodinamicamente mais favoráveis, as concentrações de oxigênio tendem a diminuir, podendo chegar à zero em função do aumento da população e, conseqüentemente, do aumento da taxa de respiração dos microorganismos. Quando isso acontece, iniciam-se as reações de degradação mediadas por microorganismos facultativos e anaeróbicos sob baixa tensão ou mesmo ausência de O_2 .

Em ambientes anóxicos, a seqüência de reações depende dos microorganismos presentes, do pH e do potencial redox. Termodinamicamente, a ordem de ocorrência é: redução de nitrato > redução de Mn^{4+} > redução de Fe^{3+} > redução de sulfato > metanogênese (Figura 6).

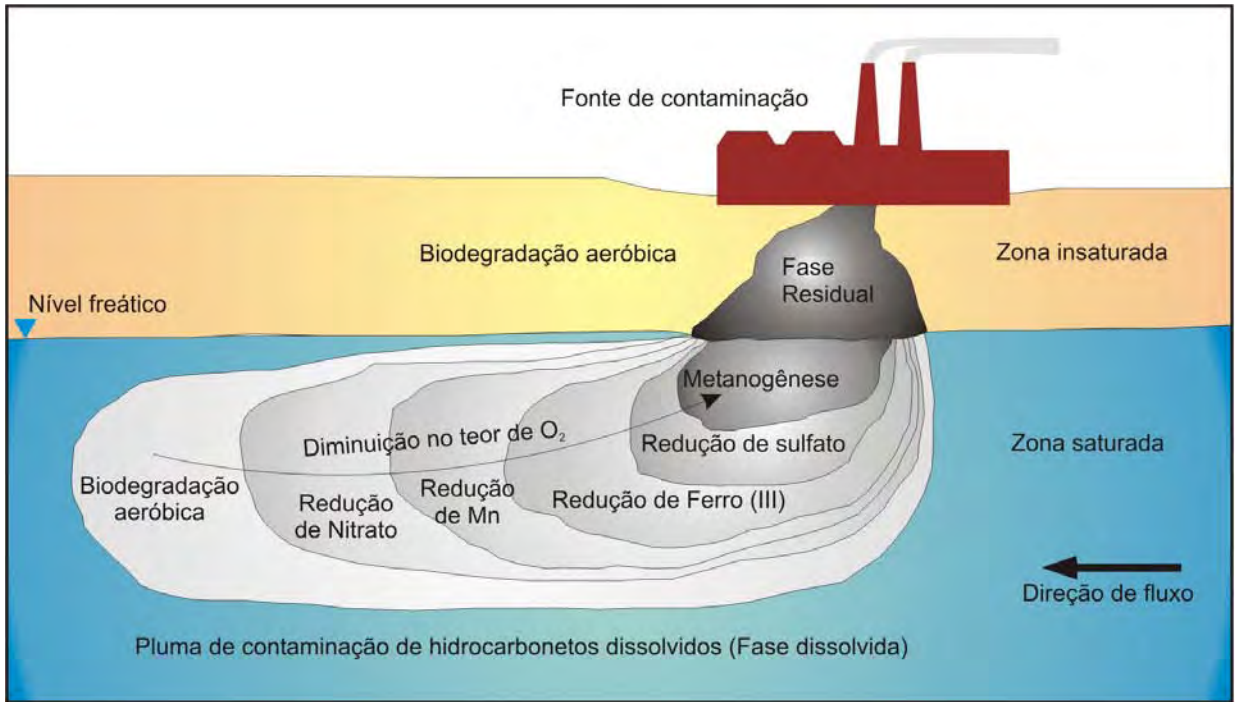


Figura 6 – Zonas de biodegradação de hidrocarbonetos (Modificado de SUTHERSAN, 2001).

Na Figura 7, são apresentadas as reações de biodegradação com os principais aceptores de elétrons e o potencial de oxi-redução de cada uma dessas reações.

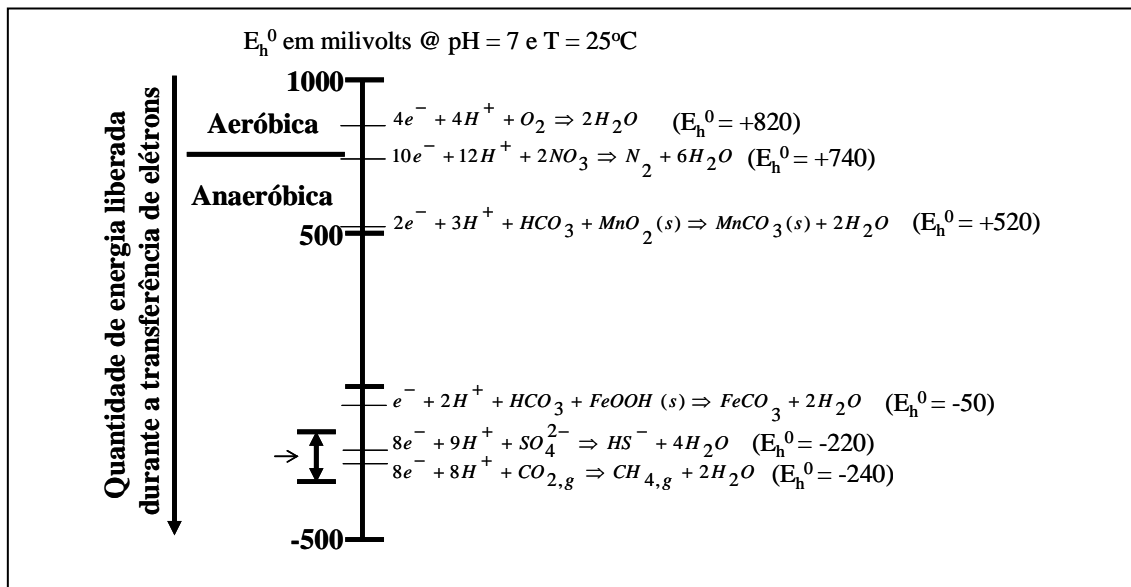


Figura 7 – Relação entre as reações de biodegradação e o potencial de oxi-redução (SORIANO, 2006).

Biodegradação Aeróbica

Na biodegradação aeróbica, os microorganismos utilizam o oxigênio para oxidar o composto orgânico a dióxido de carbono (CO_2) e água. O oxigênio é o aceptor de elétrons que fornece o maior rendimento energético e, quando presente, o metabolismo aeróbico irá predominar, não somente devido à termodinâmica favorável, mas também devido a sua toxicidade aos processos estritamente anaeróbicos (redução de nitrato, redução de ferro/manganês, redução de sulfato e metanogênese) e inibição à denitrificação (LEHMAN & DRAGICH, 2001).

A biodegradação pode ser limitada pela baixa solubilidade do oxigênio em água (10 mg/L^{-1} a 15°C), comparado com o rápido consumo pelos processos bióticos e abióticos na zona saturada e a tendência de precipitação de óxidos, podendo reduzir assim a permeabilidade do aquífero (WILSON & BOUWER, 1997).

Durante a biodegradação aeróbica, as bactérias oxidam os hidrocarbonetos aromáticos, quebrando suas cadeias, resultando na produção de ácidos pirúvico, succínico, fumárico, acético e aldeídos, todos utilizados por microorganismos na síntese de constituintes celulares e produção de energia (Ciclo de Krebs). Em conjunto, estas reações produzem dióxido de carbono e água como produto final (MOREIRA, 2005).

Metanogênese

O metano é um constituinte comumente encontrado nas camadas mais profundas das águas subterrâneas e em aquíferos contaminados. Em ambientes anóxicos, contendo baixas concentrações de outros aceptores de elétrons, a produção de metano é favorecida, podendo persistir por longos períodos em subsuperfície. A produção de metano tem papel de destaque no processo final de decomposição da matéria orgânica, pois cerca de 80% do metano presente na atmosfera foi produzido por meio da degradação anaeróbica (WINEGARDNER, 1996).

O carbono no metano pode ser proveniente do dióxido de carbono (CO_2) ou da fermentação da matéria orgânica, uma vez que esses microorganismos vivem em subsuperfície em uma associação simbiótica (UFSC & PETROBRAS, 2006).

A bactéria fermentativa degrada a matéria orgânica e os produtos desta fermentação (hidrogênio, monóxido de carbono, acetato), que ainda dispõem de energia, são utilizados pelos microorganismos por meio do acoplamento das reações de oxidação dos produtos da fermentação e redução dos aceptores de elétrons (CHAPELLE, 2001).

Duas rotas distintas de metanogênese podem ocorrer. A primeira deve-se às bactérias acetotróficas, que promovem a redução do acetato, também conhecida como fermentação do acetato; a segunda deve-se à redução do dióxido de carbono pelas bactérias hidrogenotróficas.

As bactérias metanogênicas são as únicas conhecidas capazes de produzir metano. Entretanto, esses microorganismos apresentam baixa taxa de crescimento e são mais suscetíveis a alterações ambientais, como choques de temperatura, oscilações do pH, altas concentrações de ácidos orgânicos e presença de material tóxico no meio reacional.

Redução de Sulfato

O sulfato é comumente encontrado na água subterrânea, especialmente em aquíferos influenciados por condições geoquímicas marinhas. A ocorrência simultânea de sulfato e sulfeto na água subterrânea constitui uma clara indicação de que a redução de sulfato está ocorrendo (SMITH, 1997).

A redução de sulfato é um processo predominantemente anaeróbico, no qual o sulfato é reduzido a sulfeto, na forma de H_2S .

A redução de sulfato é um dos principais processos ligados à degradação de matéria orgânica natural e contaminantes orgânicos em ambientes anóxicos quando o sulfato é o aceptor terminal de elétrons (ROYCHOUDHURY & MERRET, 2006; ULRICH *et al.*, 2003). Em aquíferos impactados, o sulfato pode ser fornecido por diferentes fontes: oxidação do sulfeto próximo da superfície do lençol freático; dissolução da barita ($BASO_4$) em profundidades intermediárias; e transporte na água subterrânea (ULRICH *et al.*, 2003).

Entretanto, apesar das bactérias redutoras de sulfato serem efetivas na degradação dos compostos BTEX, a redução de sulfato em um aquífero será menos favorecida do que a

redução de nitrato ou ferro em condições anaeróbicas na competição pelos substratos (UFSC & PETROBRAS, 2006).

A redução de sulfato produz H_2S e, devido a sua baixa solubilidade, este poderá precipitar como minerais de sulfeto de ferro (COZZARELLI, 2006).

Redução de Mn (IV) e Fe (III)

A utilização dos íons Fe (III) e Mn (IV) como aceptores de elétrons nos processos metabólicos tem como objetivo a obtenção de energia a partir da oxidação de compostos orgânicos, tendo como produto final desta reação Fe (II) e Mn (II), respectivamente, além de compostos como o CO_2 .

Os óxidos e hidróxidos de Fe (III) estão presentes amplamente nos sistemas hidrogeológicos, e a redução destes compostos, acoplada à oxidação de matéria orgânica, são as principais causas das elevadas concentrações de ferro dissolvido na água subterrânea.

Em diversos estudos em aquíferos contaminados por compostos orgânicos (BENNETT *et al.*, 1993; BAEDECKER *et al.*, 1993; BEKINS *et al.*, 2001; COZZARELLI *et al.*, 2001) foram identificadas elevadas concentrações de Fe (II) e Mn (II) à jusante das áreas contaminadas.

Em determinadas condições de pH e Eh, pode ocorrer precipitação de óxidos de ferro e manganês, principalmente à jusante da pluma de contaminação. Formações de magnetita aparecem associadas com a biodegradação de hidrocarbonetos em locais sob restritas condições anaeróbicas e produção contínua de CO_2 , com redução de Fe^{3+} . Na exploração de petróleo, anomalias magnéticas associadas a acumulações de magnetitas são observadas no entorno de acumulações de petróleo.

Redução de Nitrato

Dentre os aceptores de elétrons das reações anaeróbicas, o nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais, ocorrendo geralmente em baixos teores nas águas superficiais, mas podendo atingir altas concentrações em águas subterrâneas (BORDEN *et al.*, 1995).

O nitrato pode ser utilizado comoceptor de elétrons em casos onde a taxa de solubilidade do oxigênio seja baixa, como em intervalos contaminados. Devido a sua alta solubilidade, a restauração de aquíferos sob condições denitrificadoras pode, em alguns casos, ser tão rápida quanto a degradação sob condições aeróbicas (MOREIRA, 2005).

Algumas das mais importantes reações mediadas por bactérias em solos são as que envolvem os compostos de nitrogênio. Essas reações incluem fixação do nitrogênio como N orgânico; nitrificação, quando a amônia (NH_3) é oxidada a nitrato (NO_3^-); redução de nitrato, quando o NO_3^- é reduzido para formar compostos que apresentam nitrogênio em estado de oxidação mais baixo; e denitrificação, quando o NO_3^- e o NO_2^- são reduzidos a nitrogênio molecular, que libera N_2 para a atmosfera (WINEGARDNER, 1996).

A presença de nitritos em excesso em água subterrânea pode contribuir para a eutrofização do meio e problemas de potabilidade na água subterrânea.

IV.3. Eletrorresistividade

O método da eletrorresistividade se baseia na determinação da resistividade aparente do meio (solo, rocha e água subterrânea), em subsuperfície. Para a obtenção dos parâmetros de resistividade, uma corrente elétrica contínua ou alternada de baixa frequência (inferior a 10Hz) é introduzida no subsolo por um par de eletrodos (AB) localizados na superfície do terreno, ligado a uma fonte artificial de corrente (MOURA, 2002). A diferença de potencial (ΔV) gerada é medida em superfície por meio de um par de eletrodos (MN) ligado a um medidor de voltagem (Figura 8).

Pela diferença de potencial (ΔV) medida, a partir da corrente elétrica transmitida e da geometria de distribuição dos eletrodos (arranjo), é possível calcular a variação da resistividade elétrica em profundidade, tanto na vertical (técnica da sondagem vertical), quanto na horizontal (técnica de caminhamento elétrico).

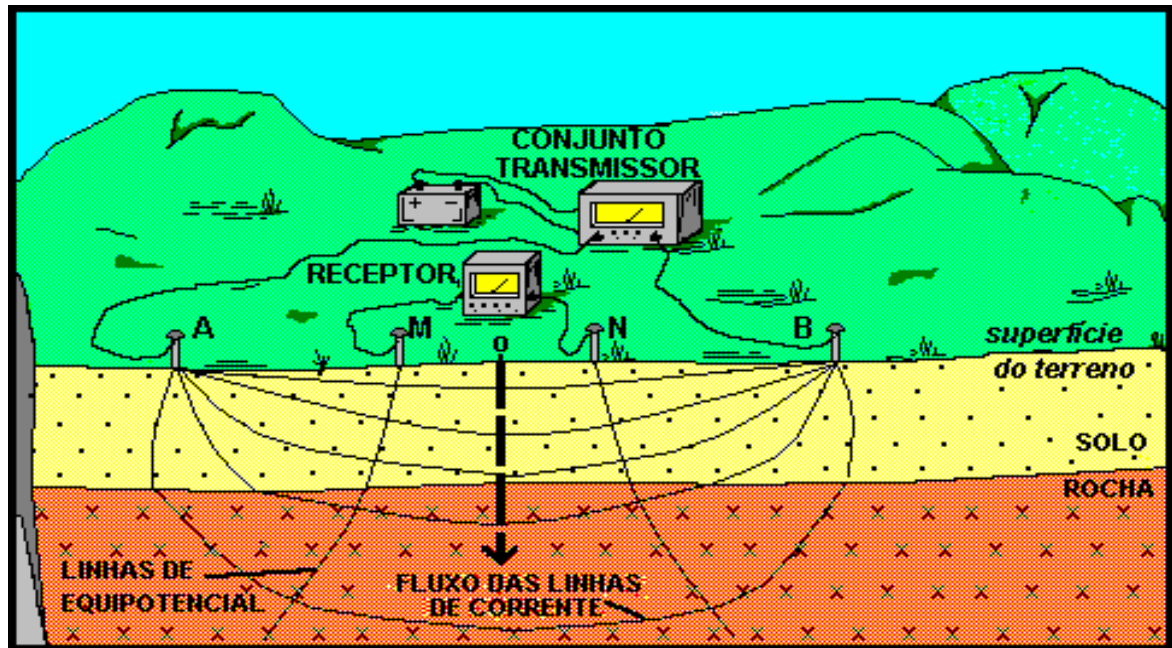


Figura 8 – Esquema de sondagem elétrica (BRAGA, 2005a).

A resistividade elétrica (ρ) está relacionada à resistência dos materiais em conduzir corrente elétrica, depende da natureza e do estado físico do material e pode ser expressa pela resistência elétrica R (ohm) de um corpo cilíndrico condutor e homogêneo, de comprimento L (m) e seção transversal A (m²) (Figura 9), sendo dada por (TELFORD *et al.*, 1990):

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (\text{Equação 1})$$

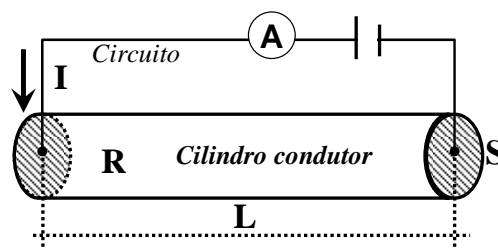


Figura 9 – Representação esquemática para o cálculo da resistividade dos materiais.

Substituindo R na Equação 1, pela Lei de Ohm ($R = \Delta V / I$), onde ΔV é a diferença de potencial em volt (V), aplicada às extremidades do corpo cilíndrico condutor, e I é a corrente elétrica em ampère (A) que flui através do mesmo, obtém-se a resistividade elétrica ρ , dada por:

$$\rho = \frac{\Delta V}{I} \frac{A}{L} \quad (\text{Equação 2})$$

Assim, a resistividade elétrica ρ é expressa em resistência (Ω) x comprimento (m), isto é, $\Omega \cdot m$. Porém, como os ambientes geológicos não podem ser considerados um meio homogêneo e isotrópico, então a resistividade obtida é a resistividade aparente (ρ_a).

Para calcular a resistividade aparente (ρ_a), é necessário substituir, na Equação 2, o termo (A/L) pelo fator geométrico (K) do arranjo geral do quadripolo AMNB (KELLER & FRISCHKNECHT, 1977), que depende somente das posições de introdução de corrente (I) e da medida da diferença de potencial (ΔV). Assim:

$$\rho_a = K \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{Equação 3})$$

IV.3.1. Sondagem Elétrica Vertical (SEV)

A técnica de sondagem elétrica vertical consiste em uma sucessão de medidas de resistividade aparente, efetuadas a partir da superfície do terreno, mantendo-se a disposição e a separação crescente entre os eletrodos de emissão de corrente e recepção de potencial (BRAGA, 1997). Este procedimento permite o cálculo dos valores de resistividade aparente, a partir de um ponto fixo na superfície do terreno, a profundidades cada vez maiores, por meio da separação crescente entre os eletrodos A e B de corrente (ELIS, 1998).

O arranjo de campo mais utilizado para os ensaios de sondagem elétrica vertical é o denominado Schlumberger, que utiliza quatro eletrodos, sendo 2 para injetar a corrente (A e B) e 2 para a leitura de diferença de potencial (M e N), todos dispostos no terreno segundo um mesmo alinhamento (Fig. 10).

O ponto de atribuição dos resultados do ensaio é o centro geométrico do arranjo (O).

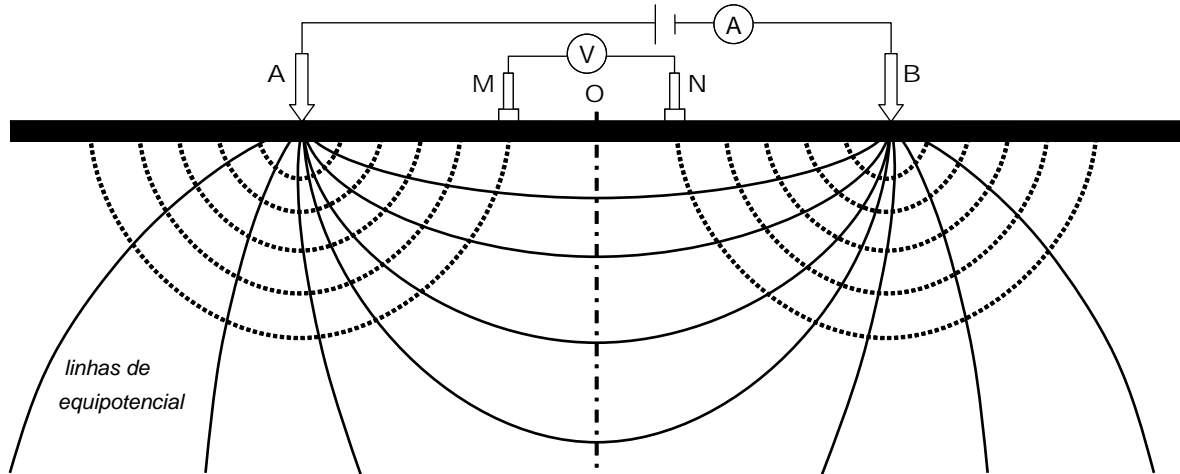


Figura 10 – Esquema de campo para o arranjo Schlumberger (BRAGA, 2006).

A principal característica desse arranjo é que a distância MN deve ser bastante pequena em relação à AB, procurando sempre satisfazer a relação $MN \leq AB/5$ (ORELLANA, 1972).

Na prática, quando o sinal ΔV medido torna-se muito fraco, é realizada uma manobra denominada “embreagem”, com o intuito de aumentar o valor de ΔV e checar a qualidade dos dados obtidos durante o processo de campo (Figura 11). Esta manobra é realizada aumentando-se a distância MN, isto é, adota-se um primeiro intervalo MN e realizam-se várias medidas com aberturas diferentes AB; em seguida aumenta-se MN que se conserva constante para outra série de deslocamentos de AB, e assim por diante, evitando-se deslocar ao mesmo tempo os eletrodos de corrente e de potencial e mantendo a relação $MN \leq AB/5$ (ELIS, 2005).

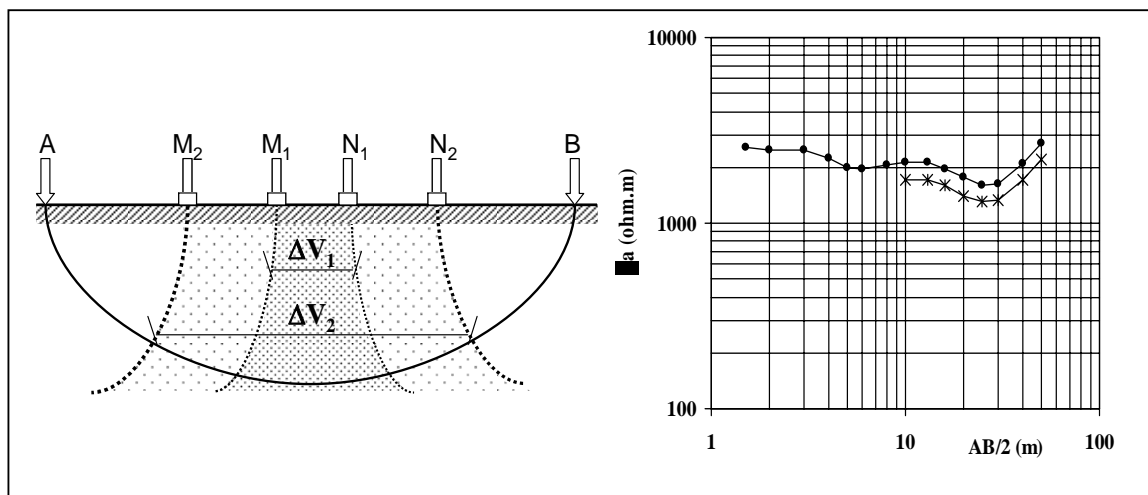


Figura 11 – Esquema da embreagem nas curvas de SEV (BRAGA, 2006).

A resistividade aparente, obtida com uso do arranjo Schullumberger, pode ser calculada pela Equação 3, onde o fator geométrico K pode ser representado pela Equação 4:

$$K = \pi \frac{\overline{AM} \cdot \overline{AN}}{\overline{MN}} \quad (\text{Equação 4})$$

Durante os trabalhos de levantamento de campo, os valores de resistividade aparente obtidos nas SEVs são plotados sobre uma base bilogárítmica em relação aos valores da distância AB/2, fornecendo a curva de resistividade aparente, na qual se pode observar a variação da resistividade com a profundidade (Figura 12).

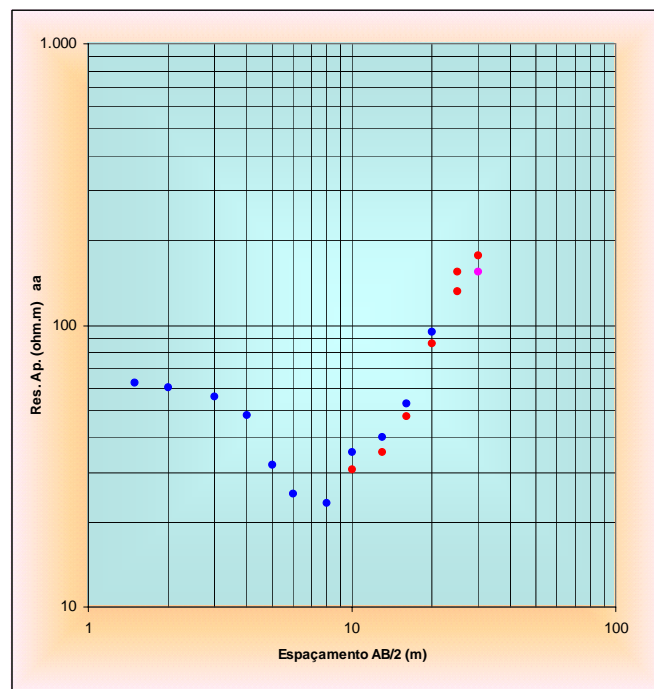


Figura 12 – Modelo de curva de campo dos valores de resistividade aparente.

IV.3.2. Imageamento Elétrico 2D e 3D

O imageamento elétrico, também conhecido como tomografia elétrica, vem sendo cada vez mais utilizado por apresentar uma maior velocidade de aquisição, praticidade e resultados mais acurados que o caminhamento elétrico.

Segundo Oliva (2006), o imageamento elétrico contempla investigações da variabilidade da resistividade em subsuperfície, tanto na direção horizontal como na vertical, ao longo de uma seção, de forma automatizada e previamente programada, utilizando um grande número de eletrodos (25 ou mais) com espaçamento normalmente constante, conectados a um cabo multi-eletrodo, e este ao resistímetro ou a uma unidade eletrônica (*switch box*).

Para a aquisição de dados, gera-se um arquivo com o tipo de arranjo, espaçamento dos eletrodos, seqüência de medidas e outros parâmetros em um programa computacional apropriado, utilizado no campo. O *software* de aquisição de dados analisa este arquivo gerado e verifica automaticamente o contato dos eletrodos antes de iniciar a leitura (DAHLIN, 2001).

O levantamento de dados geoeletricos 2D é realizado por meio da variação automática dos eletrodos C1, C2, P1, P2, conforme pode ser visto na Figura 13.

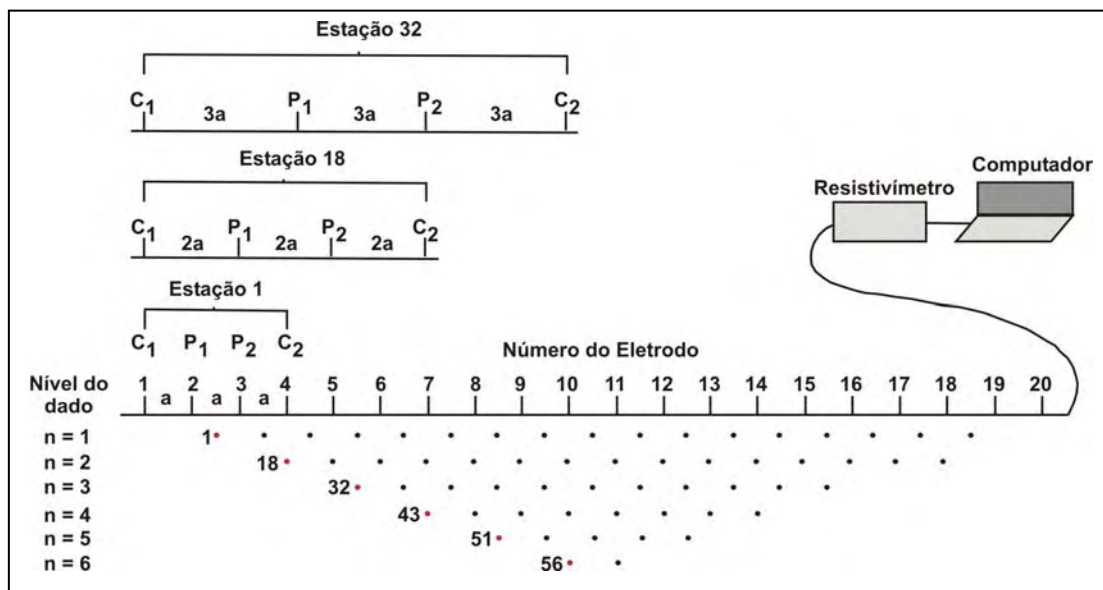


Figura 13 – Esquema de aquisição de dados geoeletricos pela técnica de imageamento 2D (LOKE, 2000).

O imageamento elétrico 3D pode ser realizado utilizando o método *roll-along*, caso a área seja muito grande e haja quantidade suficiente de eletrodos, conforme Figura 14.

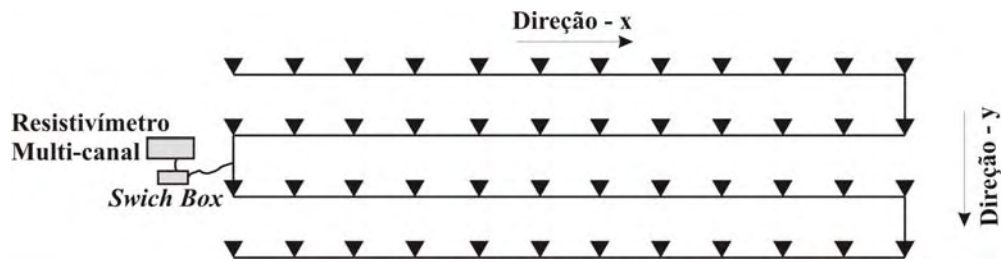


Figura 14 – Esquema de aquisição de imageamento 3D (GEOTOMO, 2004).

Segundo Loke (2000), enquanto uma sondagem elétrica vertical produz entre 10 e 20 leituras, a tomografia elétrica 2D produz de 100 a 1000 leituras, e a 3D geralmente produz milhares de leituras em um tempo relativamente baixo. De acordo com Gandolfo & Gallas (2005), um ensaio 3D com 25 eletrodos, sem a utilização de um sistema multi-eletrodo automatizado, depende aproximadamente 3,5 horas, enquanto neste trabalho, com 56 eletrodos, dependeu-se aproximadamente 30 minutos.

A conversão e inversão dos dados de resistividade obtidos em campo são realizadas com uso de *softwares* que acompanham os equipamentos de aquisição dos mesmos. Os dados de resistividade aparente, obtidos em campo, podem ser apresentados em forma de pseudo-seções (2D), *time-slices* ou blocos 3D (Figura 15).

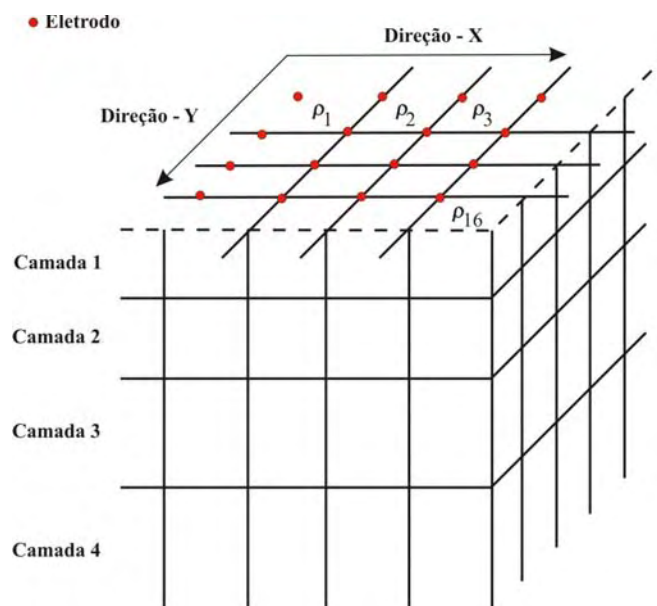


Figura 15 – Modelo utilizado na inversão 3D (GEOTOMO, 2004).

IV.4. Anomalias Geométricas

Diversos métodos geofísicos, em especial, a eletrorresistividade, vêm sendo comumente empregados para caracterização geológica de subsuperfície e mapeamento de áreas contaminadas por produtos derivados de petróleo, devido à sua rapidez na aquisição e interpretação de dados, e por apresentar menor custo que os métodos de investigação direta (sondagem, amostragem de gases, solo e água subterrânea).

Anomalia Resistiva

Os métodos eletrorresistivos são aplicáveis na identificação contaminates devido ao LNAPL apresentar alta resistividade elétrica ($\sim 10^4$ a 10^5 ohm.m) comparado com a água (BRADFORD, 2003; WERKEMA, 2002). Logo, a base teórica para utilização de métodos eletrorresistivos para detectar este tipo de contaminante, em subsuperfície, depende das propriedades elétricas contrastantes do LNAPL com as propriedades dos poros e da água subterrânea deslocada pelo LNAPL (ATEKWANA, Estella, 2004). De acordo com a Lei de Archie (ARCHIE, 1942), a resistividade do meio poroso na ausência de argilas pode ser descrita por:

$$\rho_t = \frac{Fr \cdot \rho_w}{S_w^n} \quad (\text{Equação 5})$$

Nesta equação:

ρ_t - resistividade total do meio poroso;

Fr – fator de formação;

S_w - saturação em água ou fração dos poros contendo água;

ρ_w - resistividade do fluido;

n - expoente de saturação.

A Lei de Archie serviu de base para o modelo de camada isolante (alta resistividade) desenvolvido por Mazác *et al.* (1980, 1987 e 1990), que se baseia na inserção de uma camada saturada em hidrocarboneto num meio homogêneo, verificando-se a variação da resistividade (Figura16). Este modelo foi testado em experimentos de curta duração em laboratório, derramamento de hidrocarbonetos controlados e modelagem petrofísica (BREWSTER & ANNAN, 1994; CAMPBELL *et al.*, 1996; DE RYCK *et al.*, 1993; ENDRES & REDMAN, 1996; GRUMMAN & DANIELS, 1995; LIEN & ENFIELD, 1998; OLHOEFT, 1992;

REDMAN *et al.*, 1994; SCHENEIDER *et al.*, 1993). Nestes experimentos, é observado o aumento da resistividade total após a inserção de hidrocarboneto no meio, devido a sua alta resistividade em comparação com a da água.

Baseados nestes trabalhos, anomalias geolétricas resistivas têm sido interpretadas como resposta à contaminação por hidrocarbonetos.

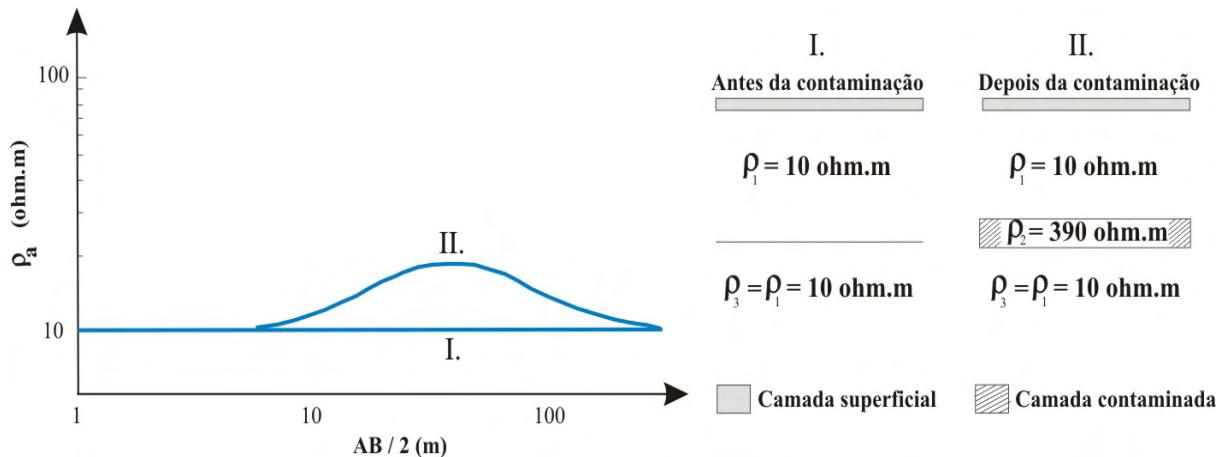


Figura 16 – Modelo de camada isolante, anomalia resistiva (MAZÁC *et al.* 1987).

Anomalia Condutiva

A partir de estudos microbiológicos (RIDGWAY *et al.*, 1990) e geoquímicos (COZZARELLI *et al.*, 1990; BENNETT *et al.*, 1993; EGANHOUSE *et al.*, 1993), Baedecker *et al.* (1993) apresentaram o modelo de zoneamento geoquímico (Figura 17), no qual foram definidas cinco zonas hidrogeoquímicas distintas, abaixo descritas.

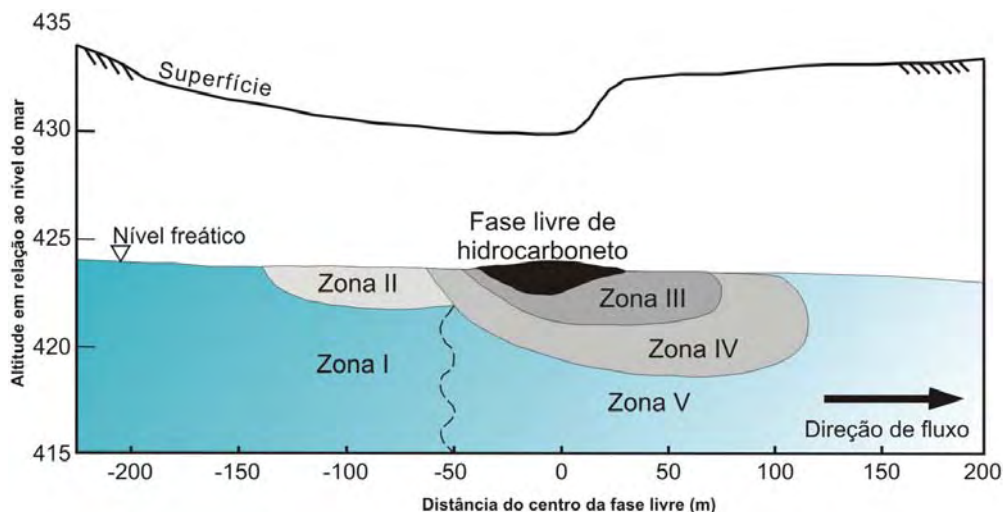


Figura 17 – Modelo de zoneamento geoquímico (Modificado de BAEDECKER *et al.*, 1993).

- **Zona I** – água subterrânea que apresenta as condições hidroquímicas originais do aquífero, não sendo evidenciada a presença de contaminantes ou produtos da degradação do mesmo, sendo considerada o *background* da área.

- **Zona II** – zona de *spray* do óleo. Nesta zona, a água subterrânea apresenta alterações hidroquímicas como aumento das concentrações de carbono orgânico e inorgânico total dissolvido, cálcio, magnésio e alcalinidade, provocando uma redução no pH e nas concentrações de oxigênio dissolvido. Também são observadas altas concentrações de sólidos totais dissolvidos (STD) próximos da fase livre de óleo, que diminui com a profundidade, e a presença de compostos orgânicos de alto peso molecular.

- **Zona III** – nesta zona, a água subterrânea é caracterizada pela ausência de oxigênio dissolvido, ocorrendo então favorecimento para reações de degradação anaeróbica (metanogênese, redução de ferro e manganês). As características hidroquímicas da água subterrânea nesta zona são semelhantes às da zona II, porém com acréscimo nas concentrações de carbono orgânico dissolvido, proveniente da dissolução de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, além do acréscimo em SiO_2 e Fe.

- **Zona IV** – zona de transição entre as zonas III (anaeróbica) e V (aeróbica). A água subterrânea nesta zona é caracterizada por traços de oxigênio dissolvido e decréscimo nas concentrações de Fe dissolvido, coincidente com o de SiO_2 , em que análises microscópicas dos grãos de areia mostram a precipitação destes elementos. Cálcio, magnésio e alcalinidade também apresentam redução em suas concentrações, gerando aumento do pH.

- **Zona V** – zona aeróbica caracterizada por apresentar concentrações de solutos orgânicos e inorgânicos originários das zonas II – IV, elevando as concentrações de STD. Hidroquimicamente, a concentração carbono orgânico total dissolvido diminui à jusante da fonte, devido à dispersão, sorção e degradação. As precipitações de Fe e SiO_2 continuam, enquanto o Mg é transportado por ser mais conservativo.

Com base neste modelo de zoneamento geoquímico e em estudos de caso e investigações de campo, em que foram observadas anomalias condutivas associadas à contaminação por LNAPL, (ATEKWANA, Estella *et al.*, 1988; BENSON *et al.*, 1997; BERMEJO *et al.*, 1997; BORDEN, 1994; McMAHON *et al.*, 1995; MONIER-WILLIAMS,

1995; SAUCK *et al.*, 1998a, 1998b), Sauck (2000) propôs o modelo geoeétrico condutivo de pluma de LNAPL, por meio do qual foram delimitadas 6 zonas (Figura 18), descritas abaixo.

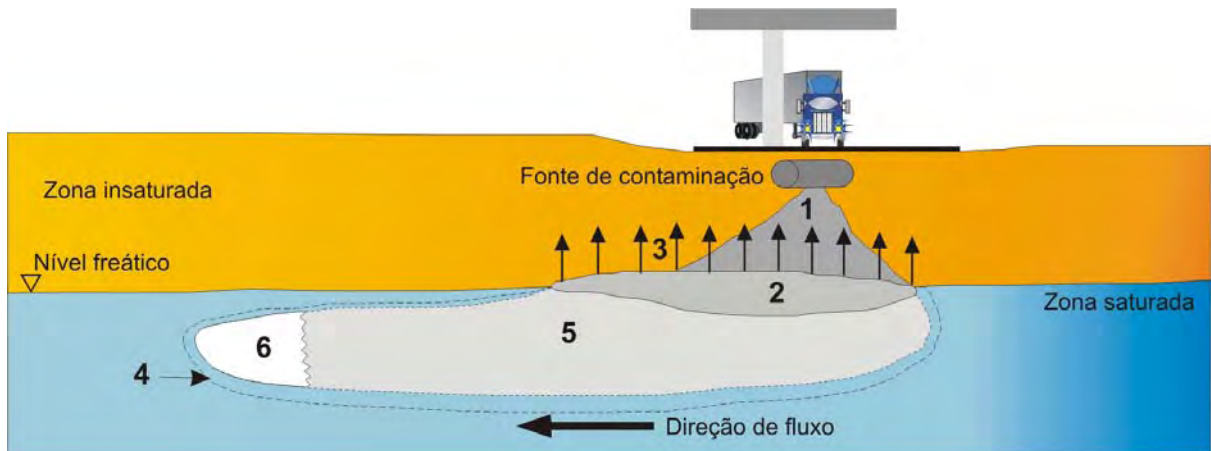


Figura 18 – Modelo geoeétrico de pluma de LNAPL (Modificado de SAUCK, 2000).

- **Zona 1** – localizada diretamente abaixo da fonte, é caracterizada pela presença de produto residual na zona vadosa. Esta zona é a principal responsável pelas variações da resposta geoeétrica ao longo do tempo, passando de resistiva para condutiva.
- **Zona 2** – localizada entre a franja capilar e o nível da água, é caracterizada pela presença de produto livre, possuindo resposta geoeétrica resistiva. Porém, ao longo do tempo, na parte superior da fase livre, ocorre formação de biosurfactantes e biofilmes, capazes de alterar a resposta geoeétrica do meio, de resistivo para condutivo, pela ação microbiana.
- **Zona 3** – situada na zona vadosa, caracterizada pela volatilização dos compostos voláteis situados na zona 2. Pode ocorrer um pequeno aumento da resistividade devido aos gases oriundos do produto na zona vadosa.
- **Zona 4** – zona de transição entre as condições aeróbica e anaeróbica, não influenciando significativamente na resistividade.
- **Zona 5** – zona anaeróbica da pluma dissolvida, onde ocorre diminuição da resistividade devido à presença de sólidos totais dissolvidos;
- **Zona 6** – localizada na frente da pluma dissolvida, em ambiente aeróbico. Nesta zona ocorre aumento da resistividade devido à precipitação de íons, principalmente ferro.

Estudos recentes em laboratório e em campo (ABDEL AAL *et al.*, 2003, 2004a, 2004b, 2006; ATEKWANA, Eliot *et al.*, 2004a, 2004b, 2005; ATEKWANA, Estella *et al.*, 2000, 2001, 2003, 2004; BRAGA, 2005b; CASSIDY *et al.*, 2001; DAVIS *et al.*, 2006; LEGALL, 2002; SHEVNIN *et al.*, 2003, 2006; WERKEMA JR, 2002; WERKEMA JR *et al.*, 2003, 2004, 2006) corroboram a credibilidade deste modelo, pois foi possível verificar a correlação entre anomalia geofísica condutiva e os subprodutos das reações de oxi-redução e da biodegradação do hidrocarboneto.

Em estudo de laboratório realizado em 3 colunas, sendo uma de controle e outras duas com fase livre e residual de diesel, durante aproximadamente 36 semanas, Abdel All *et al.* (2004b) mostram, a partir de medidas elétricas de baixa frequência, a variação percentual das condutividades imaginária (energia dissipada), real (energia armazenada) e do fluido, associada ao crescimento da população microbiana.

Na Figura 19, pode-se observar que, a partir de 6 semanas de monitoramento, ocorre um aumento das condutividades e da população microbiana, indicando assim que a biodegradação do diesel gera um aumento da condutividade no meio, sendo esta mais acentuada na fase residual.

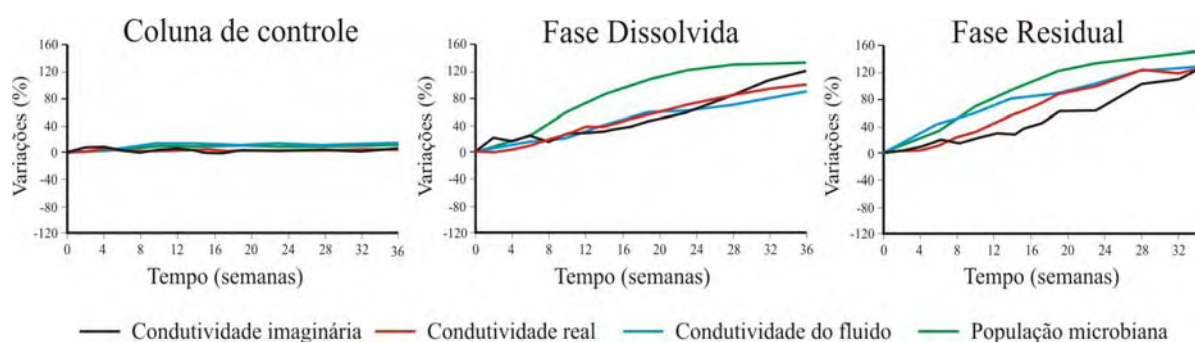


Figura 19 – Variações percentuais de condutividades, associada à população microbiana (Modificado de ABDEL ALL *et al.*, 2004).

Werkema Jr *et al.* (2003 e 2004) utilizou a Lei de Archie (Equação 6) para avaliar as variáveis S_w (saturação em água) e σ_w (condutividade da água do poro), em dados de laboratório e campo, visando entender as variações que ocorrem na condutividade em áreas contaminadas por LNAPL. Para isto, foi assumido que as demais variáveis (ϕ - porosidade,

τ - tortuosidade, a - fator de tortuosidade, m - constante de cimentação e n - expoente de saturação) da equação são constantes.

$$\sigma_e = a\phi^m S_w^n \sigma_w \quad (\text{Equação 6})$$

Primeiramente, os autores analisaram a $S_w(z)$ aparente ao longo do perfil, considerando σ_w , ϕ e a constantes, por meio da equação 7, em que σ_e é a condutividade efetiva e σ_e^{sat} a condutividade efetiva na zona saturada não contaminada.

$$S_w(z) = \sqrt[n]{\sigma_e(z)/\sigma_e^{\text{sat}}} \quad (\text{Equação 7})$$

Os resultados de $S_w(z)$ calculados mostraram valores extremamente elevados (>150%) no intervalo coincidente com a zona de ocorrência de fase livre e residual (Figura 20), diferentemente do esperado se considerado o modelo de camada isolante (resistivo), em que S_w deveria diminuir devido à inserção da camada de LNAPL.

Posteriormente, analisaram a razão entre a condutividade da água do poro do meio não contaminado ($\sigma_w^{\text{uc}}(z)$) e do contaminado ($\sigma_w^{\text{c}}(z)$), por meio da equação 8, onde $\sigma_e^{\text{uc}}(z)$ é a condutividade efetiva no meio não contaminado e $\sigma_e^{\text{c}}(z)$ no meio contaminado, mantendo-se S_w , ϕ e a constantes.

$$\frac{\sigma_w^{\text{c}}(z)}{\sigma_w^{\text{uc}}(z)} = \frac{\sigma_e^{\text{c}}(z)}{\sigma_e^{\text{uc}}(z)} \quad (\text{Equação 8})$$

Por meio da análise da razão $\sigma_e^{\text{c}}(z)/\sigma_e^{\text{uc}}(z)$, é possível observar (Figura 20):

- aumento de 5,5 vezes na condutividade da água do poro na zona contaminada, quando comparado com a não contaminada (Figura 20 B);
- elevada condutividade coincidente com a zona onde ocorrem as fases livre e residual;
- que o valor máximo de condutividade ocorre no contato entre a fase livre e a residual (zona não-saturada);

- que ocorre a variabilidade vertical da condutividade dentro das diferentes zonas (fase livre, residual e dissolvida) contaminadas por LNAPL, sem alterar a granulometria.

A alta condutividade no contato fase livre/residual está associada aos produtos gerados nos processos de biodegradação, fato este observado pelo aumento da população microbiana degradadora de alcanos (ATEKWANA, Eliot *et al.*, 2004a; ATEKWANA, Estella *et al.*, 2001; CASSIDY *et al.*, 2001, WERKEMA *et al.*, 2004).

Segundo Werkema Jr *et al.*(2003), este estudo mostra que utilizando o modelo de camada isolante (resistivo) não é possível justificar o aumento da condutividade nas zonas contaminadas por LNAPL, pois vários estudos demonstram que este aumento de condutividade está relacionado diretamente com processos de biodegradação, ocorrendo preferencialmente junto à franja capilar.

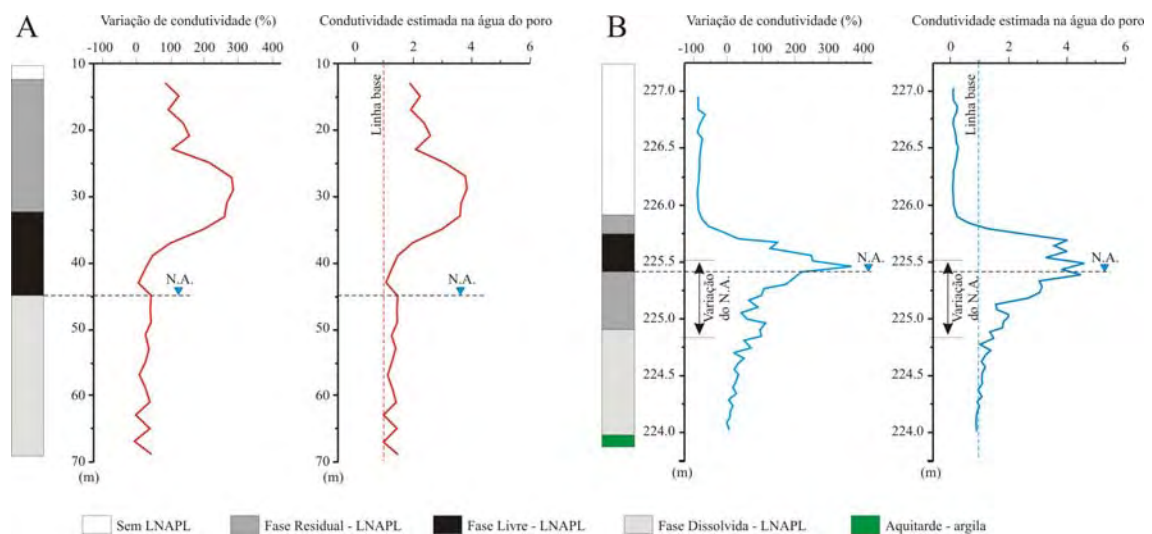


Figura 20 – Comparação entre valores de resistividade da razão $\sigma_e^c(z)/\sigma_e^{uc}(z)$ obtidos em laboratório (A) e em campo (B) (Modificado de WERKEMA JR *et al.*, 2003 e 2004).

Com base nestes estudos, as principais alterações no meio são:

- aumento da população microbiana na fase residual, localizada na zona não saturada;
- produção de biosurfactantes e biofilme na porção superior da fase livre;

- produção de ácidos orgânicos e carbônicos, provenientes da biodegradação do hidrocarboneto, ocasionando redução no pH ;
- diminuição do oxigênio dissolvido (OD) devido ao consumo do mesmo durante a biodegradação em condições aeróbicas, e aumento de CH_4 em condições anaeróbicas (metanogênese);
- aumento na concentração ou presença de Fe (II) , Mn (II) , NH_4^+ , H_2S e CH_4 , provenientes das reações de degradação dos compostos orgânicos;
- aumento dos sólidos totais dissolvidos (STD), provenientes da dissolução dos minerais pela ação dos ácidos e bactérias (Figura 21), gerando alterações na força iônica da água, na porosidade, na geometria dos poros, na permeabilidade, no fator de formação e na molhabilidade.

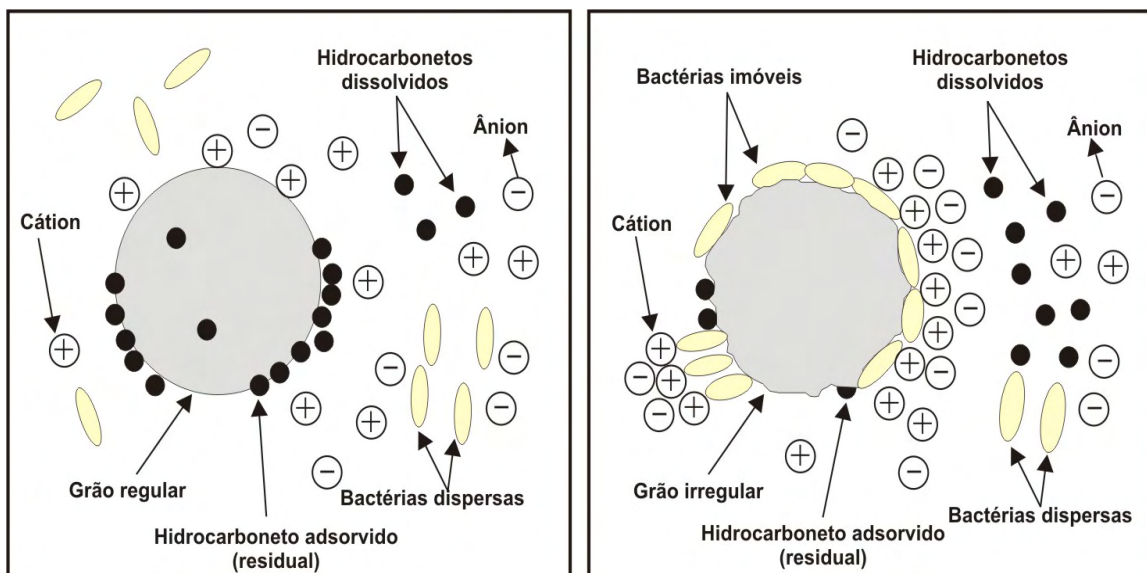


Figura 21 – Dissolução de grãos devido à biodegradação dos hidrocarbonetos (Modificada de ABDEL AAL, 2006).

Conforme pode ser observado em diversos estudos recentes, as mudanças biofísicoquímicas induzidas pela biodegradação do meio contaminado por LNAPL refletem diretamente na resposta elétrica, ocasionando a inversão do meio, de resistivo para condutivo, com o passar do tempo. No entanto, deve-se analisar qual destas mudanças terá maior representatividade na resposta geológica.

Analisando a Equação 5 e as mudanças que ocorrem no meio, pode-se considerar que o Fr e a ρ_w são as variáveis que terão maior influência sobre a variação temporal e espacial da ρ_t , tendo em vista que:

- o fator de formação (Fr) pode estar relacionado com a porosidade, a tortuosidade, a cimentação e a litologia (Tabela 4);
- a resistividade de fluido (ρ_w) diminui devido à produção dos ácidos orgânicos e carbônicos e ao aumento da alcalinidade da água;
- ao longo do tempo, a ação da biodegradação dos hidrocarbonetos diminuiria a resistividade do fluido (ρ_w) devido à geração de ácidos orgânicos e carbônicos, e o conseqüente aumento da concentração de sais orgânicos, alcalinidade e íons (Na, Ca, K, Fe, Mn) provenientes da alteração/dissolução dos grãos, cimentos e matriz.

Tabela 4 – Relações do Fator de Formação (Fr) com outras propriedades do meio (ASQUITH, 1982; RIDER, 1996).

Porosidade		$Fr = \frac{1}{\phi}$	(Equação 9)
Tortuosidade		$Fr = \frac{\sqrt{\tau}}{\phi^2}$	(Equação 10)
Cimentação		$Fr = \frac{a}{\phi^m}$	(Equação 11)
Litologia	Carbonatos	$Fr = \frac{1,0}{\phi^2}$	(Equação 12)
	Arenito Consolidado	$Fr = \frac{0,81}{\phi^2}$	(Equação 13)
	Areias Inconsolidadas	$Fr = \frac{0,62}{\phi^{2,15}}$	(Equação 14)

A Figura 22 mostra a variação temporal da resistividade do meio impactado por LNAPL, considerando a influência dos subprodutos da biodegradação. Para a análise desta variação temporal, está sendo aqui considerada a fase residual gerada pela variação do nível da água na zona não saturada e a porção superior da fase livre, onde ocorre a geração de biosurfactantes e biofilmes, como a zona que influencia diretamente na resposta geoeletrica.

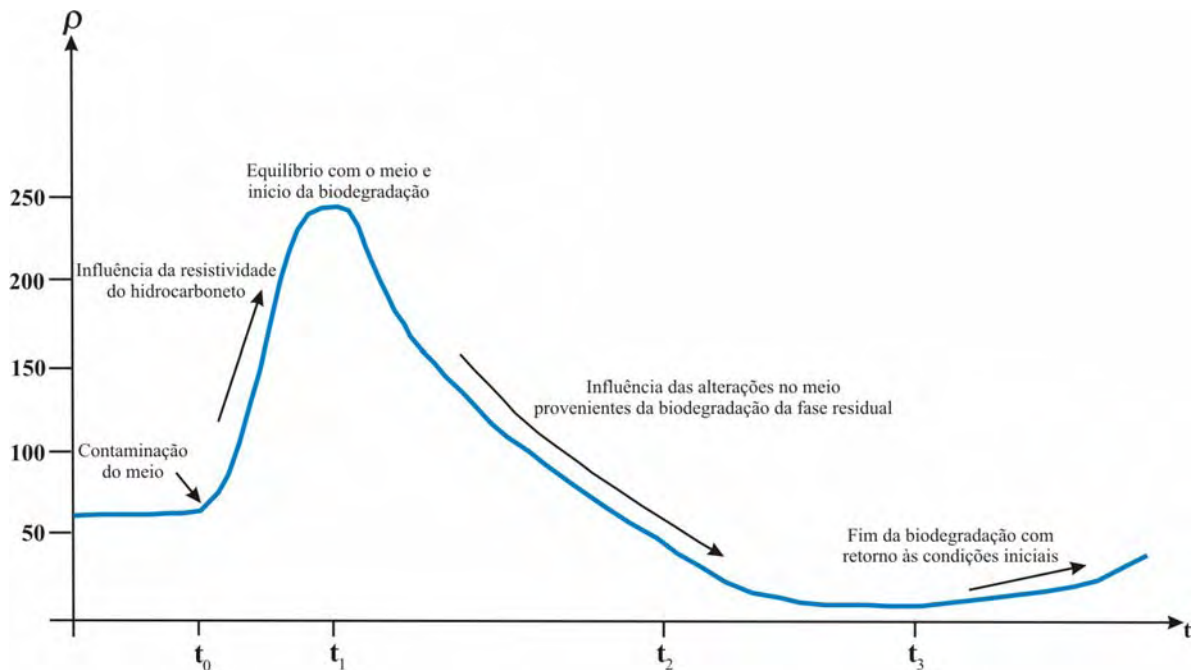


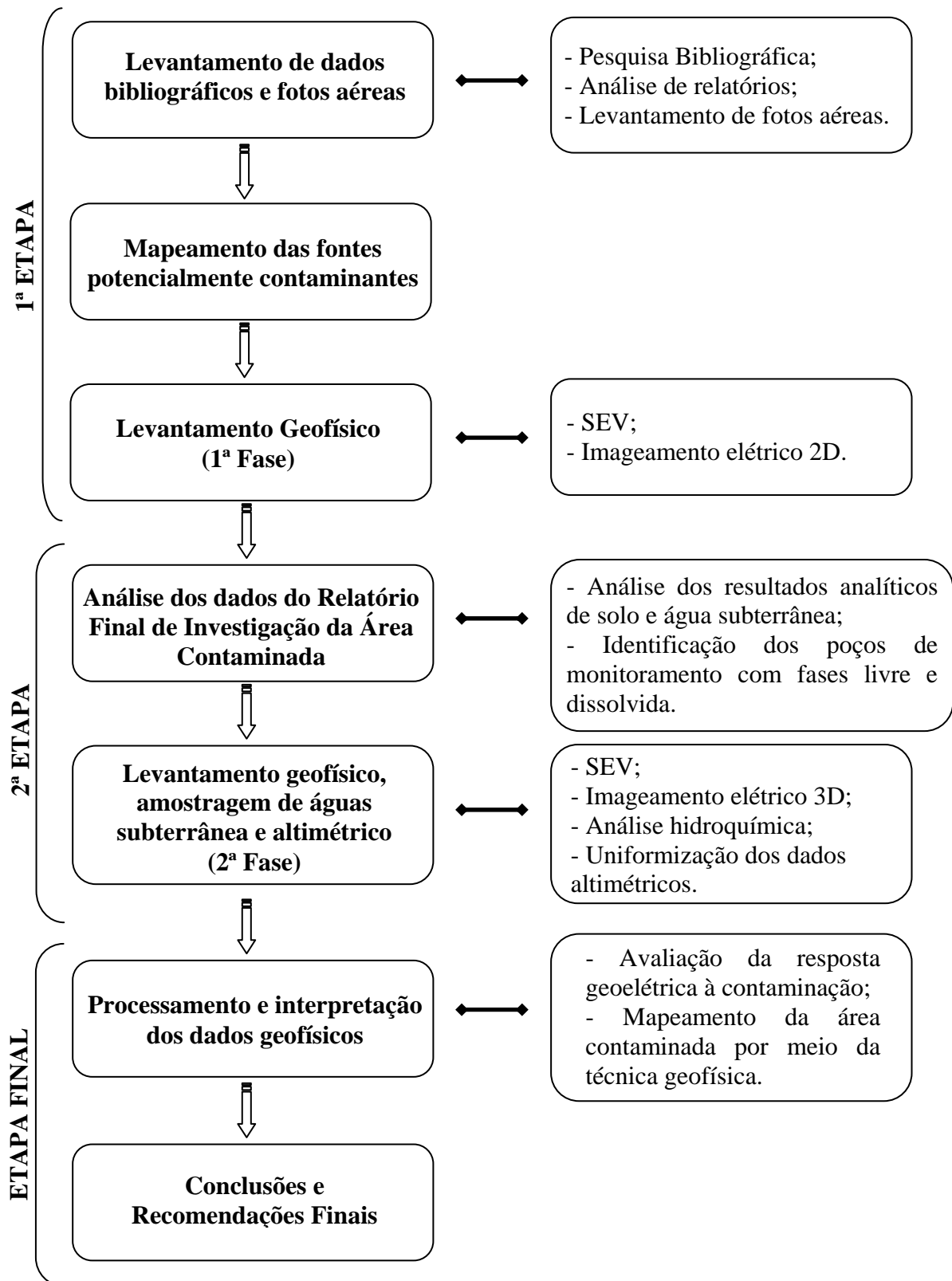
Figura 22 – Curva esquemática da variação temporal da resistividade.

Os tempos t_1 (início da biodegradação), t_2 (passagem de resistivo para condutivo) e t_3 (fim da biodegradação) podem variar de acordo com as variantes que atuam na biodegradação, conforme descrito anteriormente.

A revisão bibliográfica serviu de base para a compreensão das causas da inversão geométrica do meio, de resistivo para condutivo, assim como a sua relação direta com os processos de biodegradação.

V. TRABALHOS REALIZADOS E RESULTADOS

Os métodos utilizados nas diferentes etapas e atividades desta dissertação na área de estudo são apresentados no fluxograma abaixo:



V.1. Levantamento Histórico

Para um conhecimento do histórico da área, foi realizada análise dos relatórios existentes, das fotos aéreas do levantamento efetuado por Braun (2003), além de conversas com técnicos da unidade, para obtenção de informações que permitiram mapear as possíveis fontes de contaminação que existiram e os incidentes ocorridos.

Comparando fotos aéreas de 1972, 1977, 1987, 1994 e 2002, foi possível identificar que, no passado, existiram 5 tanques de armazenamento de xileno e benzeno, 4 vasos de nafta, 4 esferas, além das 5 existentes atualmente, uma casa de bomba e linhas de dutos subterrâneos que cortam a área (Figura 23).

Na análise dos relatórios existentes e em dados atuais da área, verificou-se que os pontos de contaminação de água subterrânea são os mesmos determinados pela BRAIN (2006). Para as amostras de solo, por sua vez, houve redução de um ponto com concentração acima dos valores de intervenção da CETESB (2005). Isto ocorreu porque utilizaram-se aqui os valores de intervenção para área industrial, enquanto a BRAIN (2006), em atendimento a exigência do órgão ambiental, utilizou valores de intervenção para área agrícola, valores estes mais restritivos do que os para área industrial.

Na tabela 5, são apresentados os 3 pontos de sondagem (SDs 01, 13 e 54) com valores superiores aos das listas de referências.

Tabela 5 – Resultados de análises químicas de solo referentes a compostos orgânicos. Valores anômalos com base nas listas de Valores Orientadores destacados em vermelho.

Pontos de sondagem	TPH	HPA	Benzeno	Tolueno	Etil benzeno	m,p-Xilenos	o-Xileno
	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)	Solo (ppm)
	5000 **	40 **	0,15 *	75 *	95 *	70 *	70 *
SD-01 (1,0m)	102	0,29	45	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01
SD-13 (0,5m)	451	45,35	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01
SD-54 (2,5m)	20872	15,7	< 0,01	< 0,01	0,09	< 0,03	< 0,01

* Valores de intervenção para áreas industriais da CETESB (2005).

** Valores de intervenção da Lista Holandesa, para solo com 25% de teor de argila e 10% de matéria orgânica (VROM, 2000).

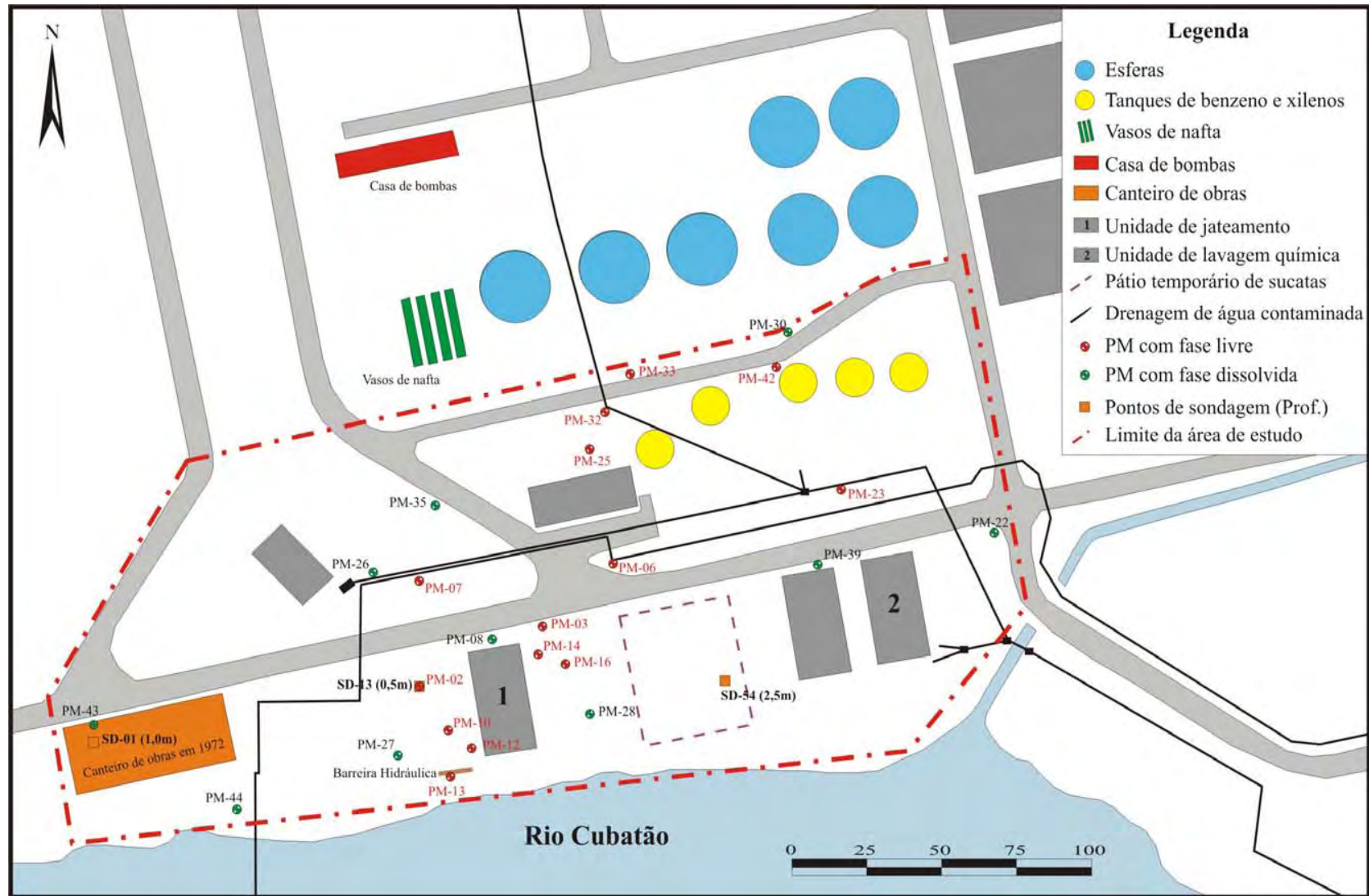


Figura 23 – Mapa de levantamento histórico das possíveis fontes de contaminação.

Como observado na Figura 23, apesar de 14 poços de monitoramento apresentarem fase livre, a quantidade de poços com presença de fase dissolvida é pequena. Isto possivelmente ocorre devido à presença de grande quantidade de matéria orgânica e da elevada taxa de biodegradação, não ocorrendo então grandes plumas.

V.2. Ensaios Geofísicos

Foram realizados levantamento geofísicos por meio das técnicas de sondagem elétrica vertical (SEV), imageamento elétrico 2D e 3D, utilizando o resistímetro Modelo Super Sting R8/IP + 28 da Marca AGI, sendo que para os imageamentos 2D e 3D utilizou-se o sistema multi-eletrodo de 8 canais, com 28 e 56 eletrodos (Figura 24).

V.2.1. Sondagem Elétrica Vertical (SEV)

Para caracterização preliminar da geologia, distribuição espacial do nível de água e a resposta geoeletrica do contaminante, foram realizadas 19 SEVs utilizando o arranjo *Schlumberger* com espaçamento máximo $AB/2$ de 100m, o que permitiu investigar uma profundidade teórica de até 50m. Deve ser lembrado que se trata de uma profundidade teórica, pois na prática, dependendo dos contrastes entre as resistividades, esta pode ser alterada.

Os pontos de execução das SEVs foram escolhidos buscando distribuí-las uniformemente pela área de estudo, respeitando os limites operacionais da técnica, questões de segurança locais e por vezes junto a poços de monitoramento.

A inversão dos dados de resistividade aparente, obtidos por meio das SEVs, foi efetuada utilizando-se o *software* ResixIP da Interpex Limited. Este programa utiliza um algoritmo que calcula a curva teórica de resistividade aparente, baseado na inversão linearizada. Este método é conhecido como método inverso, e busca encontrar um modelo que, por meio da equação teórica empregada no cálculo das resistividades, descreva da melhor forma as resistividades aparentes obtidas em campo, convergindo a curva teórica à curva de campo, até que o ajuste seja estabelecido.

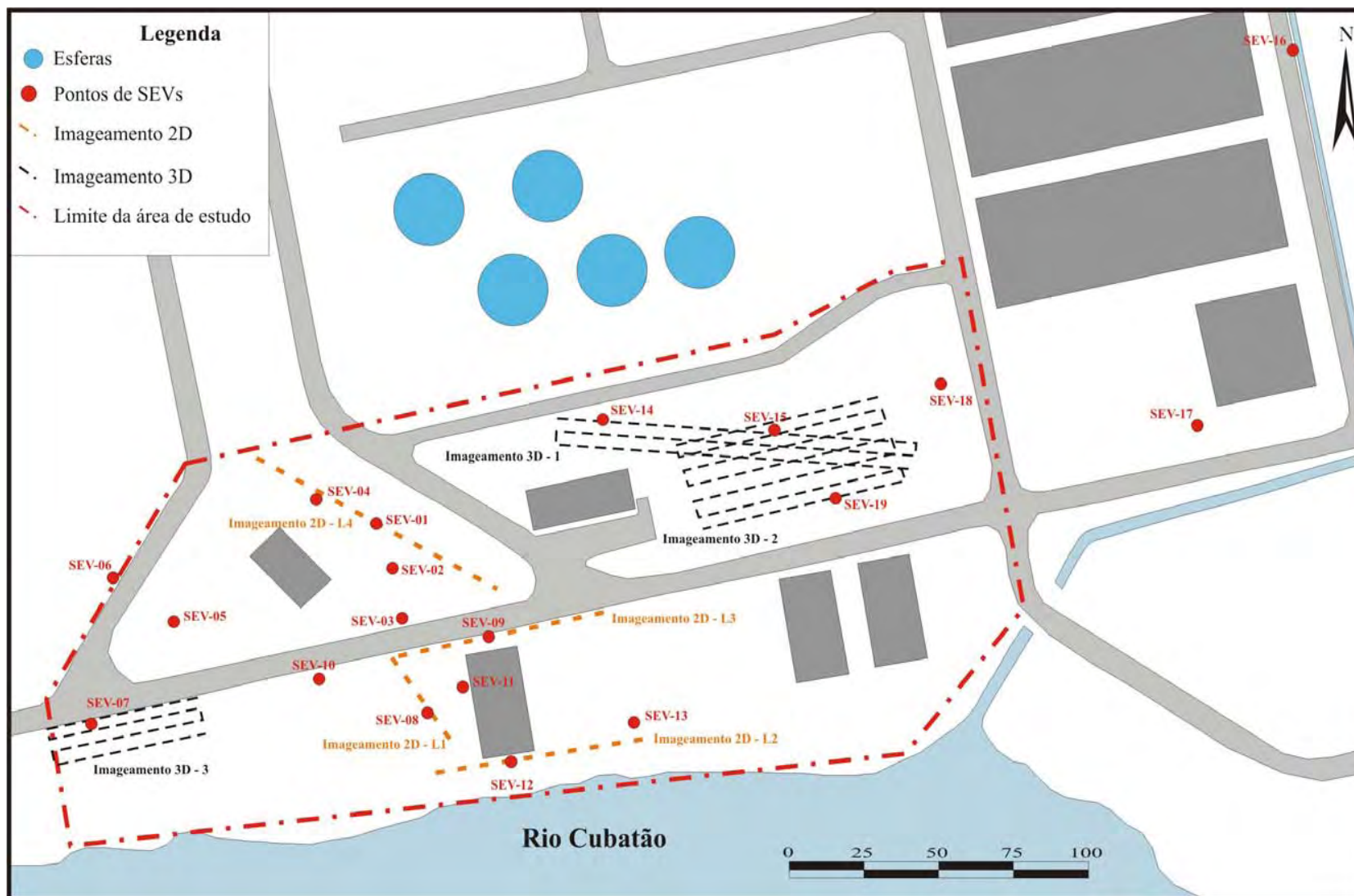


Figura 24 – Mapa de localização dos ensaios geofísicos (SEVs e imageamentos 2D e 3D).

Após a análise morfológica das curvas de campo e a inversão dos dados gerou-se um modelo geoeletrico final da área.

Inicialmente, o modelo geoeletrico obtido para a área estudada foi caracterizado em duas zonas:

- não-saturada, referindo-se à porção localizada acima do nível d'água;
- saturada, referindo-se à porção localizada abaixo do nível d'água, no qual o substrato geológico encontra-se totalmente saturado.

A identificação destas zonas foi efetuada apenas em função da saturação, não levando em consideração a litologia (tipo de rocha/sedimento), sendo caracterizadas pela determinação do nível d'água, cuja profundidade obtida determina a separação das porções não-saturada e saturada.

Para a zona não-saturada (sedimentos indiferenciados), os valores de resistividade obtidos apresentaram uma ampla gama de variação (7,30 a 399,10 ohm.m), típica de sedimentos desta zona, não sendo possível caracterizar estes materiais em termos litológicos. Entretanto, os níveis geoeletricos com resistividades menores que 20 ohm.m possivelmente refletem anomalias condutivas.

Para a zona saturada, os diferentes níveis geoeletricos obtidos foram agrupados em termos de litologia. A partir da correlação dos níveis geoeletricos com a geologia local, identificaram-se as seguintes eletrofácies:

- predominantemente argilosa;
- predominantemente argilo-arenosa;
- predominantemente areno-argilosa;
- predominantemente arenosa.

Dos modelos geoeletricos, obteve-se: níveis d'água (m); resistividades dos respectivos níveis geoeletricos interpretados (ohm.m), associadas à litologia provável do local estudado (eletrofácies); espessuras das camadas (m); profundidades e cotas do topo do estrato (m). O

Anexo 1 mostra os modelos geoeletricos das SEVs, onde as leituras em vermelho representam valores de baixa resistividade associados a contaminante, conforme observada nas SEVs localizadas junto aos PMs com presena de fase livre, devido a processos de biodegradaao nos sedimentos com produto residual, favorecidos pela variaao do NA.

A Tabela 6 apresenta o modelo geoeletrico final, alcanado pela associaao de dados de resistividade e geologia local. Esta associaao foi utilizada para minimizar ambigüidades, pois diferentes modelos geoeletricos podem gerar a mesma curva teórica.

Tabela 6 – Modelo geoeletrico final na área de estudo.

Zona	Eletrofácies	Resistividade (ohm.m)
Não Saturada	Sedimentos Indiferenciados	7,30 a 399,10
Saturada	Argilosa	$\rho \leq 20$
	Argilo-Arenosa	$21 < \rho < 40$
	Areno-Argilosa	$41 < \rho < 60$
	Arenosa	$61 < \rho < 300$

As eletrofácies apresentam faixas de variaao nos valores de resistividade consideradas típicas para a geologia local (Tabela 6). As eletrofácies “predominantemente argilosas” ou com anomalias condutivas foram definidas para valores de resistividade ≤ 20 ohm.m, de acordo com resultado da SEV-14 localizada junto ao PM-32, que acusou presena de fase livre com espessura de aproximadamente 1,5m, onde é observada uma anomalia condutiva junto à franja capilar.

Para a confecao dos mapas potenciométricos e de resistividade, os dados de SEVs foram inicialmente tratados com estatística básica, que forneceu informaao sobre a distribuao das variáveis estudadas, a variância e o desvio padrão e a forma de distribuao, que é descrita pelo coeficiente de assimetria e pelo coeficiente de variaao (Figura 25 e Tabela 7). A análise geoestatística foi efetuada com uso do programa **Isatis V.4.1.3**.

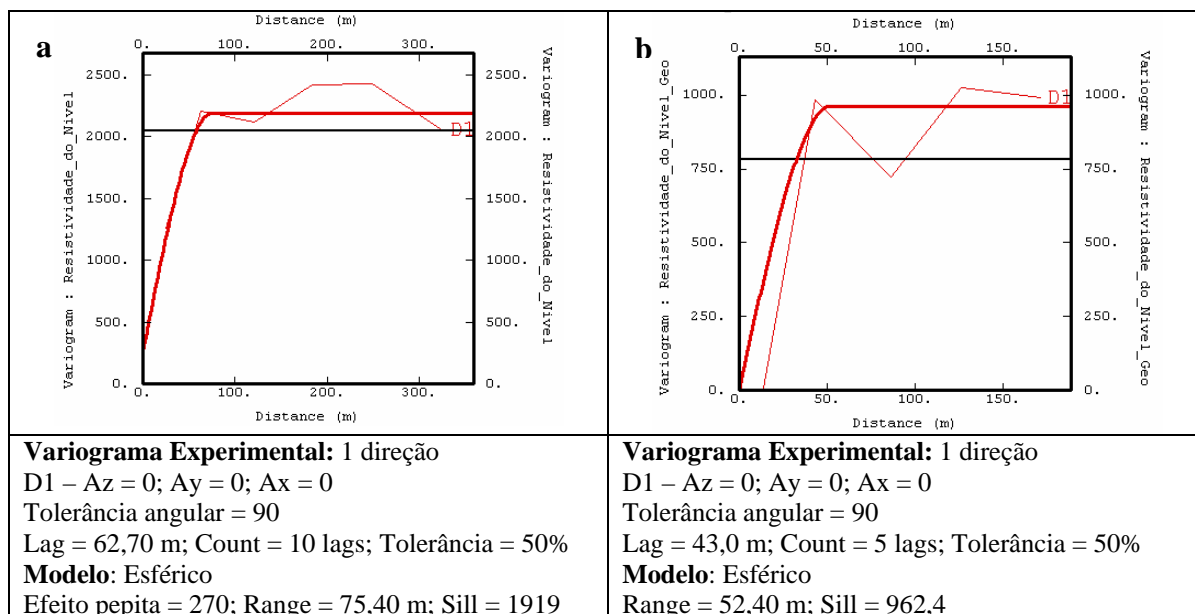


Figura 25 – Modelos variográficos utilizados para a krigagem dos dados de resistividades, sendo: a – Resistividade acima do NA e b - Resistividade no 1º nível saturado.

Por meio da análise geoestatística, observou-se que a variável “Cota do NA” correlaciona-se à variável “Coordenada Y” (0,74), dando origem a uma forte deriva externa com esta direção. Esta deriva somada à anisotropia foi importante na escolha da modelagem não-estacionária para tal variável.

Uma vez quantificada a dependência espacial das variáveis, por meio da aplicação de geoestatística exploratória, pôde-se mapear as resistividades das camadas geelétricas, cota do nível d’água e cota topográfica dentro da área de interesse, por meio da krigagem ordinária e krigagem universal/não-estacionária.

Os dados de resistividade obtidos na SEV-16 não foram utilizados nesta análise geoestatística por estarem distantes dos demais pontos, o que causaria extrapolações.

Conhecendo as altitudes de cada SEV, por meio de levantamento planialtimétrico, e a profundidade do nível d’água (NA), foi possível determinar a cota do lençol freático em cada sondagem, em relação ao nível do mar. Posteriormente, foram traçadas as isolinhas do NA, gerando o mapa potenciométrico (Figura 26). As direções preferenciais do fluxo d’água subterrâneo estão indicadas por setas.

Em termos de distribuição espacial, o nível d'água subterrâneo está situado entre 3,68 m e 5,96 m de profundidade, prevalecendo os níveis com profundidades de 4,85 m.

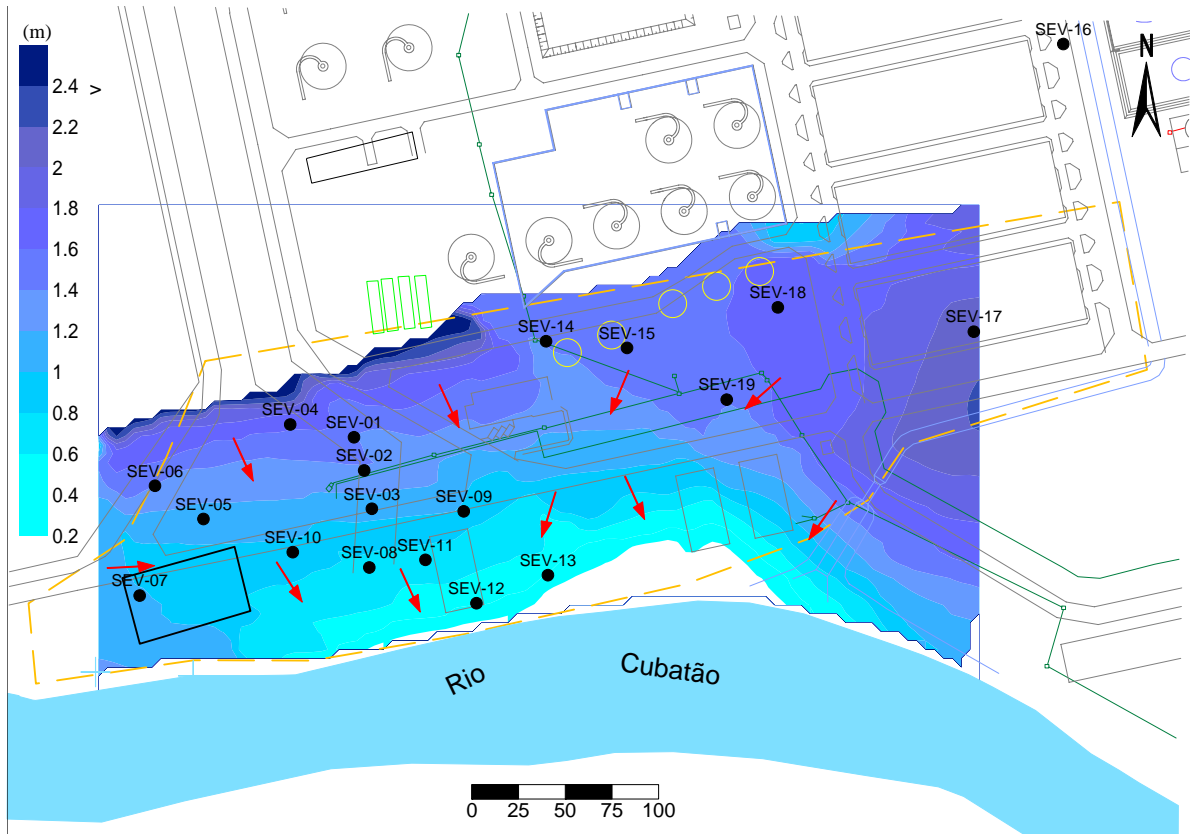


Figura 26 – Mapa potenciométrico da área com base nos dados de SEVs.

A superfície do lençol freático (NA) está situada entre as profundidades 0,29 m (SEV – 12) e 2,42 m (SEV – 04), com o fluxo das águas subterrâneas orientado a partir das cotas altas (Norte do mapa), para as cotas baixas (Sul do mapa), acompanhando aproximadamente a topografia local (Figura 27), com deflexões para Sudeste e Sudoeste.

Os baixos potenciométricos estão distribuídos na porção Sul da área, onde se encontra o Rio Cubatão (área de descarga).

Tabela 7 – Resultados estatísticos básicos das variáveis estudadas.

Variáveis	Amostras	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Variância
Cota do nível d'água –NA (m)	17	0,29	2,42	1,17	0,52	0,27
Topografia (m)	17	5,05	7,00	6,02	0,43	0,18
Resistividade acima do NA (ohm.m)	17	4,52	171,10	32,95	45,23	2045,47
Resistividade do 1º nível do saturado (ohm.m)	17	1,87	88,40	44,61	27,99	783,68

Tabela 7 - continuação

Variáveis	Coefficiente de assimetria	Coefficiente de curtose	Variante C
Cota do nível d'água –NA (m)	0,64	3,50	0,45
Topografia (m)	- 0,32	3,97	0,07
Resistividade acima do NA (ohm.m)	1,93	5,72	1,37
Resistividade do 1º nível do saturado (ohm.m)	0,25	1,69	0,63

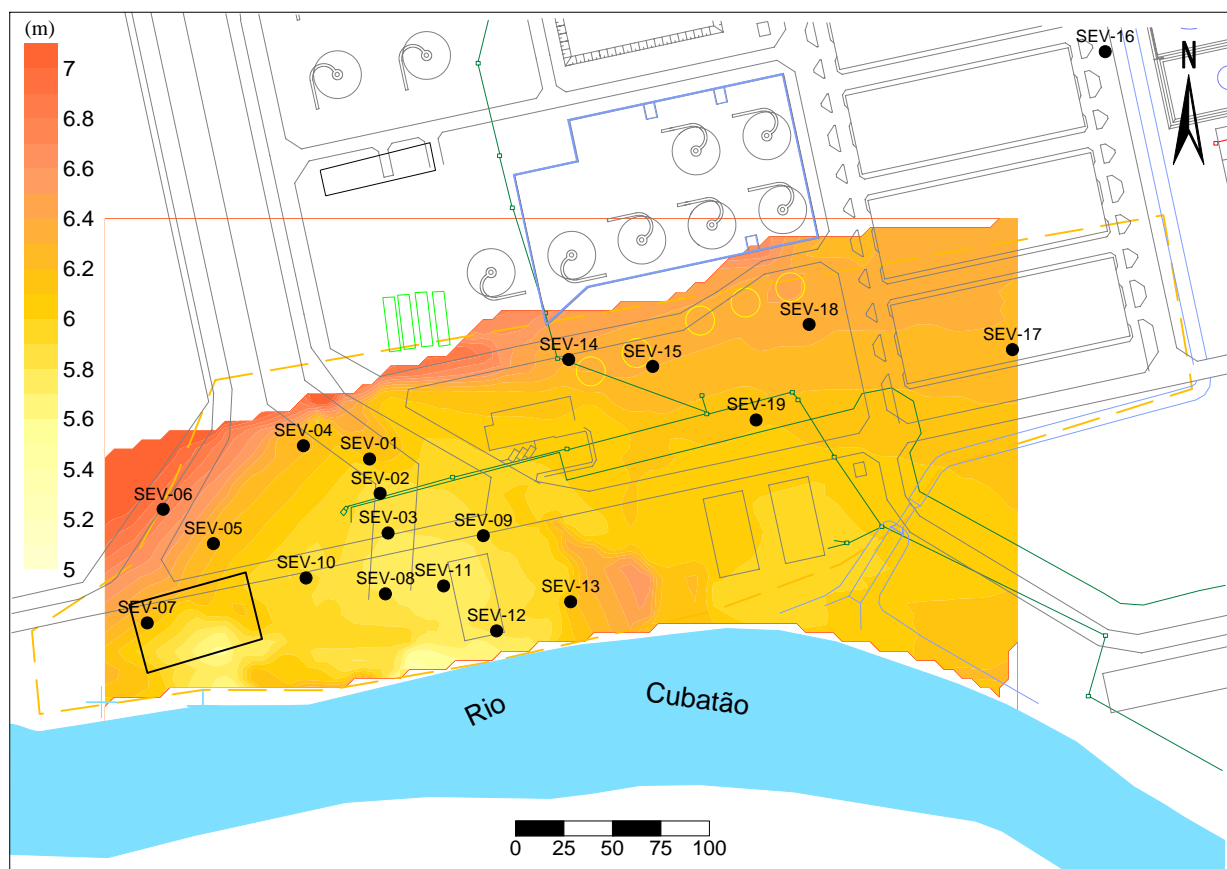


Figura 27 – Mapa topográfico da área de estudo.

V.2.1.1. Identificação de Anomalias Geelétricas

Zona Não-Saturada

Tradicionalmente, os valores de resistividade dos sedimentos não-saturados são altos e variam amplamente de um local para outro; entretanto, pequenas variações de saturação, principalmente nos níveis mais superficiais, podem resultar em valores de baixa resistividade, assim como os sedimentos impregnados por hidrocarboneto na zona não saturada sob processos de biodegradação, devido à produção de ácidos orgânicos, biofilmes e surfactantes.

Na análise morfológica de curvas de campo foram identificadas quedas nos valores de resistividade aparente, cujos valores, após a inversão, forneceram valores menores que 30 ohm.m. Esses valores foram adotados para delimitar áreas possivelmente contaminadas.

A Figura 28 corresponde ao mapa de iso-resistividade do nível logo acima do NA, no qual se observou que as anomalias condutivas (menores que 30 ohm.m) encontram-se preferencialmente em profundidades que variam de 3,41 a 5,24 m, prevalecendo profundidades com 4,00 m.

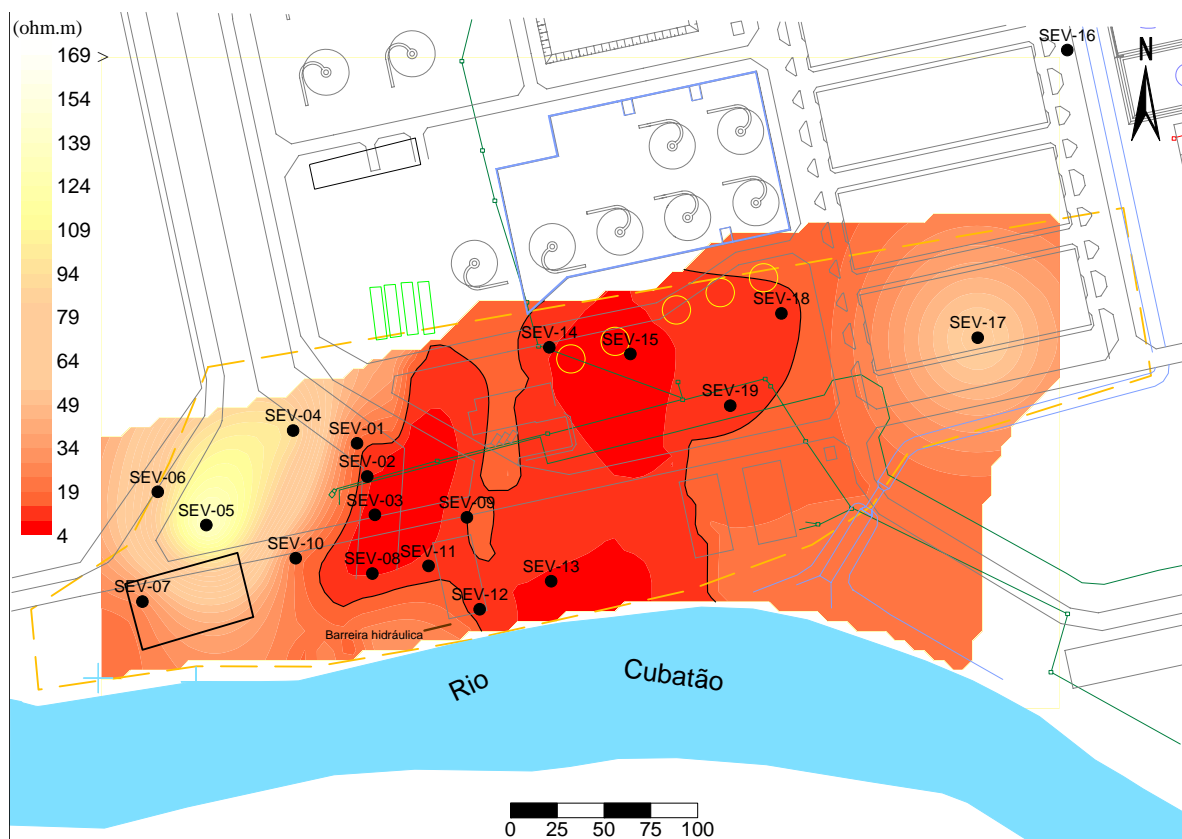


Figura 28 – Mapa de resistividade acima do NA.

Em alguns locais da área estudada foram obtidos valores de resistividade extremamente baixos (menores que 12 ohm.m). Essas anomalias podem estar relacionadas à presença de litologias argilosas, ou à possível presença de processos de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo.

Zona Saturada

O mapa de resistividade do primeiro nível geométrico saturado (Figura 29) foi traçado tomando-se o valor da resistividade do primeiro nível geométrico localizado logo abaixo do nível d'água (zona saturada). Este mapa permite visualizar as faixas com provável anomalia condutiva e/ou caracterizar as diferentes litologias localizadas logo abaixo do nível d'água.

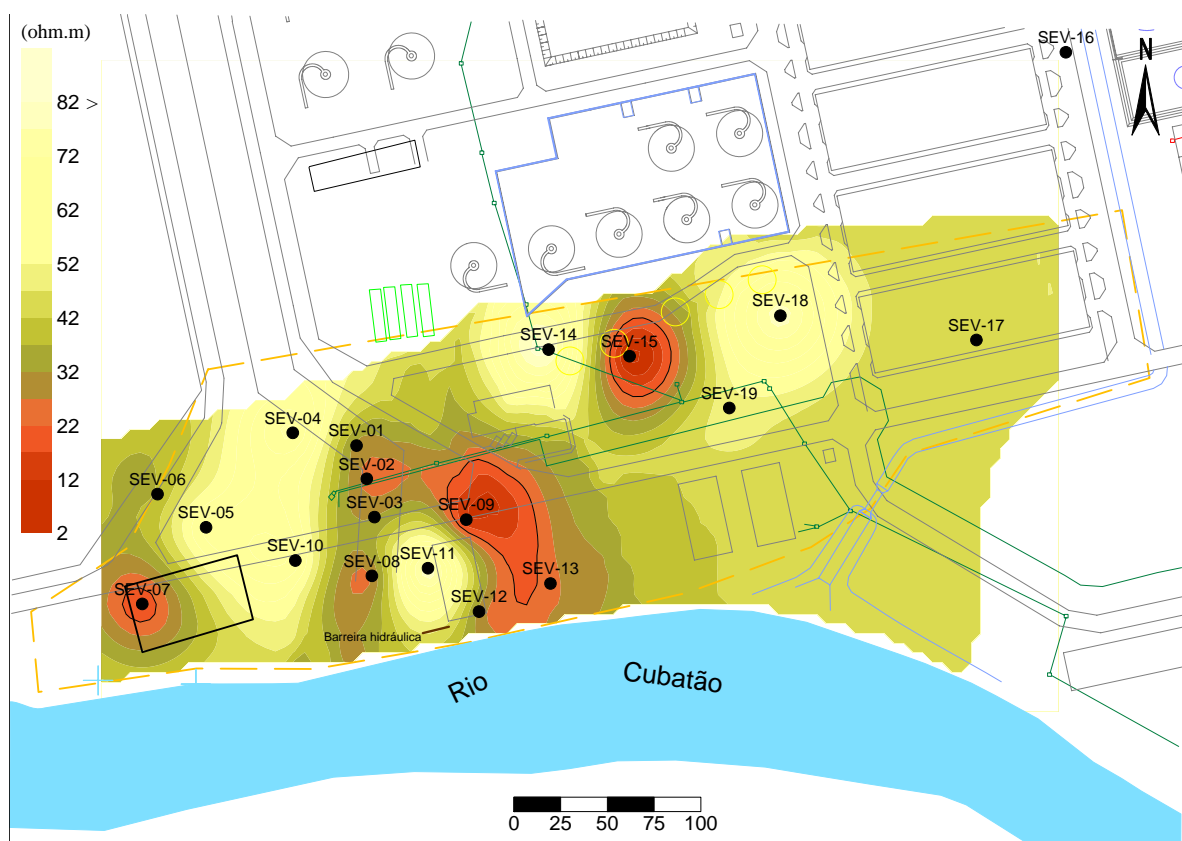


Figura 29 – Mapa de resistividade do primeiro nível saturado.

Na zona saturada, a partir da correlação dos níveis geoeletricos com a geologia local, foi possível identificar a litologia dos materiais em subsuperfície, em termos de predominância de eletrofácies arenosas e argilosas e/ou contaminadas.

As áreas com resistividades inferiores a 20 ohm.m foram classificadas como áreas com predominância de eletrofácies argilosas saturadas ou com anomalias condutivas.

Em alguns locais, entretanto, à semelhança do verificado na zona não saturada, foram encontrados níveis geoeletricos de resistividades extremamente baixas, delimitando áreas que estão identificadas na Figura 29.

Deve-se considerar ainda que, algumas anomalias condutivas na zona não-saturada não são encontradas na zona saturada. Este fato ocorre provavelmente porque o contaminante ainda não atingiu a zona saturada, ou devido à intensa biodegradação ocorrida nas porções logo acima do nível de água. Isto porque a variação do N.A. favorece a entrada de oxigênio, aumentando a taxa de biodegradação, responsável pela liberação de ácidos orgânicos que, por

consequente, formarão porções com anomalias condutivas de extensões maiores devido ao aumento da concentração de sólidos totais dissolvidos.

Observa-se, próximo à barreira hidráulica, um aumento da resistividade em relação ao seu entorno, possivelmente devido à atividade de bombeamento da fase livre realizada pela barreira, que minimiza a variação do nível d'água, reduzindo assim a presença da fase residual. Esta constatação corrobora a teoria de que os processos de biodegradação e conseqüentemente os ácidos orgânicos, biofilmes e surfactantes influenciam diretamente para a redução da resistividade.

V.2.2. Imageamentos Elétrico 2D e 3D

Para mapear as anomalias condutivas tanto na zona não saturada como na saturada (< 30 ohm.m), relacionadas ao contaminante conforme os resultados obtidos nas SEVs, foram realizados 4 imageamentos 2D, 3 imageamentos 3D. No imageamento 3D-1 as linhas foram adquiridas por meio da técnica para imageamento 2D, mas foram agrupadas utilizando o procedimento “*merged*”, possibilitando que a inversão fosse realizada no programa EarthImager 3D, utilizado para a aquisição 3D, enquanto que nos imageamentos 3D-2 e 3D-3, os dados foram adquiridos utilizando o método *roll-along*.

Foi utilizado o arranjo Dipolo-Dipolo devido a sua resolução horizontal, à cobertura dos dados e por ser esse o arranjo que mais se aproximou dos resultados obtidos pelas SEVs.

O processamento dos dados foi realizado nos programas EarthImager 2D e EarthImager 3D, produzidos pela AGI (USA).

Inicialmente foi realizada uma filtragem dos dados com o objetivo de remover as leituras anômalas de resistividade aparente da pseudoseção, levando em consideração a geologia local e as possíveis contaminações.

Após a filtragem iniciou-se o processo de inversão que utilizou soluções obtidas através das equações diferenciais, vinculadas ao método de inversão conhecido como “*smoothness constrained*” ou “inversão *Occam's*”, que tem a função de gerar um modelo suavizado a partir do ajuste dos dados de campo.

Posteriormente ao processamento, os dados geofísicos foram exportados no formato x,y,z para o programa Surfer 8, por apresentar a possibilidade de integrar com os dados obtidos pelas SEVs.

Na Tabela 8, pode-se verificar a configuração de cada imageamento, seus resultados estatísticos e a profundidade de investigação obtida após a modelagem.

Tabela 8 – Caracterização dos imageamentos 2D e 3D.

Imageamento	Nº de eletrodos	Espaçamento	Profundidade de investigação	Tamanho	RMS	Norma L2
2D-L1 (Dp-Dp)	28	1,5 m	5,9 m	40,5 m	12,90 %	1,06
2D-L1 (WN)	28	1,5 m	7,0 m	40,5 m	2,57 %	2,57
2D-L2	28	3 m	18 m	81 m	28,76 %	3,54
2D-L3	28	2,5 m	9,9 m	67,5 m	19,94 %	44,10
2D-L4	28	3 m	7,3 m	81 m	4,02 %	1,79
Pseudo 3D-1	28 (3 linhas)	4 x 4 m	26,6 m	18662,4 m ³	5 %	
3D-2	14 (7 linhas)	5 x 5 m	13,3 m	30352,4 m ³	11,3 %	
3D-3	14 (4 linhas)	3 x 3 m	8 m	2809,8 m ³	13 %	

O imageamento 3D-1 obteve uma maior profundidade de investigação em relação aos demais imageamentos 3D, devido à quantidade de eletrodos por linhas e ao comprimento de sua linha (108 m).

A diferença entre o espaçamento dos eletrodos nos imageamentos ocorreu devido limitações físicas presentes na área, tais como edificações e pavimentos, e para mapear profundidades que atingissem os alvos de interesse desta pesquisa, principalmente o NA e as possíveis anomalias de resistividade.

O imageamento 3D-3 foi localizado de forma a mapear tridimensionalmente a anomalia condutiva (15, 50 ohm.m) encontrada no primeiro nível saturado da SEV-07 (Figura 24).

A interpretação dos imageamentos 2D e 3D baseou-se nos resultados obtidos nas SEVs. Sendo assim, considerou-se como anomalia associada à contaminação ou à presença de

sedimentos argilosos, na zona saturada, resistividades menores ou iguais que 20 ohm.m e, na zona não saturada, resistividades menores ou iguais a 30 ohm.m.

V.2.2.1. Interpretação dos Imageamentos

Imageamentos 2D

Na Figura 30, foram identificados 3 focos de anomalias condutivas. A anomalia 1 encontra-se entre 1,5 a 4,5m. de profundidade e a anomalia 2 a 1,5 m. Essas anomalias possivelmente estão associadas a biodegradação da fase residual da contaminação por hidrocarboneto, tendo em vista à presença de fase livre nos poços de monitoramento PM-02 e PM-10 (Figura 23), que estão localizados próximos à linha de imageamento 2D-L1 (Figura 24). A anomalia 3, por sua vez, ocorre próximo da superfície, possivelmente devido a alguma contaminação pontual.

Os valores de resistividade entre 20 e 100 ohm.m, localizados na zona não saturada, podem ter sofrido influência da barreira hidráulica presente junto à porção SE deste imageamento, já que também é observado nos mapas de resistividade acima do NA e do primeiro nível saturado (Figuras 28 e 29), respectivamente.

A SEV-08 apresentou anomalia condutiva (9,75 ohm.m) com espessura de aproximadamente de 0,50 m, no nível logo acima do NA. O fato desta anomalia não estar bem definida no imageamento 2D-L1, deve-se à maior precisão vertical da SEV, em profundidade, no mapeamento de camadas com pequenas espessuras e distribuídas pontualmente.

De acordo com os valores de resistividade obtidos no imageamento 2D-L1, a área é representada basicamente por eletrofácies arenosas, compreendendo resistividade entre 100 e 200 ohm.m, e areno-argilosa, compreendendo resistividades entre 50 e 99 ohm.m

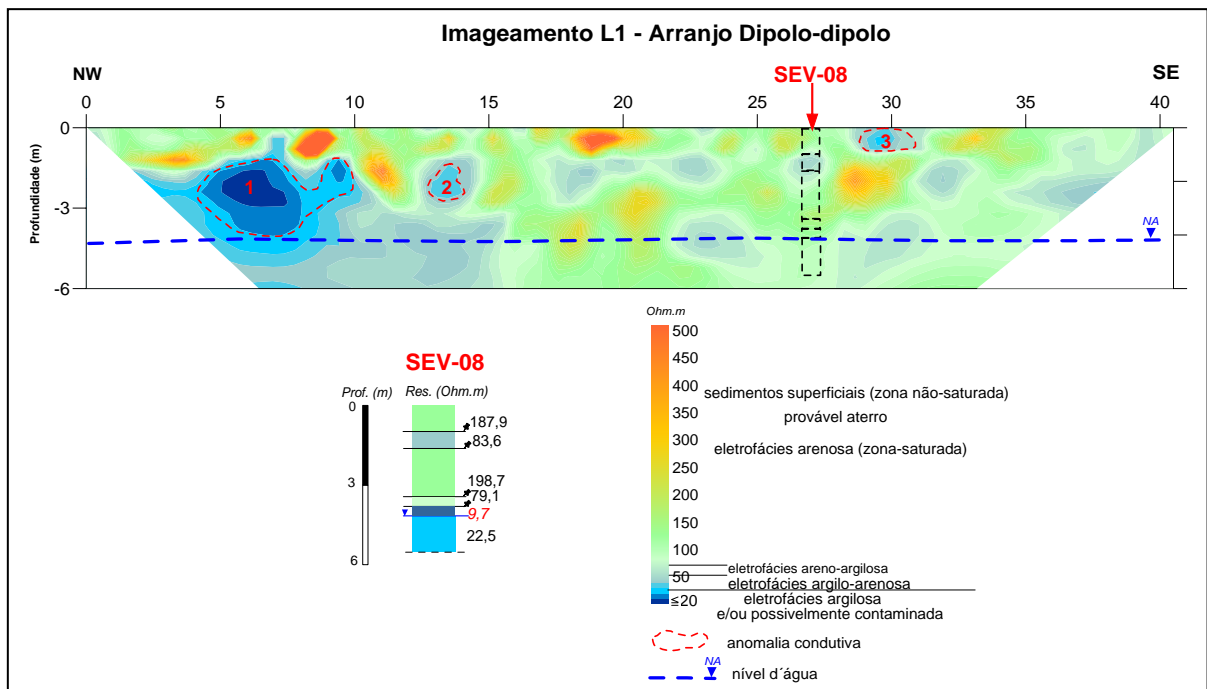


Figura 30 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L1.

No imageamento 2D-L2 (Figura 32), foram observados 5 focos com anomalias condutivas próximas ao NA, mais precisamente entre 1,5 e 5 m de profundidade, assim como já havia sido observada na SEV-12 (8 ohm.m), na profundidade de 4,22 m.

A anomalia 4, localizada na porção W do imageamento 2D-L2, é provavelmente resultante da biodegradação da fase residual, gerada pela migração de hidrocarbonetos de petróleo em fase livre, observada nos poços de monitoramento PM-02, 10 e 12; assim também as anomalias 6 e 7 devem estar relacionadas com a fase livre observada nos PM-02, 10 e 12.

A anomalia 8, localizada próxima da superfície, possivelmente deve-se a alguma contaminação pontual.

Os altos valores de resistividade observados na Figura 31 são representados pelas eletrofácies arenosas e/ou aterro na zona não saturada e arenosa na zona saturada. Os valores entre 50 e 100 ohm.m podem estar relacionados à redução da resistividade original da área, por influência dos produtos da biodegradação dos hidrocarbonetos, assim como à intercalação de níveis argilo-arenosos e arenosos.

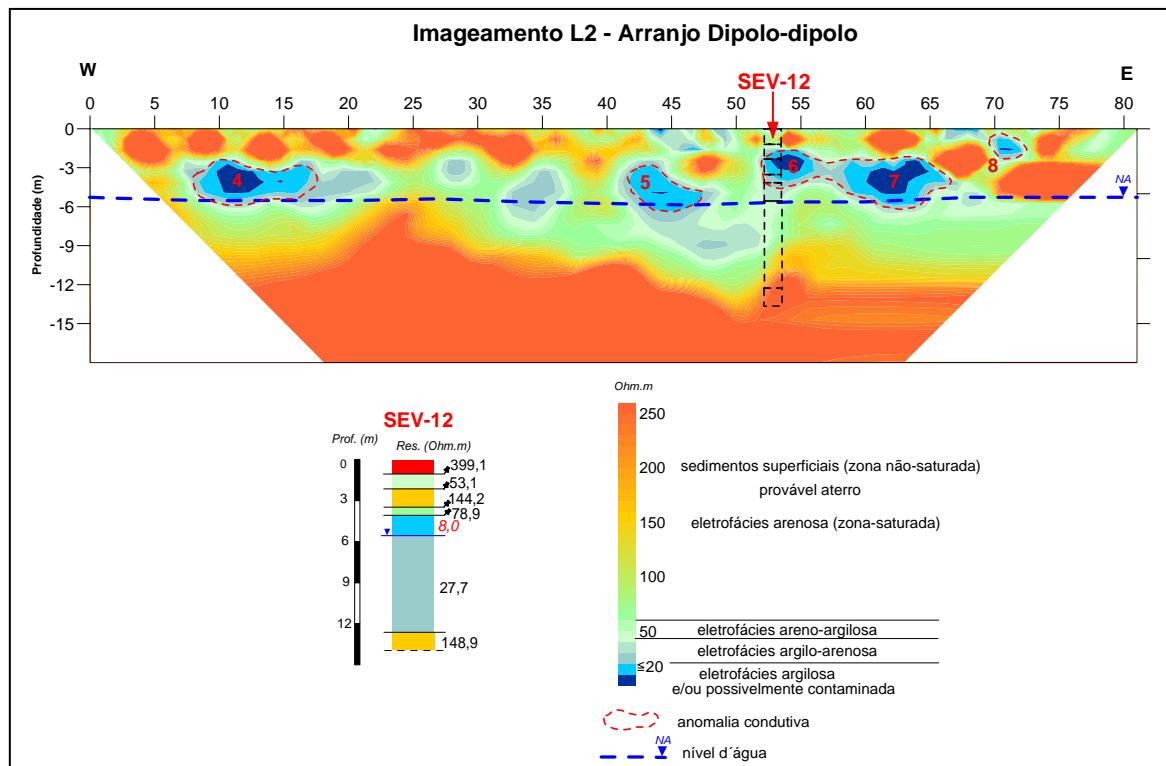


Figura 31 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L2.

Na Figura 32, observam-se 6 focos com anomalias condutivas situadas entre 1 e 7 m de profundidade, exceto a anomalia 14, que ocorre junto à superfície.

As anomalias 9 e 10 podem ser geradas pela biodegradação da fase residual ocasionada pela fase livre observada no PM-06, enquanto que as anomalias 11, 12 e 13 estariam associadas à fase livre presente nos PM-03, 14 e 16.

Na SEV-09, foram observadas anomalias condutivas entre 15,40 e 8,30 ohm.m na zona não saturada, coincidentemente com a anomalia 13; porém, esta se prolonga para a zona saturada, possivelmente devido à variação do NA.

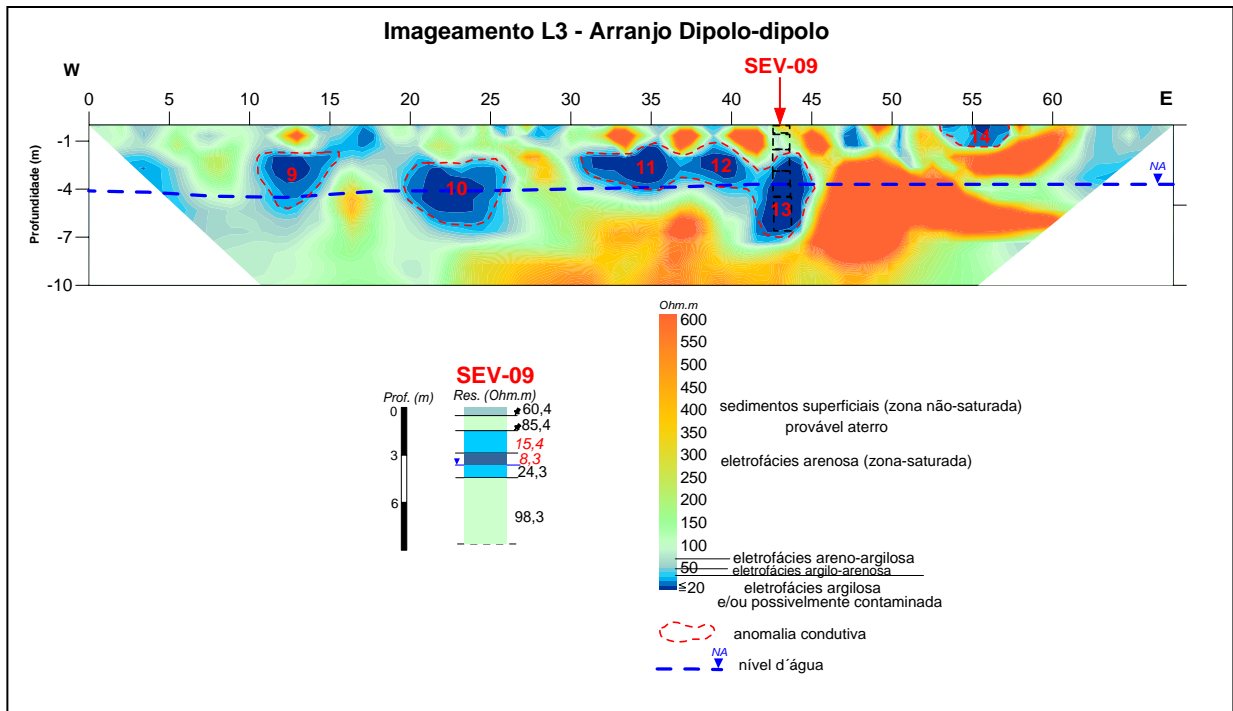


Figura 32 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L3.

No imageamento 2D-L4 (Figura 33), foram identificados 7 focos com anomalias condutivas, já identificadas na SEV-01 (7,3 ohm.m) e na SEV-02 (8,0 ohm.m), nas profundidades de 4,30 e 3,41 m, respectivamente.

As anomalias 15, 16, 17 e 18 provavelmente representam a resposta elétrica da biodegradação da fase residual da pluma de contaminação gerada pela fase livre observada no PM-07, e com fase dissolvida nos PMs-26 e 35, (Figura 23).

As anomalias 19, 20 e 21 podem estar associadas à fase residual da pluma de contaminação oriunda da migração da mesma, já que se observa presença de fase livre nos PMs 03, 14 e 16, e fase dissolvida no PM-08.

Os valores de resistividade entre 50 e 300 ohm.m, obtidos no imageamento 2D-L3, representam as fácies arenosas na zona não saturada, enquanto os demais valores correspondem às fácies areno-argilosas e argilo-arenosas na zona saturada; os valores < 30 ohm.m, porém, são aqui considerados como anômalos e associados a áreas onde esteja ocorrendo processos de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo.

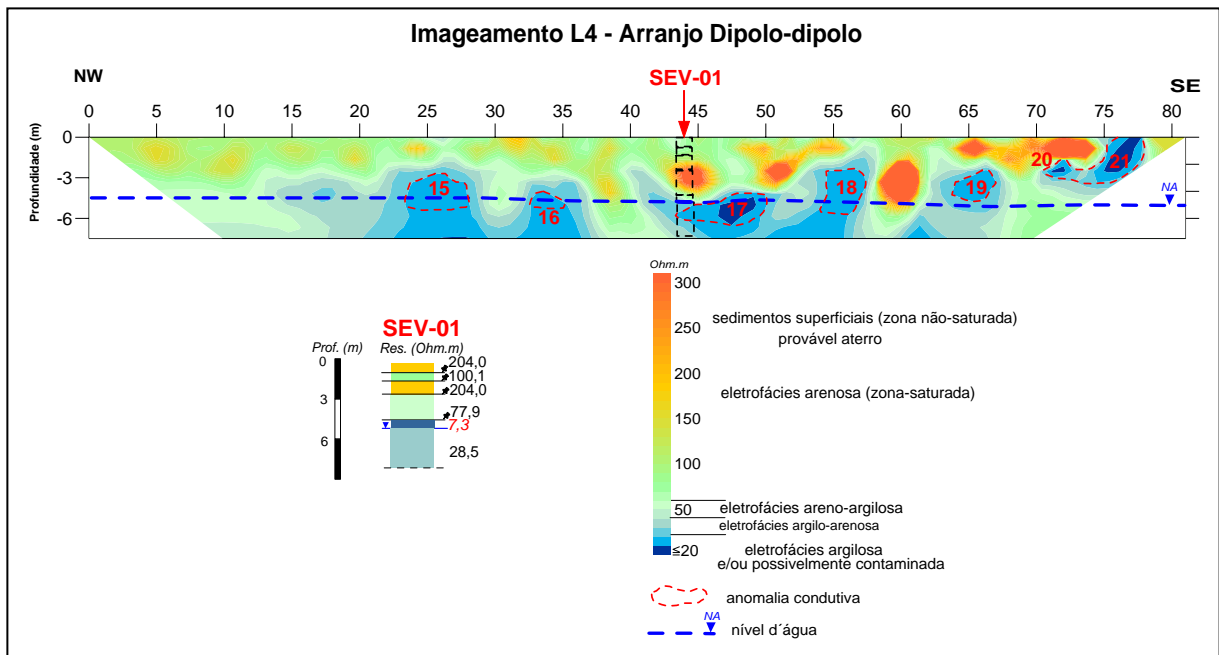


Figura 33 – Interpretação da pseudo-seção de imageamento 2D – L4.

As 21 anomalias identificadas por meio das pseudo-seções de imageamentos 2D, sugerem que na área ocorrem plumas de contaminação que possivelmente encontram-se separadas por características litológicas do meio ou por diferentes fontes, pois não foi possível delimitar uma única pluma.

Imageamento 3D-1

O imageamento 3D-1 foi realizado visando mapear as anomalias condutivas, geradas a partir da biodegradação das fases residuais de hidrocarbonetos encontrados como fase livre nos PMS-25, 32 e 33.

Na Figura 34a, pode-se observar o bloco do pseudo-imageamento 3D-1, gerado pela integração de 3 linhas de imageamento 2D, e que possui um volume total de 18662,4 m³.

Os valores de resistividade demonstram uma área onde predominam as eletrofácies areno-argilosa e arenosa.

De acordo com a SEV-14, localizada junto ao PM-32, que na época apresentava 2,47 m de espessura de fase livre, foi identificada anomalia condutiva de 9,40 ohm.m na profundidade de 2,46 m, na zona não saturada.

Na Figura 34b, é visualizada a anomalia condutiva (menor ou igual 30 ohm.m) por meio de *slices* orientado pela profundidade do NA (eixo y) e o eixo principal da anomalia (eixo x). Esta anomalia corresponde à fase residual gerada pela migração da fase livre, observada nos poços de monitoramento acima mencionados, e pela variação do nível d'água que lixivia os produtos da biodegradação da zona não saturada para a água subterrânea (quando este é elevado), aumentando a área de ocorrência da fase residual e, conseqüentemente, a biodegradação durante o rebaixamento do NA. A biodegradação é assim favorecida devido à maior concentração de oxigênio na zona não saturada.

O volume total das 3 anomalias condutivas, obtido por meio do pseudo-imageamento 3D-1, foi de 1721,6,4 m³ (Figura 34c).

Na Figura 35, pode-se observar os mapas de resistividade nas profundidades de 1 a 21 m, dispostos a cada 1 m, assim como as anomalias 22, 23 e 24. Os valores anômalos, relacionados possivelmente à contaminação, podem ser observados a partir de 4 m até 6m; porém, a 4 m é que ocorrem os maiores valores de condutividade, ou seja, próximo ao NA.

De acordo com os mapas de resistividade, as eletrofácies arenosas predominam em profundidade.

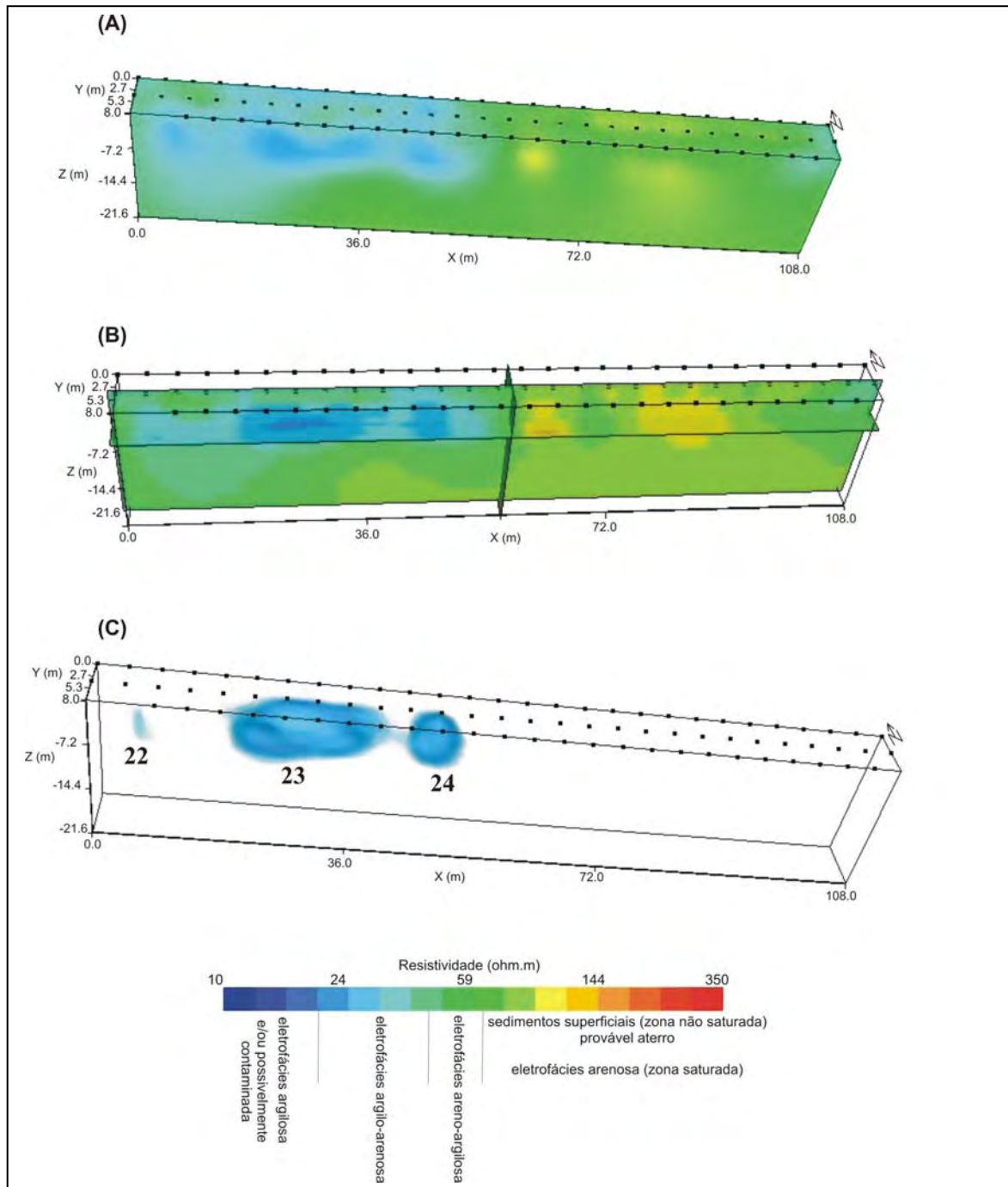


Figura 34 – Resultados do imageamento 3D-1: A. Bloco do imageamento 3D-1; B. *slices* vertical e horizontal; C. anomalias condutivas.

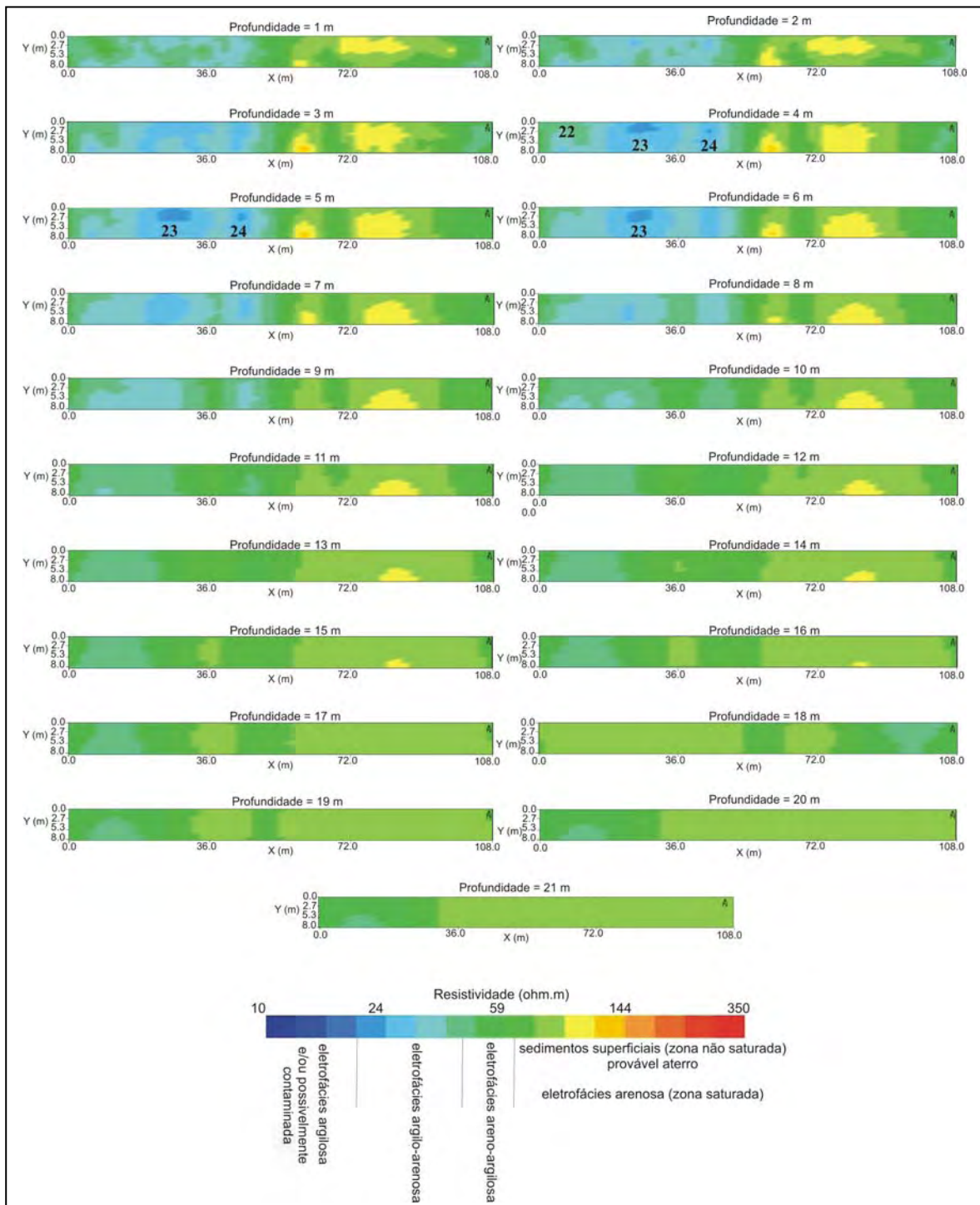


Figura 35 – Mapas de resistividades em profundidade do imageamento 3D-1.

Imageamento 3D-2

A área onde foi realizado o imageamento 3D-2 foi selecionada devido à existência de tanques de benzeno e xilenos na década de 90 e à presença de fase livre nos PM-23 e 42, visando a identificação de possíveis anomalias condutivas. Na Figura 36a, pode-se observar o bloco do imageamento 3D-2, que possui um volume total de 30352,4 m³.

Os altos valores de resistividade (> 200 ohm.m) presentes nas eletrofácies arenosas, observados nas Figuras 36a e 36b, são caracterizados por aterro com presença de blocos ou restos de construções, como fundações que existiam na área, enquanto que os valores menores ou iguais a 30 ohm.m são associados a porções sob intensa biodegradação, logo, contaminada.

A Figura 36b mostra *slices* orientados pela profundidade do NA (eixo y) e pelas principais anomalias condutivas (eixo x) presentes na área. Com a interseção entre os planos x e y pode-se visualizar as anomalias condutivas (menores ou iguais a 30 ohm.m), assim como a migração do contaminantes e seus produtos da zona não saturada para a saturada. Isto é observado analisando-se as anomalias 25 e 30, nas Figuras 36b e c.

As anomalias condutivas presentes na área ficam mais evidenciadas na Figura 37c, onde se pode visualizar espacialmente a distribuição das mesmas, que ocorrem de forma disseminada na área, não apresentando continuidade lateral. O volume total das anomalias condutivas é de 1365,3 m³.

Na Figura 37, por meio de mapas de resistividade de 1 em 1 m, desde 1 até 13 m de profundidade, pode-se observar a variação da camada de aterro possivelmente com presença de blocos, devido aos valores mais elevados de resistividade. Esta camada ocorre basicamente em toda a área nos primeiros 3 m de profundidade.

Na zona saturada, principalmente a partir de 7 m de profundidade, predominam os valores de resistividade característicos da eletrofácies arenosa; porém, até 8 m ainda é possível observar valores referentes à eletrofácies areno-argilosa, mas que podem refletir a influência de STD oriundo da biodegradação dos hidrocarbonetos detectados por meio das anomalias condutivas.

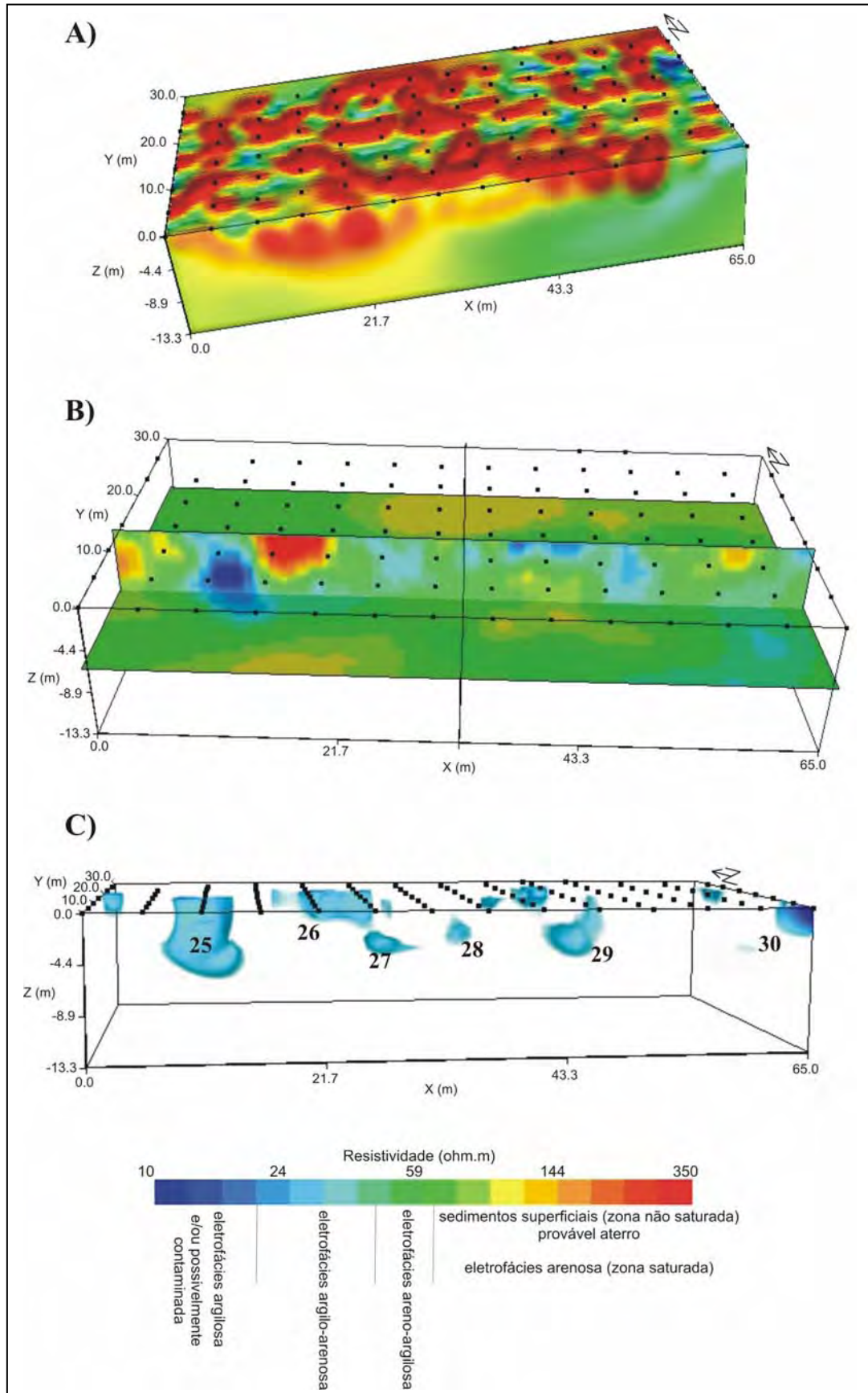


Figura 36 – Resultados do imageamento 3D-2, onde: A. Bloco do imageamento 3D-2; B. slices vertical e horizontal; C. anomalias condutivas.

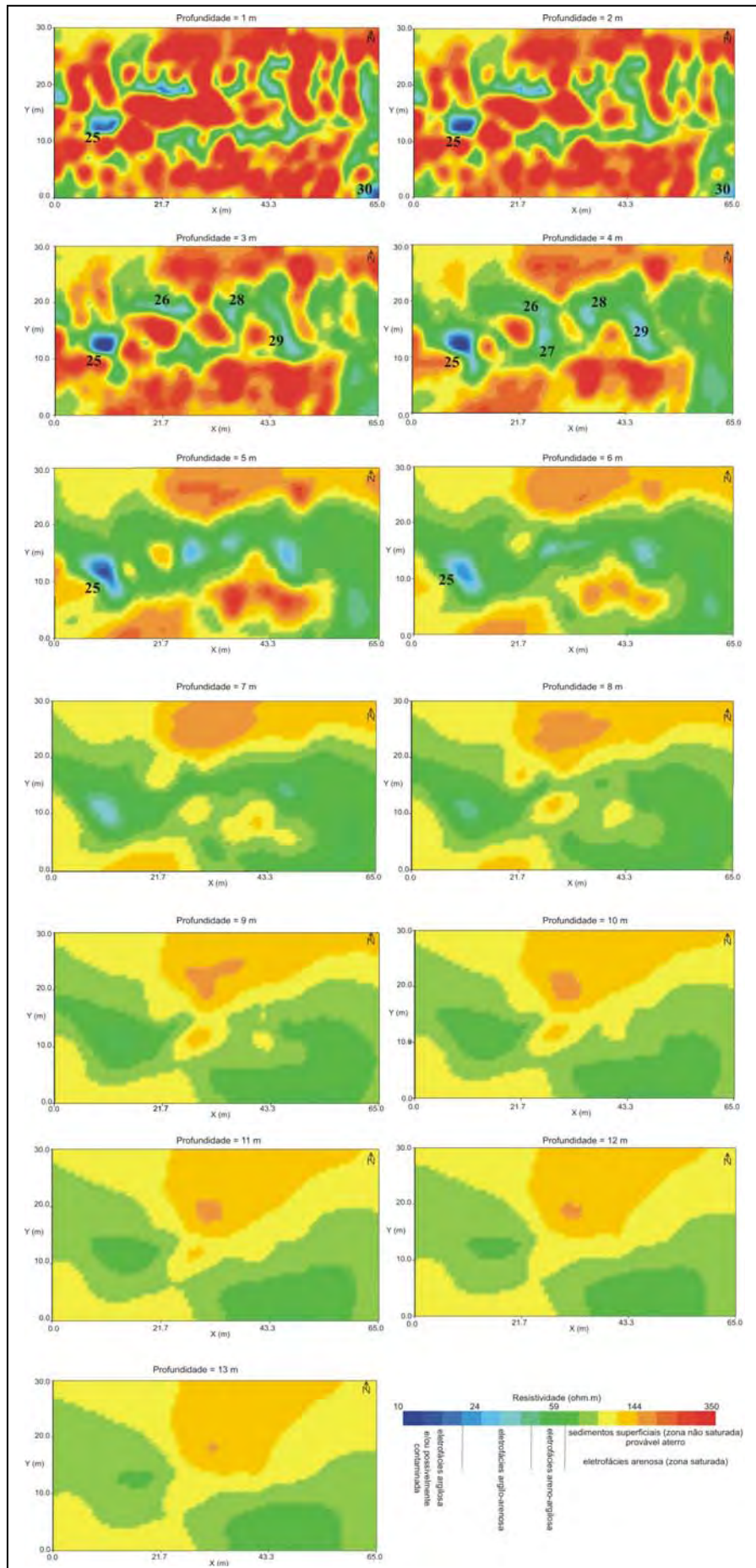


Figura 37 – Mapas de resistividades em profundidade do imageamento 3D-2.

Analisando a ocorrência das principais anomalias, pode-se dizer que a anomalia 25 ocorre desde 1m até 6m de profundidade; a 26 de 1 a 4 m; a 27 e a 28 ocorrem de forma mais pontual, a 4m; a 29 ocorre desde a superfície até 4m, porém, mais representativamente de 3 a 4 m; e a 30 ocorre de 1 a 2 m, diminuindo com a profundidade, como se observa na Figura 37.

Imageamento 3D-3

A área onde foi realizado o imageamento 3D-3 foi selecionada por ter sofrido menos alterações antrópicas e por não apresentar dutos cortando a mesma. Apesar de ter sido identificada fase dissolvida no PM-43, na SEV-07, localizada junto a esse poço, não foi observada nenhuma alteração na zona não saturada (Anexo 1), mas somente na zona saturada, aqui considerada como não contaminada. Na Figura 38a, pode-se observar o bloco do imageamento 3D-3, que possui um volume total de 2809,8 m³.

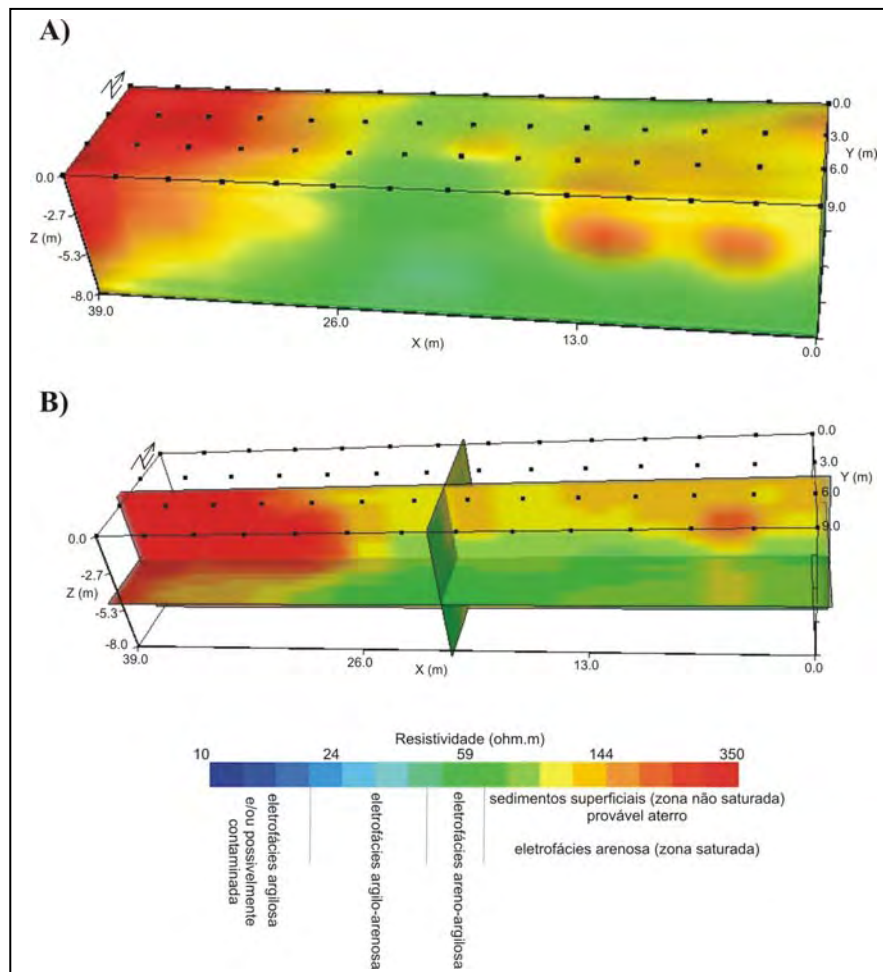


Figura 38 – Resultados do imageamento 3D-3, onde: A. Bloco do imageamento 3D-2 e B. *slices* vertical e horizontal.

Como no pseudo-imageamento 3D-1 e no imageamento 3D-2, também foram aqui realizados *slices* orientados pela profundidade do NA (eixo y); entretanto, como não foi observada nenhuma anomalia condutiva, o eixo x foi locado no centro longitudinal do imageamento (Figura 39b).

Na Figura 39, pode-se observar o predomínio da eletrofácies arenosas nos mapas de resistividade construídos a cada metro desde 1 a 8 m de profundidade. Os valores mais elevados de resistividade situam na porção W do imageamento, entre a posição 26 e 39 m (eixo x). Entretanto, na porção E predomina a eletrofácies areno-argilosa.

Em nenhuma profundidade se observam valores que possam ser indicativos de presença de contaminantes na área.

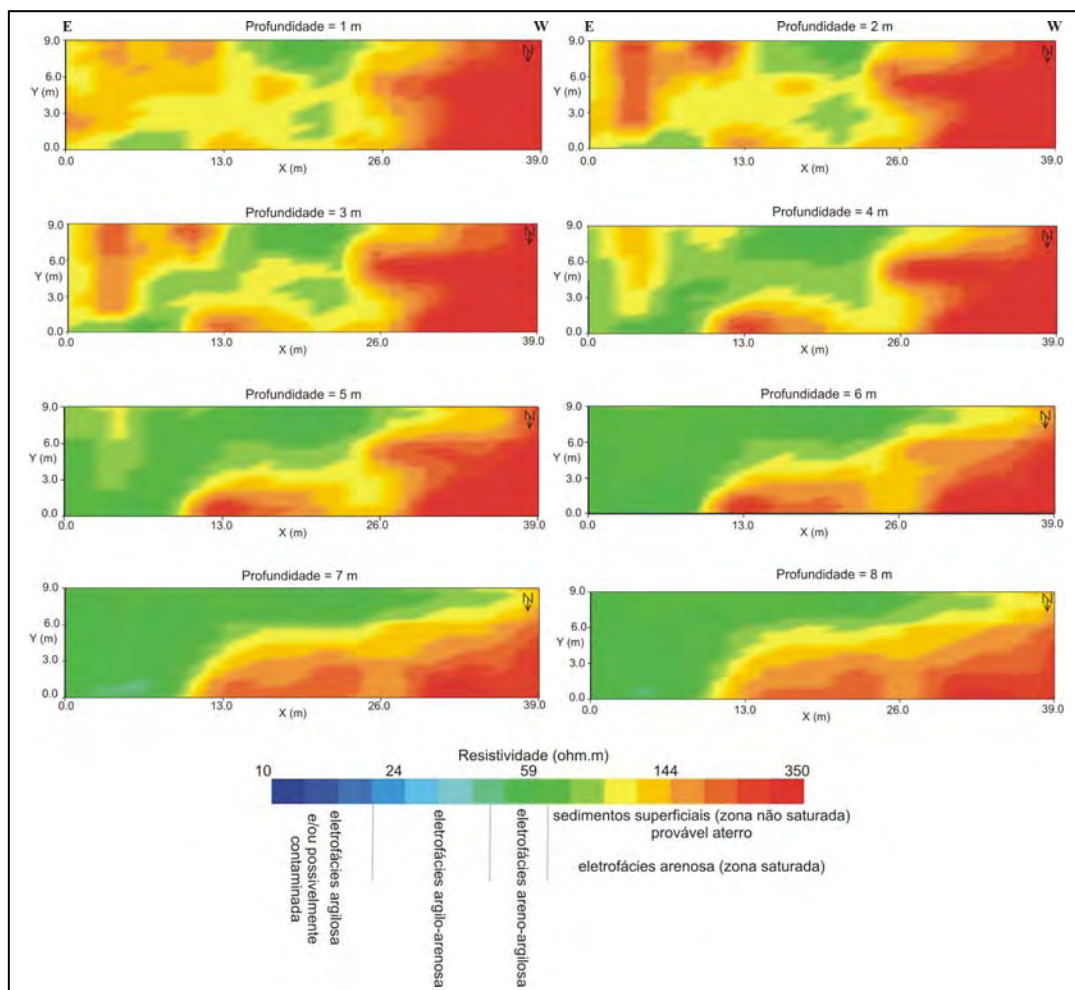


Figura 39 – Mapas de resistividades em profundidade do imageamento 3D-3.

Integrando as anomalias condutivas (menores ou iguais a 30 ohm.m), interpretadas por meio dos imageamentos 2D e 3D, com os resultados das SEVs (Figura 40), verifica-se boa correlação principalmente com a área anômala, logo acima do nível saturado, mostrando assim que os parâmetros obtidos com base na geoestatística para a interpolação dos dados de SEVs foi aplicado com êxito.

Esta correlação está de acordo com o modelo descrito por Sauck (2000), mostrando que as anomalias condutivas estão associadas à biodegradação dos hidrocarbonetos na zona não saturada, e que também ocorrem, com menor intensidade, na zona saturada.

V.3. Resultados Hidroquímicos

Para a caracterização hidroquímica da água subterrânea, na área de estudo, foi realizada a amostragem de 12 poços de monitoramento, dos quais 3 apresentaram fase livre (PMs – 10, 13 e 23), 4 com fase dissolvida (PMs 8, 24, 30 e 43), 3 com traços de contaminação (PMs 17, 20 e 31) e 2 brancos (PMs 01 e 40). O PM-01, apesar de não apresentar indícios de contaminação, não deve ser considerado como branco, pois o mesmo está localizado próximo à área contaminada.

A amostragem foi realizada utilizando *bailers* descartáveis, sendo analisados os seguintes parâmetros: Al, Ba, Ca²⁺, Cd, Cl⁻, Co, Cr, Cu, F⁻, Fe²⁺, HCO₃⁻, K⁺, Mg²⁺, Mn, Na⁺, NH₄⁺, Ni, P, Pb, Si, SO₄²⁻, Sr e Zn, além de temperatura, pH e condutividade. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

A determinação dos tipos hidroquímicos presentes na área foi realizada por meio do Diagrama de Stiff, utilizando o *software* RockWorks 1999. O Diagrama de Stiff baseia-se na representação gráfica contendo linhas dispostas à esquerda e à direita de uma linha vertical que representa o valor zero. As concentrações iônicas são expressas em miliequivalentes por litro (meq/L).

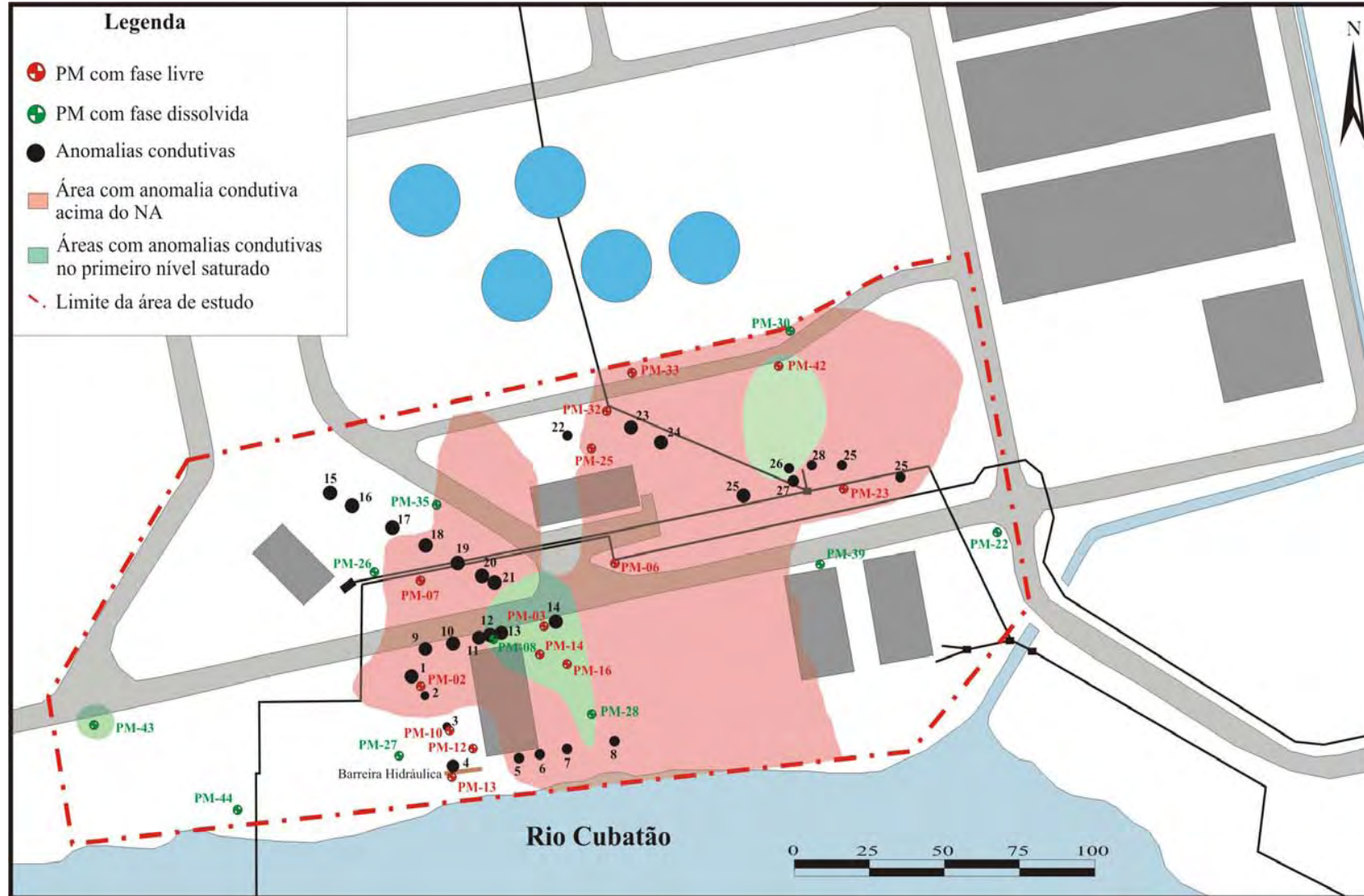


Figura 40 – Mapas de integração das anomalias condutivas.

Tabela 9 – Resultados hidroquímicos dos poços de monitoramento amostrados.

Amostra	T	Condutividade	pH	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄	NH ₄	Na	K	Mg	Ca	F	Si
	°C	µs/cm x100		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
PM - 1	17,2	186	6,8	106,3	3,52	1,05	8,53	1,71	4,77	1,62	1,95	28,1	0,05	2,8
PM - 8	17	340	7,4	229,8	7,06	0,2	5,72	5	7,64	6,54	4,59	55,4	0,18	1,98
PM - 10	17,1	201	6,4	97,4	10,91	56,01	0,25	2,66	8,71	1,65	4,28	14,4	0,19	1,61
PM - 16	17,1	216	6,2	94,9	12,71	0,2	0,25	2,06	8,72	1,37	4,7	9,28	0,17	1,52
PM - 17	16,6	106	6,4	39,5	4,01	37,43	16,39	0,51	3,09	1,44	1,72	10,1	0,20	2,33
PM - 20	17,1	269	7	154,2	17,64	2,01	1,38	3,26	12,02	3,98	3,98	36,5	0,22	2,49
PM - 23	17,4	238	7	167,1	3,32	38,53	0,25	0,6	5,1	4,18	2,8	43,6	0,13	3,4
PM - 24	17,2	186	6,1	56,3	9,5	3,21	22,89	0,85	7,66	1,56	2,65	1,65	0,05	1,41
PM - 30	17,6	238	6,8	121,6	18,2	0,2	0,82	0,11	12,76	16,78	2,8	25,2	0,14	1,77
PM - 31	17,2	155	6,2	47,5	12,18	0,2	3,43	6,8	5,62	1,59	1,5	1,43	0,05	0,89
PM - 40	17,3	113	6,6	47,9	5,65	1	11,54	0,05	4,46	2,8	1,26	16,6	0,34	2,09
PM - 43	17,4	398	6,4	136,4	56,54	0,2	5,55	5,13	24,42	3,16	5,62	30,6	0,05	2,09

Amostra	Mn	Fe	Al	Mn	Zn	Pb	Cd	Ni	Co	Cu	Cr	Ba	Sr	P
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
PM - 1	1,2	1	< 0,010	1,2	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,047	0,051	< 0,10
PM - 8	3,48	0,39	< 0,010	3,48	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,18	0,13	< 0,10
PM - 10	3,48	0,7	< 0,010	3,48	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,033	0,02	< 0,10
PM - 16	3,4	0,005	< 0,010	3,4	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,065	0,041	< 0,10
PM - 17	2,92	1,2	< 0,010	2,92	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,07	0,029	< 0,10
PM - 20	0,33	1	< 0,010	0,33	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,1	0,076	< 0,10
PM - 23	1	0,16	< 0,010	1	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,12	0,18	< 0,10
PM - 24	15,1	0,013	< 0,010	15,1	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,058	0,0007	< 0,10
PM - 30	0,58	0,64	< 0,010	0,58	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,116	0,087	< 0,10
PM - 31	4,62	0,01	< 0,010	4,62	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	0,008	< 0,005	< 0,005	0,079	0,008	< 0,10
PM - 40	0,13	0,023	< 0,010	0,13	0,058	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,055	0,061	< 0,10
PM - 43	5,02	0,016	< 0,010	5,02	< 0,005	< 0,010	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,075	0,069	< 0,10

Os pontos gerados são interligados por linhas, originando um polígono. A variedade de formas e tamanhos gerados corresponde às características de determinadas águas e permite a classificação e a correlação dos resultados de suas análises químicas.

De acordo com a análise dos diagramas de Stiff, a água subterrânea é classificada como bicarbonatada cálcica. As elevadas concentrações de bicarbonato e cálcio nos poços de monitoramento amostrados, junto à área contaminada, possivelmente são provenientes da dissolução de carapaças carbonáticas de conchas presentes no solo ou de produtos da biodegradação (Figura 41).

São observadas altas concentrações de NH_4^+ nos PMs – 08, 10, 16, 20, 31 e 43 (Tabela 8), possivelmente oriundos de áreas contaminadas onde ocorreu ou ainda está ocorrendo processo de denitrificação de biodegradação. Na Figura 42, pode-se observar, por meio de curvas de isovalores de NH_4^+ , a concentração dessa substância junto aos poços com presença de fase livre.

Excetuando-se os PMs – 17 e 24, as concentrações de SO_4^{2-} na área de estudo são mais baixas quando comparadas com a do PM-40 (11,54 ppm), aqui considerado como branco de campo. A biodegradação dos contaminantes em ambientes anaeróbicos, por meio da redução de sulfato para sulfeto, pode ser responsável por essas baixas concentrações de SO_4^{2-} .

O PM-20 apresenta altas concentrações em HCO_3^- (154,2 ppm), Cl^- (17,64 ppm), Na^+ (12,02 ppm) e NH_4^+ (3,26 ppm), possivelmente oriundas da unidade de lavagem química ou da área contaminada situada à montante deste poço, recebendo assim os sólidos totais dissolvidos provenientes da biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo.

Apesar de ter sido detectada presença de contaminantes no PM-43, já durante sua perfuração e nas 2 campanhas de amostragem de água subterrânea realizadas pela BRAIN (2006), é possível que este venha sofrendo interferência de áreas externas devido à concentração elevada de Cl^- (56,54 ppm) e Na^+ (24,42 ppm).

As baixas concentrações de ferro na área podem indicar que está ocorrendo precipitação de Fe, por meio da formação de sulfeto de ferro.

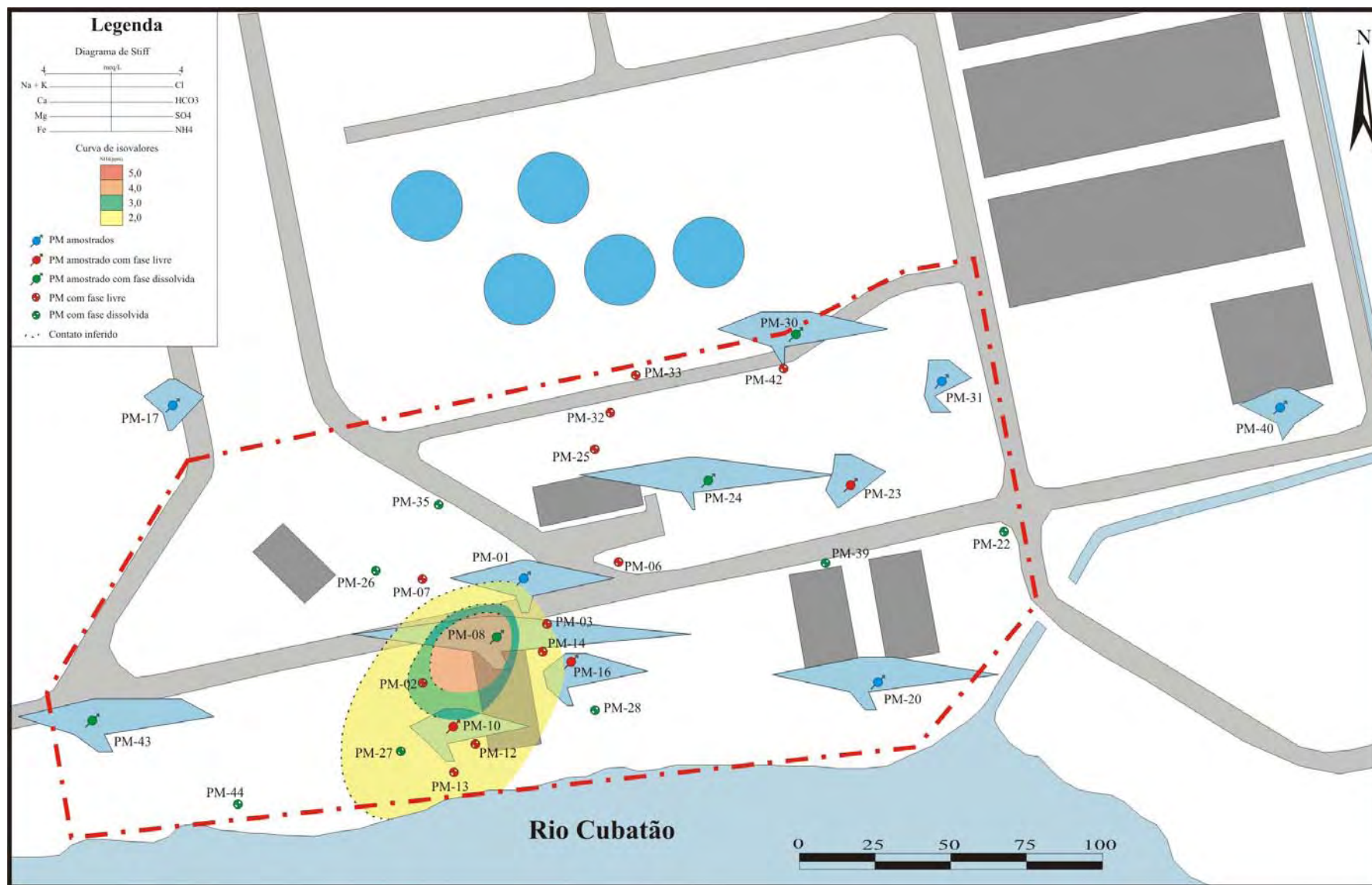


Figura 41 – Mapa de distribuição dos diagramas de Stiff com curva de isovalores de NH_4^+ .

As anomalias condutivas mais profundas, observadas por meio dos levantamentos geofísicos, podem estar refletindo um aumento de STD proveniente da biodegradação dos hidrocarbonetos na zona não saturada.

VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos pelos métodos geofísicos utilizados associados aos dados de poços de monitoramento com presença de fase livre, permitiram concluir que as técnicas de eletrorresistividade não são capazes de mapear diretamente a ocorrência de fase livre de hidrocarbonetos, mas somente a fase residual.

Isto ocorre porque a fase residual está geralmente localizada na zona não saturada, onde há maior disponibilidade de oxigênio. Com isso, os microorganismos capazes de degradar os hidrocarbonetos impregnados nos sedimentos atuam de forma mais intensa, ocasionando aumento da condutividade do meio pela produção de biofilmes e surfactantes, além de ácidos orgânicos que são lixiviados para a zona saturada pela variação do NA.

O transporte dos subprodutos da biodegradação dos hidrocarbonetos, da zona não saturada para a saturada, pôde ser detectado nos resultados da caracterização hidroquímica dos 12 poços de monitoramento amostrados na área, uma vez que foram encontradas:

- elevadas concentrações de bicarbonato e cálcio nos PMs amostrados dentro da área delimitada pelas anomalias condutivas;
- baixas concentrações de SO_4^{2-} , indicando que o mesmo pode ter sido reduzido para sulfeto durante o processo de biodegradação dos hidrocarbonetos em ambientes anaeróbicos.

De acordo com a análise dos diagramas de Stiff, a água subterrânea é classificada como bicarbonatada cálcica. Pela distribuição dos diagramas na área de estudo observa-se que os diagramas que estão nos limites W e E da área, representados pelos PMs – 17 e 40 (branco) apresentam os menores valores de cátions e ânions, corroborando a ação da biodegradação dos hidrocarbonetos, com incremento da salinidade, dentro dos limites da área contaminada.

Estes resultados hidroquímicos suportam a identificação da área contaminada por hidrocarboneto, pelos métodos geofísicos, estando diretamente relacionados aos processos de biodegradação que ocorrem na zona não saturada. Neste caso, a resposta geométrica é representada por meio de anomalias condutivas, diferentemente do esperado se considerado o modelo de camada isolante (resistivo) de Mazác *et al.* (1987). O presente estudo corrobora o modelo geométrico de pluma de LNAPL (condutivo) desenvolvido por Sauck (2000) e apoiado por diversos estudos recentes em laboratório e em campo.

Conclui-se que a utilização de diferentes técnicas de eletrorresistividade, associadas ao levantamento histórico da área e à geologia local, são de suma importância para se caracterizar uma área contaminada.

Recomenda-se realizar estudos geofísicos e hidroquímicos associados com microbiológicos para monitorar a inversão anomalia geométrica de resistivo para condutivo.

Avaliar a possibilidade de contaminação por áreas externas, devido à elevada concentração de Cl^- e Na^+ observadas no PM-43, assim como a influência de fluidos provenientes da unidade de lavagem química nas altas concentrações de HCO_3^- , Cl^- , Na^+ e NH_4^+ no PM-20.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL AAL et al. Effect of different phases of diesel biodegradation on low frequency electrical properties of unconsolidated sediments. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2004. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2004 a. p.386 – 395. CD-ROM.

ABDEL AAL et al. Effects of microbial processes on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments. **Geophysical Research Letters**, vol. 31, L12505, doi: 10.1029/2004GL020030, 2004b.

ABDEL AAL, G.Z.; SLATER, L.D.; ATEKWANA, ESTELLA, A. Induced polarization (IP) measurements of soils from an aged hydrocarbon contaminated site. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2003. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2003. p.190 – 201. CD-ROM.

ABDEL AAL, G.Z.; SLATER, L.D.; ATEKWANA, ESTELLA, A. Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation. **Geophysics**, 71 (2), p. H13 – H24, 2006.

ARCHIE, G.E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining some Reservoir Characteristics. **Transaction of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**, 146, p. 54 – 62, 1942.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA QUÍMICA – ABEQ. **Pólo Industrial de Cubatão: exemplo mundial**. Departamento de Comunicação Social da Prefeitura de Cubatão / CETESB. São Paulo. Publicada em Junho, 2004. Disponível em: <<http://www.abeq.org.br/view.php?id=250>>. Acesso em 11/04/2007, 16:13.

ASQUITH, G.B. **Basic well log analysis for geologists**. Tulsa, Oklahoma. American Association of Petroleum Geologists – AAPG. 1982, p. 6.

ATEKWANA, ELIOT et al. Biodegradation and mineral weathering controls on bulk electrical conductivity in a shallow hydrocarbon contaminated aquifer. **Journal of Contaminant Hydrology**, 80, p. 149 – 167, 2005.

ATEKWANA, ELIOT et al. Field evidence for geophysical detection of subsurface zones of enhanced microbial activity. **Geophysical Research Letters**, vol. 31, L23603, doi: 10.1029/2004GL021576, 2004a.

ATEKWANA, ELIOT et al. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. **Journal of Applied Geophysics**, 56, p.281 – 294 , 2004b.

ATEKWANA, ESTELLA, A., SAUCK, W. A., WERKEMA JR, D. D. Characterization of a complex refinery groundwater contamination plume using geoelectric methods. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1998. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 1998, p. 427 – 436. CD-ROM.

ATEKWANA, ESTELLA, A; ATEKWANA, ELIOT, A.; ROWE, R. S. Relationship between total dissolved solids and bulk conductivity at a hydrocarbon contaminated aquifer. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2003. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2003. p. 228 – 237. CD-ROM.

ATEKWANA, ESTELLA, A. et al. Changes in geoelectrical properties accompanying microbial degradation of LNAPL. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2001. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2001. p. 1 – 10. CD-ROM.

ATEKWANA, ESTELLA, A. et al. In-situ apparent conductivity measurements and microbial population distribution at a hydrocarbon-contaminated site. **Geophysics**, v.69, n.1, p. 56-63, jan./feb. 2004.

ATEKWANA, ESTELLA, A.; SAUCK, W. A.; WERKEMA Jr., D. D. Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site. **Journal of Applied Geophysics**, 44, 2000, p.167-180.

AUGUSTO FILHO, O. et al. Carta Geotécnica da Serra do Mar nas Folhas de Santos e Riacho Grande. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE A POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: CETESB, 1988. p. 69-75.

BAEDECKER, M. J. et al. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer: III Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. **Applied Geochemistry**, 8, 1993, p. 569 – 586.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S. & NEWELL, C. J. **Groundwater Contamination: Transport and Remediation**. 2nd edition. Prentice Hall, Inc., 1999. 604p.

BEKINS, B.A. et al. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site. II. Controls on spatial distributions of microbial populations. **Journal of Contaminant Hydrology**, 53, 2001, p. 387-406.

BENNETT, P. C.; SIEGEL, D. E.; BAEDECKER, M. J.; HULT, M. F. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer-I. Hydrogeology and inorganic geochemistry. **Applied Geochemistry**, vol 8, p. 529 – 549, 1993.

BENSON, A. K., PAYNE, K. L., STUBBEN, M.A. Mapping groundwater contamination using DC resistivity and VLF geophysical methods – A case study. **Geophysics**, 62 (1), 1997, p. 80 - 86.

BERMEJO, J., SAUCK, W. A., ATEKWANA, Estella, A. Geophysical discovery of an LNAPL plume at Wurtsmith AFB. **Ground Water Monitoring and Remediation**, 17 (2), 1997, p. 131 – 137.

BORDEN, R. C. **Handbook of biorremediation**. CRC Press, Boca Raton, 1994, p. 177 – 199.

BORDEN, R. C.; GOMEZ, C. A.; BECKER, M. T. Geochemical Indicators of Intrinsic Bioremediation. **Ground Water**, vol. 33, nº2, 1995

BRADFORD, J.H. GPR Offset Dependent Reflectivity Analysis for Characterization of a High-Conductivity LNAPL plume. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2003. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2003. p.238 – 252. CD-ROM.

BRAGA, A.C.O. **Métodos de Prospecção em Hidrogeologia**. Apostila Interna do Curso de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - UNESP, Rio Claro - SP. CD-ROM, 2005.

BRAGA, A.C.O. **Métodos da Eletrorresistividade e Polarização Induzida Aplicados nos Estudos da Captação e Contaminação de Águas Subterrâneas: Uma Abordagem Metodológica e Prática**. 2006. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP. 2006.

BRAGA, A.C.O. **Métodos geoeletricos aplicados na caracterização geológica e geotécnica – Formações Rio Claro e Corumbataí, no município de Rio Claro –SP**. 1997. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP. 220p. 1997.

BRAGA, A.C.O; CARDINALI, M.T. Aplicação da resistividade e cargabilidade em estudos de contaminação de sedimentos por hidrocarbonetos. **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio de Janeiro-RJ, v.23, n.2, p.181 – 190, 2005.

BRAIN TECNOLOGIA. **Diagnóstico Geoambiental - Refinaria Presidente Bernardes – RPBC – Área XI**. Vol. 1. 118p, 2006.

BRAUN, O.P.G. **Refinaria Presidente Bernardes – Estudo multitemporal das construções e demolições de 1972 a 2003**. 16p. 2003.

BREWSTER, M.L., ANNAN, A.P. Ground-Penetrating Radar Monitoring of a Controlled DNAPL Release: 200 Mhz Radar. **Geophysics**, 59, 1994, p. 1211-1221.

CAMPBELL et al. Monitoring of a Controlled LNAPL Spill Using Ground-Penetrating Radar. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1996, Keystone, CO. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 1996, p. 511-517. CD-ROM.

CARVALHO, D. S.; OKABE, R. Contaminated site mapping using GPR and electrical resistivity in Brazil. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2006. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2006. CD-ROM.

CASSIDY, D. P. et al. The effects of LNAPL biodegradation products on electrical conductivity measurements. **Journal of Environmental & Engineering Geophysical**, 6 (1), p. 47 – 52, 2001.

CHAPELLE, F. H. Ground-water microbiology and geochemistry. 2 Ed. New York: John Wiley and Sons, 2001. 447p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Baixada Santista: Carta de meio ambiente e de sua dinâmica**. São Paulo, 1985.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relação das áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. São Paulo. nov. 2006. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/relacao_areas.asp> . Acesso em 11 abr. 2007, 15:32.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo. 4p. 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf> . Acesso em 23 jun. 2006, 16:43.

COZZARELLI, I. M. **Impact of organic contaminants on the evolution of aquifer geochemistry**. Disponível em: http://water.usgs.gov/ogw/pubs/ofr0289/imc_organic.htm>. Acesso em 28 dez.2006, 11:17.

COZZARELLI, I. M., EGANHOUSE, R. P., BAEDECKER, M. J. Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organics acids in anoxic groundwater environment. **Environmental Geology and Water Science**, 16 (2), 1990, p.135 – 141.

COZZARELLI, I. M. *et al.* Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site. I. Geochemical evolution of the plume. **Journal of Contaminant Hydrology**, 53, 2001, p. 369–385.

DAHLIN, T., ZHOU, B. A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. **Geophysical Prospecting**, 52, 2004, p. 379-398.

DAHLIN, T. The development of electrical imaging techniques. **Computers and Geosciences**, 27 (9), 2001, p. 1019 – 1029.

DAVIS, C. A. *et al.* Microbial growth and biofilm formation in geologic media is detected with complex conductivity measurements. **Geophysical Research Letters**, vol. 33, L18403, doi: 10.1029/2006GL027312, 2006.

DE RICKY, S.M., REDMAN, J.D., ANNAN, A.P. Geophysical Monitoring of a Controlled Kerosene Spill. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1993, San Diego, CA. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society. 1993, p. 5-20. CD-ROM.

DUARTE, K.S. **Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no Distrito Federal**. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil. Distrito Federal. 259p. 2003.

ENDRES, A.L.; REDMAN, .D. Modelling the electrical properties of porous rocks and soils containing immiscible contaminants. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, 0 (2), 1996, p. 105 – 112.

EGANHOUSE, R. P. et al. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer: II Organic geochemistry. **Applied Geophysics**, 8, 1993, p. 551 – 567.

ELIS, V.R. **Avaliação da aplicabilidade de métodos elétricos de prospecção geofísica no estudo de áreas utilizadas para a disposição de resíduos**. 1998. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP. 356p. 1998.

ELIS, V.R. **Geofísica aplicada ao estudo da poluição de solos e águas subterrâneas**. Apostila do III Curso de Verão – Instituto de Astronomia e Geofísica – USP. São Paulo, CD-ROM, 2005.

FERNANDES, M. **Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina**. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 232p. 2002.

FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Publishing Company, New York, 1998. 458p.

FUNDAÇÃO PARA DESENVOLVIMENTO DA UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA (FUNDUNESP). **Diagnóstico ambiental do lençol freático da Refinaria Presidente Bernardes – RPBC – Cubatão – SP**. (Relatório de Pesquisa) Rio Claro: UNESP, 86p. 2000.

GANDOLFO, O.C.B.; GALLAS, J.D.F. Eletrorresistividade 3D – uma avaliação preliminar da técnica. **Revista Brasileira de Geofísica**, V.23, n.2, p. 191 – 198, 2005.

GEOTOMO SOFTWARE. **Rapid 3D Resistivity & IP inversion using the least-squares method**. 76p, 2005. Disponível em: <<http://www.geoelectrical.com>>. Acesso em 17 out. 2006, 9:20.

GRUMMAN, D.L.; DANIELS, J.J. Experiments on the Detection of Organic Contaminants in the Vadose Zone. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, 0, 1995, p. 31-38.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). **Elaboração de subsídios técnicos para um plano de emergência para a área de Cubatão. Estado de São Paulo.** São Paulo, 1985. Relatório nº 22.797.

KELLER, G.V.; FRISCHKNECHT, F.C. **Electrical methods in geophysical prospecting.** Oxford: Pergamon Press, 517p.1977.

LEGALL, F. D. **Geochemical and isotopic characteristics associated with high conductivities in a shallow hydrocarbon-contaminated aquifer.** Tese (Doutorado) – Western Michigan University, Kalamazoo, Michigan, 2002. 85 f.

LEHMAN, S. E; DRAGICH, B. E. **A novel approach to quantify natural attenuation via electron acceptor measurement.** Dissertação (Mestrado) – California Polytechnic State University, San Luis Obispo, California, 2001. 168 f.

LIEN, B.K., ENFIELD, C.G. Delineation of Subsurface Hydrocarbon Contaminant Distribution Using a Direct Push Resistivity Method. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, 2, 1998, p. 173-179.

LOKE, M. H. **Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies. A practical guide 2D and 3D surveys.** 59p. 2000.

MANCINI, T.M. **Métodos de Caracterização de Áreas Potencialmente Contaminadas por Hidrocarbonetos de Petróleo.** Monografia (Graduação em Geologia) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP, 187p. 2002.

MAZÁC, O. *et al.* Determination of the Extent of Oil Contamination in Groundwater by Geoelectrical Methods. **Geotechnical and environmental geophysics**, Vol. II, Ed. WARD, S.H, 1990, p. 107-112.

MAZÁC, O., KELLY, W.E., LANDA, I. Surface Geoelectrics for Groundwater Pollution and Protection Studies. **Journal of Hydrology**, 93, 1987, p. 277-294.

MAZÁC, O.; LANDA, I.; KOLINGER, A. The Feasibility of a Hydrogeological Variant of the mise-a-la-masse method: An analysis. **Journal of Geological Sciences, Hydrogeology and Engineering Geology**, 14, p.147 – 177, 1980.

McMAHON, P.B.; VROBLESKY, D.A.; BRADLEY, P. M.; CHAPELLE, F. H.; GULLER, C.D. **Evidence of enhanced mineral dissolution in organic acid-rich shallow ground water**. *Ground Water*, 33. p.207-216. 1995.

MINISTRY OF HOUSING, SPATIAL PLANNING AND ENVIRONMENTAL - VROM. **Circular on target values and intervention values for soil remediation**. Hague - Netherlands: Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Directorate General for Environmental Protection, Department of Soil Protection, Feb. 2000. DBO/1999226863. Disponível em: <http://www2.minvrom.nl/Docs/internationaal/annexS_I2000.pdf>. Acesso em 13 dez. 2006, 14:32.

MONIER-WILLIAMS, M. Properties of Light Non-Aqueous Phase Liquids and Detection Using Commonly Applied Shallow Sensing Geophysical Techniques. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1995, Orlando, FL. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 1995, p. 1-13. CD-ROM.

MOREIRA, C.A. **Aplicação do método eletromagnético transiente em área contaminada sob atenuação natural**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 2005. 161 f.

MOURA, H.P. Emprego da eletrorresistividade e da polarização induzida na caracterização geométrica de áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos. 2002. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro – SP, 231p. 2002.

OLHOEFT, G.R. Geophysical Detection of Hydrocarbon and Organic Chemical Contamination. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1992, Oakbrook, IL. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society.1992, p. 587-595. CD-ROM.

OLIVA, A; CHANG, H. K. Utilização de imageamento elétrico 2D e 3D na identificação de litofácies presentes no aquífero Rio Claro, no Campus da UNESP. In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA, Natal. 4p. CD-ROM, 2006.

ORELLANA, E. **Prospeccion geoeletrica en corriente continua**. Madrid: Paraninfo. 523p.1972.

REDMAN, J.D., DE RYCK,S.M., ANNAN, A.P. Detection of LNAPL of Pools with GPR – Theoretical Modelling and Surveys of a Controlled Spill. In: FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON GROUND PENETRATING RADAR. Kitchener, Ontário, 1994, p. 1283-1294.

RIDER, M. H. **The Geological Interpretation of Well Logs**. 2nd edition. Ed. Gulf Pub Co. 288p. 1996.

RIDGEWAY, H. F. et al. Identification and catabolic activity of well-derived gasoline degrading bacteria from a contaminated aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, 56 (11), 1990, p. 3565 – 3575.

RODRIGUEZ, S.K. **Geologia urbana da região metropolitana de São Paulo**. 1998. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 171p. 1998.

ROYCHOUDHURY, A. AND MERRET, G. Redox pathways in a petroleum contaminated shallow sandy aquifer: Iron and sulfate reductions. **Science of the Total Environment**, 366 (1), 2006, p. 262-274.

SAUCK, W. A. A conceptual model for the geoelectrical response of LNAPL plumes in granular sediments. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1998, Chicago, IL. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 1998b, p.805-817. CD-ROM.

SAUCK, W.A. A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments. **Journal of Applied Geophysics**, 44. p.151-165. 2000.

SAUCK, W. A., ATEKWANA, Estella, A., NASH, M.S. Elevated conductivities associated with LNAPL plumes as imaged by geophysical methods. **Journal of Environmental and Engineering Geophysics**, 2, 1998a, p. 203 – 212.

SCHNEIDER, G.W., DE RYCK, S.M., FERRE, P.A. The application of automated high resolution DC resistivity in monitoring hydrogeological Field Experiments. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 1993, San Diego, CA. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society., 1993, p. 145-162. CD-ROM.

SHEVNIN, V. et al. Estimation of soil superficial conductivity in a zone of mature oil contamination using DC resistivity. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2006. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society. 2006. CD-ROM.

SHEVNIN, V. et al. Study of oil in airports with resistivity sounding. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2003. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2003. p. 180 – 189. CD-ROM.

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

SORIANO, A.U. Áreas Impactadas – Parte II. In: Curso de Formação de Biólogos, 2006, Rio de Janeiro,RJ. **[Palestra apresentada no Curso de Formação de Biólogos da Petrobras]** Rio de Janeiro: Universidade PETROBRAS, 2006. CD-ROW

SPITZ. K. & MORENO, J. **A practical guide to groundwater and solute transport modeling.** *New York. John Wiley & Sons, New York*, 1996. 461p.

SUTHERSAN, S.S. **Natural and enhanced remediation system.** Boca Raton, CRC Press LLC, 2001. 419p. Disponível em: <http://www.environetbase.com/books/75/cr1282fm.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2007.

TELFORD, W. M., GELDART, L. P., SHERIFF, R. E. **Applied Geophysics**, Cambridge University Press, 770 p. 1990.

TORRES, F. R. *et al.* **O que você precisa saber sobre Cubatão.** São Paulo: Design & Print e Arquivo Histórico Municipal de Cubatão, 2002. Disponível em <http://www.novomilenio.inf.br>>. Acesso em 20 de abril de 2005.

ULRICH, G. A. *et al.* Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. **Environmental Science and Technology**, 37(6) , 2003, p. 1093–1099.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESTADO DE SANTA CATARINA (UFSC); PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. (PETROBRAS). **Avaliação de tecnologias *in-situ* para a remediação de hidrocarbonetos de petróleo na Fazenda Experimental da Ressacada.** Relatório Final. Florianópolis, SC. 2006, 386p.

WERKEMA JR, D. D. **Geoelectrical Response of an Aged LNAPL Plume: Implications for Monitoring Natural Attenuation.** Tese (Doutorado). Western Michigan University, Kalamazoo, Michigan, 2002. 136 f.

WERKEMA JR, D. D.; ATEKWANA, ESTELLA, A.; ATEKWANA, ELIOT, A. Conductivity profile rate of change from field and laboratory data within biodegradation

petroleum hydrocarbon. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2006. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2006. CD-ROM.

WERKEMA JR, D. D et al. Investigating the Geoelectrical Response of Hydrocarbon Contamination Undergoing Biodegradation. **Geophysical Research Letters**, vol. 30, no.12, 1647, doi: 10.1029/2003GL017346, 2003.

WERKEMA JR, D. D et al. Laboratory and field results linking high bulk conductivities to the microbial degradation of petroleum hydrocarbons. In: SYMPOSIUM ON THE APPLICATION OF GEOPHYSICS TO ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS, 2004. **Proceedings...** Environmental & Engineering Geophysical Society, 2004. p. 363 – 373. CD-ROM.

WILSON, L. P. & BOUWER, E. J. Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: a review. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology: Society for Industrial Microbiology**, vol. 18 , p. 116 – 130 , 1997.

WINEGARDNER, D. L. **An Introduction to soils for environmental professionals**. New York: CRC Press, 1996. 270 p.

VIII. ANEXOS

VIII.1. ANEXO 1
MODELOS GEOELÉTRICOS DAS SEVS

SEV - 1		Cota: 6,03 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	204,00	0,89	0,00	6,03	Zona não Saturada
2	100,10	0,46	0,89	5,14	
3	204,00	1,01	1,35	4,68	
4	77,90	1,94	2,36	3,67	
5	7,30	0,64	4,30	1,73	
6	28,50	4,46	4,94	1,09	argilo-arenosa
7	3,99	Ind	9,40	-3,37	argilosa
NA = 4,94 m					

SEV - 2		Cota: 5,20 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	82,30	1,29	0,00	5,20	Zona não Saturada
2	60,30	0,75	1,29	3,91	
3	82,00	0,56	2,04	3,16	
4	39,70	0,81	2,60	2,60	
5	8,00	0,72	3,41	1,79	
6	24,30	6,78	4,13	1,07	argilo-arenosa
7	3,90	Ind	10,91	-5,71	argilosa
NA = 4,13 m					

SEV - 4		Cota: 6,10 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	188,10	0,95	0,00	6,10	Zona não Saturada
2	39,20	1,07	0,95	5,15	
3	109,10	1,66	2,02	4,08	
4	76,90	5,77	3,68	2,42	arenosa
5	15,30	5,14	9,45	-3,35	argilosa
6	2,90	Ind	14,59	-8,49	
NA = 3,68 m					

SEV - 5		Cota: 6,06 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	131,20	1,72	0,00	6,06	Zona não Saturada
2	50,10	0,97	1,72	4,34	
3	171,10	2,55	2,69	3,37	
4	66,40	1,67	5,24	0,82	arenosa
5	13,60	1,86	6,91	-0,85	argilosa
6	1,60	Ind	8,77	-2,71	
NA = 5,24 m					

SEV - 6		Cota: 7,00 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	99,40	0,90	0,00	7,00	Zona não Saturada
2	180,30	1,63	0,90	6,10	
3	72,40	3,43	2,53	4,47	
4	36,40	4,03	5,96	1,04	argilo-arenosa
5	1,60	Ind	9,99	-2,99	argilosa
NA = 5,96 m					

SEV - 7		Cota: 6,17 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	63,80	1,51	0,00	6,17	Zona não Saturada
2	22,40	3,63	1,51	4,66	
3	15,50	2,30	5,14	1,03	argilosa
4	77,50	16,47	7,44	-1,27	arenosa
5	29,10	Ind	23,91	-17,74	argilo-arenosa
NA = 5,14 m					

SEV - 8		Cota: 5,05 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	187,90	1,00	0,00	5,05	Zona não Saturada
2	83,60	0,50	1,00	4,05	
3	198,70	1,92	1,50	3,55	
4	79,10	0,24	3,42	1,63	
5	9,75	0,43	3,66	1,39	argilo-arenosa
6	22,50	2,98	4,09	0,96	argilo-arenosa
7	74,80	Ind	7,07	-2,02	arenosa
NA = 4,09 m					

SEV - 9		Cota: 5,96 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	60,40	0,42	0,00	5,96	Zona não Saturada
2	85,40	1,20	0,42	5,54	
3	15,40	3,28	1,62	4,34	
4	8,30	1,06	4,90	1,06	
5	24,30	0,84	5,96	2,12	argilo-arenosa
6	98,30	2,13	6,80	1,28	arenosa
7	93,80	Ind	8,93	-0,85	
NA = 4,90 m					

SEV - 10		Cota: 5,73 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	281,60	1,01	0,00	5,73	Zona não Saturada
2	53,40	1,13	1,01	4,72	
3	97,00	1,62	2,14	3,59	
4	10,20	1,15	3,76	1,97	
5	67,90	2,28	4,91	0,82	arenosa
6	42,00	3,36	7,19	-1,46	areno-argilosa
7	133,60	Ind	10,55	-4,82	arenosa
NA = 4,91 m					

SEV - 11		Cota: 5,73 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	109,00	0,65	0,00	5,73	Zona não Saturada
2	144,10	1,08	0,65	5,08	
3	50,60	0,77	1,73	4,00	
4	156,70	1,77	2,50	3,23	
5	78,00	0,03	4,27	1,46	
6	9,48	0,47	4,24	1,49	
7	88,40	Ind	4,71	1,02	arenosa
NA = 4,71 m					

SEV - 12		Cota: 5,94 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	399,10	1,03	0,00	5,94	Zona não Saturada
2	53,10	1,34	1,03	4,91	
3	144,20	1,01	2,37	3,57	
4	78,90	0,84	3,38	2,56	
5	8,00	1,43	4,22	1,72	
6	27,70	6,81	5,65	0,29	argilo-arenosa
7	148,90	Ind	12,46	-6,52	arenosa
NA = 5,65 m					

SEV - 13		Cota: 5,95 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	367,30	1,44	0,00	5,95	Zona não Saturada
2	54,30	1,86	1,44	4,51	
3	72,80	1,94	3,30	2,65	
4	8,30	0,38	5,24	0,71	
5	24,40	4,53	5,62	0,33	argilo-arenosa
6	2,30	2,54	10,15	-4,20	argilosa
7	76,40	Ind	12,69	-6,74	arenosa
NA = 5,62 m					

SEV - 14		Cota: 6,40 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	35,10	0,61	0,00	6,40	Zona não Saturada
2	187,30	1,85	0,61	5,79	
3	9,40	2,47	2,46	3,94	
4	88,00	0,27	4,93	1,47	arenosa
5	23,60	0,84	5,20	1,20	argilo-arenosa
6	10,85	11,08	6,04	0,36	argilosa
7	44,30	Ind	17,12	-10,72	areno-argilosa
NA = 4,93 m					

SEV - 15		Cota: 6,27 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	60,60	1,15	0,00	6,27	Zona não Saturada
2	48,30	0,30	1,15	5,12	
3	17,28	0,22	1,45	4,82	
4	4,52	3,15	1,67	4,60	
5	1,87	3,07	4,82	1,45	argilosa
6	28,16	Ind	7,89	-1,62	argilo-arenosa
NA = 4,82 m					

SEV - 16		Cota: 6,03 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	205,06	1,37	0,00	6,03	Zona não Saturada
2	127,05	0,37	1,37	4,66	
3	42,25	2,16	1,74	4,29	
4	29,67	1,94	3,90	2,13	argilo-arenosa
5	1,10	2,52	5,84	0,19	argilosa
6	1,77	3,98	8,36	-2,33	
7	46,18	Ind	12,34	-6,31	areno-argilosa
NA = 3,90 m					

SEV - 17		Cota: 6,28 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	408,35	1,14	0,00	6,28	Zona não Saturada
2	71,83	3,01	1,14	5,14	
3	47,26	2,17	4,15	2,13	areno-argilosa
4	1,07	5,63	6,32	-0,04	argilosa
5	134,55	Ind	11,95	-5,67	arenosa
NA = 4,15 m					

SEV - 18		Cota: 6,28 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	97,75	2,10	0,00	6,28	Zona não Saturada
2	47,18	2,35	2,10	4,18	
3	11,55	0,37	4,45	1,83	
4	83,40	4,74	4,82	1,46	arenosa
5	46,63	2,98	9,56	-3,28	areno-argilosa
6	7,17	Ind	12,54	-6,26	argilosa
NA = 4,82 m					

SEV - 19		Cota: 6,13 m			
Nível	ρ (ohm.m)	Espessura (m)	Prof. ao Topo (m)	Cota do Topo (m)	Descrição do material
1	74,72	1,46	0,00	6,13	Zona não Saturada
2	41,50	0,56	1,46	4,67	
3	68,10	2,26	2,02	4,11	
4	11,42	0,44	4,28	1,85	
5	50,57	4,09	4,72	1,41	areno-argilosa
6	20,51	Ind	8,81	-2,68	argilo-arenosa
NA = 4,72 m					